

02;05;12

Термостабильность пленок полистирола, химически связанного с фуллереном C₆₀. Эффект толщины в субмикронном диапазоне

© О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, А.О. Поздняков

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

Поступило в Редакцию 5 июля 2002 г.

На примере композиции химически связанных молекул фуллерена C₆₀ и макромолекул полистирола (ПСФ) исследована термостабильность (ТС) пленок субмикронной толщины. Показано, что ТС пленок зависит от их толщины δ . При $\delta > 10$ nm появляется низкотемпературная стадия термодеструкции, интенсивность которой с ростом толщины пленки пропорционально возрастает. Определены энергетические параметры обеих стадий кинетики термодеструкции. Снижение ТС пленок объясняется химической активностью радикалов, возникающих на начальной стадии термораспада ПСФ макромолекул. Сделан вывод, что данный эффект может служить индикатором и одновременно мерой превышения критической толщины пленок, ее неоднородности по толщине в субмикронном диапазоне.

Пленки наноразмерных масштабов являются объектом особого внимания в силу их широкого применения в современных высоких технологиях. Квазидвумерные полимерные пленки обладают особыми свойствами по сравнению со свойствами блочных полимеров [1,2]. Настоящая работа является развитием исследований, посвященных особенностям механизма влияния фуллерена C₆₀ на термостабильность (ТС) фуллеренсодержащих полимеров. В предыдущих работах было показано, что ТС полистирола, привитого к фуллерену (ПСФ), значительно снижается (на $\sim 100^\circ\text{C}$) по сравнению с нормальным ПС [3–5]. Однако данные об интенсивности обнаруживаемой при этом низкотемпературной стадии термодеструкции ПСФ, ответственной за снижение ТС, в работах различных авторов существенно отличаются [4,5]. Анализ литературных

данных говорит о продолжающемся высоком интересе исследователей к полимер-фуллереновым системам [6,7], включая ПСФ [6].

Дальнейшее изучение свойств ультратонких пленок полимер-фуллереновых композиций позволило нам сначала на примере сополимера амилакрилата/амилметакрилата [8], а теперь и на примере ПСФ установить, что определяющим фактором непостоянства ТС наноразмерных (10–1000 nm) пленок выступает их толщина. Было высказано предположение [8], что эффект толщины обусловлен химической активностью радикалов, возникающих на начальной стадии термодеструкции.

Исследования, проведенные на пленках ПСФ, позволили нам, с одной стороны, понять причину указанных выше различий [4,5], а с другой стороны, выявить определенную общность в поведении ТС пленок фуллеренсодержащих полимеров в диапазоне субмикронных толщин.

В настоящей работе использован тот же ПСФ, что и в предыдущих исследованиях [3–5]: шесть лучей макромолекул ПС с невысокой молекулярной массой химически привиты к молекуле C_{60} , т. е. $(PS)_6-C_{60}$ [5]. Для получения тонких пленок ПСФ определенной толщины готовился его разбавленный раствор в толуоле, дозированные количества которого наносились на окисленную танталовую подложку-нагреватель с термодарой. Затем подложка с образцом помещалась в вакуумную камеру масс-спектрометра (типа МХ-1320), где она нагревалась со скоростью $3 Ks^{-1}$. Исходя из объема, концентрации и площади раствора на подложке, рассчитывалась средняя толщина сухой пленки δ .

За кинетикой термодеструкции пленок ПСФ следили по температурной зависимости высоты пиков масс-спектров (пик с массой 104 Da — из спектра мономера стирола и 720 Da — фуллерена). Высота пика спектра пропорциональна соответствующей скорости образования мономера стирола dN_{St}/dt и молекул фуллерена $dN_{C_{60}}/dt$.

На рис. 1, *a, b, c* приведены температурные зависимости dN_{St}/dt для трех толщин пленок ПСФ: $\delta = 2.3, 23$ и 46 nm. Видно, что по мере утолщения пленки интенсивность низкотемпературной стадии пропорционально возрастает. Так, если для $\delta = 2.3$ nm на низкотемпературной ветви основной кинетики деструкции (с температурой максимума кинетики $T_1^{max} = 410 \pm 5^\circ C$) заметно лишь слабое „плечо“, то для толщин 23 и 46 nm „плечо“ переходит в хорошо разрешенный интенсивный кинетический пик при $T_1^{max} = 325 \pm 5^\circ C$, который может

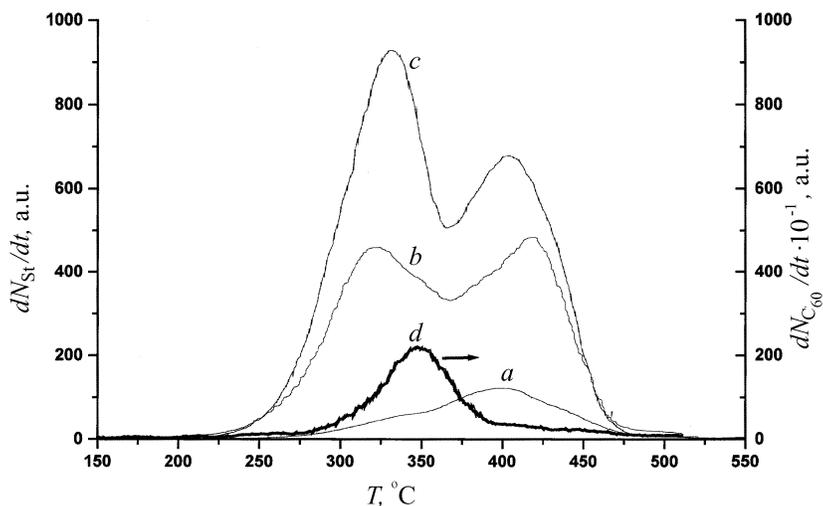


Рис. 1. Зависимости от температуры скорости образования стирола dN_{St}/dt для трех толщин пленок ПСФ: 2.3 нм (*a*), 23 нм (*b*), 46 нм (*c*), а также скорости выделения $C_{60}dN_{C_{60}}/dt$ (*d*) при деструкции пленки толщиной 46 нм.

быть даже выше основного (рис. 1, *c*). Энергия активации процесса термодеструкции ПСФ, измеренная по температурной зависимости dN_{St}/dt на начальной стадии, т. е. в интервале до 300°C, составляет 123 кДж/мол.

На рис. 1, *d* показана температурная зависимость $dN_{C_{60}}/dt$ для пленки толщиной 46 нм. Видно, что C_{60} выделяется из пленки ПСФ в основном на начальной стадии термодеструкции ($T_{C_{60}}^{max} \cong 350^\circ C$). Энергия активации процесса выделения C_{60} составила близкую величину — 120 кДж/мол.

На рис. 2 приведена зависимость dN_{St}/dt для двуслойной пленки. Двуслойная пленка, являясь в нашем случае модельным объектом, была приготовлена путем последовательного нанесения сначала слоя ПСФ толщиной 2.3 нм, а затем, после сушки, слоя чистого ПС толщиной 23 нм и такой же молекулярной массы ($M_n \sim 1400$). Чистый ПС, как известно [1,3], для тонких и толстых пленок в интервале толщин до 100 нм демонстрирует одномодовый характер термодеструкции с

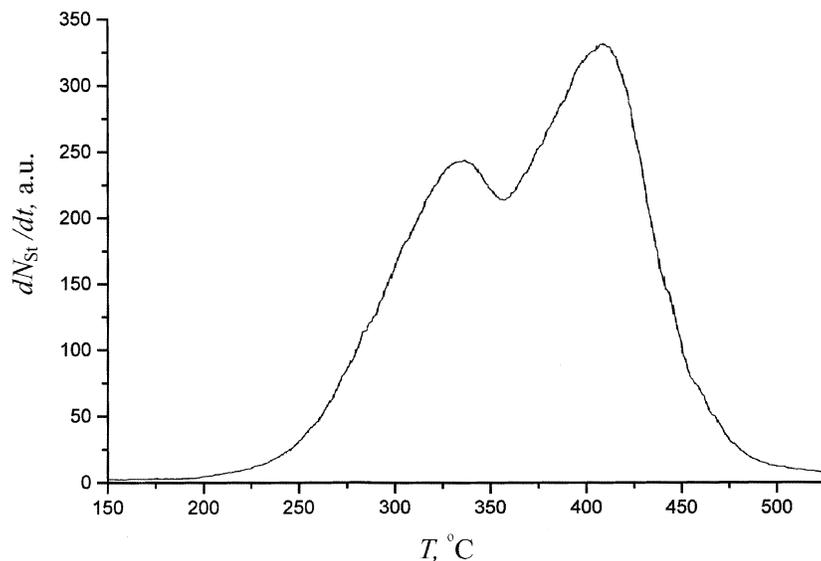


Рис. 2. Температурная зависимость скорости образования стирола при нагревании двухслойной пленки ПСФ/ПС. Пояснения в тексте.

$T^{\max} \geq 420^\circ\text{C}$. Однако в случае двухслойной пленки отчетливо регистрируется интенсивный низкотемпературный пик с той же $T^{\max} \sim 325^\circ\text{C}$. Этот результат, по нашему мнению, прямо доказывает ведущую роль химически активных продуктов деструкции макромолекул ПСФ, образующихся на начальной стадии. Хотя однозначно природа этих радикалов пока и не установлена, такими продуктами могут быть свободно-радикальные частицы типа $\text{C}_{60}\bullet$ или $\text{C}_{60}\text{-R}\bullet$, так как иные типы свободных радикалов обычно присутствуют в системе деструктирующих макромолекул нормального ПС. Обращают на себя внимание низкие значения измеренной энергии активации, измеренные по стиролу и фуллерену (123 и 120 kJ/mol), по сравнению с валовой энергией активации чистого ПС (230 kJ/mol) [3], а также их практическое равенство. Если отнестись к этому снижению измеренной энергии активации (на $\cong 110$ kJ/mol) на счет акта инициирования разрыва связи E_i (без учета возможного изменения других элементарных стадий деструкции — передачи и

обрыва кинетической цепи), то по аналогии с [9] можно оценить E_i первично разрываемой связи в ПСФ. Она составит 130 kJ/mol (против $E_i \sim 300$ kJ/mol для „С–С“ связи основной цепи ПС).

Таким образом, изменения ТС наноразмерных пленок обусловлены непрочной химической связью ПС–С₆₀. Образование свободнорадикальных частиц при распаде молекулы (ПС)₆–С₆₀ в низкотемпературной области и их удержание (в толстых пленках) способно активировать распад макромолекул ПС в ходе реакции межмолекулярной передачи кинетической цепи. В случае очень тонких (в пределе мономолекулярных) слоев активные радикалы покидают пленку практически без межмолекулярных взаимодействий в системе, не вызывая снижения ТС.

Пропорциональность толщины слоя интенсивности низкотемпературной стадии деструкции позволяет использовать ее в качестве индикатора критической толщины пленки и для других подобных полимер-фуллереновых материалов с целью характеристики неоднородности пленок по толщине в субмикронном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы президента РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

Список литературы

- [1] McNeil I.C., Mohammed M.A.J. // European Polymer J. 1972. V. 8. P. 975.
- [2] Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Редков Б.П. и др. // ВМС. Сер. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2494–2498.
- [3] Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 4. С. 73–77.
- [4] Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 57–60.
- [5] Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С. и др. // ВМС. Сер. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247–254.
- [6] Mathis C., Nunige S., Audouin F., Nuffer R. // Synthetic Metals. 2001. V. 121. P. 1153–1154.
- [7] Kamanina N.V. // Synthetic Metals. 2002. V. 127. P. 121–128.
- [8] Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Лебедева Г.К. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 5. С. 38–43.
- [9] Jellinek H.H.G., Luh M.D. // Die Makromolekulare Chemie. 1968. V. 115. N 2719. P. 89–102.