

Процессы агрегации фуллерена C_{60} в композитах полимер–фуллерен

© А.А. Богданов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.bogdanov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 16 сентября 2019 г.

Принята к публикации 16 сентября 2019 г.

Приводятся результаты исследования спектров поглощения композитов полимер–фуллерен C_{60} . В композите полиметилметакрилат- C_{60} зарегистрирован постепенный процесс агрегации фуллерена при нагреве. Это позволило определить коэффициент диффузии молекул C_{60} в данном полимере. Различие спектров поглощения кластеров C_{60} в разных композитах указывает на взаимодействие кластеров с полимерной матрицей.

Ключевые слова: фуллерен, композит, спектр поглощения, диффузия, агрегация.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48883.582

Полимеры и композиты на их основе широко используются в промышленности [1]. Применение в композитах различных добавок в виде наночастиц (в том числе углеродных: фуллерены, нанотрубки и др.) позволяет получать материалы с новыми полезными свойствами. Эти свойства композита в значительной степени определяются распределением наночастиц в объеме, их взаимодействием с полимерной матрицей и друг с другом, движением (диффузией) наночастиц в композите. Этим вопросам посвящено много работ, обзоры работ по диффузии наночастиц в полимерах представлены в [2,3]. Многие аспекты диффузии наночастиц в полимере до сих пор далеки от решения. Особенно это касается возможной агрегации наночастиц как при изготовлении композитов, так и в процессе их диффузии в объеме композита, особенно при повышении температуры. Очевидно, что агрегация должна сильно влиять на свойства композита. Хорошим модельным объектом для исследования диффузии и агрегации наночастиц в композитах являются прозрачные полимеры с добавкой фуллеренов. Прозрачность полимеров дает возможность исследовать поведение молекул фуллеренов по их спектру поглощения и его трансформации.

Известно, что спектры поглощения фуллерена C_{60} в молекулярно диспергированном состоянии (в газовой фазе и в растворах) и в объемном образце сильно различаются [4]. В объемном образце (например, толстой пленке C_{60}) происходит красный сдвиг трех главных полос поглощения, их уширение и сильное увеличение поглощения в запрещенной полосе (400–500 nm). В работе [4] показано, что такая трансформация спектра полностью происходит уже для субмонослойных пленок фуллерена с плотностью $(4-6) \cdot 10^{13} \text{ mol/cm}^2$. В таких пленках фуллерены находятся в виде малых агрегатов размером в 5–10 молекул. Постепенную трансформацию спектра поглощения такой пленки фуллерена при дальнейшем уменьшении ее плотности зарегистрировать

не удалось, поскольку поглощение даже у этих пленок составляет всего 0.001–0.01, что находится на пределе чувствительности спектрофотометра. Однако можно попытаться использовать композиты полимер–фуллерен для исследования постепенной трансформации спектра поглощения фуллерена.

В работе [5] было обнаружено, что вид спектров поглощения фуллерена в некоторых композитах полимер–фуллерен близок к спектрам пленок фуллерена (например, в полидиметилсилоксане ПДМС). Такое сходство спектров объяснялось агрегацией фуллерена в этих композитах, которая происходит уже в процессе формирования композита при его отливе из раствора смеси полимер–фуллерен. В других композитах (например, полиметилметакрилат ПММА или поли- α -метилстирол) спектр поглощения практически идентичен спектру фуллерена в растворе, что свидетельствует о молекулярно дисперсном состоянии фуллерена в таких композитах. В этом случае при достаточно высокой концентрации диспергированного фуллерена (несколько mass%) агрегация может происходить при нагревании композита. Так, например, при ступенчатом увеличении температуры (через 20°C) и длительном нагреве на каждой ступени (20 min) в композите поли-н-бутилметакрилат (ПнБМА)– C_{60} 6,4 mass% действительно была обнаружена указанная трансформация спектра и, следовательно, агрегация фуллерена [6]. Этот процесс происходил в узком температурном диапазоне (130–160°C), и поэтому получить в таком эксперименте постепенную трансформацию спектра поглощения было крайне затруднительно. Агрегация фуллерена в композите происходит в результате диффузии молекул фуллерена и их объединения в кластеры, состоящие из небольшого числа молекул. Можно предположить, что с ростом температуры резко увеличивается коэффициент диффузии фуллерена в композите, что ведет к ускорению агрегации. Отсюда следует, что с помощью кратковременных нагревов ком-

позита до некоторой повышенной температуры можно было бы осуществить постепенную агрегацию. При этом регистрация спектра поглощения фуллерена в композите после каждого кратковременного нагрева даст полную картину трансформации спектра. Целью данной работы было исследование постепенной агрегации фуллерена в композите ПММА– C_{60} , а также сравнение спектров агрегированного фуллерена C_{60} в разных композитах.

В работе был использован ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^5$, Fluka), фуллерен C_{60} (ОАО „Фуллереновые технологии“, чистота — 99.5%) и толуол ОСЧ. Пленки композита полимер–фуллерен готовились смешением отдельных растворов фуллерена и полимера, выдержкой раствора смеси в течение нескольких суток и поливом растворов на подложку из кварцевого стекла. В работе представлены результаты исследования пленок толщиной менее $1 \mu m$. Спектры поглощения пленок регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Нагрев подложек с пленками осуществлялся в вакуумной печи Heraeus VT 6060P в воздухе.

Предварительные эксперименты показали, что нагрев до $220\text{--}240^\circ C$ композита ПММА C_{60} при содержании фуллерена 0.5 mass% и 1 mass% не приводит к изменению формы спектра поглощения, происходит лишь незначительное уменьшение поглощения (т.е. агрегация отсутствует). Дальнейший нагрев композита до $250\text{--}280^\circ C$ приводит к сильному уменьшению поглощения (также без изменения формы спектра) и практически к полному исчезновению характерных полос фуллерена, что можно интерпретировать как связывание фуллерена с молекулами полимера.

Прогрев композита ПММА– C_{60} с большим содержанием фуллерена (4 mass%) (рис. 1) при $180^\circ C$ в течение 50 min не привел к изменению спектра поглощения фуллерена (кривые 1 и 2), лишь величина поглощения в максимумах 213 и 260 nm уменьшилась на 10%, максимум 332 nm остался без изменений. Прогрев композита при $200^\circ C$ длительностью 40 min (кривая 3) привел к радикальному изменению формы спектра, последующий нагрев при $220^\circ C$ длительностью 30 min (кривая 4) привел лишь к остаточным изменениям спектра. Поэтому для наблюдения поэтапной агрегации фуллерена была выбрана температура $200^\circ C$. Следует отметить, что указанные далее длительности нагрева (время нахождения подложки с пленкой композита в печи) даются ориентировочно, поскольку для нагрева подложки от комнатной температуры до температуры печи необходимо определенное время.

На рис. 2 показаны спектры поглощения композита после последовательных кратковременных прогревов при температуре $200^\circ C$. Кривая 1 представляет спектр исходного композита нагретого при температуре $100^\circ C$ в течение 10 min для удаления остаточного толуола. Нагревы при температуре $200^\circ C$ в течение 1 и 2 min практически не изменили спектр, только последующий нагрев в течение 4 min привел к заметному изменению спектра (кривая 2). Кривые 2–5 показывают полный

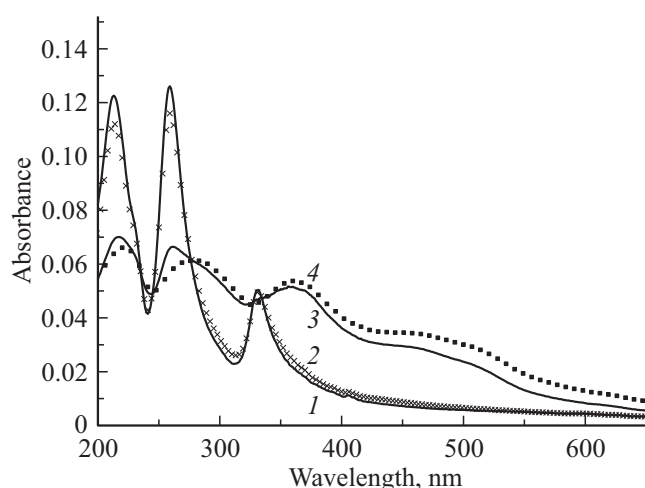


Рис. 1. Спектры поглощения пленки композита ПММА– C_{60} после последовательных нагревов: 1 — $110^\circ C$, 30 min, 2 — $180^\circ C$, 50 min, 3 — $200^\circ C$, 40 min, 4 — $220^\circ C$, 30 min.

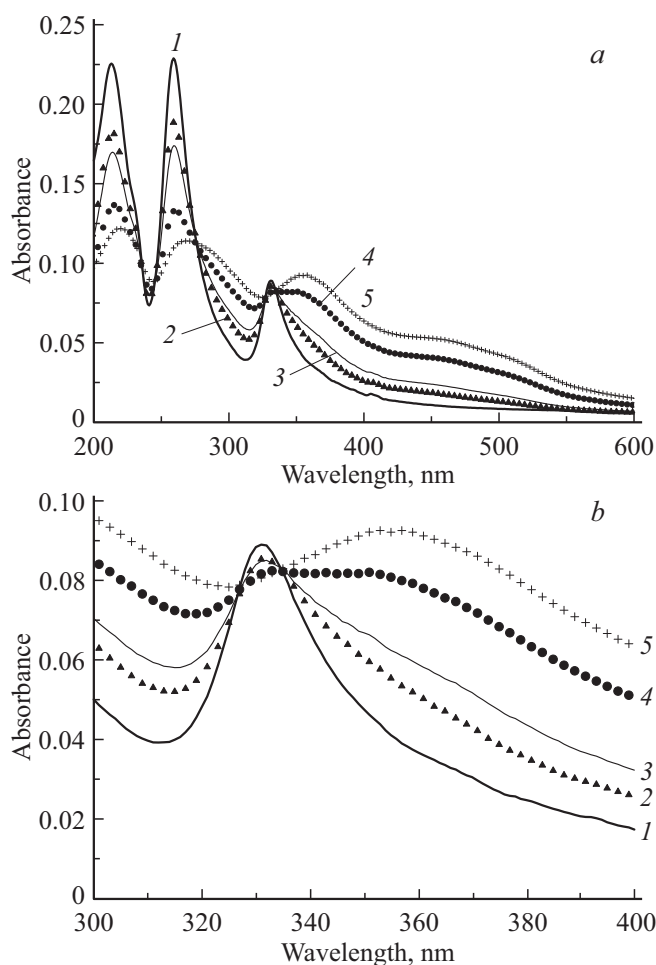


Рис. 2. *a* — спектры поглощения пленки композита ПММА– C_{60} после последовательных нагревов при $200^\circ C$. 1 — исходная пленка, 2 — длительность нагрева 4 min, 3 — 3.5 min, 4 — 4 min, 5 — 9 min. *b* — те же спектры в диапазоне длин волн 300–400 nm.

цикл трансформации спектра поглощения фуллерена. Дальнейший нагрев пленки при 200°C в течение 20 min практически не привел к изменению спектра.

Близость спектра поглощения фуллерена в исходном композите к спектру поглощения в растворе и газовой фазе, где фуллерен молекулярно диспергирован, определенно свидетельствует, что и в композите фуллерен в основном молекулярно диспергирован. При этом, однако, возможно присутствие некоторого количества димеров C₆₀, которые невозможно определить по спектру поглощения, поскольку спектр поглощения димеров слабо отличается от спектра мономеров. Такой вывод следует из [7, Supporting Information], где в частности получен спектр поглощения молекул C₆₀, капсулированных в цилиндрические полости, образованные спиралевидными макромолекулами синдиотактического ПММА. В такой структуре каждая молекула фуллерена имеет два идентичных соседа. Резонансное взаимодействие таких молекул фуллерена практически не меняет весь спектр, лишь в диапазоне глубокого минимума (420–480 nm) поглощение увеличивается примерно в 2 раза.

Указанная выше трансформация спектра вызывается постепенной агрегацией фуллерена в полимерной матрице. Действительно, в процессе диффузии молекулы фуллерена встречаются друг с другом, часто после встречи они слипаются. Так возникают небольшие кластеры, состоящие из нескольких молекул. При этом коэффициент диффузии для кластеров меньше, чем для отдельных молекул и с ростом размера кластера уменьшается. Такой вывод можно сделать в частности из результатов работы [8], в которой измерены коэффициенты диффузии золотых кластеров (диаметром от 2.5 до 10 nm) в полин-бутилметакрилате. Таким образом агрегация фуллерена происходит в основном в результате диффузии отдельных молекул и их связывания друг с другом или присоединением к уже имеющимся малым кластерам. Очевидно, что в композите присутствуют кластеры разных размеров. Максимум функции распределения кластеров по размерам сдвигается в процессе агрегации в сторону больших размеров. По мере исчерпания молекул фуллерена процесс увеличения среднего размера кластера замедляется и наконец, полностью останавливается. Понятно, что такой механизм кластеризации на основе прилипания отдельных молекул фуллерена к уже имеющимся малым кластерам (практически неподвижным) приводит к небольшому среднему размеру кластера. Отметим, что агрегация фуллеренов в композите при нагреве необратима, т.е. кластеры фуллерена сохраняются при охлаждении композита, не распадаясь вновь на отдельные молекулы.

Спектры поглощения для малых кластеров разных размеров отличаются друг от друга. С ростом числа молекул в кластере n зависимость вида спектра от n ослабевает. Как показано в [4] для кластеров с $n > 10$ спектр поглощения уже не зависит от размера кластера. Интегральный спектр поглощения композита для каждой ступени агрегации (рис. 2 кривые 2–5) определяет-

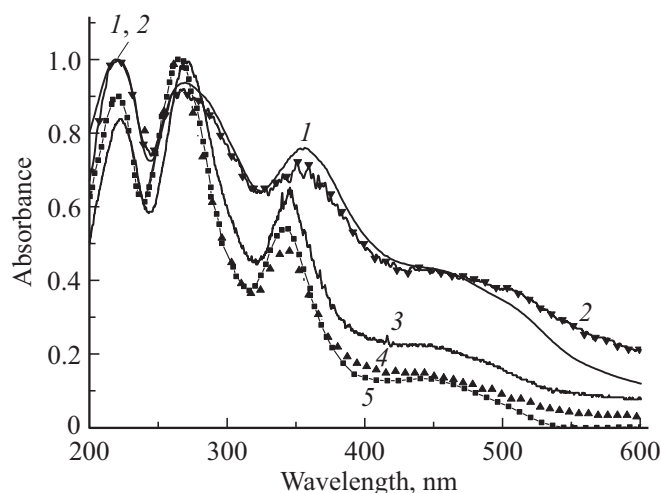


Рис. 3. Сравнение нормализованных спектров поглощения агрегированного фуллерена C₆₀ в разных полимерных композитах: 1 — ПММА + C₆₀ 4% нагрев 200°C 20 min, 2 — ПнБМА + C₆₀ 4.5% нагрев 190°C 50 min, 3 — ПДМС + C₆₀ исходный композит, 4 — ПтБМА + C₆₀ 1% нагрев 220°C 15 min, 5 — спектр поглощения толстой пленки C₆₀ (98 nm) на кварце [9].

ся спектрами поглощения кластеров каждого размера и функцией распределения кластеров по размерам. С этим связано появление в интегральном спектре у полосы поглощения в диапазоне 320–400 nm плоской вершины протяженностью около 20 nm (кривая 4 рис. 2, b).

Рассмотрим спектры поглощения кластеров фуллерена C₆₀ в различных полимерных матрицах (рис. 3). Отметим, что в полимерах ПММА, ПнБМА и ПтБМА (поли-трет-бутилметакрилат) кластеры образовались в процессе агрегации при нагревании исходных пленок до 190–220°C, тогда как в ПДМС кластеры образовались уже в исходной пленке при ее отливе из раствора. Для сравнения на рисунке приведен также спектр поглощения толстой пленки C₆₀ на кварцевой подложке [9]. Из рисунка видно, что спектры поглощения кластеров C₆₀ в различных полимерных матрицах сильно отличаются друг от друга по положению трех главных полос, по соотношению величины поглощения в этих полосах, по величине поглощения в запрещенной полосе в диапазоне 400–500 nm. Это можно объяснить влиянием полимера на молекулы фуллерена, находящиеся на поверхности кластера. Чтобы влияние полимера на спектр поглощения было значительным, количество молекул фуллерена на поверхности кластера должно быть сравнимо с общим числом молекул в кластере. Такое соотношение молекул на поверхности с общим числом молекул в кластере имеет место только для малых кластеров. Таким образом этот экспериментальный факт подтверждает сделанный выше вывод, что в представленных полимерах в результате агрегации действительно образуются небольшие кластеры.

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить коэффициент диффузии молекул фуллерена в ПММА. При содержании фуллерена в композите 4 mass% концентрация молекул фуллерена составляет $4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (плотность ПММА — 1.2 g/cm^3). Это соответствует среднему расстоянию между молекулами фуллерена в композите $\bar{r} = 1/(4 \cdot 10^{19})^{1/3} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, при условии, что фуллерен в исходном композите находится только в виде отдельных молекул. Заметная трансформация спектра поглощения C₆₀ произошла за время $\tau = 4\text{--}8 \text{ min} \approx 200\text{--}500 \text{ s}$ прогрева при 200°C (рис. 2, кривые 2, 3). Такая трансформация означает, что за это время молекулы C₆₀ начали встречаться (успели продиффундировать на расстояние \bar{r}) и агрегировать. Характерное время диффузии частицы на расстояние \bar{r} : $\tau_0 = \bar{r}^2/(6D)$. За время τ_0 молекула фуллерена переместится из своего начального положения на поверхность сферы радиусом \bar{r} , однако не всякое пересечение этой сферы будет означать встречу двух молекул фуллерена. Действительно, в этой сфере в среднем содержится еще 3 молекулы фуллерена (помимо пробной), поэтому $\tau = \tau_0(S_r/3S_f) = (2/9)(\bar{r}^2/D)(\bar{r}/d_f)^2$, здесь $S_r = 4\pi\bar{r}^2$ — площадь сферы радиусом \bar{r} , $S_f = \pi(d_f)^2$ — площадь поперечного сечения столкновения двух молекул C₆₀, $d_f = 10^{-7} \text{ cm}$ — диаметр молекулы C₆₀. Множитель $(S_r/3S_f)^{-1}$ дает вероятность встречи пробной молекулы с 3 другими молекулами на поверхности указанной сферы. Отсюда $D = (2/9)(\bar{r}^2/\tau)(\bar{r}/d_f)^2$. Для значений \bar{r} и τ , приведенных выше, оценка дает значение $D = 6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ для температуры 200°C ($D(200)$). Учитывая указанную выше неопределенность характерного времени трансформации спектра τ и неопределенность исходной концентрации частиц (возможность присутствия димеров), эта оценка показывает, что реальное значение $D(200)$ находится в диапазоне $10^{-16}\text{--}10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. Нагрев композита при $T = 180^\circ\text{C}$ длительностью 50 min не привел к изменению спектра поглощения (рис. 1), т.е. не наблюдается даже следов агрегации. Это означает, что $D(180)$ более чем в 10 раз меньше $D(200)$. В то же время эксперимент показал, что $D(220)$ намного больше $D(200)$.

Интересно сравнить полученную оценку для коэффициента диффузии C₆₀ в ПММА с имеющимися в литературе данными. Композит ПММА–C₆₀ с концентрацией C₆₀ менее 5 mass% исследовался также в [10]. При изготовлении композита остаточный растворитель (толуол) удалялся с помощью сушки в вакууме при температуре 180°C в течение 15 h. После этого в композитах с концентрацией C₆₀ менее 1 mass% на ТЕМ снимках были обнаружены кластеры фуллерена средним размером 20 nm. При концентрациях 1 mass% и более наряду с этими кластерами были обнаружены кластеры размером около 1 μm . Появление таких больших кластеров по сравнению с малыми кластерами, которые были обнаружены в данной работе, можно объяснить тем, что время нагрева при 180°C в [10] было в 20 раз больше, чем в данной работе. За это время даже очень медленная

диффузия небольших кластеров, которые появились на первом этапе прогрева, могла привести к образованию таких огромных кластеров.

В [11] были измерены коэффициенты диффузии молекул рубрена (C₄₂H₂₈) и тетрацена (C₁₈H₁₂) в полистироле ($M_w = 5 \cdot 10^4$) в диапазоне температур $T_g - 10 \text{ K}$, $T_g + 100 \text{ K}$ ($T_g = 373 \text{ K}$ — температура стеклования полистирола). Молекулы рубрена и тетрацена состоят только из бензольных колец. Размеры этих молекул можно определить по длинам химических связей и величинам Ван-дер-Ваальсовых радиусов [1]. Эти размеры для рубрена $1.6 \times 1.4 \times 0.66 \text{ nm}$ и тетрацена $1.4 \times 0.73 \times 0.342 \text{ nm}$ близки диаметру C₆₀. С ростом температуры от T_g коэффициенты диффузии этих молекул увеличивались в диапазоне от $10^{-15.5}$ до $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, при этом коэффициент диффузии тетрацена при каждой температуре был на порядок больше коэффициента диффузии для рубрена.

Как уже упоминалось в [8] были измерены коэффициенты диффузии золотых кластеров (диаметром от 2.5 до 10 nm) в поли-н-бутилметакрилате ($M_w = 1.8 \cdot 10^5$). Они изменялись в исследованном диапазоне температур (50–80°C) от $3 \cdot 10^{-14}$ до $7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Таким образом полученная нами экспериментальная оценка коэффициента диффузии C₆₀ в ПММА попадает в диапазоны значения коэффициента диффузии, установленные в [8,11] для частиц, близких по размеру к фуллерену C₆₀.

В работе [12] с помощью компьютерного моделирования с использованием атомистических моделей были установлены особенности диффузии фуллеренов C₆₀ в расплаве ароматических полиэфиримидов при $T = 600 \text{ K}$ ($T_g = 479 \text{ K}$). Было показано наличие трех режимов диффузии — баллистического, субдиффузионного и нормального. В режиме нормальной диффузии коэффициент диффузии C₆₀ оказался $D = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Подобное же моделирование было проведено в [3] для композитов полистирол(ПС)–C₆₀ и полипропилен(ПП)–C₆₀ при $T = 500 \text{ K}$. Из результатов этого моделирования следует, что коэффициент диффузии C₆₀ в ПС — $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, а в ПП — $0.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Отметим, что в обеих работах [3,12] моделирование было проведено для температур, превышающих температуру стеклования соответствующих полимеров более чем на 100 K. Возможно, поэтому расчеты [3,12] дали столь высокие значения коэффициента диффузии C₆₀ в соответствующих полимерах.

Таким образом, с помощью спектров поглощения фуллерена показана агрегация молекул фуллерена в различных полимерных композитах. Ступенчатый нагрев композита ПММА–C₆₀ позволил зарегистрировать весь процесс агрегации от отдельных молекул до малых кластеров. Полученные экспериментальные данные показали очень резкий рост коэффициента диффузии молекул фуллерена в ПММА с температурой, а также позволили оценить этот коэффициент при 200°C. Показано, что на спектры поглощения таких кластеров влияет полимерная матрица.

Благодарности

Автор благодарен А.О. Позднякову за помощь в проведении эксперимента.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. Введение в физикохимию полимеров. Научный мир, М. (2009). 384 с.
- [2] И.В. Волгин, С.В. Ларин, С.В. Люлин. Высокомолекуляр. соединения С **60**, 2, 221 (2018).
- [3] Kai-Xin Ren, Xiang-Meng Jia, Gui-Sheng Jiao, Tao Chen, Hu-Jun Qian, Zhong-Yuan Lu. *Polymers* **10**, 598 (2018).
- [4] А.А. Богданов. *ЖТФ* **88**, 1036 (2018).
- [5] А.А. Богданов, А.О. Поздняков. Письма в *ЖТФ* **42**, 2, 91 (2016).
- [6] А.О. Поздняков, А.А. Богданов, А.П. Возняковский. Письма в *ЖТФ* **41**, 23, 1 (2015).
- [7] Takehiro Kawauchi, Jiro Kumaki, Atsushi Kitaura, Kento Okoshi, Hiroshi Kusanagi, Keita Kobayashi, Toshiki Sugai, Hisanori Shinohara, Eiji Yashima. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 515 (2008).
- [8] С.А. Grabowski, A. Mukhopadhyay. *Macromolecules* **47**, 7238 (2014).
- [9] A.F. Hebard, R.C. Haddon, R.M. Fleming, A.R. Kortan. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2109 (1991).
- [10] J.M. Kropka, K.W. Putz, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, P.F. Green. *Macromolecules* **40**, 5424 (2007).
- [11] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, M.D. Ediger. *Macromolecules* **28**, 8224 (1995).
- [12] I.V. Volgin, S.V. Larin, E. Abad, S.V. Lyulin. *Macromolecules* **50**, 5, 2207 (2017). *Macromolecules* **50**, 6977 (2017).

Редактор К.В. Емцев