

КОМПОЗИТ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ- ФУЛЛЕРЕН C₆₀: СПЕКТРЫ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.О. Поздняков^{1,2}, А.Л. Пушкарчук^{3,4},
М.И. Чернышов¹, С.А. Кутень⁴, А.А. Хрущинский⁴

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, С-Петербург, Россия ao.pozd@mail.ioffe.ru

²Институт Проблем Машиноведения РАН, 199178,
С-Петербург, Россия

³Институт физико-органической химии НАНБ, Минск,
Беларусь alex51@bk.ru

⁴Институт ядерных проблем Белорусского
государственного университета, Минск, Беларусь
kut@inp.bsu.by

Обсуждены термодесорбционные масс-спектры (ТДМС) субмикронных слоев полиметилметакрилата (ПММА) в сопоставлении со спектрами композитов ПММА-фуллерен C₆₀ после ультрафиолетового (УФ) облучения. Особенности ТДМС спектров, обусловленные присутствием C₆₀ в матрице ПММА и/или вызванные УФ облучением проинтерпретированы энергетически выгодными комплексами фуллерен-ПММА, рассчитанными методами квантовой химии.

Изменения молекулярной структуры ПММА и его композитов при облучении представляют интерес для понимания механизмов стабилизации свойств этих материа-

лов [1]. Метод ТДМС представляет собой информативный подход к исследованию термостабильности композитов полимер-фуллерен [2-5]. Этим методом в настоящей работе описаны ТДМС спектры тонких субмикронных пленок ПММА и ПММА-С₆₀ и проведены квантово-химические расчеты молекулярных структур, которым могут быть приписаны наблюдаемые в эксперименте особенности полученных спектров.

Использованы ПММА (средневзвешенный $M_w=5 \cdot 10^5$, Fluka), фуллерен С₆₀ (sublimed, чистота - 99,9%, Aldrich) и толуол ОСЧ. Пленки ПММА и ПММА-С₆₀ получены из раствора полимера и смеси отдельных растворов фуллерена и полимера в толуоле после выдержки растворов смеси в течение нескольких суток. Детали подготовки пленок и условия облучения см. [3,4]. При регистрации ТДМС спектров мономера ММА (основные линии масс-спектра $m/z=41, 69..$ a.m.u.) использован режим скорости нагревания вида: $\beta(t)=A \cdot \exp(-t/\tau)$ с предельной температурой нагревания $\sim 420^\circ\text{C}$ ($\tau \sim 21$ s). Расчетная толщина пленок составляла ~ 0.1 микрометра.

В спектрах ПММА регистрируются два интенсивных пика десорбции мономера *A* и *B* (Рис. 1, кривая, показанная маленькими полыми ромбами) на которых образуется ~ 10 и 90 % мономера, соответственно. После облучения чистого ПММА в течение ~ 5 минут в спектрах возрастает и смещается к более высоким температурам стадия *A* (Рис. 1, спектр показанный крупными темными ромбами), при этом интенсивность стадии *B* снижается. В спектре облученного композита (кривая 3 - время облучения также ~ 5 минут) интенсивность стадии *A* также возрастает, но не достигает уровня, регистрируемого при облучении чистого ПММА. При этом в спектре облученного композита возникает стадия образования мономера *C*, которая отсутствует в спектре облученного чистого ПММА. По-

скольку в спектрах чистого полимера (кривая 2) при тех же дозах УФ облучения возникновение особенностей в области стадии *C* не регистрируется, естественно полагать, что стадия *C* обусловлена УФ-индуцированным связыванием C_{60} с макромолекулой. Температурное положение стадии *C* находится в интервале температур регистрации стадий *A* и *B*. Это указывает на то, что термостабильность образующихся связей ПММА- C_{60} ниже, чем термостабильность связей, деструкция которых приводит к формированию мономера на стадии *B*, но выше, чем у связей, деструкция которых приводит к формированию мономера на стадии *A*.

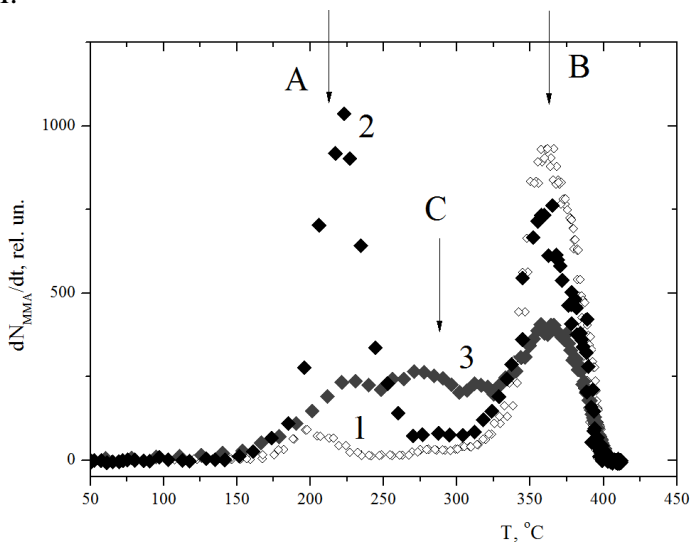


Рис. 1. ТДМС мономера ММА в координатах скорость десорбции-температура при нагревании пленок чистого ПММА без облучения (1), чистого ПММА после УФ облучения в течение 5 минут (2), композита ПММА- C_{60} с концентрацией $C_{60} \sim 8$ % mass. после 5 минут УФ облучения (3).

Для описания возможных структур образующихся связей полимер-фуллерен, нами сделаны квантово-химические оценки энергетически более выгодных ком-

плексов ПММА- C_{60} . Расчеты выполнены с использованием метода функционала плотности (DFT), уровень теории DFT/V3LYP/6-31G, реализованного в квантово-химическом программном пакете QC Firefly [6], в котором частично использован исходный код программы GAMESS (US) [7].

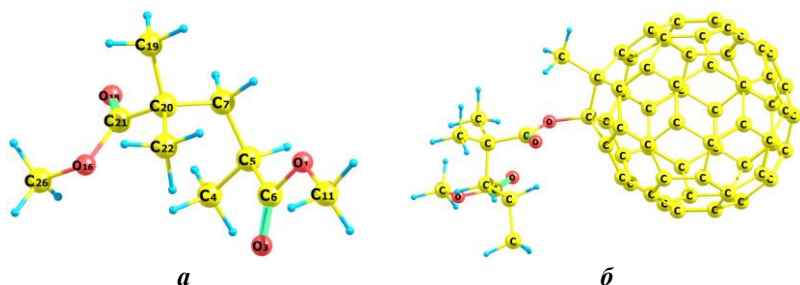


Рис. 2. *a)* Модель ПММА: 2 молекулы метилметакрилата (2ММА), *б)* Конфигурация наиболее энергетически выгодного варианта присоединения для комплексов C_{60} -2ММА.

В качестве основной структуры, моделирующей макромолекулу ПММА, использованы 2 мономера (2ММА). Геометрия структуры 2ММА после оптимизации представлена на Рис. 2*a*. Далее рассчитывалась геометрическая структура и полная энергия (E_{tot}) комплексов 2ММА- C_{60} , моделирующих связи ПММА- C_{60} . Рассматривались три комплекса: комплекс 1, который образуется при фотолизе боковых эфирных групп (разрыв связи O1-C11 на рис. 2*a*), комплекс 2 – образуется при гомолитическом разрыве углерод-углеродной связи основной цепи по закону случая (связь C5-C7 на рис. 2*a*), комплекс 3 – образуется при отщеплении боковых метильных групп (разрыв связи C20-C22 на рис. 2*a*) [8]. Для всех комплексов рассматривались два варианта присоединения к фуллерену, а именно вариант 1, в котором образовавшиеся при разрыве связей

2ММА структурные элементы присоединяются к соседним атомам С фуллерена, как это показано на Рисунке 2б и вариант 2 - присоединяются к атомам С, расположенным на противоположных сторонах фуллерена.

В таблице 1 приведены значения полных энергий для 3-х комплексов С₆₀-2ММА для двух вариантов присоединения. Как видно из таблицы, наиболее предпочтительным является комплекс 1, который формируется при отрыве СН₃-группы от атома кислорода с присоединением к фуллерену по варианту 1. Возможность формирования других комплексов менее предпочтительна.

Таблица 1. Разница значений E_{tot} комплексов 2ММА-С₆₀ для различных вариантов присоединения 2ММА. За ноль принята E_{tot} наиболее устойчивого комплекса. Номера комплексов в левой колонке соответствуют приведенным в тексте номерам.

Комплекс	Вариант 1 [kJ/mol]	Вариант 2 [kJ/mol]
1	0.0	94.868
2	81.442	125.891
3	66.427	75.319

Таким образом, показано, что УФ облучение композита ПММА-С₆₀ приводит к росту новой стадии термостимулированной десорбции мономера при нагревании композита, что сопровождается снижением образования мономера на высокотемпературной стадии деструкции. Квантово-химическим моделированием предложен энергетически выгодный вариант присоединения фуллерена к боковой сложноэфирной группе, происходящий при отрыве СН₃-группы от атома кислорода, который может объяснить формирование новой стадии деструкции композита.

Литература

1. Ю.А. Михеев, Ю.А. Ершов // Журнал Физической Химии. – 2004. – Т. 78, № 5, – С. 775- 788
2. О.Ф. Поздняков, Е.О. Попов, А.О. Поздняков// Письма в ЖТФ. – 2012, – Т. 38, вып. 23, – С. 19-24.
3. А.О. Поздняков// Письма в ЖТФ. – 2019 – Т. 45, №10, – С. 49-51
4. А.О. Pozdnyakov/ A.O. Pozdnyakov, V.I. Nikolaev, A.L. Pushkarchuk, et al. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2018. – V. 21, №. 3, – P. 1 - 7.
5. L. E. Manring, D.Y. Sogah, G. M. Cohen// Macromolecules. – 1989. – V. 22, №. 12, – P. 2673-2677.
6. Granovsky Alex A., Firefly version 8,
<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. Shmidt, M.W. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Shmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al.//J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – N 7. – P. 1347-1363.
8. Renby and J. Rabek, /Photodegradation, Photooxidation, and Photostabilization of Polymers, John Wiley & Sons Ltd , New York (1975), 590.