

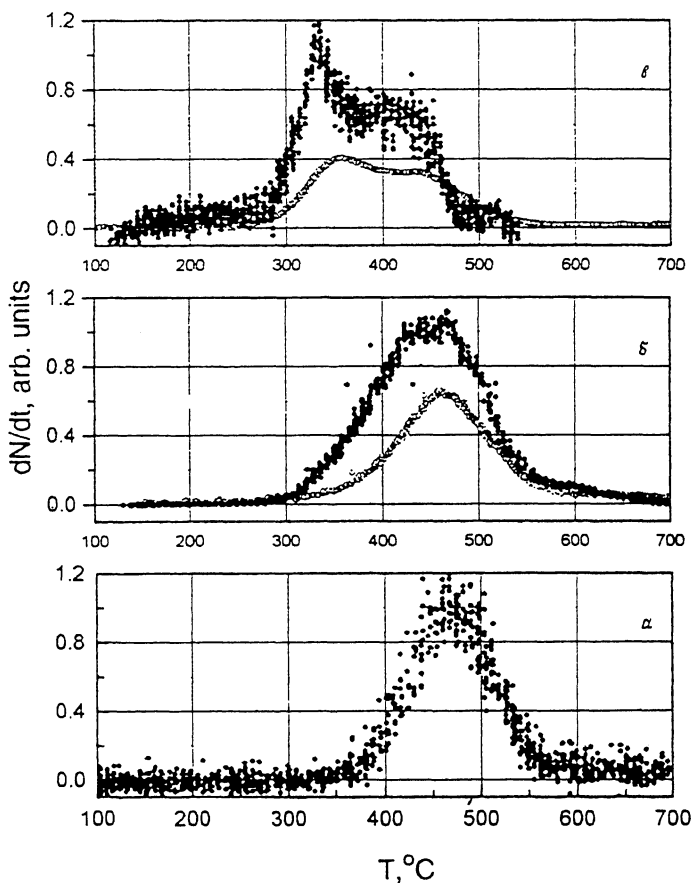
02;05;12

ВЛИЯНИЕ ПОЛИСТИРОЛА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

© А.О.Поздняков, О.Ф.Поздняков, Б.П.Редков, В.Н.Згонник, Л.В.Виноградова, Е.Ю.Меленевская, Б.М.Гинзбург

В предыдущей работе [1] методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследовалось влияние фуллерена C_{60} (ФЛ) на термостойкость свободного и привитого к нему полистирола (ПС). Термостойкость характеризовали температурой начала (T_0) и температурой максимальной скорости образования мономера ПС (T_m) с массой 104 Да. Было показано, что термостойкость свободного ПС в присутствии ФЛ меняется незначительно, тогда как термостойкость привитого ПС заметно снижается (T_0 — на $75^\circ C$, T_m — на $120^\circ C$). Поведение самого фуллерена не исследовалось. Однако оказалось, что термическое поведение ФЛ также заметно меняется в присутствии ПС, в значительной степени зависит от вида взаимодействия с ПС и коррелирует с его термическим поведением. В данной работе излагаются первые результаты масс-спектрометрического изучения термического поведения ФЛ в присутствии свободного и привитого к нему ПС.

В работе использовался модернизированный масс-спектрометр МСХ-6 (масс-рефлектор) с разрешающей способностью около 700. В качестве объектов исследования служили те же системы, что и в предыдущей работе [1]: фуллерен C_{60} (96–98%), полученный методом Кречмера; смесь ФЛ с низкомолекулярным ПС (ФЛ/ПС) со средней молекулярной массой $M_n = 1400$ в массовом соотношении ФЛ : ПС = 1 : 2; продукт, представляющий собой смесь 85 мас.% молекул ФЛ с привитыми к ним 6 лучами ПС (молекулярная масса каждого луча составляла около 1400) и 15 мас.% несвязанного ПС и ФЛ с одной привитой цепочкой ПС. Из всех объектов готовили растворы в толуоле и в дозированном количестве наносили их на никелевую подложку, одновременно служившую нагревателем. Толщины пленок, получавшихся после испарения растворителя, составляли несколько десятков нанометров. Начальная поверхностная концентрация ФЛ составляла $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Скорость нагревания образца составляла 10 К/с, вакуум в камере спектрометра — 10^{-4} Па. За термическим поведением ФЛ следили по скорости выделения продукта с массой молекулы



Температурные зависимости скорости образования C_{60} (сплошные кружки) и мономера ПС (пустые кружки — из [1]), измеренные по линиям масс-спектра с $m/e = 720$ и 104 Да соответственно, при нагревании: *a* — толстого слоя C_{60} поверхностная концентрация $2.5 \cdot 10^{16}$ молекул/см²; *б* — смеси ПС с C_{60} в массовом соотношении 2/1; *в* — привитого к C_{60} полистирола.

ФЛ, равной 720 Да (dN_{720}/dt). Подложка с образцом устанавливалась вблизи от источника ионов так, чтобы десорбированные с подложки молекулы фуллерена попадали непосредственно в ионизационную камеру источника, что обеспечивало возможность регистрации потока фуллерена C_{60} .

На рисунке приведены температурные зависимости dN/dt для выхода ФЛ из слоя чистого ФЛ (*a*), пленки из смеси ФЛ/ПС (*б*) и пленки из продукта, состоящего на 85 мас.% из ФЛ с привитыми цепями ПС (*в*). На рис. 1, *б*, *в* для сопо-

ставления приведены также аналогичные зависимости скорости выхода мономера ПС, полученные ранее [1].

Из слоя чистого ФЛ (состоящего примерно из 100 монослоев) сублимация наблюдается в интервале $370 - 570^{\circ}\text{C}$ с максимумом при 470°C (рис. 1, а). Из смеси с ПС фуллерен начинает выделяться при заметно более низких температурах (около 300°C), хотя максимум смещается в сторону более низких температур незначительно (до 450°C) (рис. 1, б). Наблюдавшееся снижение термостойкости ФЛ, по-видимому, связано с относительно более низкой энергией взаимодействия ФЛ-ПС, чем ФЛ-ФЛ. Отметим, что для смеси ФЛ/ПС десорбция молекул ФЛ происходит примерно в том же температурном интервале, что и выделение мономера ПС (рис. 1, б, кривая из [1]).

Кинетика выделения ФЛ при нагревании пленки из ФЛ с привитым ПС носит более сложный характер (рис. 1, б): наблюдается по крайней мере два пика (высокотемпературное плечо сильно "размыто"). Положение высокотемпературного плеча (диапазон $400 - 470^{\circ}\text{C}$) совпадающее с положением пика на рис. 1, б, позволяет связать его с выходом изначально свободного ФЛ, не связанного с ПС и, возможно, с выходом ФЛ, образующегося в результате деструкции ПС в фуллеренах с одной привитой цепью. Низкотемпературный пик $T_m = 340^{\circ}\text{C}$ остается приписать выходу ФЛ, образующегося в результате деструкции цепей ПС в агрегатах молекул ФЛ с шестью привитыми цепями ПС. В пользу такого вывода говорит и тот факт, что образование ФЛ и мономерных осколков ПС (кривая из [1], рис. 1, в) начинается при одинаковой температуре (около 275°C), иными словами, эти процессы взаимосвязаны. Отметим также значительную крутизну переднего фронта низкотемпературного пика.

И наконец, приведенными данными о характере поведения фуллерена при нагревании еще раз подтверждается сделанный в [1] вывод об эффекте удержания молекулами ФЛ коротких молекул ПС от испарения с подложки в виде недеструктированных молекул и/или крупных фрагментов цепи. Действительно, фуллерен присутствует в исходной смеси на протяжении всего процесса деструкции макромолекул ПС (кривая из [1], на рис. 1, б). Сопоставление характера образования ФЛ с характером образования мономера ПС позволяет допустить, что именно взаимодействие ФЛ-ПС обеспечивает как десорбцию ФЛ, так и термическое разложение ПС, выход мономерной компоненты которого возрастает. Поскольку термодеструкция ПС является радикальным процессом, а фуллерен проявляет свойства весьма

сильного электроноакцептора [2], то вышеизложенное позволяет предположить, что молекула C_{60} стабилизирует макрорадикалы ПС.

Обращает на себя внимание тот факт, что T_m образования ФЛ для смеси ПС/ФЛ несколько ниже T_m образования ФЛ для пленок чистого ФЛ (рис. 1, а). Это означает, что сублимация ФЛ из смеси происходит по мере потери связи молекул ФЛ с цепочкой ПС при ее деполимеризации, а не с подложкой.

Список литературы

- [1] *Ginzburg B.M., Pozdnyakov A.O., Zgonnik V.N., Pozdnyakov O.F., Redkov B.P., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V.* // *Tech. Phys. Lett.* 1996. V. 22 (2). P. 166-167.
- [2] *McEwen Ch.N., R.G. McKay, Larsen B.S.*, // *J. of Amer. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 4413-4414.

Институт проблем машиноведения РАН
Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
С.-Петербург
Институт высокомолекулярных
соединений РАН

Поступило в Редакцию
22 июля 1996 г.