

02:07

## **Взаимодействие компонентов композита полиметилметакрилат–фуллерен при ультрафиолетовом облучении**

© А.А. Богданов<sup>1</sup>, А.О. Поздняков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 15 июля 2014 г.

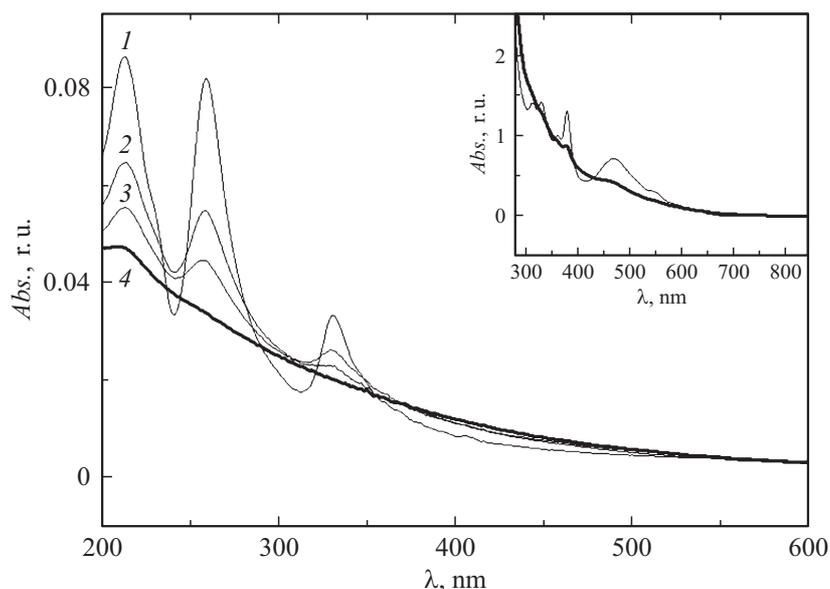
Методом термодесорбционной масс-спектрометрии и УФ-Виз-спектров поглощения исследованы вызываемые УФ-облучением взаимодействия в системе полиметилметакрилат–фуллерен и проведено их сопоставление с изменениями характера кинетики деструкции композита.

Влияние нанокремниевых частиц на свойства полимерных композитов [1,2] (от оптических до трибологических) вызывает интерес к молекулярным механизмам, определяющим их поведение при тепловых, фотохимических и механических воздействиях. Модельной системой исследования кинетики термодеструкции композитов полимер–нанокремний являются такие деполимеризующиеся полимеры, как, например, полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол [3]. В предыдущей работе [4] нами было показано, что кинетика термодеструкции композиционной системы ПММА–C<sub>60</sub> после ультрафиолетового (УФ) облучения существенно отличается от кинетики деструкции чистого ПММА. Этот эффект был интерпретирован как результат вызываемых УФ облучением сильных взаимодействий фуллерена с макромолекулами матрицы. В данной работе с целью более

детального понимания влияния характера взаимодействий в системе ПММА–фуллерен на кинетику деструкции композита мы исследовали вызываемые УФ-облучением изменения электронных спектров поглощения этой системы и сопоставили их с изменением масс-спектров термодеструкции (ТДМС) композита, подвергнутого облучению в тех же условиях.

Были использованы ПММА радикальной полимеризации с молекулярно-весовыми параметрами  $M_n = 5 \cdot 10^4$ ,  $M_w = 1.15 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.29$ , фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (ОАО „Фуллереновые технологии“, чистота 99.5 и 92% соответственно) и толуол высокой чистоты. Слои ПММА–фуллерен готовились смешением отдельных растворов фуллерена и ПММА, выдержкой раствора смеси в течение нескольких суток и поливом растворов на подложку. Толщины исследованных слоев были менее  $1 \mu\text{m}$ . В случае экспериментов ТДМС (детали экспериментальной методики приведены в работе [4]) пленки наносились на металлическую подложку-нагреватель. В случае экспериментов по регистрации УФ-Виз-спектров пленки наносились на кварцевое стекло. УФ-Виз-спектры регистрировали с помощью спектрофотометра UV-1800 в диапазоне длин волн 190–800 nm с использованием ширины щели 1 nm. УФ-облучение осуществляли на воздухе с помощью УФ-лампы ДРТ-125 с эффективным спектральным диапазоном 230–400 nm и мощностью 125 W. Расстояние между поверхностью образца и лампой в экспериментах составляло 5 см.

На рис. 1 показаны спектры поглощения исходной пленки ПММА– $C_{60}$  до УФ-облучения (кривая 1) и спектры той же пленки после УФ-облучения в течение различных интервалов времени. Три сильные полосы в спектре поглощения исходной пленки с длинами волн 212.8, 259 и 331 nm соответствуют трем полосам поглощения  $C_{60}$  в гексане, обусловленным разрешенными переходами 211 nm (переход  $8^1T_{1u} - 1^1A_g$ ), 256.6 nm ( $6^1T_{1u} - 1^1A_g$ ), 328.4 nm ( $3^1T_{1u} - 1^1A_g$ ) [5,6]. Видно, что с ростом времени УФ-облучения происходит постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения фуллерена  $C_{60}$  без изменения их формы (положение максимумов и полуширина полос). В случае композиционной системы ПММА– $C_{70}$  с ростом продолжительности УФ-облучения происходит подобное же изменение спектров (не показано). Эти данные говорят о том, что при увеличении УФ-экспозиции сохраняется молекулярная дисперсность свободных (химически несвязанных) фуллеренов. В спектрах отсутствуют какие-либо следы,

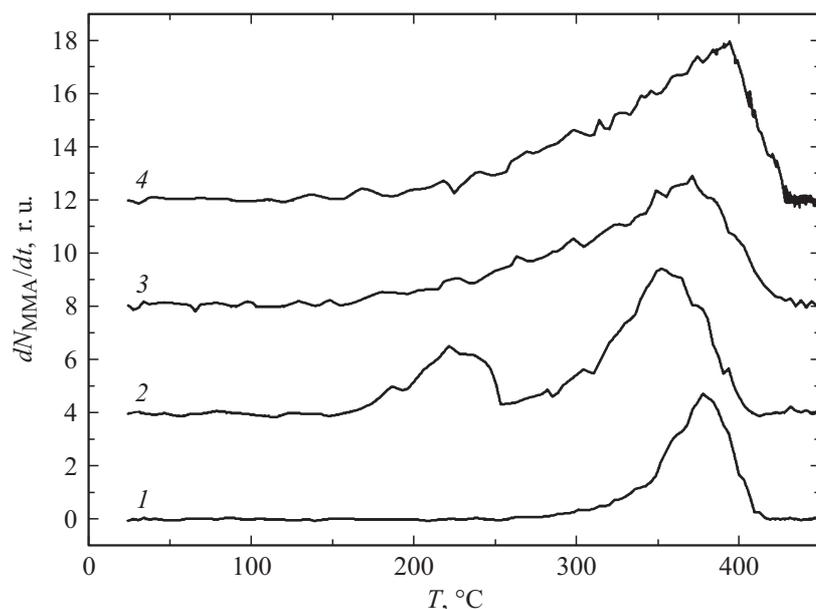


**Рис. 1.** Спектры поглощения исходной пленки ПММА–С<sub>60</sub> (кривая 1), композита ПММА–С<sub>60</sub> после УФ-облучения в течение 3, 5 и 8 min (кривые 2, 3 и 4 соответственно). Концентрация С<sub>60</sub> в ПММА 1.5 mass%. На вставке показаны спектры поглощения раствора РММА–С<sub>70</sub> до (тонкая линия) и после (толстая линия) УФ-облучения в течение 10 min. Концентрация ПММА в толуоле 1 mg/ml, концентрация С<sub>70</sub> относительно ПММА 3 mass%.

указывающие на сколько-нибудь значимую агрегацию, как это происходит при нагревании [7]. Это не удивительно, потому что УФ-облучение не приводит к появлению заметной диффузии молекул фуллерена в матрице. Уменьшение интенсивности полос поглощения фуллерена свидетельствует о том, что количество молекул свободного фуллерена с ростом УФ-экспозиции падает практически до нуля. Это означает, что происходит постепенное химическое связывание молекул фуллерена. Следует отметить, что при уменьшении полос поглощения свободного фуллерена в спектре не появляется новых полос (при других длинах волн). Это значит, что электронные полосы поглощения связанного фуллерена лежат за пределом регистрации спектрофотометра (190 nm).

Учитывая малое содержание фуллерена в образцах ( $\sim 1 \text{ mass\%}$ ) и его молекулярно-дисперсное состояние, можно оценить среднее расстояние между молекулами фуллерена в композите: оно примерно в 4 раза превышает диаметр фуллерена. Отсюда можно сделать вывод, что фуллерен в основном связывается с макромолекулами полимера, хотя возможно образование незначительного количества молекул димеров или малых олигомеров фуллерена. Химическое связывание фуллерена с полимером подтверждают эксперименты по облучению раствора чистого фуллерена в толуоле и раствора смеси фуллерена и ПММА. Эксперимент показал, что облучение раствора смеси ПММА–С<sub>70</sub> приводит к исчезновению полос фуллерена (вставка к рис. 1), аналогичному случаю пленок этого композита. Облучение же раствора чистого фуллерена С<sub>70</sub> в тех же условиях практически не влияет на УФ-Виз-спектр. Отметим, что эти результаты отличаются от результатов, полученных в работе [8], где наблюдалась фотополимеризация фуллерена С<sub>60</sub> в ряде растворителей, исключая толуол. Это расхождение связано с разными условиями экспериментов (экспозиция, тип растворителя). Здесь следует отметить, что толуол является очень эффективным фильтром для излучения с длинами волн короче 280 nm, так что возбуждающее излучение поглощается в очень тонком слое толуола в кювете. Тем не менее это не мешает протеканию реакции связывания фуллерена с ПММА в растворе.

Теперь рассмотрим, как вызываемое УФ-облучением химическое связывание влияет на термостабильность композиционной системы. Термостабильность мы характеризовали с помощью метода ТДМС, детально описанного в работе [4]. На рис. 2 показан характер десорбции мономера метилметакрилата (ММА) при плавном нагревании тонкого слоя чистого ПММА (кривая 1), слоя ПММА, подвергнутого УФ-облучению (кривая 2) и тонкого слоя композита ПММА–С<sub>60</sub> после УФ-облучения в тех же условиях (кривая 3). Отметим, что ТДМС слоя композита до УФ-облучения (не показан) практически не отличается от ТДМС исходного ПММА. Видно, что в условиях нашего эксперимента ТДМС слоя исходного ПММА имеет одну стадию с максимумом при  $\sim 380^\circ\text{C}$ . УФ-воздействие на чистый ПММА приводит к возникновению хорошо разрешенной низкотемпературной стадии деструкции с температурой максимума  $\sim 230^\circ\text{C}$  (кривая 2) и некоторое размытие высокотемпературной стадии к более низким температурам по сравнению со спектром исходного ПММА. УФ-облучение компо-



**Рис. 2.** ТДМС скорости образования: MMA для слоев чистого ПММА до УФ-облучения (1) и после УФ-облучения в течение 9 min на воздухе (2); композиционной пленки ПММА–C<sub>60</sub> после УФ-облучения в течение 9 min (3); слоя композита ПММА–C<sub>70</sub>, полученного из раствора, подвергнутого УФ-облучению в течение 9 min (4). Скорость нагревания  $\sim 2$  K/s; концентрации C<sub>60</sub> в ПММА 1.5 mass%, C<sub>70</sub> относительно ПММА 3 mass%.

зитной пленки ПММА–C<sub>60</sub> в тех же условиях вызывает меньшие изменения ТДМС (кривая 3) по сравнению со спектром чистого ПММА после УФ-облучения. Возникающая после УФ-облучения низкотемпературная стадия в диапазоне 140–330 °C не имеет четко разрешенного максимума, что может указывать на наличие ряда перекрывающихся термодесорбционных стадий, обусловленных различными состояниями связывания фуллерена с макромолекулами. Влияние УФ-облучения на ТДМС композита ПММА–C<sub>70</sub> аналогично его влиянию на обсужденные выше ТДМС ПММА–C<sub>60</sub>. В качестве примера на рис. 2 показан ТДМС мономера MMA при нагревании тонкого слоя композита

ПММА–С<sub>70</sub>, полученного из раствора ПММА–С<sub>70</sub>, подвергнутого УФ-облучению в течение 9 min (кривая 4). УФ-Виз-спектры раствора ПММА–С<sub>70</sub> до и после облучения показаны на вставке к рис. 1. Изменения вида ТДМС зависят от таких параметров, как дефектность макромолекул, концентрация фуллерена, и могут быть исследованы в более детальных экспериментах ТДМС для более широкого диапазона условий и типов внешних воздействий [3].

Таким образом, в работе определены условия возникновения химических взаимодействий в системе ПММА–фуллерен при УФ-облучении и проанализирован характер отклика кинетики деструкции макромолекул на эти взаимодействия.

## Список литературы

- [1] *Mai Y.W., Yu Z.Z.* Polymer Nanocomposites. Woodhead Publishing, 2006. 608 p.
- [2] *Friedrich K., Schlarb A.* Tribology of Polymeric Nanocomposites. Butterworth Heinemann, 2013. 832 p.
- [3] *Pozdnyakov A.O.* // J. Macromolecular Science. Part B: Physics. 2013. V. 52(11). P. 1511.
- [4] *Поздняков О.Ф., Попов Е.О., Поздняков А.О.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 23. С. 19.
- [5] *Leach S., Vervloet M., Despres A.* et al. // Chem. Phys. 1992. V. 160(3). P. 451.
- [6] *Pavlovich V. S., Shpilevsky E. M.* // J. Applied Spectroscopy. 2010. V. 77(3). P. 335.
- [7] *Bogdanov A.A., Voznyakovskii A.P., Pozdnyakov A.O.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. V. 5(1). P. 62.
- [8] *Cataldo F.* // Polymer International. 1999. V. 48. P. 143.