

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541.64 : 543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УЛЬТРАТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Редков Б. П.,
Шалимов В. В.*

Методом масс-спектрометрии проведено изучение термической деструкции тонких слоев полимеров (ПММА, поли- α -метилстирола, ПС) адсорбированных из разбавленного раствора на поверхность металла. Определена зависимость энергии активации термодеструкции от средней толщины пленки в диапазоне от единиц до сотен ангстрем. Показано, что взаимодействие на границе раздела металла — полимер может приводить к снижению энергии активации термодеструкции (ПММА) или к изменению механизма вторично-радикальных реакций деструкции изолированных макромолекул (ПС, поли- α -метилстирола).

Исследования особенностей термической деструкции тонких слоев полимеров проводятся в связи с проблемами создания композиционных материалов и, в частности, с задачами изучения природы адгезии полимеров к металлам. Свойства пограничного с металлом слоя полимера, естественно, отличаются от объемных и зависят как от особенностей структуры и химических свойств макромолекул, так и от состояния поверхности металла. Известно, что при образовании адгезионного соединения полимера с металлом роль термических и термоокислительных процессов на поверхности раздела очень важна [1, 2]. Тонкие пленки полимера, нанесенные на металлическую поверхность, могут рассматриваться в определенном смысле в качестве модели граничного слоя и использоваться для изучения взаимодействия между полимером и металлом на границе раздела. Сопоставление закономерностей термической деструкции полимеров в блоке [3] с результатами, полученными на ультратонких пленках (толщины слоев порядка нескольких ангстрем), может дать дополнительную информацию об особенностях деструкции полимера в таком состоянии, о характере взаимодействия между металлом и макромолекулами и о свойствах металлической подложки.

Механизм и кинетику термодеструкции полимеров в блоке и в тонком слое на поверхности подложки не следует отождествлять. При очень малых значениях поверхностной концентрации полимерных молекул должны проявляться некоторые особенности, способные привести к изменению кинетики и механизма вторично-радикального цепного процесса деструкции макромолекул по сравнению с закономерностями разложения полимера в блоке. Во-первых, это ослабление взаимодействия между самими макромолекулами на подложке (в пределе — изолированные макромолекулы), приводящее к ограничению или полному исключению бимолекулярных реакций в системе макромолекул [4]. Во-вторых, возможно влияние на характер деструкции твердой поверхности подложки путем уменьшения подвижности на ней макромолекул полимера [5]. И, наконец, при изучении деструкции макромолекул в тонком слое открывается возможность обнаружения катализитического действия материала подложки на полимер в процессе деструкции [6].

Учитывая сказанное, в настоящей работе предприняты исследования особенностей термодеструкции очень тонких полимерных пленок, осажденных на поверхности металла.

Для исследования термодеструкции образцов в виде тонких пленок, масса которых выражается долями микрограмма, был использован метод, аналогичный методу «прямой вспышки» в соединении с время-пролетным масс-спектрометром, применяемый обычно для изучения термодесорбции газов с поверхностей металла [7].

Минимальные значения поверхностной концентрации адсорбированных на подложке макромолекул (число мономерных единиц на 1 см^2 поверхности адсорбента) определяются, в частности, чувствительностью масс-спектрометра и могут составлять доли мономолекулярного покрытия. Исследовали три полимера: ПММА, ПС и поли- α -метилстирол ($\text{П-}\alpha\text{-МС}$) с $M=300\,000$, 30 000 и 43 000 соответственно*. Кинетика и механизм термодеструкции этих полимеров в блоке в настоящее время хорошо изучены [3].

Адсорбентом в наших опытах была tantalовая лента толщиной 200 $\mu\text{м}$ с площадью рабочей части поверхности $\sim 1 \text{ см}^2$. Перед каждым нанесением полимера на подложку последнюю выдерживали ~ 10 мин. при 600° в высоком вакууме. Пленки наносили на подложку путем выдерживания последней определенное время в разбавленном растворе полимера (адсорбция макромолекул из раствора [5]). Концентрация растворов составляла $10^{-3}\%$. В качестве растворителя использовали хлороформ. После нанесения образца подложку помещали в вакуумной камере время-пролетного масс-спектрометра и нагревали электрическим током. Исходный вакуум в системе с безмасляной откачкой, использованной в нашей установке, был $1\cdot10^{-7}$ тор. Температуру ленты-подложки измеряли термопарой 200 $\mu\text{м}$. Чувствительность масс-спектрометра к потоку исследуемых летучих продуктов деструкции полимеров (главным образом соответствующих мономеров) составляла $\sim 10^{12}$ молекул/сек·мм шкалы. Среднюю весовую толщину пленок определяли исходя из данных о концентрации и количестве раствора полимера, нанесенного на поверхность адсорбента. Наряду с этим исходное количество полимера на подложке определяли по площади под кинетической кривой и данным о чувствительности масс-анализатора к потоку газа.

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости температуры образца ПММА и интенсивности выхода мономера метилметакрилата (пик с массой 100) от времени в процессе деструкции. Обработка подобных кинетических кривых позволяет определять параметры процесса. На рис. 2 приведены зависимости констант скорости образования мономеров от температуры, построенные для различных толщин пленок ПММА, ПС и $\text{П-}\alpha\text{-МС}$. На рис. 3 показана зависимость энергии активации термодеструкции E от толщины слоя исследованных полимеров во всем измеренном диапазоне, определенная по опытным данным типа изображенных на рис. 2. Средняя ошибка в определении энергии активации составляет величину 2 ккал/моль.

Полученные экспериментальные данные о термодеструкции тонких полимерных пленок (рис. 1–3) следует сопоставить с имеющимися результатами изучения термодеструкции этих же полимеров в блоке.

Согласно [3], энергии активации деструкции ПС и ПММА, не содержащих дефектов в химической структуре макромолекул, составляют величину порядка 50–55 и 45–50 ккал/моль соответственно. Для ПС, судя по рис. 3, наблюдается совпадение значений E в блоке и в виде тонких слоев в диапазоне толщин от максимальных вплоть до 10 Å. Этот факт наряду с фактом неизменности состава летучих продуктов деструкции указывает на сохранение механизма термодеструкции ПС для пленок любых толщин вплоть до 10 Å. Для толщин менее 10 Å,

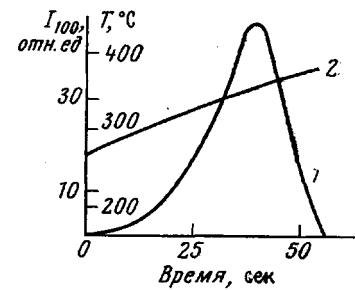


Рис. 1. Зависимость интенсивности выхода мономера метилметакрилата I_{100} (1) и температуры образца ПММА (2) от времени, толщина пленки 200 Å

хромель-алюмель диаметром 200 $\mu\text{м}$. Чувствительность масс-спектрометра к потоку исследуемых летучих продуктов деструкции полимеров (главным образом соответствующих мономеров) составляла $\sim 10^{12}$ молекул/сек·мм шкалы. Среднюю весовую толщину пленок определяли исходя из данных о концентрации и количестве раствора полимера, нанесенного на поверхность адсорбента. Наряду с этим исходное количество полимера на подложке определяли по площади под кинетической кривой и данным о чувствительности масс-анализатора к потоку газа.

* Полимеры приготовлены методом анионной полимеризации в ИВС АН СССР А. Ф. Подольским [8].

как видно из рис. 3, значение E возрастает до величины, близкой к 65 ккал/моль. Увеличение E указывает на смену механизма термодеструкции ПС. Можно полагать, что при толщинах пленок, меньших 10 Å, т. е. когда покрытие адсорбента становится меньше мономолекулярного, макромолекулы на подложке изолированы друг от друга [9]. В этом случае исключается возможность гибели макрорадикалов в результате их взаимодействия и деструкция сводится к разрыву по закону случая связей С—С с образованием макрорадикалов и последующей их полной деполимеризацией. Энергия активации термодеструкции при этом соответствует энергии диссоциации связей С—С в ПС, т. е. $E=E_{\text{дис}}=65$ ккал/моль. Катализа термодеструкции ПС подложкой, по-видимому, не происходит.

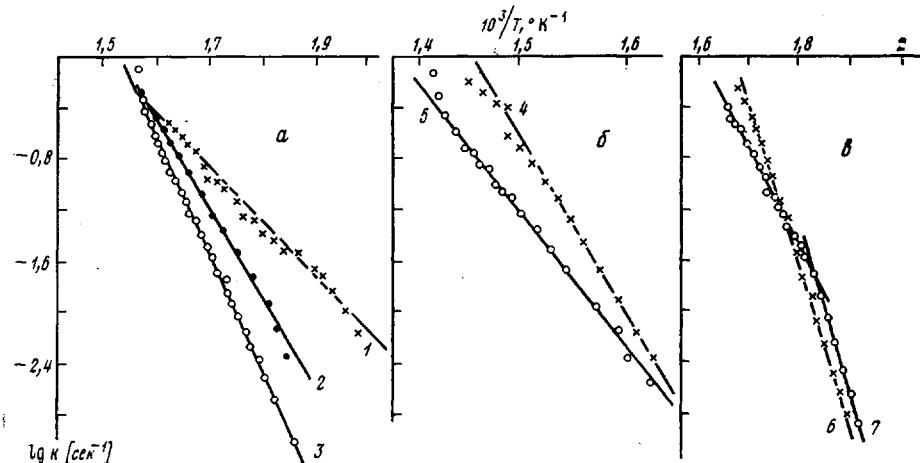


Рис. 2. Зависимость константы скорости k (сек⁻¹) реакций термодеструкции пленок ПММА (а), ПС (б) и П- α -МС (в) от обратной температуры, толщина пленок, Å: 1 – 2, 2 – 20, 3 – 200, 4 – 3, 5 – 125, 6 – 5, 7 – 160

Катализа термодеструкции на подложке из tantalа не наблюдается и для П- α -МС. На рис. 2, в и 3, б приведены соответственно зависимость константы скорости выхода мономера от температуры и зависимость энергии активации термодеструкции П- α -МС от толщины слоя полимера. Следует отметить, что для П- α -МС наблюдается некоторая особенность в характере термодеструкции по сравнению с ПС. Эта особенность связывается со спецификой процесса деполимеризации макрорадикалов П- α -МС, а именно с большой длиной кинетической цепи деполимеризации [3, 10]. В литературе имеются данные об энергии активации термодеструкции П- α -МС в блоке. Приводятся значения от 45 до 65 ккал/моль. Считают [10], что величина $E=45$ ккал/моль получается в случае, когда имеет место рекомбинация радикалов в процессе деструкции, а 65 ккал/моль — в случае полной деполимеризации макрорадикалов после их образования.

В наших опытах с П- α -МС также обнаружены два уровня энергии активации $E_1=61$ и $E_2=40$ ккал/моль (см. рис. 2, в и 3, б). Они проявляются следующим образом. На начальной стадии деструкции, когда концентрация разорванных связей (и макрорадикалов) низка, их деполимеризация проходит до конца, т. е. $E=E_1$. На более поздних стадиях имеется существенная вероятность рекомбинации радикалов, т. е. $E=E_2$. По мере уменьшения толщины пленки доля образца, распадающегося с $E=E_1$, растет от 30 до 100% (рис. 3, б).

При толщинах меньше 10 Å (изолированные макромолекулы) весь образец деструктирует с $E=E_1$.

Таким образом, для ПС и П- α -МС можно говорить об отсутствии влияния адсорбента (естественно окисленной tantalовой подложки) на их термодеструкцию.

В случае ПММА наблюдается иной характер зависимости E от толщины слоя. Начиная с толщин слоя ПММА в 70 Å, энергия активации падает от значений E , характерных для термодеструкции этого полимера в блоке, до 20 ккал/моль (рис. 3, а). При этом для исследованного в работе ПММА уменьшение E имеет немонотонный вид. В диапазоне толщин 10–40 Å энергия составляет приблизительно 30 ккал/моль, а ниже 10 Å она вновь уменьшается, достигая 20 ккал/моль.

Если считать, что и для ПММА в слое толщиной менее 10 Å справедливы высказанные выше соображения об изолированности макромолекул, то энергию активации 20 ккал/моль следует считать энергией, характеризующей энергию диссоциации связей С–С в изолированной адсорбированной на подложке макромолекуле ПММА.

Уменьшение энергии активации термодеструкции ПММА в ультратонких слоях указывает, по нашему мнению, на наличие каталитического влияния подложки. Возможно взаимодействие функциональных групп ПММА, например С=О, с некоторыми активными центрами поверхности адсорбента, приводящее к существенному ослаблению химических связей внутри макромолекул.

При покрытиях, больших, чем монослойная, термодеструкция должна включать стадию гибели макрорадикалов по «квадратичному закону». При этом E является сложной функцией энергий активации элементарных стадий (инициирования, деполимеризации, гибели радикалов). В диапазоне толщин 10–70 Å для ПММА E также меньше, чем в блоке. Поэтому можно предположить, что макромолекулы в этом слое имеют хотя бы один непосредственный контакт с подложкой. Учитывая радикально-цепной характер термодеструкции полиметилметакрилата, этого уже достаточно, чтобы повлиять на валовую энергию процесса E .

С другой стороны, возможно также, что в указанном диапазоне расчетных толщин слоя проявляется особенность свойств несплошной (островковой) макромолекулярной структуры.

Таким образом, на примере ПММА показано, что взаимодействие на границе раздела металл – полимер может выражаться в понижении энергии активации термодеструкции приграничных ультратонких полимерных пленок. В этом случае, по-видимому, происходит перераспределение электронных плотностей исходных макромолекул при адсорбции на активных центрах поверхности подложки. Можно считать, что рассматривая адгезию на молекулярном уровне и исключая возможные влияния макроскопической дефектности переходных слоев [11], увеличение адгезионной прочности для полимеров, взаимодействующих с подложкой подобно ПММА, может быть получено за счет резерва когезионной прочности исходных макромолекул полимера. Таким образом, чем выше когезионная прочность

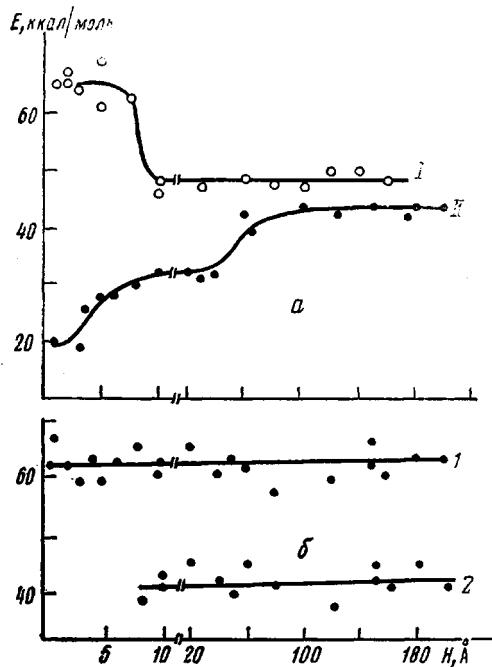


Рис. 3. Зависимость энергии активации термодеструкции от толщины пленки полимера:
а – ПС (I), ПММА (II), б – П- α -МС; 1 – E_1 , 2 – E_2

макромолекул подобных полимеров, тем более высокой может быть достигнута и их молекулярная адгезионная прочность.

Результаты настоящей работы показывают также, что применение метода «прямой вспышки» при исследовании термодеструкции ультратонких слоев полимера на подложке в соединении с время-пролетной масс-спектрометрией дает ценную информацию о взаимодействии полимеров с подложкой и об особенностях их вторично-радикальных превращений. Дальнейшее использование подобной методики представляется перспективной, в частности, для решения ряда проблем, перечисленных, например, в [12].

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
5 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Берлин, B. E. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
2. B. A. Белый, Н. И. Егоренко, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971.
3. C. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
4. I. C. McNeil, M. A. J. Mohammed, Europ. Polymer J., 8, 975, 1972.
5. Ю. С. Липатов, Л. Н. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
6. A. C. Кузьминский, В. Д. Зайцев, Н. И. Лепиков, Докл. АН СССР, 125, 1057, 1959.
7. V. N. Ageev, N. I. Ionov, Progress in Surface Science, v. 5, Oxford, New York, Торонто, Sydney, 1975, p. 1.
8. A. A. Коротков, А. Ф. Подольский, Катализическая полимеризация виниловых мономеров, «Наука», 1973.
9. G. Koszterszitz, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 178, 2437, 1977.
10. D. H. Grant, E. Vance, S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 56, 1697, 1960.
11. Я. О. Бикерман, Успехи химии, 41, 1431, 1972.
12. Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы, «Химия», 1977.

THE STUDY OF THE THERMAL DEGRADATION OF ULTRA-THIN POLYMERIC FILMS USING THE METHOD OF MASS-SPECTROMETRY

Pozdnyakov O. F., Regel' V. P., Redkov B. P., Shalimov V. V.

Summary

Thermal degradation of thin layers of the polymers (PMMA, P- α -MS, PS) absorbed from a dilute solution at a surface of a metal has been studied by the method of mass-spectrometry. The dependence of the activation energy of thermal degradation on a mean film thickness has been determined in the range from several units to hundreds of \AA . It is shown that interaction at the metal — polymer interface can result in decreasing the activation energy of thermal degradation (PMMA), or in varying the mechanism of the secondary radical reactions of the degradation of insulated macromolecules (PS, P- α -MS).