

Оптические свойства фуллеренсодержащих свободных пленок полидиметилфениленоксида

© Ю.Ф. Бирюлин[†], Е.Ю. Меленевская*, С.Н. Миков⁺, С.Е. Орлов⁺,
В.Д. Петриков, Д.А. Сыкманов, В.Н. Згонник*

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

⁺ Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

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

(Получена 17 июня 2002 г. Принята к печати 19 июня 2002 г.)

Оптическими методами исследовано взаимодействие фуллерена C_{60} с поли(2,6-диметил)-фениленоксидом (ПФО) в пленках. Показано наличие двух состояний электронной структуры C_{60} в этих пленках, при этом энергетическое состояние связанного с ПФО C_{60} не зависит от его концентрации. Сопоставление спектров фотолюминесценции для систем ПФО– C_{60} и полистирол– C_{60} позволяет утверждать, что взаимодействие между компонентами систем осуществляется за счет π -электронов фуллерена и бензольных колец полимеров. Предполагается, что C_{60} в полимерах существует в двух состояниях, различающихся электронной структурой: молекулярно-диспергированном (в виде комплекса с полимером) и в виде кристаллов (агрегатов) фуллерена.

1. Введение

Сочетание известных свойств полимеров, например, таких как эластичность, пленко- и волокнообразующая способность, со свойствами фуллеренов (электродефицитность, способность взаимодействия со свободными радикалами) предполагает получение новых полимерных материалов со специфическими свойствами. С этой целью проводятся многочисленные исследования композитов полимеров с фуллеренами. Настоящее исследование направлено на изучение состояния фуллерена в композитных материалах.

В данной работе изложены результаты оптических исследований свободных пленок (без подложек) фуллеренсодержащих полимеров поли(2,6-диметил)-фениленоксид (ПФО) и полистирол (ПС) с различным содержанием C_{60} .

2. Методика эксперимента

Пленки на основе ПФО– C_{60} и ПС– C_{60} были получены испарением растворителя, представляющего собой совместный раствор полимера (использовали ПФО с молекулярной массой $MM = 112\,000$ и ПС с $MM = 230\,000$) в хлороформе и фуллерена в толуоле, на целлофановой подложке с последующим высушиванием пленок в вакуум-сушилке до постоянного веса [1]. Толщина пленок была в пределах 120–160 мкм. Для приготовления раствора фуллеренов в толуоле использовали микрокристаллический порошок C_{60} со степенью очистки 99.95%.

Инфракрасные (ИК) спектры комплексов ПФО– C_{60} изучали с помощью спектрофотометра Specord-M80 при комнатной температуре.

Фотолюминесценцию (ФЛ) пленок ПФО– C_{60} исследовали при температурах $T = 300$ и 77 К. Применяли две установки. Одна — с возбуждением аргоновым лазером (длина волны $\lambda = 488$ нм) и регистрацией спектров по методике синхронного фазового детектирования с применением ФЭУ-62. Вторая установка представляла собой спектрометр ДФС-52 с регистрацией излучения в режиме счета фотонов с использованием в качестве фотоприемника фотоумножителя ФЭУ-79 (в этом случае вводилась поправка на спектральную чувствительность фотоумножителя). Источником возбуждения служил твердотельный YAG:Nd-лазер модели LCS-DTL-316 ($\lambda = 532$ нм) с накачкой полупроводниковыми лазерами. Мощность в пучке могла варьироваться от 1 до 200 мВт, что при фокусировке в пятно диаметром 0.06 мм соответствовало диапазону плотностей мощности 35–7000 Вт/см². Во втором случае достигалось лучшее соотношение сигнал/шум.

3. Обсуждение результатов

Спектры ФЛ свободных пленок ПФО– C_{60} при 300 К, полученные при возбуждении лазером с $\lambda = 532$ нм, представлены на рис. 1. Чистый полимер (ПФО– $C_{60}(0.0\%)$) имеет полосу ФЛ с максимумом при энергии 1.915 эВ.¹ Введение фуллерена приводит к появлению второй полосы (1.76 эВ для ПФО– $C_{60}(0.5\%)$). Увеличение содержания C_{60} в пленках ПФО характеризуется в спектрах ФЛ нарастанием интенсивности второй полосы с монотонным ее смещением в область

[†] E-mail: biryulin@mail.ioffe.ru

¹ Здесь и далее по тексту имеются в виду молярные %.

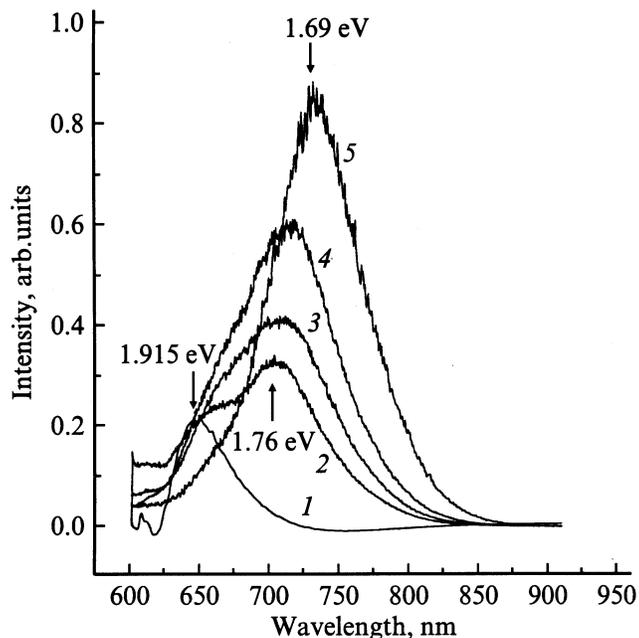


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции пленок ПФО– C_{60} при 300 К. Содержание C_{60} , %: 1 — 0.0, 2 — 0.5, 3 — 1.0, 4 — 2.0, 5 — 4.0.

меньших энергий фотонов. При этом полоса ФЛ чистого ПФО примерно по такому же закону медленно гаснет. Для пленки с максимальным содержанием фуллерена, ПФО– C_{60} (4.0%), энергетическое положение полосы ФЛ составляет 1.694 эВ, при этом остаются только следы полосы чистого ПФО.

При температуре жидкого азота ($T = 77$ К) спектры ФЛ пленок ПФО– C_{60} имеют более сложную структуру (рис. 2). Доминирующими в них являются две полосы с энергетическим положением максимумов 1.69 и 1.75 эВ. При этом для образца с минимальным содержанием фуллерена, ПФО– C_{60} (0.5%), основным является максимум 1.75 эВ, а полоса 1.69 эВ проявляется в виде слабого плеча с длинноволновой стороны. По мере увеличения концентрации фуллерена полоса 1.75 эВ снижается по интенсивности, а плечо 1.69 эВ трансформируется в доминирующую полосу (1.70 эВ для ПФО, содержащего 4% C_{60}).

На рис. 2 приведен также спектр ФЛ пленки ПС– C_{60} (2%), полученной по аналогичной методике. Хорошо видно, что по структуре и энергетическому положению полос ФЛ спектр ПС– C_{60} практически совпадает со спектром пленки фуллереносодержащего ПФО с 2% C_{60} .

Полосы ФЛ 1.69 и 1.75 эВ могут быть объяснены излучательными переходами в C_{60} , находящемся в несвязанном (агрегированном) и химически связанном с ПФО состояниях соответственно. В последнем случае электронная структура фуллерена изменяется в сторону увеличения зазора HOMO–LUMO, что наблюдалось

нами ранее для образцов C_{60} –(ПС) $_n$, синтезированных с раскрытием двойных связей фуллерена [2–5]. Таким образом, следует признать, что в ПФО, содержащем 4% C_{60} , молекулы фуллерена находятся в основном в не связанном с ПФО состоянии, т.е. эта пленка представляет собой механическую смесь ПФО и фуллерена. Напротив, в образце ПФО, содержащем 0.5% C_{60} , фуллерен присутствует в химически связанном с ПФО состоянии (т.е. в молекулярно-диспергированном виде) с весьма малой долей не вступивших в реакцию агрегатов C_{60} .

На рис. 1 в спектрах практически всех образцов наблюдается вклад фотолюминесценции чистого ПФО, спадающий по мере увеличения концентрации C_{60} , т.е. в пленках содержатся молекулы ПФО, не вступившие во взаимодействие с молекулами фуллерена. Система ПФО– C_{60} (1.0%) является наиболее однородной (рис. 1 и 2): максимальная доля фуллерена в этом случае является молекулярно-диспергированной и взаимодействует практически со всеми макромолекулами ПФО.

Приготовление пленок из совместного раствора полимер–фуллерен не может приводить к химической реакции между компонентами с раскрытием двойных связей C_{60} ; следовательно, наблюдаемые спектральные изменения обусловлены взаимодействием на уровне

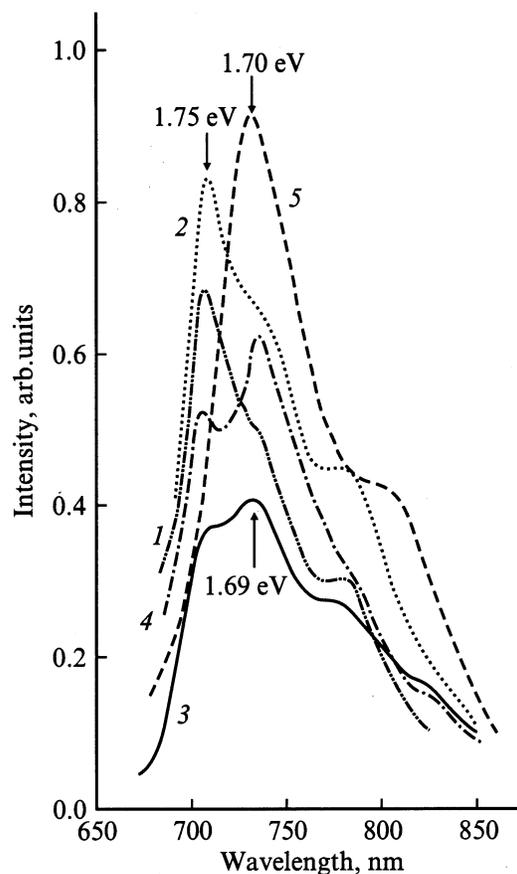


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пленок ПФО– C_{60} (1–3, 5) и ПС– C_{60} (4) при 77 К. Содержание C_{60} , %: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3, 4 — 2.0, 5 — 4.0.

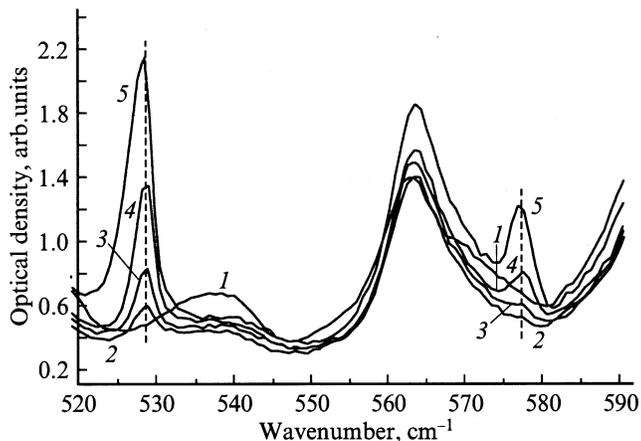


Рис. 3. Спектры ИК поглощения пленок ПФО– C_{60} при 300 К. Содержание C_{60} , %: 1 — 0.0, 2 — 0.5, 3 — 1.0, 4 — 2.0, 5 — 4.0.

π -связей. Одинаковое энергетическое положение максимумов в спектрах ФЛ систем ПФО– C_{60} и ПС– C_{60} (содержание фуллерена 2.0% в обоих образцах) свидетельствуют об одинаковой природе взаимодействия этих полимеров с фуллереном. В связи с этим можно допустить, что атом кислорода, входящий в состав простой эфирной связи в ПФО, очевидно, не дает заметного вклада в процесс комплексообразования.

На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания тех же образцов в области $520\text{--}590\text{ см}^{-1}$. Хорошо видно, что для пленки ПФО, содержащей 4.0% C_{60} , положение ИК полос поглощения C_{60} соответствует 528 и 577 см^{-1} , т.е. фуллерену в отсутствие взаимодействия с ПФО. По мере уменьшения содержания фуллерена эти полосы претерпевают незначительный сдвиг и для системы ПФО– C_{60} (0.5%) их положение соответствует 528.5 и 578 см^{-1} , т.е. величина сдвига не превышает 1.0 см^{-1} (этот экспериментальный факт нами проверялся неоднократно). Следовательно, и ИК спектры поглощения C_{60} свидетельствуют о наличии химического воздействия ПФО на электронно-колебательную систему фуллерена, т.е. об образовании комплекса ПФО– C_{60} . Это взаимодействие проявляется максимально при малых концентрациях фуллерена, однако незначительная величина сдвига в ИК полосах C_{60} свидетельствует о том, что образующийся комплекс следует признать скорее молекулярным, чем комплексом с переносом заряда.

Как видно из спектров ФЛ при 77 К, полоса 1.75 эВ соответствует энергетическому состоянию электронной системы фуллерена, входящего в комплекс ПФО– C_{60} . Она не изменяет своего энергетического положения (т.е. во всех случаях реализуется одна и та же стехиометрия), а ее интенсивность соответствует эффективности проведенного химического процесса, т.е. концентрации образовавшихся комплексов.

Отсюда следуют промежуточные выводы.

1) Независимо от соотношения концентраций C_{60} и ПФО при получении пленок (проведении синтеза),

образующийся комплекс характеризуется одним и тем же числом координационных химических связей между молекулой фуллерена и ПФО (или ПС) и одной стехиометрией.

2) Можно предположить, что число таких связей в комплексе постоянно и превышает 1. Очевидно, число контактов поверхности фуллерена со звеньями полимера может достигать 3–4 или более и взаимодействие между ними происходит за счет перекрывания π -системы C_{60} и π -связей бензольных колец ПФО (или ПС).

3) Фуллерен слабо чувствует структуру полимера, с которым вступает во взаимодействие. Электронная π -система фуллерена взаимодействует с облаками π -электронов сопряженных полимеров, которые окружают фуллерен со всех сторон и образуют для него „шубу“ из π -электронов. Это взаимодействие π -систем по всей поверхности C_{60} приводит к образованию комплекса полимер– C_{60} и переводит электронную систему фуллерена в новое состояние, характеризующееся в спектрах фотолюминесценции C_{60} линией 1.76 эВ. Можно сделать предположение, что это состояние универсально, слабо зависит от типа сопряженного полимера и определяется только взаимодействием π -системы фуллерена с „шубой“ π -электронов полимера.

4. Заключение

Сопоставление спектров ФЛ, соответствующих разным молярным концентрациям фуллерена в пленках ПФО, показывает, что наиболее однородной системой является пленка ПФО– C_{60} (1.0%). В ней одна макромолекула ПФО эффективно взаимодействует с одной молекулой C_{60} .

Таким образом, в образце ПФО– C_{60} с содержанием фуллерена 0.5% происходит образование молекулярных комплексов между компонентами, и в этом случае фуллерен присутствует в полимере в основном в молекулярно-диспергированном виде. Напротив, в пленке на основе ПФО, содержащей 4.0% C_{60} , $[C_{60}] / [ПФО] = 6$, фуллерен находится в виде кристаллитов (агрегатов), т.е. образований из нескольких молекул C_{60} , взаимодействующих в основном между собой. Таким образом, в последнем случае пленка представляет собой механическую смесь полимера и кристаллитов фуллерена, т.е. диспергирование фуллерена до молекулярного уровня обеспечивается выбором соответствующего молекулярного соотношения фуллерен–полимер и условиями синтеза комплекса.

Работа выполнена при поддержке государственной научно-технической программы „Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“ и Программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“ (проект „Исследование взаимодействия фуллеренов с различными подложками, электронные свойства таких гетеросистем“).

Список литературы

- [1] V.N. Zgonnik, L.V. Vinogradova, E.Yu. Melenevskaya, K.Yu. Amsharov, Yu.F. Biryulin, J.J. Kever, A.V. Novoselova, P.N. Lavrenko. *Book of abstracts IWFAC-2001*, p. 187.
- [2] Ю.Ф. Бирюлин, В.М. Лебедев, С.Н. Миков, С.Е. Орлов, Д.А. Сыкманов, Л.В. Шаронова, В.Н. Згонник. *ФТТ*, **42** (10), 1904 (2000).
- [3] С.С. Моливер, Ю.Ф. Бирюлин. *ФТТ*, **43** (5), 944 (2001).
- [4] Д.А. Сыкманов, Ю.Ф. Бирюлин, Л.В. Виноградова, В.Н. Згонник. *ФТП*, **35** (6), 671 (2001).
- [5] Л.В. Виноградова, В.Н. Згонник, Д.А. Сыкманов, Ю.Ф. Бирюлин. *Высокомолекуляр. соединения, сер. А*, **43** (6), 1002 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of fullerenecontaining polydimethylphenyleneoxide free films

*Yu.F. Biryulin, E.Yu. Melenevskaya**, *S.N. Mikov⁺*,
S.E. Orlov⁺, *V.D. Petrikov, D.A. Syckmanov,*
*V.N. Zgonnik**

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Ul'yanovsk State University,
432700 Ul'yanovsk, Russia

* Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia

Abstract Interaction of fullerene C_{60} with poly(2,6-dimethyl)-phenyleneoxide (PPhO) films was investigated by optical methods. Two states of C_{60} electronic structure in this films have been demonstrated. The energy state of C_{60} in PPhO films does not depend on the C_{60} concentration. The correlation between photoluminescence spectra for systems PPhO- C_{60} and PS- C_{60} (PS — polystyrene) permits us to confirm that the interaction between the components of systems is carried out by π - π -electrons of C_{60} and phenyl rings of polymers. We suppose that C_{60} in polymers exists in two states with different electronic structures as molecular-dispersed one and aggregates of fullerene molecules.