

Термостимулированная десорбция фуллеренов C_{60} и C_{70} из пленок жесткоцепного полиимида

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, Т.А. Маричева*, В.В. Кудрявцев*, О.Ф. Поздняков**

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 октября 2003 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2003 г.)

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии в диапазоне 20–800°С изучены тонкие композиционные покрытия полиимид-фуллерен. При температурах ниже температур разложения полимерной матрицы обнаружена стадия термодесорбции фуллерена, лимитируемая его диффузией в матрице. Апробированы некоторые подходы к определению коэффициента диффузии и энергии активации диффузии фуллеренов C_{60} и C_{70} по данным термодесорбционного эксперимента. Диффузия C_{70} оказывается более затрудненной по сравнению с C_{60} в той же матрице полиимида.

Авторы выражают благодарность программе ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ за финансовую поддержку работы.

Несмотря на активные исследования фуллереносодержащих полимерных систем [1–4], данные о транспортных свойствах молекул фуллеренов (Фл) в полимерных матрицах практически не представлены в литературе. Попытка определения коэффициента диффузии фуллерена C_{60} в матрице полиимида (ПИ) представлена в работе [5]. Методом нейтронного профилирования по глубине на образцах ПИ с заранее сформированными в них с помощью высокоэнергетических ионов треками определено значение коэффициента диффузии C_{60} при комнатной температуре.

Высокая чувствительность к потоку молекул в газовой фазе, присущая методу термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС), позволяет получать детальную информацию о состоянии Фл в системе полимер–Фл при чрезвычайно низких концентрациях Фл (менее 1 mass.%). Эта информация является недоступной для других широко используемых методов термического анализа, например, термогравиметрии, в связи с несопоставимо более низкой чувствительностью последних в отличие от ТДМС. С применением ТДМС нами было показано, что характер взаимодействия макромолекул с Фл, а также структурное состояние молекул Фл в матрице полимера проявляется на термодесорбционных зависимостях молекул Фл и продуктов деструкции самих полимерных матриц [6–8]. Высокая термостабильность ПИ дает возможность исследовать процессы термодесорбции Фл при температурах ниже термической деструкции полимерной матрицы. В настоящей работе представлены результаты исследования термодесорбции фуллеренов C_{60} и C_{70} при нагревании нерастворимого жесткоцепного ПИ, легированного Фл.

1. Методика эксперимента

Для получения смесей ПИ с Фл использовался преполимер ПИ–полиамидокислота (ПАК), синтезированная из ангидрида 3, 3', 4, 4' дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, п-фенилендиамина (ПФ) и 2,5-бис(4-аминофенил)пиримидина (ПРМ). Компоненты сополиимида (далее ДФО-ПФ-ПРМ) были выбраны в соотношении 100:50:50 моль-звено. Совместный раствор ПАК с Фл в диметилацетамиде (ДМАА) получали способом, описанным в работе [8]. Использовали C_{60} или C_{70} с чистотой > 98 mass.%. Расчетная масса Фл в исходном растворе ПАК составляла 2% от массы образующейся ПАК, что соответствует концентрации Фл в покрытии $2.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. После фильтрации осадка растворы ПАК-Фл отливали на металлическую подложку-нагреватель из нержавеющей стали для формирования покрытия. После часовой сушки на воздухе проводилась вторая стадия получения ПИ покрытия — термическая имидизация системы ПАК-Фл. При этом пленки ПАК и ПАК-Фл прогревались в вакуумной камере масс-спектрометра до $\sim 280^\circ$ для имидизации и формирования покрытий ПИ-Фл. Расчетная толщина образующихся на подложке покрытий составляла $\sim 2 \mu\text{m}$.

Термодесорбционные процессы изучались с применением магнитного масс-спектрометра типа МХ-1320 (энергия ионизирующих электронов 70 eV) с приспособлением для программированного нагревания образца. Нагревание осуществлялось с постоянной скоростью $7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Давление в камере масс-спектрометра перед началом эксперимента поддерживалось на уровне 10^{-5} Pa . Расчеты скоростей образования регистрируемых

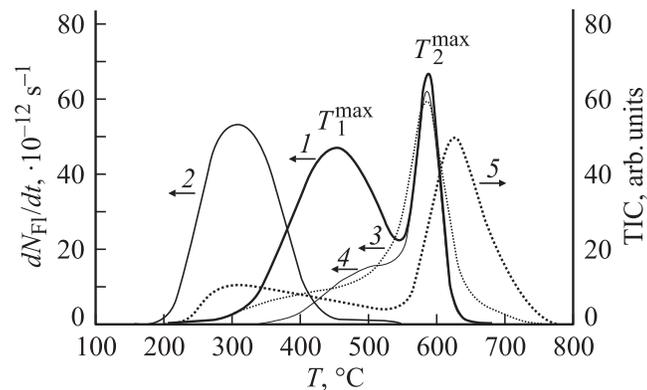


Рис. 1. Термодесорбционные спектры. 1 — C_{60} из композиционного покрытия ПИ- C_{60} толщиной $\sim 2 \mu\text{m}$; 2 — C_{60} из тонкого слоя чистого C_{60} (расчетная толщина $\sim 10 \text{ nm}$), нанесенного на поверхность чистого ПИ; 3 — C_{60} из композиционного покрытия ПИ- C_{60} , полученного после пересадки раствора ПАК- C_{60} в толуоле; 4 — C_{70} из композиционного покрытия ПИ- C_{70} толщиной $\sim 2 \mu\text{m}$; 5 — типичная температурная зависимость полного ионного тока при нагревании покрытий. Условия эксперимента: давление 10^{-5} Pa , скорость нагревания $7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

летучих продуктов проведены с помощью измеренной абсолютной чувствительности используемого нами прибора к потоку паров Фл, образующихся в ходе нагревания тонкой пленки Фл известной массы, нанесенной на поверхность заранее сформированного ПИ покрытия (кривая 2 на рис. 1). В ходе термодесорбционного эксперимента одновременно регистрировались интенсивность основной линии масс-спектра соответствующего Фл ($m/e = 720$ и 840 для C_{60} и C_{70} соответственно) и полный ионный ток (ТИС), величина которого прямо пропорциональна скорости выделения всех летучих продуктов из анализируемого образца и тем самым скорости потери его массы.

2. Результаты и их обсуждение

Анализ масс-спектров, регистрируемых при нагревании композиционного покрытия ПИ- C_{60} , показал, что в диапазоне $\sim 200\text{--}500^\circ\text{C}$ масс-спектр соответствует масс-спектру чистого C_{60} (при энергии ионизирующих электронов 70 eV [9]), который содержит основную линию однозарядного иона C_{60}^+ ($m/e = 720$) и менее интенсивную линию двухзарядного иона C_{60}^{2+} ($m/e = 360$). При более высоких температурах ($\sim 400\text{--}600^\circ\text{C}$) масс-спектр характеризуется более сложным набором линий в диапазоне $m/e \sim 300\text{--}800$ (m — масса иона, e — заряд иона), среди которых присутствует также линия C_{60} с $m/e = 720$. Термодесорбционные спектры регистрировались по интенсивности линии однозарядного иона с $m/e = 720$.

Данные термодесорбционных экспериментов представлены на рис. 1. Видно, что десорбция C_{60} из ком-

позиционной пленки (кривая 1) наблюдается при существенно более высоких температурах (выше 300°C), чем десорбция C_{60} с поверхности ПИ подложки (кривая 2), и характеризуется температурами максимумов при ~ 450 (T_1^{max}) и 590°C (T_2^{max}). Температурная зависимость ТИС (кривая 5) указывает, что десорбция остаточного растворителя и продукта имидизации (воды) в условиях того же эксперимента происходит при более низких температурах ($T^{\text{max}} \sim 300^\circ\text{C}$).

Определение количества молекул Фл, десорбированных на низкотемпературной стадии, позволяет рассчитать объемную концентрацию несвязанного Фл в покрытии. Концентрация Фл, находящегося в несвязанном состоянии, оказывается, по данным ТДМС, $\sim 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Это значение ниже расчетной концентрации Фл в исходных растворах ($2.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) и указывает на присутствие Фл в формирующемся при выдержке растворов ПАК-Фл осадке. На это указывает и визуальное наблюдение растворов в области видимого излучения. Растворы смесей ПАК и C_{60} имеют характерную для C_{60} фиолетовую окраску. Цвет раствора ПАК — бледно-желтый. Естественно полагать, что изменение цвета раствора ПАК- C_{60} вызвано поглощением в области видимого излучения растворенным C_{60} . Для проверки наличия несвязанного C_{60} в растворе ПАК- C_{60} последний был высажен в толуол, являющийся осадителем для ПАК и растворителем для C_{60} . При этом образуется осадок, причем раствор толуола над осадком остается фиолетовой окраски, что характерно для растворов C_{60} в толуоле. Отметим, что выпавший в толуоле осадок ПАК- C_{60} после повторного растворения в ДМАА имеет бледно-желтый цвет, близкий к цвету раствора ПАК. Эти данные позволяют заключить, что в исходном растворе ПАК- C_{60} содержится C_{60} в несвязанном состоянии. Термодесорбционные эксперименты на покрытиях ПАК- C_{60} , сформированных из раствора осажденной в толуоле ПАК- C_{60} , показали, что в этом случае стадия десорбции при T_1^{max} значительно менее интенсивна по сравнению с аналогичной стадией для покрытий, сформированных из исходных растворов (кривые 3 и 1 на рис. 1 соответственно).

Термодесорбционные спектры свидетельствуют также о сильном отличии T_1^{max} для C_{60} и C_{70} при одинаковых расчетных толщинах покрытий (различие температур достигает $\sim 50^\circ\text{C}$, кривые 1 и 4 на рис. 1 соответственно), но практически о том же значении T_2^{max} для разных Фл. Далее низкотемпературная стадия имеет место при температурах, недостаточных для инициирования процессов терморазложения ПИ матрицы (кривая 5 на рис. 1), приводящих к образованию дополнительных летучих продуктов выше $\sim 570^\circ\text{C}$. Это дает основание полагать, что различие кривых термодесорбции C_{60} и C_{70} на низкотемпературной стадии обусловлено свойствами и геометрией диффундирующих частиц, а не процессами деструкции и структурообразования ПИ матрицы. К последним можно отнести, например, возрастание

коэффициента термического расширения ДФО-ПФ-ПРМ вблизи температуры стеклования ($\sim 320^\circ\text{C}$) [10]. Получаемые данные естественно объяснить, например, большим размером молекулы C_{70} , которая имеет форму эллипсоида вращения с осями ~ 0.78 и ~ 0.7 нм, по сравнению со сферической молекулой C_{60} с диаметром ~ 0.7 нм.

Высокотемпературная стадия (T_2^{\max}) наблюдается при температурах, близких к началу терморазложения макромолекул ПИ (кривая 5 для ТПС на рис. 1), но все же с более низкой температурой максимума. Мы считаем, что выход Фл на этой стадии обусловлен сложными процессами термодеструкции ПИ матрицы. Можно предполагать, как это сделано нами ранее [8], что в данной температурной области начинается процесс диссоциации прочных химических связей между макромолекулой ПИ и молекулой Фл. Предположение о наличии прочных связей ПИ-Фл согласуется и с данными инфракрасной спектроскопии, представленными в работе [10], которые показывают, что ИК спектры пленок ПИ- C_{60} содержат как характерные для немодифицированного C_{60} линии, так и дополнительные линии, отсутствующие в спектре чистого ПИ. Возникновение дополнительных линий в ИК спектре было приписано в работе [10] возникновению аддуктов ПИ-Фл. Такое предположение косвенно подтверждается более высокой кинематической вязкостью растворов ПАК- C_{70} по сравнению с раствором ПАК- C_{60} , поскольку вязкость раствора обычно возрастает при увеличении плотности сетки зацеплений макромолекул ПАК. Конкретный тип связи на данном этапе работы остается невыясненным, однако, ввиду хорошо установленных реакций присоединения Фл к аминам [11], можно утверждать, что в растворе ПАК-Фл происходит взаимодействие Фл с концевыми аминными группами ПАК.

Коэффициент диффузии Фл в ПИ матрице на низкотемпературной стадии можно оценить с помощью соотношения $\overline{\Delta x^2} \sim D \cdot \tau$, где D — коэффициент диффузии, $\overline{\Delta x^2}$ — среднее значение квадрата диффузионного смещения молекулы, τ — время диффузии. Для использования этого соотношения необходимо знать величину $\overline{\Delta x^2}$ и соответствующее ей время диффузии τ . Значение τ можно определить из термодесорбционных экспериментов в ходе изотермического отжига специально приготовленных композиционных пленок ПИ-Фл при заданных температуре и временном интервале выдержки при этой температуре. Эксперимент показал, что для покрытий ПИ- C_{60} при времени отжига, превышающем ~ 5 мин (при 310°C), происходит полное истощение низкотемпературной стадии. При пренебрежимо малой диффузии в направлении торцов для полного удаления молекул Фл из покрытия необходимо прохождение последней молекулой Фл расстояния от границы раздела покрытие-подложка до границы раздела полимер-вакуум, т.е. расстояния, равного толщине покрытия L . Отметим, что допущение о пренебрежимо малой диф-

фузии в направлении торцов достаточно естественно ввиду существенно меньшей толщины исследуемых покрытий по сравнению с длиной и шириной (отношение первой к последним составляет около 10^{-4}). Опираясь на полученные при 310°C экспериментальными данными ($D \sim L^2/\tau$), получаем величину $D \sim 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ для случая изотермического отжига покрытия ПИ- C_{60} при 310°C . В случае покрытий ПИ- C_{70} та же величина коэффициента диффузии C_{70} получена при более высокой температуре (380°C).

Следует отметить, что рассматриваемый процесс можно свести к задаче об одномерной диффузии в плоском слое при десорбции диффузанта с его внешних поверхностей. Данная модель является упрощением реальной ситуации и основывается на некоторых допущениях. Среди них предположение о неизменности механизма диффузии в ходе эксперимента и об отсутствии анизотропии коэффициента диффузии. Кроме того, предполагается, что в начальный момент концентрация $c(x, 0)$ по толщине покрытия плавно меняется от максимального значения на границе раздела покрытие-подложка к минимальному на границе раздела покрытие-вакуум. Температурную зависимость коэффициента диффузии можно выразить в виде соотношения, используемого в модели свободного объема диффузии в блочных полимерах: $D = D_0 \cdot \exp(-u/R \cdot T)$, где u — энергия активации диффузии, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная. Тогда на низкотемпературной стадии распределение концентраций Фл по толщине покрытия в ходе линейного нагревания можно параметризовать (по толщине покрытия L , скорости нагрева β и возможным другим параметрам) известным решением второго закона диффузии [12]

$$c(x, t) = \frac{2}{L} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{k^2 \cdot \pi^2}{L^2} \cdot \int_0^t D \cdot dt\right] \sin(k \cdot \pi \cdot x/L) \times \int_0^L c(x, 0) \cdot \sin(k \cdot \pi \cdot x/L) \cdot dx, \quad (1)$$

где x — пространственная координата в направлении, перпендикулярном границе раздела покрытие-вакуум, t — время, D — коэффициент диффузии, равный в условиях нашего эксперимента $D_0 \cdot \exp(-u/R(T_0 + \beta t))$.

Для определения начальных приближений u и D_0 (L принимали равной расчетной толщине покрытия) используем подход, предложенный в работе [12], в котором, как было показано, для определения D можно использовать только первый член ряда (1). Тогда для D имеем

$$D = -(L/\pi)^2 \cdot (dN_{Fl}/dt)/N_{Fl}, \quad (2)$$

где dN_{Fl}/dt — скорость десорбции Фл при данной температуре, N_{Fl} — количество молекул Фл в покрытии при этой температуре (определяется интегрированием соответствующего участка экспериментальной кривой).

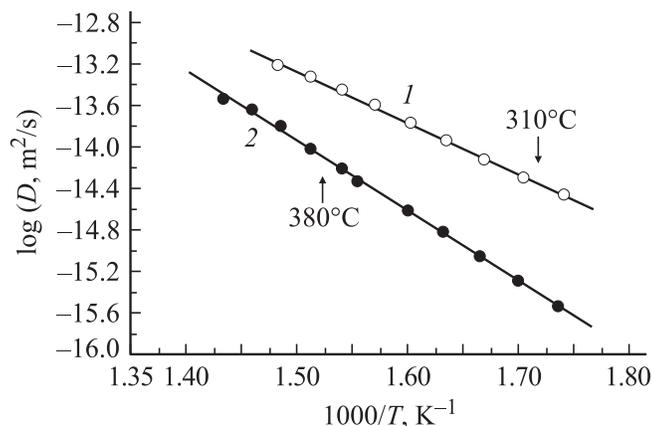


Рис. 2. Кривые Аррениуса, построенные по экспериментальным кривым термодесорбции C_{60} (1) и C_{70} (2). Стрелки показывают температуры, при которых проводились изотермические эксперименты.

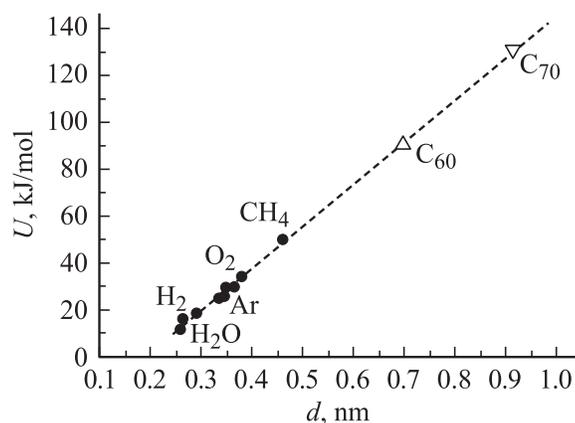


Рис. 3. Линейная экстраполяция к диаметру молекулы C_{60} зависимости энергии активации проницаемости газов и паров [13] сквозь полиимид Kapton™ от молекулярного диаметра диффундирующей частицы.

Пересчитанные с помощью этого соотношения низкотемпературные стадии выхода C_{60} и C_{70} (рис. 1) дают зависимости аррениусовского типа, показанные на рис. 2. Видно, что они имеют линейный характер в широком диапазоне температур. Энергии активации диффузии C_{60} и C_{70} , определенные из линейной регрессии зависимостей, составляют ≈ 90 и ≈ 130 kJ/mol соответственно. Экстраполяция аррениусовской зависимости к комнатной температуре дает величину D в нативном ПИ около 10^{-22} m²/s для C_{60} . Это значение существенно ниже значения $D \sim 10^{-17}$ m²/s, полученного в работе [5] из данных о диффузии фуллерена C_{60} в облученном ПИ. Такое различие может быть объяснено тем, что воздействие высокоэнергетических ионов на ПИ приводит к существенному разрыхлению его структуры. Полученные с помощью соотношения (2) значения коэффициента диффузии оказываются в хорошем согласии

со значениями D , полученными из обсужденных выше изотермических экспериментов (температуры, при которых проводились изотермические эксперименты, показаны на рис. 2 стрелками). Отметим однако, что в нашем рассмотрении отсутствует, в частности, информация о начальном распределении Фл по глубине покрытия $c(x, 0)$, поскольку образец предварительно прогревался до 280°C в ходе имидизации. Последнее может нарушать начальное равномерное распределение Фл в покрытии. Более детальное структурное исследование покрытий с целью уточнения значений энергии активации является предметом дальнейших исследований.

Величина энергии активации диффузии Фл в ПИ, определенная на основании обсужденных выше подходов, достаточно хорошо ложится на линейную экстраполяцию к диаметру молекулы C_{60} зависимости энергии активации проницаемости газов и паров сквозь ПИ Kapton™ от молекулярного диаметра диффундирующей частицы (см. монографию [13]). Действительно (рис. 3), диаметру молекулы $C_{60} \sim 0.7$ nm соответствует значение энергии активации ~ 90 kJ/mol, которое находится в удовлетворительном согласии с величиной энергии активации, полученной из линейной регрессии аррениусовских зависимостей для сополиимида ДФО-ПФ-ПРМ.

Отметим, что на молекулярном уровне несферическая форма молекулы C_{70} может приводить к анизотропии диффузии (снижению вероятности перескока вдоль одной из пространственных координат). Средняя скорость диффузии в этом случае также снижается. Этот факт можно учесть введением „эффективного диаметра“, d , диффундирующей частицы. Из рис. 3 следует, что в отличие от молекулы C_{60} величина d для C_{70} превышает максимальный линейный размер этой молекулы (~ 0.78 nm) и равна ~ 0.92 nm.

Таким образом, в результате изучения термостимулированной десорбции молекул Фл из композиционных пленок ПИ-Фл определены и сопоставлены значения коэффициентов диффузии C_{60} и C_{70} в полимерной матрице.

Список литературы

- [1] Г.П. Карпачева. Высокомолекуляр. соединения. Сер. С **42**, 11, 1974 (2000).
- [2] Ю.Ф. Бирюлин, В.С. Вихнин, В.Н. Згонник. ФТТ **42**, 1, 188 (2000).
- [3] В.Н. Згонник, Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, К.Ю. Амшаров, О.В. Ратникова, Ю.Ф. Бирюлин, А.В. Новоселова, П.Н. Лавренко. ФТТ **44**, 4, 592 (2002).
- [4] В.К. Кольтовер, Т.А. Парнюк, В.П. Бубнов, Е.Э. Лаухина, Я.И. Эстрин, Э.Б. Ягубский. ФТТ **44**, 3, 506 (2002).
- [5] D. Fink, R. Klett, C. Mathis, J. Vacik, V. Hnatovicz, L.T. Chadderton. Nucl. Instr. Met. Phys. Res. B **100**, 69 (1995).

- [6] А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков. ЖПХ **73**, *1*, 134 (2000).
- [7] А.О. Поздняков, О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская, Л.В. Виноградова, Б.М. Гинзбург. Письма в ЖТФ **22**, *18*, 57 (1996).
- [8] А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, Т.А. Маричева, В.Н. Артемьева, В.В. Кудрявцев. Письма в ЖТФ **26**, *17*, 46 (2000).
- [9] L. Dunsch, U. Kirbach, K. Klostermann. J. Mol. Struct. **348**, 381 (1995).
- [10] A.O. Pozdnyakov, V.V. Kudryavtsev, K. Friedrich. Wear **254**, 501 (2003).
- [11] A. Hirsch. The Chemistry of fullerenes. Thieme, Stuttgart (1994).
- [12] А.Г. Жолнин, А.Г. Залужный. Поверхность *10*, 33 (1986).
- [13] H. Ohsa, V.V. Kudryavtsev, S.I. Semenova. Polyimide membranes — applications, fabrications and properties. Kodansha Ltd., Tokyo (1996).