

06;01;15

Термодеструкция полиметилметакрилата и его композита с фуллереном C₆₀ после ультрафиолетового облучения

© А.О. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 6 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2022 г.

Принято к публикации 22 апреля 2022 г.

Проведен анализ индуцированной ультрафиолетом трансформации термодесорбционных масс-спектров мономера субмикронных слоев полиметилметакрилата и его композита с фуллереном C₆₀ для разных концентраций фуллерена и доз облучения. Возникновение новых стадий деструкции в спектрах объяснено связыванием молекул C₆₀ с боковыми сложноэфирными группами полиметилметакрилата.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, фуллерен, ультрафиолетовое облучение, масс-спектрометрия, термодесорбция, композит.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.12.52669.19016

Ультрафиолетовое (УФ) облучение — важный элемент обработки поверхности полимеров [1,2]. Метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) и его широко используемый аналог термогравиметрия часто применяются для анализа молекулярных механизмов термодеструкции как чистых полимеров, так и их композитов [3–8], в том числе после облучения. Спектры ТДМС мономеров гомологов полиметилметакрилата (ПММА) могут меняться при изменении толщины нагреваемых пленок [9]. Для ПММА было показано [9], что влияние диффузии радикальных продуктов реакции на форму спектров ТДМС становится пренебрежимым при сопоставимости времени их диффузии и времени реакций присоединения радикалов. Это условие соблюдается при толщинах пленок менее микрометра. В предыдущих работах [10,11] показано, что в случае УФ-облучения субмикронных пленок чистого ПММА и его гомолога полибутилметакрилата (ПБМА) в спектре ТДМС мономера возникает низкотемпературная стадия деструкции. Рост интенсивности этой стадии подавляется при введении в полимер молекул C₆₀. Для ПБМА исследована трансформация спектров ТДМС композита ПБМА–C₆₀ для разных доз облучения и концентраций C₆₀. В настоящей работе впервые проведено аналогичное исследование спектров ТДМС пленок композита ПММА–C₆₀.

Использованы ПММА (средневзвешенный молекулярный вес $5 \cdot 10^5$, Fluka), фуллерен C₆₀ (sublimed, 99.9%, Aldrich) и толуол осч. Пленки получены из раствора чистого ПММА и смеси отдельно приготовленных растворов фуллерена и ПММА в толуоле (Tol). Исходные растворы и их смеси выдерживались до применения в течение нескольких суток. Исследованы пленки с концентрацией фуллерена ~ 2 и 8% от веса композитной пленки. Расчетный состав двух тройных смесей, использованных в работе, был следую-

щим: $\sim 99.857\%$ Tol/0.14% ПММА/0.0028% C₆₀ (2% C₆₀ в пленке) и $\sim 99.859\%$ Tol/0.1293% ПММА/0.01125% C₆₀ (8% C₆₀ в пленке). Здесь и далее указаны массовые проценты. Дозированное количество раствора ($\sim 20 \mu\text{l}$) наносилось микрошприцом Hamilton на заданную площадь $\sim 1 \text{ cm}^2$ танталовой подложки-нагревателя (α -Ta, чистота $\sim 99.5\%$ Ta, размер $\sim 10 \text{ cm}/0.7 \text{ cm}/200 \mu\text{m}$, шероховатость $\sim 0.05 \mu\text{m}$). Расчетная толщина пленок составляла $\sim 0.2 \mu\text{m}$. Такая толщина пленки минимизирует диффузионные искажения спектров [9] и поглощение ультрафиолета по глубине пленки композита. 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 $\sim 5 \text{ cm}$). спектры ТДМС регистрировались при нагревании подложки в режиме, близком к функции нагрева: $T(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau)$, где $T(t)$ — температура подложки, t — время (в секундах), A и τ — параметры. Масс-спектры регистрировались времяпролетным масс-спектрометром рефлектронного типа на базе установки МСХ-6 (энергия ионизирующих электронов $\sim 100 \text{ eV}$). Полное давление измерялось манометром Пирани/холодный катод (Dual Mag 972B), температура подложки измерялась термодетектором хромель–алюмель. Масс-спектры, полное давление и температура синхронизировались в каждой временной точке измерений с помощью цифрового осциллографа DPO4034 (Tektronix) и обрабатывались с помощью программы на базе LabView. Регистрацию интенсивности линий масс-спектра метилметакрилата (ММА) проводили стробированием его основных линий $m/z = 41, 69, 100 \text{ a.m.u.}$ Опыты проводились после достижения остаточного давления $\sim 10^{-7}$ Торг. Для выбора температурных режимов экспериментов был проведен анализ искажений спектров ТДМС при повышении давления, которое может снижать долю формирующихся

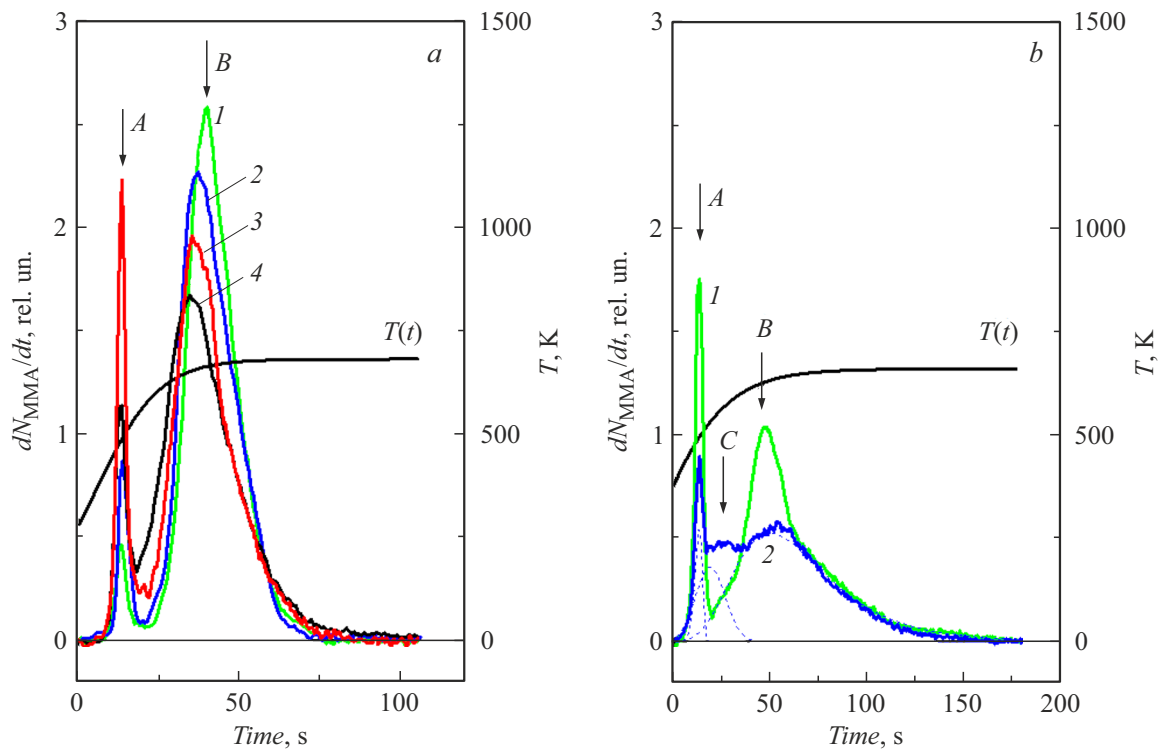


Рис. 1. Зависимости скорости десорбции мономера ММА и температуры подложки $T(t)$ от времени. *a* — ПММА до (1) и после облучения с экспозицией 20 (2), 180 (3), 2000 с (4). Параметры функции нагрева: $T_0 \sim 685$ К, $\tau \sim 16$ с. *b* — ПММА (1) и композит ПММА–С₆₀ (2) после облучения с экспозицией 180 с. Концентрация С₆₀ в композите $\sim 8\%$. Пунктирными линиями показаны аппроксимации огибающей экспериментальной кривой для композита. Параметры функции нагрева: $T_0 \sim 663$ К, $\tau \sim 23$ с.

при ионизации ионов, попадающих в область дрейфа [12]. Анализ показал отсутствие искажений спектра при давлениях ниже значения $\sim 10^{-5}$ Торр, которое не достигалось в использованных режимах нагрева для исследованных толщин пленок. Для графиков выбраны спектры с режимами нагрева на уровне погрешности определения температуры термопарой. На рисунках показана их аппроксимация функцией $T(t)$. Площадь под спектрами на всех рисунках нормирована на одну величину, равную площади спектра чистого ПММА до облучения.

До облучения (рис. 1, *a*) в спектрах чистого ПММА регистрируются две хорошо разрешенные стадии десорбции мономера (показаны вертикальными стрелками А и В), на которых образуется ~ 4 и 96% мономера соответственно. Площади разрешенных стадий десорбции определялись аппроксимацией огибающей решениями типичных [13] для кинетического анализа уравнений вида $dN(t)/dt = -kN(t)^m$, где $k = Ae^{-U/RT(t)}$ — константа скорости (R — газовая постоянная, A , U , m — параметры), с помощью программы регрессионного анализа [14]. С ростом дозы облучения относительная интенсивность стадии А возрастает. Температура максимума стадии А несколько возрастает (на ~ 10 К). При этом интенсивность стадии В закономерно падает. Поскольку с ростом дозы облучения число мономеров в образце

снижается, кривые могут быть скорректированы на величину этого падения. Однако учет этого фактора осложнен большим разбросом квантового выхода продуктов деструкции боковых групп ПММА [15] и широким диапазоном длин волн использованного УФ-источника. После ~ 180 с облучения чистого ПММА доля мономера на стадии А достигает $\sim 20\%$, т.е. возрастает в ~ 5 раз по сравнению со случаем исходного ПММА. Для времен облучения выше ~ 180 с относительный рост интенсивности стадии А прекращается, стадия В приобретает более асимметричный характер в области низких температур. На рис. 1, *b* для сравнения показаны спектры облученных пленок чистого ПММА и его композита с С₆₀ в режиме нагрева с предельной температурой нагрева $T_0 \sim 663$ К. Эта температура на ~ 20 К меньше, чем в случае режима нагрева, использованного на рис. 1, *a*. Относительное снижение стадии В для режима с меньшей T_0 естественно ввиду уменьшения скорости нагрева в области этой стадии. Анализ кривых с помощью решений кинетических уравнений дает хорошее совпадение ($\sim 2\%$) площадей стадий десорбции для разных режимов нагрева.

На рис. 2 показаны спектры композитов ПММА–С₆₀ до фотолиза и после фотолиза в течение ~ 180 с. Кривые 4 на этом рисунке соответствуют спектру чистого ПММА после той же дозы облучения. В нем наблюда-

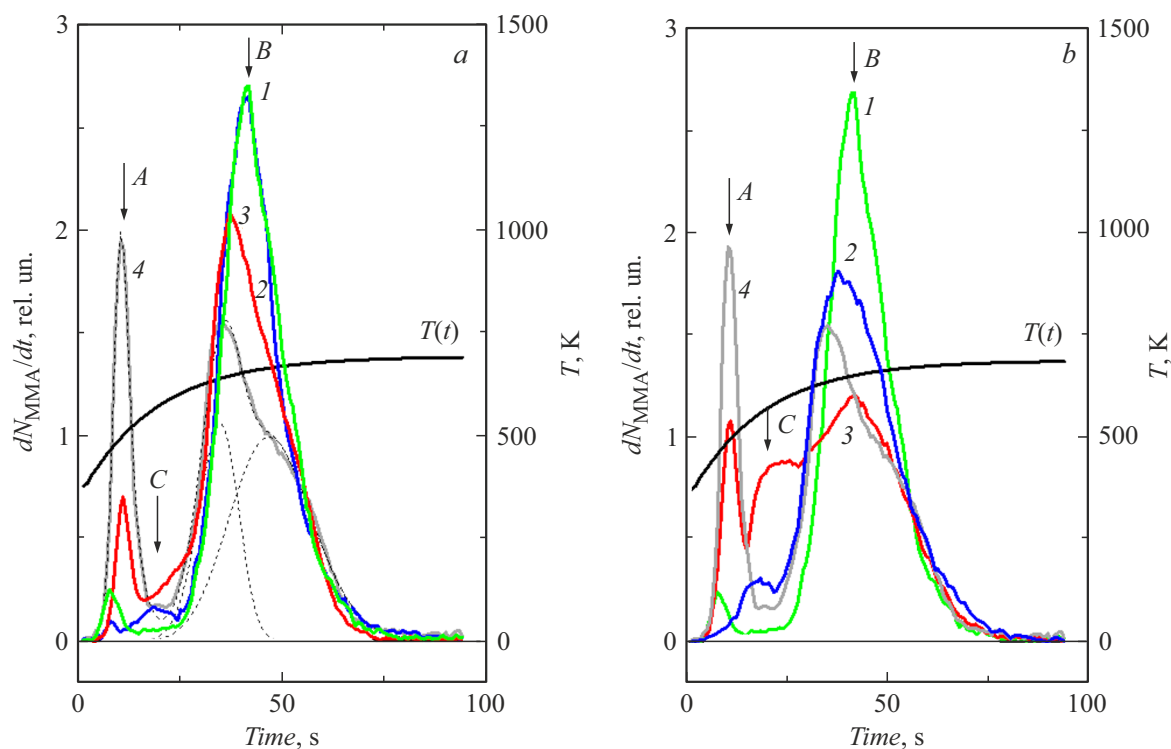


Рис. 2. Зависимости скорости десорбции мономера ММА и температуры подложки $T(t)$ от времени при параметрах функции нагрева $T_0 \sim 690$ К, $\tau \sim 19$ с. Концентрация C_{60} в композите ~ 2 (а) и 8% (б). 1 — ПММА, 2 — композит ПММА– C_{60} до облучения, 3 — композит ПММА– C_{60} после облучения с экспозицией 180 с. 4 — спектр чистого ПММА после облучения с экспозицией 180 с. Пунктирными линиями (часть а) показаны стадии, использованные для аппроксимации спектра чистого ПММА после облучения с экспозицией 180 с (см. текст).

ется ярко выраженный перегиб стадии В, что позволяет рассматривать ее как наложение двух стадий деструкции (аппроксимации показаны пунктирными линиями). Стадия В в спектре композита с концентрацией фуллерена $\sim 2\%$ до облучения (рис. 2, а) практически не отличается от спектра чистого ПММА, интенсивность стадии А снижается и появляется малоинтенсивная стадия С в диапазоне между стадиями А и В. Интенсивность стадии А после фотолиза возрастает (кривая 3), достигая $\sim 35\%$ от интенсивности этой стадии в чистом облученном ПММА (кривая 4), интенсивность стадии В снижается, а стадии С несколько возрастает.

В спектре композита ПММА– C_{60} с концентрацией $C_{60} \sim 8\%$ (рис. 2, б) до фотолиза интенсивность стадии С возрастает дополнительно. При этом интенсивность стадии В падает, а ее форма становится более симметричной. После фотолиза интенсивность стадии С возрастает дополнительно. При этом интенсивность стадии В снижается ниже уровня, наблюдаемого в спектре чистого ПММА при той же дозе облучения. Поскольку для выбранной дозы облучения особенности спектра чистого ПММА в области стадии С менее интенсивны по сравнению с композитом, можно предположить, что спектр композита в этой области температур обусловлен УФ-индуцированным формированием ковалентных связей C_{60} с боковыми группами макромолекул. Возможность

формирования таких связей согласуется с квантово-химическими расчетами [16]. Рост интенсивности стадии С в спектрах композита до облучения может свидетельствовать об аналогичном механизме связывания и при нагревании. В случае молекулярной дисперсности молекул C_{60} в матрице можно было бы ожидать, что рост концентрации фуллерена приведет к снижению интенсивности стадии А при той же дозе облучения. Визуально это не очевидно при сравнении спектров на рис. 2, а и б. Предварительно это можно объяснить перекрыванием стадий А и В и возможной агрегацией молекул C_{60} [17]. Последняя снижает число эффективных контактов между компонентами. Число молекул C_{60} в исследованных композитах меняется от ~ 3 до 10 штук на макромолекулу, что дает грубую оценку плотности связывания молекул фуллерена с боковыми группами при выбранной дозе облучения ~ 1 молекула C_{60} на 500–2000 мономеров. Описанный подход может быть полезен как инструмент анализа термостабильности конкретных композитов после облучения.

Изменения формы спектров ТДМС смесей ПММА с фуллереном обычно интерпретируют как сдвиг температур максимума стадий десорбции мономера в результате термоиндуцированного присоединения молекул фуллерена к образующимся при нагревании радикалам [6,7]. Полученные данные показывают, что возникновение но-

вых состояний связывания ПММА с фуллереном при УФ-облучении до нагревания не влияет на положение стадий деструкции необлученного ПММА. Облучение приводит к перераспределению образующихся мономеров на новые стадии деструкции, что снижает их количество на стадиях, существующих до облучения.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Dufour, J. Hubert, N. Vandencastele, P. Viville, R. Lazzaroni, F. Reniers, J. Phys. D: Appl. Phys., **46** (31), 315203 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/31/315203
- [2] C. Wochnowski, M.A. Shams-Eldin, S. Metev, Polym. Degr. Stab., **89** (2), 252 (2005). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.024
- [3] Y. Pan, Z. Guo, S. Ran, Z. Fang, J. Appl. Polym. Sci., **137** (1), 47538 (2020). DOI: 10.1002/app.47538
- [4] E. Mouri, M. Moriyama, Fibers Polym., **18** (12), 2261 (2017). DOI: 10.1007/s12221-017-7663-0
- [5] J. Cheng, Y. Pan, J. Yao, X. Wang, F. Pan, J. Jiang, J. Loss Prev. Process Ind., **40**, 139 (2016). DOI: 10.1016/j.jlp.2015.12.017
- [6] B.M. Ginzburg, Polymer Sci. A, **54** (3), 248 (2012). DOI: 10.1134/S0965545X12030029
- [7] R. Katiyar, D.S. Bag, I. Nigam, Thermochim. Acta, **557**, 55 (2013). DOI: 10.1016/j.tca.2013.01.027
- [8] P. Pereira, H. Gaspar, L. Fernandes, G. Bernardo, Polym. Test., **47**, 130 (2015). DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2015.09.004
- [9] L.E. Manring, D.Y. Sogah, G.M. Cohen, Macromolecules, **22** (12), 2673 (1989). DOI: 10.1021/ma00202a048
- [10] О.Ф. Поздняков, Е.О. Попов, А.О. Поздняков, Письма в ЖТФ, **38** (23), 19 (2012). [O.F. Pozdnyakov, E.O. Popov, A.O. Pozdnyakov, Tech. Phys. Lett., **38** (12), 1053 (2012). DOI: 10.1134/S1063785012120097].
- [11] А.О. Поздняков, Письма в ЖТФ, **45** (10), 49 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47758.17606 [A.O. Pozdnyakov, Tech. Phys. Lett., **45** (5), 522 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019050298].
- [12] А.А. Сысоев, М.С. Чупахин, *Введение в масс-спектрометрию* (Атомиздат, М., 1977).
- [13] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynski, Polym. Degr. Stab., **79** (2), 271 (2003). DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00291-4
- [14] <http://polycert.chph.ras.ru/fitter.htm>
- [15] Ю.А. Михеев, Ю.А. Ершов, ЖФХ, **78** (5), 775 (2004). [Yu.A. Mikheev, Yu.A. Ershov, Russ. J. Phys. Chem. A, **78** (5), 661 (2004).].
- [16] D.R. Diniakhmetova, A.K. Friesen, S.V. Kolesov, Int. J. Quantum Chem., **120** (18), e26335 (2020). DOI: 10.1002/qua.26335
- [17] А.А. Богданов, А.О. Поздняков, Письма в ЖТФ, **42** (2), 91 (2016). [A.A. Bogdanov, A.O. Pozdnyakov, Tech. Phys. Lett., **42** (1), 102 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016010181].