

10;11;12

## Термодесорбционные состояния фуллерена $C_{60}$ в системе полиимид/фуллерен

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, О.Ф. Поздняков,  
Б.П. Редков, Т.А. Маричева, В.Н. Артемьева, В.В. Кудрявцев

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

Поступило в Редакцию 13 марта 2000 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии показано, что десорбция  $C_{60}$  с поверхности полиимида (ПИ) наблюдается при температурах более низких, чем температура начала разложения ПИ, а десорбция  $C_{60}$  из объема ПИ — в температурной области разложения полимера. Сделано предположение о возникновении в объеме полимера прочных химических связей  $C_{60}$  с макромолекулами ПИ на стадии приготовления полиамидокислоты (ПАК), которые разрушаются при деструкции макромолекул. Показано, что характер термодесорбции  $C_{60}$  с поверхности ПИ зависит от толщины поверхностной пленки  $C_{60}$ .

В ряде наших работ [1–3] методом масс-спектрометрии было показано, что термодесорбционные спектры фуллерена  $C_{60}$  при нагревании разнообразных систем полимер/ $C_{60}$  чувствительны как к химическому, так и к фазовому состоянию  $C_{60}$ . Во всех исследованных системах термодесорбционные состояния фуллерена наблюдались в диапазоне температур, соответствующем разложению полимерной матрицы (полистирол (ПС) [1], полиметилметакрилат (ПММА) [3], сополимер трифтохлорэтилена с винилиденфторидом (ПТФХЭ–ВДФ) [2]), что не позволяет исключать из рассмотрения возможные реакции фуллеренов с образующимися при термодеструкции полимеров свободными макрорадикалами на стадии десорбции фуллерена. Можно полагать, что использование полимеров класса полиимидов (ПИ), характеризующихся сравнительно высокими температурами разложения (на воздухе температура начала разложения составляет  $400^\circ\text{C}$  и выше [4,5]), позволит в значительной мере преодолеть указанное осложнение. Ниже представлены первые

результаты исследования термодесорбционных состояний фуллерена на поверхности и в объеме высокотермостойкого жесткоцепного ПИ.

Полиимид получали в две стадии. На первой стадии синтезировали полиамидокислоту (ПАК) из диангирида 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты, п-фенилендиамина и 2.5-бис (4-аминофенил)-пиримидина в соотношении 100 : 50 : 50 моль. Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксид (ДФО) тетракарбоновой кислоты перерекристаллизовывали из о-ксилола, затем прогревали при температуре 100°C в вакууме; его температура плавления  $T_{пл} = 226-227^\circ\text{C}$ ; п-фенилендиамин перегоняли в вакууме;  $T_{пл} = 139-141^\circ\text{C}$ ; 2.5-бис (4-аминофенил) пиримидин сублимировали;  $T_{пл} = 226-227^\circ\text{C}$ . N,N-диметилацетамид (ДМА) осушали над гидридом кальция и затем перегоняли на ректификационной колонке под уменьшенным давлением: о-дихлорбензол подвергали перегонке. Далее 0.6968 g (0.0065 моля) п-фенилендиамина и 1.6903 g (0.0065 моля) 2.5-бис (4-аминофенил) пиримидина растворяли при перемешивании в 47 ml ДМА. К раствору прибавляли по каплям 5 ml раствора о-дихлорбензола, содержащего 0.055 g (1% от веса образующейся ПАК) смеси фуллеренов (C<sub>60</sub> — 78 wt.%, C<sub>70</sub> — 22 wt.%), получаемой экстракцией из фуллереновой сажи<sup>1</sup>. После окончания прибавления перемешивание продолжали еще в течение 1 h.

Затем к полученному раствору при постоянном перемешивании при комнатной температуре порциями добавляли 3.5 g ДФО. Перемешивание продолжали 5 h. В результате получали полиамидокислоту (ПАК), часть повторяющихся звеньев которой (примерно 1%), возможно, "искажена" фуллереном. Это необходимо иметь в виду при последующей трактовке результатов исследований, хотя конкретный тип искажения (образование комплексов или образование ковалентных связей с искажением имидного цикла и т. п.) пока нами не рассматривается и не имеет существенного значения для основных выводов настоящей статьи.

Полученный раствор (обозначим его далее ПАК/Фл) наносили на металлическую подложку из нержавеющей стали. После этого проводили вторую стадию формирования ПИ — термическую имидизацию системы ПАК/Фл. Имидизацию на подложке проводили в следующем режиме: сушка на воздухе прогревом до 80°C со скоростью около 20°/min, затем дополнительный прогрев в вакуумной камере масс-спектрометра до 350°C с той же скоростью. После этого образцы осаждались до

<sup>1</sup> Смесь фуллеренов предоставлена компанией "Фуллереновые технологии", С.-Петербург.

комнатной температуры. Толщина образующихся на подложке покрытий (обозначим соответствующий продукт как ПИ/Фл) составляла всего около  $5 \mu\text{m}$ .

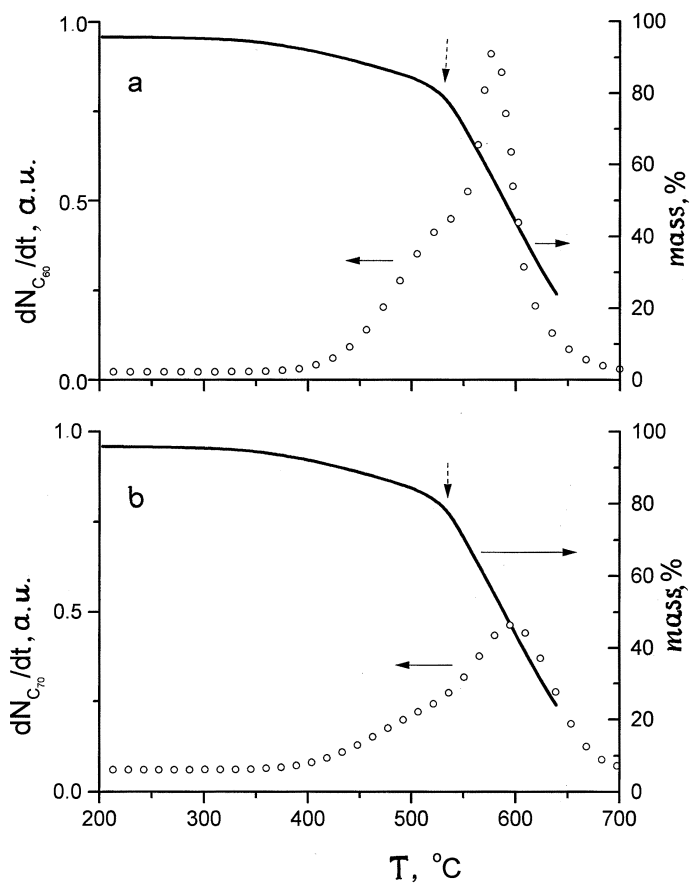
Для прямого сопоставления кинетик выделения  $C_{60}$  из объема и десорбции с поверхности ПИ/Фл на поверхность образца при комнатной температуре наносили раствор чистого  $C_{60}$  (99.8%) в толуоле с последующей сушкой в течение нескольких минут. Ниже представлены результаты для слоев  $C_{60}$  на поверхности ПИ/Фл пленки, имеющих расчетную толщину  $\sim 100$  и  $10 \text{ nm}$ . Слои большей толщины получали нанесением  $5 \mu\text{l}$  раствора  $C_{60}$  концентрации  $0.3 \text{ mass.}\%$ , а меньшей толщины — того же объема раствора, но разбавленного до  $0.03\%$ .

Опыты проводили на магнитном масс-спектрометре типа МХ-1320, приспособленном для программированного нагревания тонкопленочных образцов. Нагревание осуществляли с постоянной скоростью около  $7^\circ\text{s}$ . Давление в камере масс-спектрометра перед началом эксперимента поддерживалось на уровне  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ . Высота пика масс-спектра прямо пропорциональна текущему парциальному давлению  $i$ -го вещества в системе, и при достаточно высокой скорости откачки она прямо пропорциональна скорости образования  $i$ -го летучего продукта  $dN_i/dt$ . Таким образом, измерение высоты пика позволяет количественно определять скорость образования искомого вещества. Расчеты скоростей образования различных летучих продуктов проведены с помощью калибровки абсолютной чувствительности используемого нами прибора к потоку метилметакрилата, образованного из навески ПММА при его нагреве и табличных значений относительных чувствительностей, соответствующих соединений.

В ходе эксперимента регистрировали также полный ионный ток  $I(t)$ . Величина  $I(t)$  прямо пропорциональна суммарной скорости выделения из образца всех летучих продуктов. Значение интеграла  $I(t)$  от времени в пределах от начала нагревания ( $t = 0$ ) до текущего момента времени ( $t = \tau$ ) прямо пропорционально массе выделившихся из образца летучих продуктов и соответственно изменению массы образца  $\Delta m$ :

$$m_0 - m(\tau) = \Delta m(\tau) = \int_{t=0}^{t=\tau} kI(t) \cdot dt,$$

где  $k$  — эмпирический коэффициент,  $m_0$  — начальная масса образца. С помощью этого соотношения рассчитывались представленные ниже зависимости относительной потери массы образцом при его нагревании.



**Рис. 1.** Температурные зависимости относительной потери массы (ось ординат — справа) и скорости выхода C<sub>60</sub> (a) и C<sub>70</sub> (b) из тонких пленок ПИ/Фл композиции.

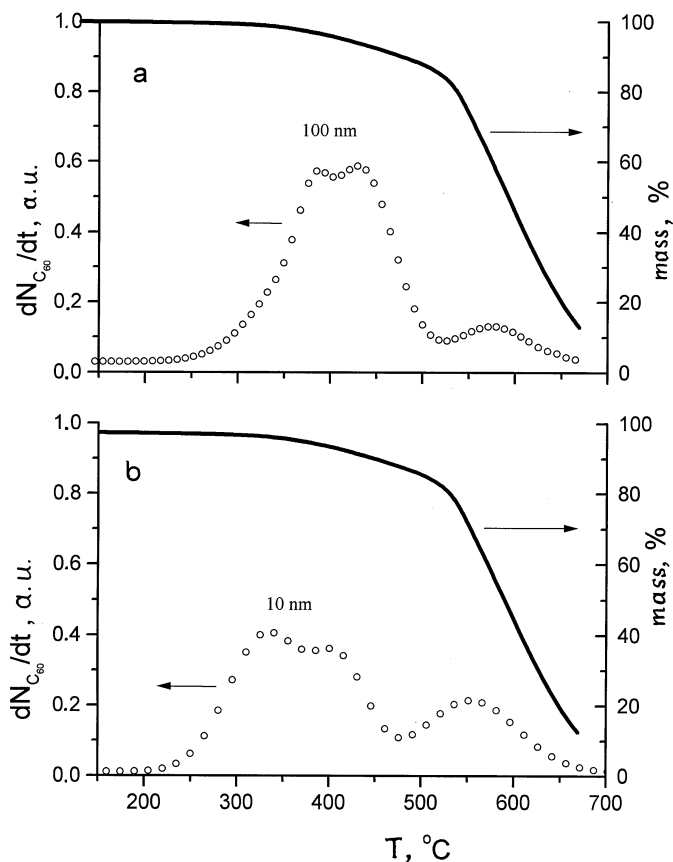
Съемки рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. Использовали CuK $\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

На рис. 1 показаны температурные зависимости скорости выхода молекул C<sub>60</sub> (a) и C<sub>70</sub> (b) из пленки ПИ/Фл вместе с соответствующими кривыми потери массы образцом в ходе эксперимента. Немонотонный характер температурных зависимостей потерь массы (отмечен верти-

кальными пунктирными стрелками) указывает на различные механизмы термодеструкции композиции ПИ/Фл в диапазоне до 500°C и в области более высоких температур. Этот результат находится в согласии с данными масс-спектрометрического исследования процессов, сопровождающих прогрев ПАК и ПИ [4]. Низкотемпературная стадия процесса отсутствует при повторном прогреве образца, если он предварительно прогревался до 500°C и охлаждался до комнатной температуры, см., например, [5]. Выход молекул C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> двустадийен. Причем низкотемпературная стадия лежит в низкотемпературной области термодеструкции образца, а высокотемпературная — в области основной, высокотемпературной, стадии разложения полимера. Учитывая, что исследовались тонкие пленки микронной толщины, полученные данные, хотя и косвенно, указывают на наличие прочных химических связей между молекулами фуллерена и полимерными цепями, поскольку их разрушение происходит лишь при развитии процесса термораспада макромолекул. Отметим также, что температурная область выхода C<sub>60</sub> из тонкопленочного ПИ покрытия существенно выше (приблизительно на 200°C) аналогичных областей для других композиционных систем полимер/фуллерен: ПС/C<sub>60</sub> [1], сополимер ТФХЭ–ВДФ/C<sub>60</sub> [2], ПММА/C<sub>60</sub> [3].

Широкоугольные дифрактограммы образцов чистого ПИ и ПИ/Фл не отличаются друг от друга и содержат диффузные кольцевые рефлексы, характеризующиеся значениями  $2\theta$  около 10,5, 18,9, 25,2°C. Отсутствие качественных отличий в дифрактограммах образцов чистого ПИ и ПИ с фуллереном позволяет говорить о том, что введение фуллерена в ПИ пленку в небольших количествах (менее 1 mass.%) не оказывает заметного влияния на кристаллическую структуру ПИ, а молекулы фуллерена еще не сегрегируют в отдельную фазу.

На рис. 2, *a, b* показаны температурные зависимости десорбции нейтральных молекул C<sub>60</sub> для пленок ПИ/Фл с дополнительно сформированными на их поверхности слоями C<sub>60</sub>. Рис. 2, *a* соответствует пленкам с нанесенным слоем C<sub>60</sub> расчетной толщины 100 nm, рис. 2, *b* — 10 nm. Термодесорбция фуллерена с поверхности пленки наблюдается при температурах, существенно более низких по сравнению с температурой максимума скорости выделения фуллерена из объема полимера ( $T_{\max} \sim 570^\circ\text{C}$ ). Десорбция фуллерена с поверхности ПИ характеризуется наложением по крайней мере двух стадий, которые в условиях нашего эксперимента плохо разрешены. Так, для слоя 10 nm  $T_{\max} = 330$  и 410°C. Соответствующие стадии для слоя 100 nm лежат



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительной потери массы (ось ординат — справа) и скорости десорбции  $C_{60}$  из слоев 100 nm (a) и 10 nm (b), нанесенных на поверхность ПИ/Фл пленки.

при  $T_{\text{max}} = 380$  и  $430^{\circ}\text{C}$ . По аналогии с [6] двустадийность десорбции  $C_{60}$  с поверхности ПИ можно объяснить наложением соответствующих вкладов кристаллической и молекулярно-диспергированной фаз  $C_{60}$ . В последнем случае молекулы  $C_{60}$  непосредственно связаны с поверхностными макромолекулами полимера. Расчетная энергия активации процесса десорбции  $C_{60}$  с поверхности ПИ в этом случае составляет величину 126 J/mol.

Сопоставление термодесорбционных состояний  $C_{60}$  на поверхности и в объеме ПИ пленки говорит о менее прочных связях  $C_{60}$  с поверхностными макромолекулами уже сформированной ПИ пленки по сравнению с аналогичными связями, возникающими при введении  $C_{60}$  в матрицу ПАК. Для получения более детальной информации о поведении фуллера в ПИ композиции и на поверхности ПИ необходимы дальнейшие исследования. Результаты данной работы однозначно указывают на возможность использования в подобных исследованиях высокотермостойкого ПИ как адекватного модельного полимерного субстрата.

Таким образом, обнаружено, что выход  $C_{60}$  из объема жесткоцепного ПИ наблюдается в существенно более высокотемпературной области по сравнению с исследованными ранее другими системами полимер/фуллерен [1–3]. Термодесорбция  $C_{60}$  с поверхности ПИ наблюдается при температурах более низких, чем температура разложения ПИ, а десорбция  $C_{60}$  из объема ПИ лежит в температурной области разложения полимерной матрицы. Последнее наблюдение позволяет сделать предположение о формировании прочных химических связей  $C_{60}$  с макромолекулами ПИ на стадии приготовления ПАК.

Авторы признательны Л.П. Мясниковой за проведение измерений широкоугольной дифракции.

## Список литературы

- [1] Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 57–60.
- [2] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 37. № 1. С. 135–136.
- [3] Pozdnyakov O.F., Redkov B.P., Pozdnyakov A.O. // International Workshop on New approaches to Hi-tech materials NDTCS. 1997. D3. Saint Petersburg, Russia. P. 33–34.
- [4] Brekner M.-J., Feger C. // Journal of Polymer Sci. Part A. Polymer Chemistry. 1987. V. 25. P. 2005–2020.
- [5] Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л: Наука, 1983.
- [6] Bae Y.K., Lorents D.C., Malhotra R. // Mat. Res. Soc., Symp. Proc. 1991. V. 206. P. 738–740.