

06

## Кинетика изменений спектров термодеструкции композита полибутилметакрилат–фуллерен C<sub>60</sub> при ультрафиолетовом облучении

© А.О. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ruПоступило в Редакцию 26 ноября 2018 г.  
В окончательной редакции 6 марта 2019 г.  
Принято к публикации 7 марта 2019 г.

С помощью термодесорбционных масс-спектров описана кинетика индуцированной ультрафиолетом трансформации полибутилметакрилата (ПБМА): усиление низкотемпературной деструкции при малых дозах облучения и снижение количества образующегося при термодеструкции мономера при дальнейшем росте дозы облучения. Показано, что в случае композита ПБМА с фуллереном C<sub>60</sub> изменения спектров происходят в тех же диапазонах доз облучения, но с другим качественным и количественным характером. Изменения спектров объясняются УФ-индуцированным связыванием фуллерена с продуктами деструкции боковых сложноэфирных групп ПБМА.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47758.17606

Процессы изменения структуры полимеров при ультрафиолетовом (УФ) облучении и других видах внешних воздействий активно исследуются спектроскопическими методами, включая масс-спектрометрию [1–3], поскольку параметры этих процессов определяют выбор технологических условий обработки полимерных изделий различного назначения. В предыдущих публикациях [4,5] метод термодесорбционной масс-спектрометрии был применен для анализа изменений формы спектров гомологов полиметилметакрилата при УФ-облучении. В настоящей работе проведены более детальный анализ кинетики УФ-индуцированных изменений термодесорбционных масс-спектров (ТДМС) чистого полибутилметакрилата (ПБМА) и их сопоставление с изменениями спектров композита ПБМА–C<sub>60</sub> при тех же дозах облучения.

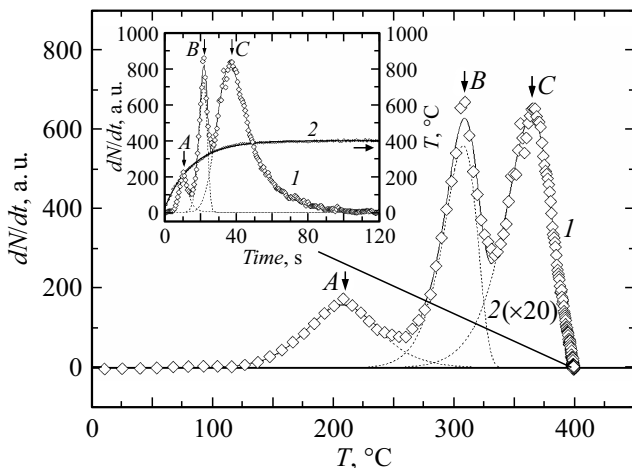
Были использованы ПБМА (средневзвешенный  $M_w = 3.37 \cdot 10^5$ , Aldrich), фуллерен C<sub>60</sub> (sublimed, чистота 99.9%, Aldrich) и толуол (ОСЧ). Композиты ПБМА–фуллерен готовились смешением отдельных растворов фуллерена и полимера в толуоле, выдержкой раствора смеси в течение нескольких суток и нанесением раствора на танталовую подложку с помощью микрошприца (детали методики см. в [4,5]). Использовалась расчетная толщина пленок  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ . Температура подложки определялась приваренной к ней термопарой хромель–алюмель. УФ-облучение проводилось на воздухе с помощью лампы ДРТ-125 (эффективный спектральный диапазон 230–400 nm, номинальная мощность 125 W, расстояние от поверхности образца до лампы  $\sim 5 \text{ cm}$ ). Подложки нагревались переменным током с коротким (по сравнению со временем регистрации спектров) включением проводника-подложки в сеть с предустановленным уровнем напряжения

источника питания. Регистрируемые при нагревании зависимости температуры подложки от времени  $T(t)$  хорошо описываются скоростью нагревания вида

$$\beta(t) = A \cdot \exp(-t/\tau),$$

где  $\tau$  — характерное время, определяемое свойствами и геометрическими размерами подложки [6] (кривая 2 на рис. 1 иллюстрирует зависимость  $\beta$  от температуры). Зависимости скорости десорбции мономера, образующегося при нагревании пленок,  $(dN(t)/dt)$  от времени или температуры (кривые 1 на рис. 1 и вставке к нему) регистрировались в экспериментах с одинаковым расчетным количеством нанесенного на подложку полимера. Коэффициент чувствительности прибора определялся в каждом опыте по полному спектру перед нагреванием и использовался для нормировки спектров в ходе эксперимента. Режим с предельной температурой нагревания  $\cong 400 \pm 2^\circ\text{C}$  и  $\tau \cong 15 \text{ s}$  (кривая 2, вставка на рис. 1) оказался оптимальным для анализа кинетики деструкции, поскольку при более низких предельных температурах может не достигаться полная деструкция полимера, а при более высоких значительно возрастает полное давление, что приводит к искажениям регистрируемой кинетики для использованных толщин пленок. ТДМС-эксперименты проведены на одной танталовой ленте с целью воспроизведения режима нагревания во всех экспериментах. Перед нанесением пленок подложка отжигалась до  $\sim 900^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением до комнатной температуры в вакууме прибора  $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ .

Удельное количество мономера, образующегося при нагревании чистого ПБМА на стадиях А, В, С (показаны вертикальными стрелками над спектрами на рис. 1), оценено с помощью аппроксимации спектра суммой



**Рис. 1.** ТДМС мономера бутилметакрилата в координатах скорость десорбции–температура при нагревании пленок чистого ПБМА (кривая 1) и зависимость скорости нагревания от температуры (значение скорости увеличено в 20 раз) (кривая 2). На вставке показаны тот же ТДМС мономера (1) и рост температуры подложки в зависимости от времени (2) для режима нагревания, использованного в экспериментах. Расчетные значения  $A$ ,  $U$  и  $m$  трех решений кинетических уравнений (показаны пунктирными кривыми):  $7.7 \cdot 10^5$ ,  $85 \cdot 10^3$ , 2 (стадия А),  $3 \cdot 10^{16}$ ,  $187 \cdot 10^3$ , 1 (стадия В),  $5.3 \cdot 10^8$ ,  $171 \cdot 10^3$ , 2 (стадия С).

решений трех кинетических уравнений вида

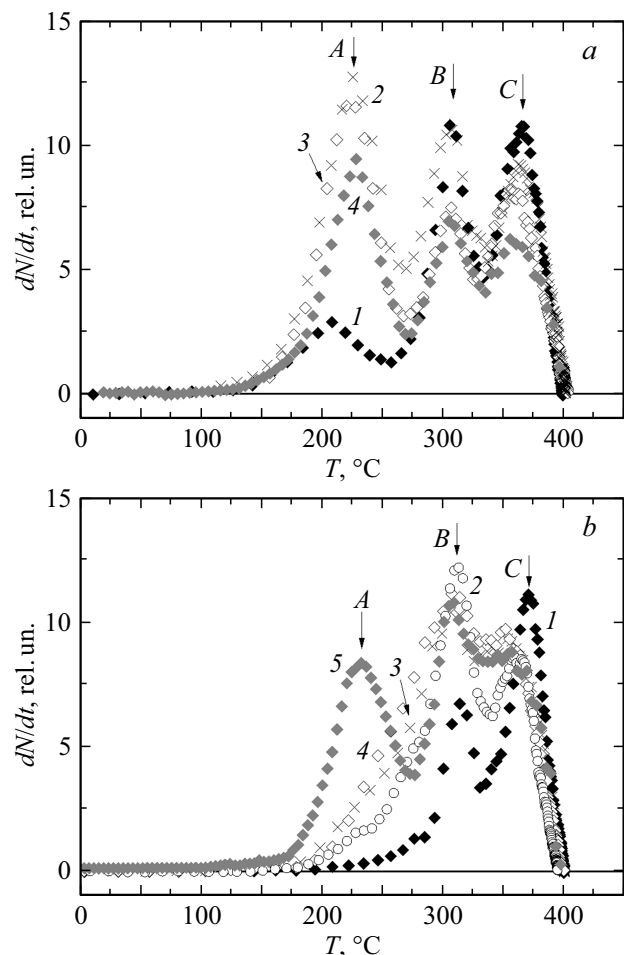
$$dN(t)/dt = -kN(t)^m,$$

где  $k = Ae^{-U/R \cdot T(t)}$  — константа скорости,  $R$  — газовая постоянная,  $A$ ,  $U$ ,  $m$  — параметры. Полученные с помощью программы Fitter™ [7] аппроксимации показаны пунктирными кривыми на рис. 1 (расчетные значения  $A$ ,  $U$  и  $m$  приведены в подписи к рисунку). На стадиях А, В и С выделяется  $\sim 5$ , 15 и 80% мономера.

После облучения чистого ПБМА в течение  $\sim 1$  min в спектрах возрастает и смещается к более высоким температурам стадия А (кривая 1 для чистого полимера до облучения и кривая 2 для облученного, рис. 2, а). При этом интенсивности стадий В и С снижаются и уменьшается температура максимума стадии С. Полное количество образующегося мономера практически не меняется. Стадии А, В и С обычно интерпретируют деструкцией цепи, инициируемой по дефектным связям макромолекулы (стадии А, В) и по углерод-углеродным связям основной цепи (стадия С). Облучение до  $\sim 10$  min приводит к детектируемому снижению общего количества образующегося мономера при сохранении формы спектра. Уменьшение полного количества образующегося мономера при росте времени (дозы) облучения объясняется тем, что при достижении УФ-потокм пороговой величины дозы облучения завершается конверсия боковых сложноэфирных групп и переход к деструкции с доминированием механизма диссоциации связей внутри цепи макромолекулы и деполимеризации с образованием

мономера. Пороговое значение дозы облучения можно оценить на уровне  $\sim 0.05$  J/cm<sup>2</sup> на длине волны 248 nm для гомолога ПБМА — полиметилметакрилата [2]. Отметим, что в диапазоне энергий УФ-источника находятся полосы поглощения, определяемые электронными переходами, локализованными на карбонильной группе [8], однако использование источника с широким диапазоном длин волн осложняет точные количественные оценки УФ-потока. Такие оценки тем не менее, можно провести с использованием источника с узким диапазоном длин волн.

На рис. 2, б показаны спектры композита ПБМА–С<sub>60</sub>, полученные для обсуждаемого выше диапазона дозы облучения. Кривая 1 показывает типичный спектр необлученного композита при концентрации С<sub>60</sub>  $\sim 4$  mass%.



**Рис. 2.** а — ТДМС мономера бутилметакрилата в координатах скорость десорбции–температура при нагревании пленок чистого ПБМА после УФ-облучения в течение 0 s (полимер до облучения) (1), 1 (2), 2 (3) и 10 min (4). б — ТДМС мономера бутилметакрилата в координатах скорость десорбции–температура при нагревании пленок композита ПБМА–С<sub>60</sub>. 1 — композит с концентрацией С<sub>60</sub>  $\sim 4$  mass% до облучения, 2–4 — тот же композит после УФ-облучения в течение 1 (2), 2 (3) и 10 min (4), 5 — композит с концентрацией фуллера  $\sim 0.5$  mass% после УФ-облучения в течение 2 min.

При этой достаточно высокой концентрации стадия *A* отсутствует, а стадия *B* имеет меньшую интенсивность, чем в случае спектра чистого полимера (рис. 2, *a*). В спектрах облученного композита (кривые 2–4) увеличение интенсивности стадии *A* практически не детектируется, однако возрастает интенсивность стадии *B*, причем в ней появляется выраженное низкотемпературное плечо (по сравнению со спектром композита до облучения). Поскольку в случае чистого полимера УФ-облучение вызывает снижение интенсивности стадии *B*, естественно полагать, что в случае композита эта стадия содержит дополнительную неразрешенную стадию, обусловленную деструкцией связей полимер–фуллерен, образовавшихся при облучении. Трансформация спектра композита происходит уже при  $\sim 1$  мин облучения (кривая 2). При дальнейшем облучении (кривые 3 и 4) низкотемпературное плечо стадии *B* становится более выраженным, но интенсивность и форма спектра практически не меняются. Это указывает на стабильность сформированных связей при УФ-облучении. Как показано в [5], во временном диапазоне до  $\sim 1$  мин исчезают полосы фуллерена в спектрах поглощения композита в УФ- и видимой области, что также интерпретируется как связывание фуллерена с макромолекулой. Сопоставимость времени трансформации спектров чистого полимера и композита позволяет интерпретировать изменения спектра композита связыванием фуллерена с макромолекулой через боковую сложноэфирную группу, деструкция которой наиболее вероятна при малых дозах облучения.

При концентрации фуллерена менее  $\sim 1$  mass% стадия *A* после облучения надежно регистрируется (кривая 5 на рис. 2, *b*, показан вид кривой для концентрации  $\sim 0.5$  mass%), но ее относительная интенсивность не достигает уровня, регистрируемого в спектрах чистого полимера (например, кривая 2 на рис. 2, *a*). При этом относительная интенсивность стадии *B* возрастает. Снижение интенсивности стадии *A* в облученном композите при увеличении концентрации фуллерена естественно объяснить увеличением числа центров связывания. При концентрации фуллерена  $\sim 0.2$  mass% на одну макромолекулу приходится  $\sim 1$  молекула фуллерена, т. е. количество молекул фуллерена и соответствующих им боковых групп, при котором УФ-индуцированная низкотемпературная деструкция исчезает (диапазон  $\sim 1$ –4 mass%), можно оценить единицами штук на одну макромолекулу.

Таким образом, сопоставление ТДМС чистого ПБМА и композита ПБМА– $C_{60}$  после УФ-облучения показало, что трансформация спектров композита происходит при тех дозах облучения, при которых усиливается низкотемпературная деструкция чистого полимера, что наиболее вероятно обусловлено УФ-индуцированным разложением боковых сложноэфирных групп макромолекулы. Эти данные позволяют интерпретировать УФ-индуцированные изменения спектров композита формированием связей полимер–фуллерен через боковую группу

макромолекулы. Практическая польза результатов состоит в том, что они позволяют оценить дозу облучения и концентрацию наполнителя для инициирования необходимого механизма трансформации молекулярной структуры композита.

## Список литературы

- [1] *Shanti R., Hadi A.N., Salim Y.S., Chee S.Y., Ramesh S., Ramesh K.* // RDC Adv. 2017. V. 7. P. 112–120.
- [2] *Wochnowski C., Shams-Eldin M.A., Metev S.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 89. N 2. P. 252–264.
- [3] *Nakamura S., Fouquet Th., Sato H.* // J. Am. Soc. Mass Spectr. 2019. V. 30. N 2. P. 355–367.
- [4] *Поздняков О.Ф., Попов Е.О., Поздняков А.О.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 23. С. 19–24.
- [5] *Поздняков А.О., Богданов А.А.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 3. С. 33–39.
- [6] *Буль Б.К., Буткевич Г.В., Годжелло А.Г., Кураев В.Г., Лысов Н.Е., Сахаров П.В., Сливинская А.Г., Таев И.С., Чунихин А.А., Шопен Л.В.* Основы теории электрических аппаратов / Под ред. Г.В. Буткевича. М.: Высш. шк., 1970. 587 с.
- [7] *Померанцев А.Л., Кротов А.С., Родионова О.Е.* Компьютерная система FITTER для регрессионного анализа экспериментальных данных. Барнаул: Изд-во АГУ, 2001. 84 с.
- [8] *Ritsko J.J., Brillson L.J., Bigelow R.W., Fabish T.J.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 9. P. 3931–3939.