

# Термодесорбционные состояния $C_{60}$ в полимерных матрицах

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, Т.А. Маричева\*, В.В. Кудрявцев\*,  
М.А. Яговкина\*\*, 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 в окончательном виде 23 марта 2005 г.)

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследованы композитные покрытия полимер- $C_{60}$ . Показано, что термодесорбционный спектр молекул фуллерена может иметь несколько разрешенных (при заданной скорости нагревания) термодесорбционных состояний. Относительная интенсивность стадий термодесорбции зависит от способа формирования покрытий, в частности, от времени отстаивания суспензии полимер-фуллерен. Обсуждается соответствие различных стадий термодесорбции молекул фуллерена фазовым состояниям молекул, которые характеризуются различной плотностью и упорядоченностью в матрице полимера.

Авторы выражают благодарность программе ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ (грант „Механизмы формирования и свойства мембран, изготовленных из полимер-фуллереновых композиций“).

А.О.П. благодарит фонд А. фон Гумбольдта за поддержку экспериментов по рентгеновской дифракции в лаборатории Desy, Гамбург, а также М.Е. Cagliao и М. Krumova за помощь в проведении экспериментов.

Естественное предположение о наличии зависимости макроскопических свойств композитных систем полимер-фуллерен от структурной организации молекул фуллерена приводит к необходимости изучения механизмов формирования структуры и температурного поведения фуллеренов в матрице [1–6]. Из общих соображений следует, что молекулы фуллерена с различной структурной организацией в матрице будут иметь различное температурное поведение.

Эксперимент показывает [7–10], что в образцах фуллерита молекулы  $C_{60}$  могут существовать в молекулярно-дисперсном, аморфном и кристаллическом состояниях. Подтверждается также [11–16], что и в полимерных матрицах молекулы фуллерена могут находиться в некоторых из этих состояний. Распределение молекул фуллерена по структурным состояниям и тепловые свойства молекул фуллерена в этих состояниях изучены недостаточно [17]. Для изучения этих вопросов в настоящей работе использован метод термодесорбционной масс-спектрометрии, который, как нами показано в ряде работ [11–16], позволяет регистрировать дискретный спектр термодесорбционных состояний молекул фуллерена при чрезвычайно низкой его концентрации в матрице. В качестве матриц использованы два полимера с резко отличающимися тепловыми свойствами. Один из полимеров — полиимид (ПИ) — относится к жесткоцепным полимерам с высокой температурой стеклования,  $T_g \sim 320^\circ\text{C}$  [3]. Второй полимер — полидиметилсилоксан (ПДМС) — относится к гибкоцепным полимерам с низкой  $T_g \sim -127^\circ\text{C}$  [18].

## 1. Методика эксперимента

Для получения композитов полимер-фуллерен использован фуллерит  $C_{60}$  чистотой более 98 mass.% (фирма „Фуллереновые Технологии“, СПб). Для получения композита ПИ/ $C_{60}$  использован преполимер ПИ, т.е. полиамидокислота (ПАК). ПАК синтезировали из ангидрида 3, 3', 4, 4' дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО), п-фенилендиамина (ПФ) и 2,5-бис(4-аминофенил)пиримидина (ПРМ). Компоненты данного ПИ были выбраны в соотношении 100(ДФО):50(ПФ):50(ПРМ) моль-звено. Суспензии ПАК/ $C_{60}$  получали введением раствора  $C_{60}$  в о-дихлорбензоле в раствор ПАК в диметилацетамиде (концентрация по полимеру составляет  $\sim 12$  mass.%) с последующим тщательным перемешиванием получаемой смеси в течение нескольких часов. Более детальную информацию о синтезе использованной ПАК можно найти в работе [16]. Расчетная концентрация  $C_{60}$  в исходном растворе ПАК составляла 2% от массы ПАК. После длительного отстаивания суспензии на дне емкости визуально наблюдалось формирование осадка. После отстаивания суспензии ПАК/ $C_{60}$  в течение заданных интервалов времени растворную часть отливали на танталовую подложку-нагреватель для формирования покрытия. Покрытия также получали из осадка, образующегося при расслаивании суспензии.

После часовой сушки покрытий ПАК/ $C_{60}$  при комнатной температуре на воздухе, проводили отверждение покрытий — термическую имидизацию ПАК. Для этого покрытия прогревались в вакуумной ка-

мере масс-спектрометра до  $\sim 280^\circ\text{C}$  со скоростью  $\sim 3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Толщина образующихся на подложке покрытий составляла  $\sim 2\mu\text{m}$ .

Суспензии ПДМС/ $\text{C}_{60}$  получали введением  $\text{C}_{60}$  в раствор ПДМС (DC-200, Fluka Chemika, вязкость  $67\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) в толуоле (концентрация по полимеру  $\sim 10\text{ mass.}\%$ ) с последующим тщательным перемешиванием получаемой смеси. Использовали образцы с расчетной концентрацией  $\text{C}_{60} \sim 10\text{ mass.}\%$  от массы ПДМС. Суспензия имела характерный для толуольных растворов  $\text{C}_{60}$  фиолетовый цвет. Покрытия наносили после различных временных интервалов отстаивания суспензии. После длительного отстаивания суспензии на дне емкости визуально наблюдалось формирование осадка. Толщина образующихся на подложке покрытий составляла  $\sim 2\mu\text{m}$ .

Термодесорбционные процессы изучались с применением магнитного масс-спектрометра типа MX-1320 (энергия ионизирующих электронов  $70\text{ eV}$ ), модернизированного приспособлением для программированного нагревания образца. Нагревание окисленной танталовой ленты-нагревателя (толщиной  $200\mu\text{m}$ ) осуществляли с постоянной скоростью  $7\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  электрическим током. Температуру определяли с помощью термопары хромель-алюмель, приваренной к обратной стороне подложки. Давление в камере масс-спектрометра перед началом эксперимента поддерживалось на уровне  $10^{-5}\text{ Pa}$ .

Абсолютную чувствительность прибора к потоку  $\text{C}_{60}$  определяли в опытах с известным количеством фуллерена, нанесенным из раствора в толуоле на поверхность заранее сформированного на металлической подложке ПИ покрытия. Количество десорбирующихся молекул фуллерена из полимерных покрытий измеряли с помощью определенной таким образом абсолютной чувствительности прибора. Объемную фактическую концентрацию фуллерена,  $n_{\text{C}_{60}}$ , в покрытии определяли как отношение количества десорбирующихся молекул из покрытия (определяется интегрированием зависимости  $dN_{\text{C}_{60}}/dt$ ) к расчетному объему покрытия. Объем покрытия определяли из известной площади, занимаемой покрытием, и расчетной толщины покрытия.

В ходе термодесорбционных экспериментов непрерывно регистрировали интенсивность основной линии масс-спектра  $\text{C}_{60}$  ( $m/z = 720$ ) и полный ионный ток (total ion current, ТИС), величина которого прямо пропорциональна скорости выделения из образца всех летучих продуктов, т.е. скорости потери его массы во всем температурном диапазоне эксперимента.

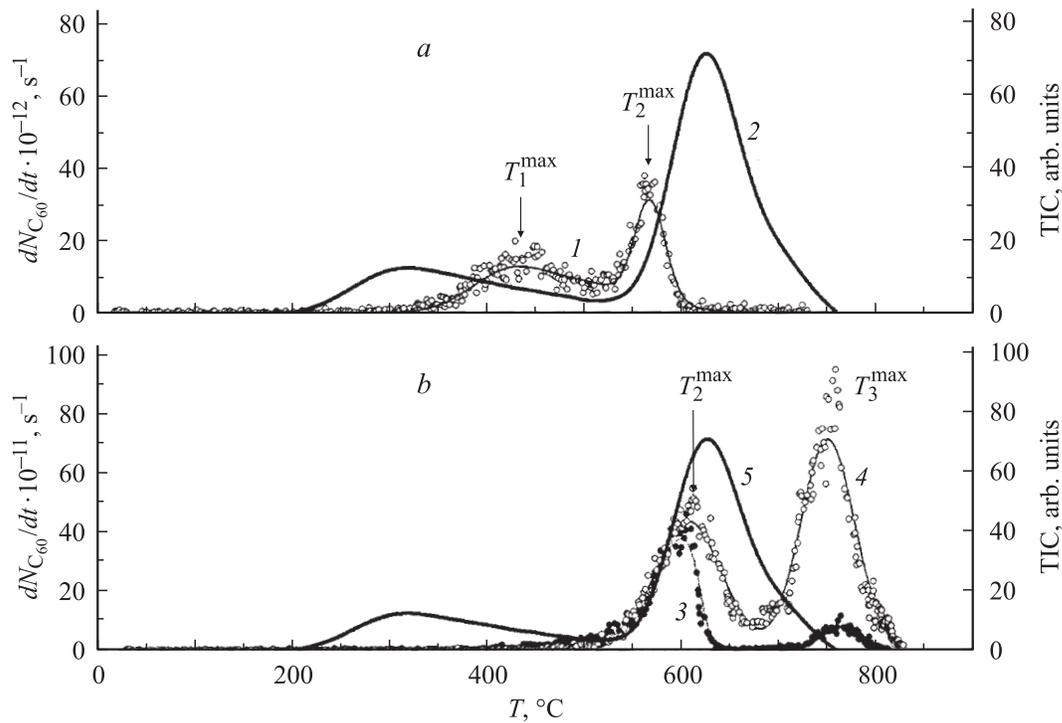
Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей в области больших углов проводили для образцов на основе ПИ с использованием синхротронного излучения с длиной волны  $\lambda = 0.15\text{ nm}$  при расстоянии образец-детектор  $180\text{ cm}$  (полимерная экспериментальная линия А-2, лаборатория Hasylab, Гамбург, Германия) [19]. Для изучения образцов на основе ПДМС использовали порошковый дифрактометр „Geigerflex-D/max-RC“

фирмы Rigaku (Япония). Рентгенограммы получали с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15\text{ nm}$ ). Используемые в экспериментах значения тока и напряжения на рентгеновской трубке были  $8\text{ mA}$  и  $40\text{ kV}$  соответственно. Ввиду того что ПДМС представляют собой жидкость, образцы ПДМС и ПДМС/ $\text{C}_{60}$  закреплялись между подложкой и тонким покровным стеклом, что обеспечивало однородность толщины изучаемого образца.

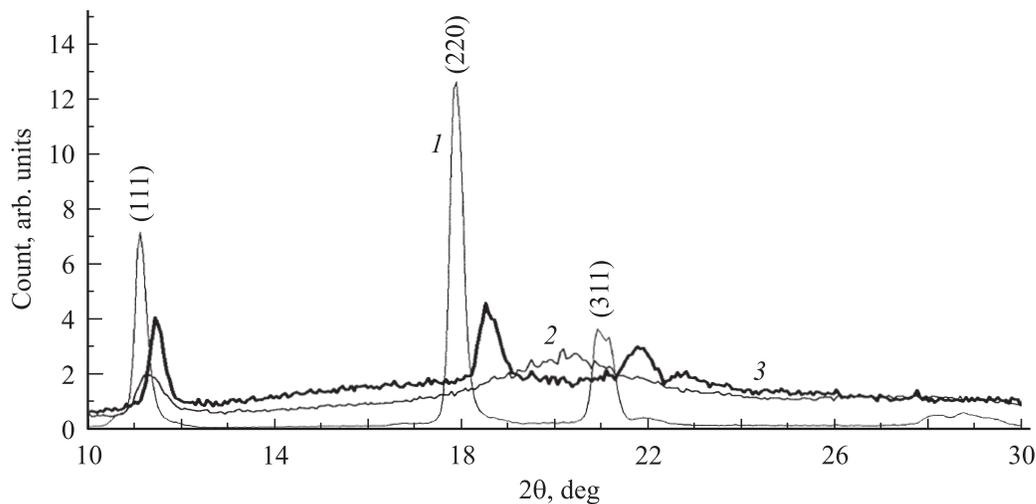
## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости скорости десорбции  $\text{C}_{60}$  из покрытий ПИ/ $\text{C}_{60}$  при нагревании. В случае композиционных покрытий, сформированных из суспензии ПАК/ $\text{C}_{60}$  после ее длительного отстаивания (кривая 1 на рис. 1, а), десорбция  $\text{C}_{60}$ , как было нами показано ранее [15], имеет две стадии: в диапазоне  $300\text{--}550^\circ\text{C}$  с температурой максимума  $T_1^{\text{max}} \sim 450^\circ\text{C}$  (ширина пика на половине высоты  $\delta$  составляла  $\sim 150^\circ\text{C}$ ) и в диапазоне  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  с  $T_2^{\text{max}} \sim 580^\circ\text{C}$  ( $\delta \sim 40^\circ\text{C}$ ). Высокотемпературная стадия ( $550\text{--}700^\circ\text{C}$ ) зависимости ТИС (кривая 2 на рис. 1, а) соответствует термической деструкции ПИ. Таким образом, полимер остается на подложке при температурах выше  $T_2^{\text{max}}$ . Отметим, что низкотемпературная стадия ТИС соответствует десорбции остаточного растворителя и продукта возможной доимидизации (воды) из покрытия.

Характер десорбции  $\text{C}_{60}$  зависит от его концентрации в покрытии. В случае покрытий, сформированных из осадка после отстаивания суспензии в течение разных интервалов времени (кривые 3, 4 на рис. 1, б) термодесорбция  $\text{C}_{60}$  имеет две стадии: в диапазоне  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  ( $\delta \sim 100^\circ\text{C}$ ) с  $T_2^{\text{max}} \sim 600^\circ\text{C}$  и в диапазоне  $650\text{--}830^\circ\text{C}$  ( $\delta \sim 90^\circ\text{C}$ ) с  $T_3^{\text{max}} \sim 760^\circ\text{C}$ . Обратим внимание, что интенсивность сигнала в этом случае на порядок выше интенсивности сигнала, представленного кривой 1 на рис. 1, а. При сопоставимой массе покрытий во всех экспериментах это указывает на то, что фактическая концентрация фуллерена в покрытии, формируемом из раствора над осадком, ниже расчетной, что естественно объясняется процессом седиментации. Отметим также, что на кривых 3 и 4 (рис. 1, б) практически не регистрируется стадия при  $T_1^{\text{max}}$ . Исчезновение разрешаемой стадии термодесорбции с  $T_1^{\text{max}}$  при увеличении концентрации фуллерена в полимерной матрице является предметом дальнейшего экспериментального изучения. По-видимому, при увеличении концентрации  $\text{C}_{60}$  в ПИ матрице наиболее предпочтительно обогащаются структурные состояния, соответствующие высокотемпературным стадиям десорбции. Сопоставление кривых 3 и 4 (рис. 1, б) показывает, что с увеличением времени отстаивания суспензии растет интенсивность стадии при  $T_3^{\text{max}}$  в образце, сформированном из осадка суспензии. Таким образом, в ходе седиментации концентрация  $\text{C}_{60}$



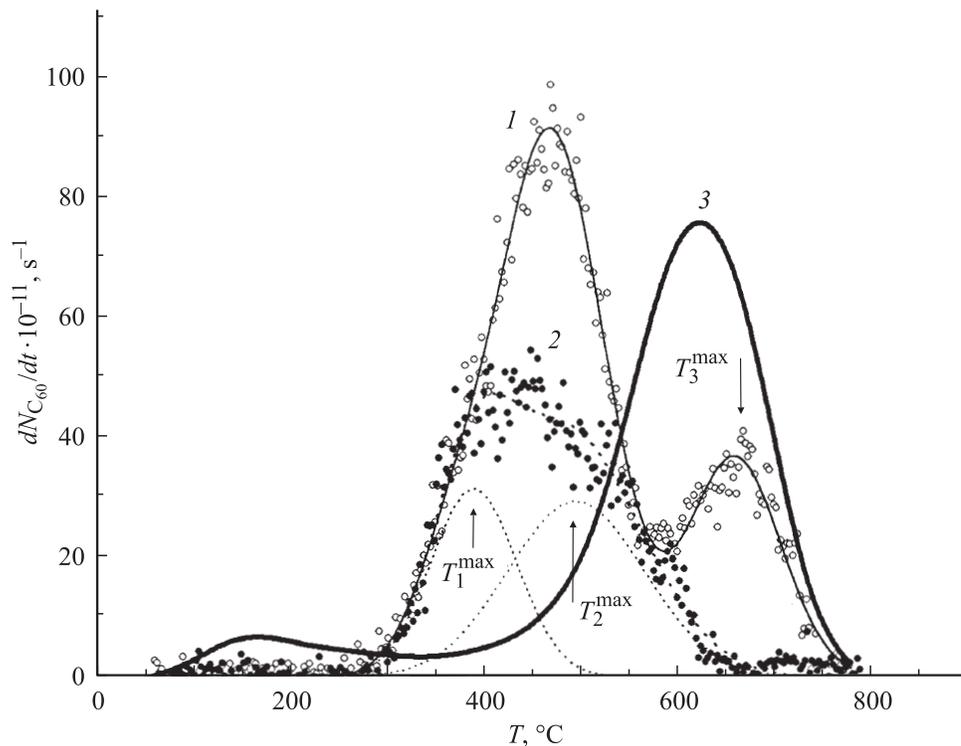
**Рис. 1.** Термодесорбционные зависимости выхода  $C_{60}$  из покрытий ПИ/ $C_{60}$  (массовое соотношение компонентов в суспензии  $\sim 100:2$ ), полученных из: *a* — суспензии ПАК/ $C_{60}$  после седиментации более 30 суток (кривая 1),  $n_{C_{60}} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ; *b* — осадка после отстаивания суспензии в течение нескольких часов,  $n_{C_{60}} \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (кривая 3), и осадка после седиментации более 30 суток,  $n_{C_{60}} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (кривая 4). Кривые 2 (часть *a*) и 5 (часть *b*) — температурные зависимости ТИС.



**Рис. 2.** Спектры дифракции рентгеновских лучей в области больших углов, полученные при комнатной температуре: фуллерит  $C_{60}$  (1), композитные пленки, сформированные из суспензии ПАК/ $C_{60}$  (2) и из осадка суспензии ПАК/ $C_{60}$  (3) после длительной седиментации.

в осадке существенно увеличивается, а в растворе над осадком падает. Для образцов, сформированных из осадка после длительной седиментации суспензии ПАК/ $C_{60}$ , метод рентгеновской дифракции в области больших углов указывает на наличие рефлексов кристаллического  $C_{60}$  (кривая 3 на рис. 2) в матрице. Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении фактической

концентрации  $C_{60}$  в покрытии возрастает количество молекул  $C_{60}$ , находящихся в матрице в кристаллическом состоянии при температуре эксперимента (комнатная температура). Детальное изучение характера изменения дифрактограмм образцов полимер-фуллерен в ходе нагревания требует отдельного экспериментального исследования.

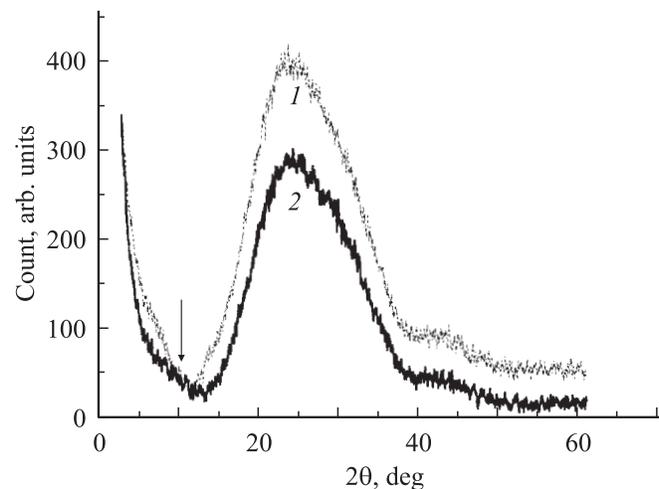


**Рис. 3.** Термодесорбционные зависимости выхода  $C_{60}$  из покрытий ПДМС/ $C_{60}$  (массовое соотношение компонентов в суспензии  $\sim 100 : 10$ ), полученных из суспензии сразу после ее получения,  $n_{C_{60}} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (кривая 1), и из суспензии после ее седиментации более 24 часов,  $n_{C_{60}} \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (кривая 2). Штриховые кривые — результат аппроксимации низкотемпературной стадии двумя более узкими стадиями десорбции  $C_{60}$ . Кривая 3 — температурная зависимость ТЭС.

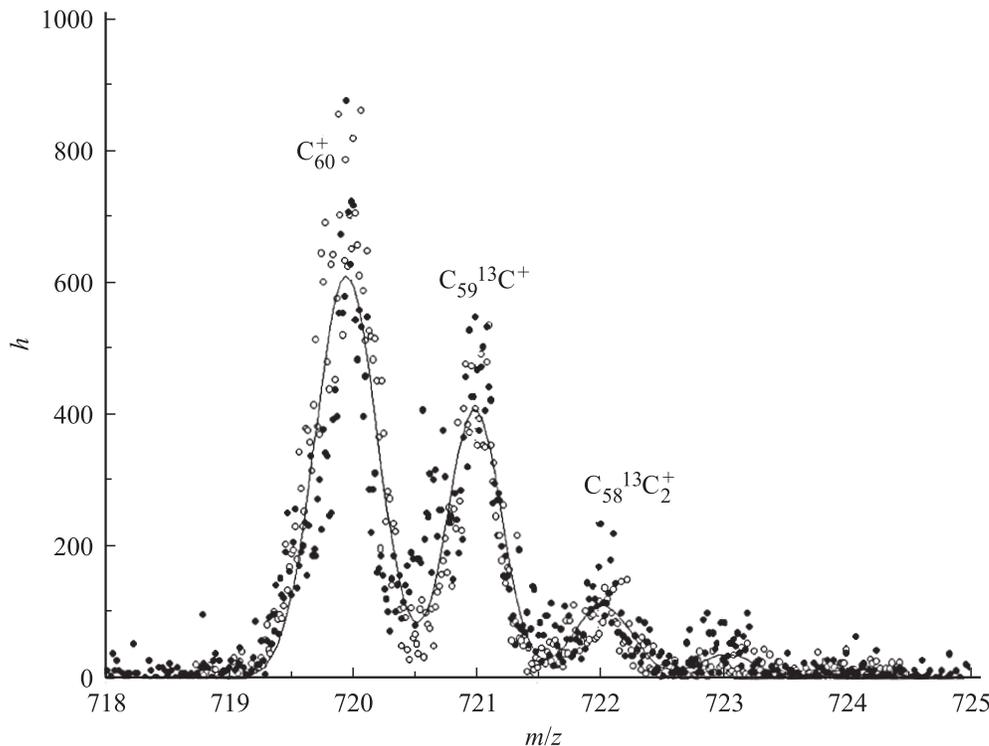
Дифракционный спектр образцов, сформированных из суспензии ПАК/ $C_{60}$  после длительной седиментации, представлен кривой 2 на рис. 2. Видно, что в спектре отсутствуют линии, соответствующие чистому фуллериту (кривая 1 на рис. 2). Это дает дополнительные основания полагать, что десорбция  $C_{60}$  при  $T_1^{\text{max}}$  и  $T_2^{\text{max}}$  (термодесорбционная зависимость выхода  $C_{60}$  для этого образца представлена кривой 1 на рис. 1, а) происходит из областей фуллерена, находящихся в матрице в более диспергированном состоянии по сравнению с областями, из которых десорбция происходит при  $T_3^{\text{max}}$ .

На рис. 3 показаны термодесорбционные спектры образцов, сформированных из суспензии ПДМС/ $C_{60}$  сразу после ее приготовления и после длительной седиментации (кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что, как и в случае образцов ПИ/ $C_{60}$ , в случае покрытий ПДМС/ $C_{60}$  наряду с существенно более широкой низкотемпературной стадией при  $\sim 450^\circ\text{C}$  ( $\delta \sim 250^\circ\text{C}$ ) также наблюдается высокотемпературная стадия при  $\sim 660^\circ\text{C}$  ( $\delta \sim 150^\circ\text{C}$ ). Высокотемпературная стадия исчезает в ходе седиментации (ср. кривые 1 и 2 на рис. 3). Большое значение  $\delta$  для низкотемпературной стадии выхода  $C_{60}$  для покрытий ПДМС/ $C_{60}$  может означать, что она содержит более одной элементарной стадии десорбции фуллерена с меньшими значениями  $\delta$ . Схема аппроксимации огибающей двумя более узкими стадиями с  $\delta \sim 100^\circ\text{C}$  с температурами максимума  $T_1^{\text{max}}$

и  $T_2^{\text{max}}$  показана штриховыми линиями на рис. 3. Отметим, что при повышении концентрации фуллерена в матрице ПДМС, т. е. при малых временах седиментации суспензии, эти стадии менее разрешены, что выражается в более острой вершине низкотемпературного пика,



**Рис. 4.** Спектры дифракции рентгеновских лучей в области больших углов, полученные при комнатной температуре: ПДМС кривая (1), композитные пленки, сформированные из суспензии ПДМС/ $C_{60}$  при концентрации  $C_{60}$  около 1 mass.% (кривая 2).



**Рис. 5.** Масс-спектры: сплошная линия — спектр  $C_{60}$  при сублимации чистого фуллерита ( $\sim$  при  $400^\circ\text{C}$ ); светлые кружки — спектр при нагревании покрытия ПИ/ $C_{60}$  при  $T_3^{\text{max}}$  (кривая 4 на рис. 1, b); темные кружки — спектр при нагревании покрытия ПДМС/ $C_{60}$  при  $T_3^{\text{max}}$  (кривая 1 на рис. 3).

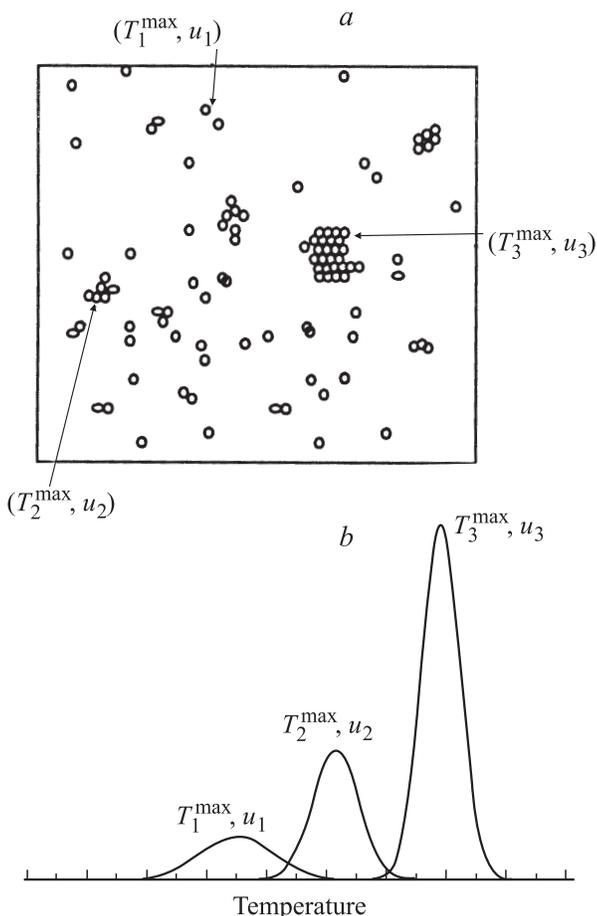
но с сохранением большого значения  $\delta$  (кривая 1 на рис. 3). Важно отметить, что даже при большей фактической концентрации фуллерена в матрице ПДМС ( $n_{C_{60}} \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , кривая 2 на рис. 4) по сравнению с матрицей ПИ ( $n_{C_{60}} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , кривая 1 на рис. 1, a) в матрице ПДМС происходит предпочтительное обогащение низкотемпературных десорбционных состояний. Таким образом, полученные результаты позволяют констатировать, что рост концентрации  $C_{60}$  приводит к обогащению высокотемпературных состояний, причем этот эффект более ярко выражен в ПИ матрице, чем в ПДМС матрице.

Дифракционный спектр образцов, сформированных из суспензии ПДМС/ $C_{60}$  при концентрации фуллерена, равной 1 mass.%, представлен кривой 2 на рис. 4. Дифракционный спектр для покрытий чистого ПДМС показан кривой 1. Особенности рентгенограмм являются характерный склон пика прямого пучка в области малых углов и аморфное гало. Видно, что в образце ПДМС с фуллереном на склоне пика прямого пучка появляется плечо (показано стрелкой на рис. 4) при углах, близких к положению самого сильного рефлекса (111) кристаллической ГЦК-решетки фуллерена  $C_{60}$  ( $2\theta = 10.81^\circ$ ), что свидетельствует об образовании кластеров фуллерена в матрице ПДМС, находящейся при температурах эксперимента по рентгеновской дифракции в жидком состоянии. Отметим, что образование кластеров фуллерена  $C_{60}$  наблюдается методом

дифракции рентгеновских лучей также и в матрице полимеров, находящихся при температуре эксперимента в стеклообразном состоянии [12,19,22].

Положение асимметричного аморфного гало, присутствующего на рентгенограммах ПДМС, практически не меняется при введении фуллерена. Это может свидетельствовать о том, что  $C_{60}$  не оказывает существенного влияния на межмолекулярные расстояния в матрице. Определенные по формуле  $2 \cdot X_m \cdot \sin \theta = K \cdot \lambda$  ( $K = 1.2-1.3$ ) средние межмолекулярные расстояния  $X_m$  [20] равны 0.44–0.48 nm, т.е. укладываются в обычные для полимеров рамки. Некоторое уменьшение ширины гало в образце, содержащем фуллерен, может происходить вследствие влияния двух факторов: увеличения размеров областей когерентного рассеяния и уменьшения разброса в межмолекулярных расстояниях [21]. Оба фактора могут указывать на улучшение упорядоченности макромолекул матрицы, что может проявляться в увеличении плотности матрицы. Отметим, что подобные изменения формы аморфного гало наблюдаются для других полимерных матриц [12,19], а также низкомолекулярных ароматических растворителей [23].

Представленные выше рентгенографические данные подтверждают наличие молекул фуллерена в полимерной матрице в диспергированном состоянии уже при комнатной температуре, т.е. до начала термодесорбционного эксперимента. Еще раз подчеркнем, что детальное изучение характера изменения дифрактограмм



**Рис. 6.** Схема структурных состояний молекул  $C_{60}$  (а): 1 — молекулы  $C_{60}$  в состоянии молекулярной дисперсии, 2 — молекулы  $C_{60}$  в кластерах, 3 — молекулы  $C_{60}$  в кристаллитах и соответствующие этим состояниям стадии термодесорбции (b), характеризующиеся различными температурами максимума ( $T_1^{\max}$ ,  $T_2^{\max}$  и  $T_3^{\max}$ ) и энергетическими барьерами десорбции ( $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$ ). Относительная интенсивность отдельных стадий десорбции определяется концентрацией молекул фуллерена в данном структурном состоянии.

образцов полимер-фуллерен в ходе нагревания, а также при изменении таких факторов как исходная концентрация фуллерена и способ формирования образца требует отдельного экспериментального исследования.

Анализ масс-спектра газовой фазы в ходе нагревания покрытий показывает, что при  $T_3^{\max}$  в области молекулярного иона  $C_{60}^+$  ( $m/e = 720, 721, 722$ ) соотношение интенсивностей  $I_{720} : I_{721} : I_{722}$  практически не отличается от такового в масс-спектре, полученном нами для сублимации фуллерита:  $100 : 64 : 24$  (рис. 5). Это дает дополнительное основание утверждать, что в осадке содержатся химически немодифицированные молекулы  $C_{60}$ , предположительно находящиеся в кристаллическом состоянии.

Наличие дискретных стадий термодесорбции  $C_{60}$  наиболее естественно объяснить присутствием в полимерной матрице молекул фуллерена, находящихся в

различных фазовых состояниях. Эти состояния могут характеризоваться различными энергетическими барьерами активации десорбции  $u_i$ . Упрощенная схема структурной организации молекул  $C_{60}$  в полимерной матрице, по-видимому, может быть подобна мгновенному „снимку“ сосуществующих фаз: газообразной, жидкой и твердой упорядоченной (рис. 6). Относительная интенсивность и форма отдельных термодесорбционных стадий могут зависеть от концентрации фуллерена в матрице, ее свойств (термостабильность и химическая активность), способа формирования композита (условия отжига, закалки) и прочих факторов. Состоянию с большей  $u_i$  будет соответствовать более низкая вероятность десорбции, пропорциональная величине  $\exp(-u_i/R \cdot T)$ , и соответственно более высокая  $T_i^{\max}$  данной стадии.

Как свидетельствуют данные широкоугольной дифракции рентгеновских лучей (рис. 2), исходные образцы ПИ/ $C_{60}$ , характеризующиеся наиболее интенсивной стадией термодесорбции  $C_{60}$  при  $T_3^{\max}$ , содержат кристаллическую фазу фуллерена. Таким образом, есть основания полагать, что стадия термодесорбции  $C_{60}$  при  $T_3^{\max}$  связана с выходом фуллерена из кристаллических областей. Важно отметить, что в обсуждаемых экспериментах температурная область стадии десорбции при  $T_3^{\max}$  совпадает с температурной областью термического разложения исходных полимеров, т.е. с высокотемпературной областью температурной зависимости ПС. Таким образом, в условиях термодесорбционного эксперимента молекулы  $C_{60}$ , находящиеся в матрице в кристаллическом состоянии, покидают покрытие при термическом разложении полимера. Это следует учитывать при анализе характера термодесорбции фуллерена из матриц менее термостойких полимеров (см., например, работы [11–13]).

Молекулы фуллерена, находящиеся в менее упорядоченном состоянии (кластеры молекул  $C_{60}$  и одиночные молекулы  $C_{60}$ ), по-видимому, покидают объем образца при более низких температурах:  $T_2^{\max}$  и  $T_1^{\max}$ . Еще раз отметим, что для изученных в настоящей работе полимерных матриц эти температуры оказываются ниже температур термического разложения матрицы. При переходе от кристаллического к аморфному и молекулярно-диспергированному состоянию фуллерена в матрице доля молекул фуллерена, участвующих во взаимодействии  $C_{60}-C_{60}$ , снижается, что при сравнительно слабом взаимодействии  $C_{60}$ -макромолекула может приводить к закономерному снижению энергетического барьера выхода молекул из матрицы. В случае ПИ матрицы молекулы  $C_{60}$  вводятся в химически активную среду по отношению к  $C_{60}$ . Это связано с тем, что макромолекулы ПАК содержат характеризующиеся электронно-донорными свойствами концевые аминные группы, которые могут взаимодействовать с молекулами фуллерена вплоть до образования прочных химических связей типа  $C_{60}-N$ . Нельзя исключать, таким образом,

того, что в ходе термодесорбционного эксперимента происходит диссоциация химических связей  $C_{60}$ -макромолекула (например, при  $T_2^{\max}$ ). Наличие таких связей косвенно подтверждается присутствием в инфракрасном спектре осадка ПАК/ $C_{60}$  и покрытий ПИ/ $C_{60}$  [3] полос поглощения ( $617$  и  $668\text{ cm}^{-1}$ ), запрещенных для молекул  $C_{60}$ , но свидетельствующих об их наличии в матрице.

Стадию десорбции фуллерена при  $T_1^{\max}$  целесообразно связать с выходом из матрицы молекул фуллерена, находящихся в ней в наиболее диспергированном состоянии. Это состояние характеризуется наименьшей объемной плотностью молекул фуллерена. Последнее означает, что в этом состоянии в наименьшей степени реализуются взаимодействия  $C_{60}$ - $C_{60}$  по сравнению с взаимодействиями макромолекула- $C_{60}$ . Действительно, в предположении реализации диффузии одиночных молекул к поверхности покрытия ПИ/ $C_{60}$  [15] параметризация экспериментальных данных на стадии при  $T_1^{\max}$  решениями второго уравнения диффузии дает разумное значение энергии активации диффузии одиночных молекул  $C_{60} \sim 90\text{ kJ/mol}$ . Это дает основание полагать, что при  $T_1^{\max}$  десорбируются молекулы фуллерена, находящиеся в состоянии молекулярной дисперсии. Грубая оценка энергии активации десорбции молекул фуллерена на стадиях при  $T_2^{\max}$  и  $T_3^{\max}$  дает значения  $\sim 180$  и  $\sim 270\text{ kJ/mol}$  соответственно.

Сравнение зависимостей, представленных на рис. 1 и 3 (при сопоставимом объеме образцов и концентрации фуллерена в образце), свидетельствует, что в отличие от покрытий ПИ/ $C_{60}$  в покрытиях ПДМС/ $C_{60}$  в области  $T_1^{\max}$  и  $T_2^{\max}$  образец покидает существенно большее количество молекул  $C_{60}$  по сравнению с количеством молекул  $C_{60}$ , покидающих образец на стадии при  $T_3^{\max}$ . Это наблюдение означает, что содержание диспергированных молекул фуллерена в матрице ПДМС существенно выше по сравнению с количеством молекул фуллерена, находящихся в этих состояниях в матрице ПИ. Это естественно объяснимо высокой гибкостью цепей ПДМС и более высоким значением свободного объема в этом полимере по сравнению с ПИ при температурах десорбции фуллерена из ПДМС, поскольку ПИ при температурах десорбции фуллерена из ПДМС находится в стеклообразном состоянии.

Таким образом, методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследованы композитные покрытия ПИ/ $C_{60}$  и ПДМС/ $C_{60}$ . Подобие характера термодесорбции  $C_{60}$  в матрицах жесткоцепного ПИ и гибкоцепного ПДМС указывает на возможность присутствия молекул фуллерена в молекулярно-дисперсном, аморфном и кристаллическом состояниях в полимерных матрицах с резко отличающимися теплофизическими свойствами. Распределение молекул фуллерена по этим состояниям может определяться природой матрицы и способом формирования композиций.

## Список литературы

- [1] 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).
- [2] Ю.Ф. Бирюлин, В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская, С.Н. Милов, С.С. Моливер, С.Е. Орлов, А.В. Новоселова, В.Д. Петриков, В.В. Розанов, Д.А. Сыкманов, М.А. Яговкина. ФТП **37**, 3 (2003).
- [3] A.O. Pozdnyakov, V.V. Kudryavtsev, K. Friedrich. Wear **254**, 501 (2003).
- [4] N. Kamanina, L. Kaporskii, A.O. Pozdnyakov, V. Kotov. SPIE Proc. **3939**, 228 (2000).
- [5] М.Я. Гойхман, И.В. Гофман, И.В. Подешво, Е.Л. Александрова, А.О. Поздняков, В.В. Кудрявцев. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А **45**, 7, 1 (2003).
- [6] Ю.Н. Сазанов, М.В. Мокеев, А.В. Новоселова, В.Л. Уголков, Г.Н. Федорова, А.В. Грибанов, В.Н. Згонник. ЖПХ **76**, 3, 467 (2003).
- [7] В.В. Козлов, Ю.М. Королев, Г.П. Карпачева. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А **41**, 5, 836 (1999).
- [8] Ю.М. Королев, В.В. Козлов, В.М. Поликарпов, Е.М. Антипов. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А **43**, 1, 1933 (2001).
- [9] G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, A.V. Bordyuh, G.I. Dovbeshko. Chem. Phys. Lett. **364**, 8 (2002).
- [10] G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, E.L. Karyakina, N.O. Mchedlov-Petrosyan. Chem. Phys. Lett. **300**, 392 (1999).
- [11] А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков. ЖПХ **73**, 1, 134 (2000).
- [12] Б.М. Гинзбург, Е.Ю. Меленевская, А.В. Новоселова, А.О. Поздняков, О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, А.С. Смирнов, А.А. Шепелевский, Л.А. Шибасев, О.А. Ширяева. Высокомолекуляр. соединения. Сер. А **46**, 2, 295 (2004).
- [13] А.О. Поздняков, Е.Ю. Меленевская, О.В. Ратникова, Б.М. Гинзбург. ЖПХ **76**, 12, 2015 (2003).
- [14] А.О. Поздняков, Б.Л. Баскин, О.Ф. Поздняков. Письма в ЖТФ **30**, 19, 87 (2004).
- [15] А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, Т.А. Маричева, В.В. Кудрявцев, О.Ф. Поздняков. ФТТ **46**, 7, 1328 (2004).
- [16] 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).
- [17] N.W. Ashcroft. Nature **365**, 6445, 387 (1993).
- [18] Polymer Handbook. 3rd ed. / Eds J. Brandrup and E.H. Immergut. Wiley, N.Y. (1989).
- [19] A.O. Pozdnyakov, M. Krumova, M.E. Cagiao, S.S. Funari, V.V. Kudryavtsev, K. Friedrich, F.J. Balta-Calleja. Hasylab Annual Report / Eds R. Gehrke, U. Krell, J.R. Schneider (2001).
- [20] A. Guinier. Théorie et technique de la radiocristallographie. 2nd ed. Dunod, Paris (1956).
- [21] Б.К. Вайнштейн. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. Изд-во АН СССР, М. (1963). 273 с.
- [22] В.М. Гинзбург, Л.А. Шибасев, Е.Ю. Меленевская, А.О. Поздняков, О.Ф. Поздняков, В.Л. Уголков, А.В. Сидорович, А.С. Смирнов, А.М. Лексовский. J. Macromol. Sci. B **43**, 6, 1139 (2004).
- [23] Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров, В.К. Лаврентьев, Е.Ю. Меленевская, А.О. Поздняков, О.Ф. Поздняков, А.А. Шепелевский, Л.А. Шибасев. ЖПХ **78**, 6, 1047 (2005).