

© 1992 г. С. Х. Табаров, В. Ф. Лобанцова, О. Ф. Поздняков,  
М. К. Курбаналиев

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК  
СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
СО СТИРОЛОМ НА ПОВЕРХНОСТИ  
СЕРЕБРЯНОЙ ПОДЛОЖКИ

Методом масс-спектрометрии проведено изучение термодеструкции ультратонких слоев сополимеров бутадиена и метилметакрилата со стиролом на поверхности серебряной подложки. Определена зависимость энергии активации термодеструкции от среднемассовой толщины пленки в диапазоне от единиц до десятков нанометров. Термодеструкция ультратонких пленок сополимеров катализируется серебряной подложкой.

Интерес к исследованию процессов термодеструкции ультратонких полимерных пленок (УТП), адсорбированных на поверхности металлических подложек, объясняется как необходимостью получения информации о термической стабильности межфазных структур в полимер-металлических композитах и покрытиях, так и возможностью определения природы молекулярного взаимодействия на границе раздела гетерогенных фаз. В предыдущей работе [1] сообщалось об особенностях термодеструкции УТП сополимеров бутадиена и метилметакрилата со стиролом на поверхности металлических подложек из tantalа, платины, никеля, железа, алюминия и меди. Цель настоящей работы — изучение термодеструкции сополимеров бутадиена со стиролом (СБС) и метилметакрилата со стиролом (СМС) на поверхности серебряной подложки с использованием термодесорбционной спектроскопии в соединении с масс-спектрометрическим анализом [2–5], что позволяет проводить исследование состава и кинетики образования летучих продуктов термодеструкции на тончайших адсорбционных слоях полимеров. Информация, получаемая в подобных исследованиях, широко используется при изучении поверхностей раздела композиционных материалов, адгезии, трения и других аспектов контактного взаимодействия полимер — твердое тело [6].

В качестве полимерных объектов выбирали блок-сополимеры СБС и СМС ( $M_n=5\cdot10^4$  и  $8\cdot10^4$  соответственно). Содержание стирольных звеньев как в СМС, так и в СБС составляло 30%.

Металлической подложкой служила окисленная поликристаллическая лента из серебра толщиной 0,1 мм с площадью рабочей поверхности 1 см<sup>2</sup>. Перед нанесением полимерных пленок подложку подвергали термовакумной обработке. УТП изучаемых сополимеров получали на воздухе путем накапывания определенного объема их разбавленных растворов (концентрация  $10^{-3}$  мас.%) в хлороформе и толуоле на рабочую поверхность подложек при помощи калиброванного микрошприца. Толщину пленок оценивали как среднемассовую. Термодеструкцию пленок проводили в рабочей камере масс-спектрометра при монотонном нагревании лент — подложек электрическим током до полного удаления полимера с одновременной регистрацией состава и кинетики образования летучих продуктов [3].

На рис. 1 приведены масс-спектры летучих продуктов термодеструкции УТП. Как видно из рис. 1, а, термодеструкция СМС протекает с образованием в основном мономеров — метилметакрилата (ММА) (пики с  $m/e=41, 69, 100, 39, 15$  и т. д.) и стирола (пики с  $m/e=104, 103, 78, 51, 77, 50, 39, 52$  и т. д.). Соотношение мономеров в летучих продуктах

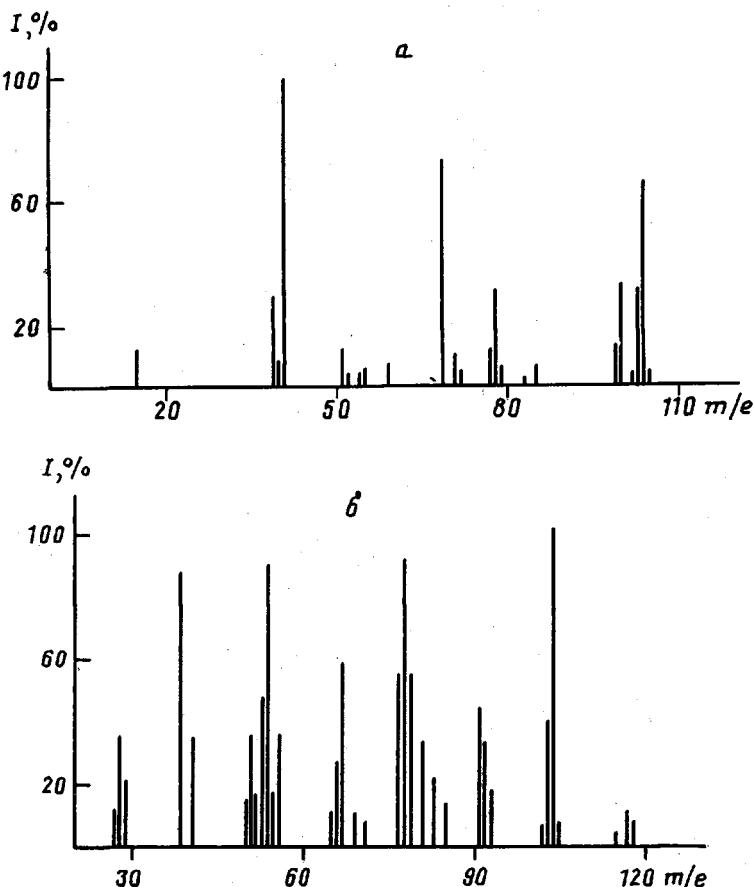


Рис. 1. Масс-спектры летучих продуктов термодеструкции ультратонкой пленки СМС – серебро (а) при 703 К и СВС – серебро (б) при 693 К.  
Толщина пленок  $\bar{d}_0 = 5$  нм

для СМС близко к исходному соотношению их в блок-сополимере, т. е. 70% ММА и 30% стирола. Это говорит о том, что СМС в виде УТП при вакуумной термодеструкции практически полностью распадается до мономера, как и в блочных образцах [7].

Термодеструкция ультратонких полимерных пленок СВС, как видно из рис. 1, б, сопровождается выделением стирола, бутадиена (пики с  $m/e = 54, 39, 53, 27, 41, 28$ ) и бутена (пики с  $m/e = 41, 56, 39, 55$  и т. д.). Выход стирола, бутадиена и бутена составляет 26, 55 и 12% соответственно. Кроме того, наличие пиков с  $m/e = 67, 81, 66, 65, 69, 71$  и с  $m/e = 117, 118, 91, 115, 39, 51, 116$  свидетельствует об образовании олигомерных осколков. Например, группа пиков с  $m/e = 117, 118, 91, 115, 39, 51, 116$  близка к масс-спектру  $\beta$ -метилстирола, вероятно, образующегося при разрыве внутренних связей у мест соединения блоков бутадиена и стирола.

Таким образом, анализ масс-спектров летучих продуктов термодеструкции ультратонких полимерных пленок СМС и СВС на подложке из серебра в интервале толщин от десятков до десятых долей нанометров не выявил существенных качественных отличий от термодеструкции этих же полимеров в блочном состоянии. Однако в продуктах термодеструкции СМС (так же, как и в блоке) не обнаружено соединений типа димера стирола, в то время как содержание стирольных звеньев в обоих со-

полимерах одинаковое. Известно, например, что образование олигомерных осколков в ПС обусловлено процессом внутримолекулярного диспропорционирования свободных валентностей. Вероятно, наличие в цепи СМС рядом со стирольным блоком легко деполимеризующегося блока из ММА-звеньев снижает возможность внутримолекулярного диспропорционирования концевых стирольных макрорадикалов и, как следствие, образование димера. Напротив, одной из причин относительно меньшего выхода стирола при широлизе СБС по сравнению с СМС можно считать присутствие рядом со стирольным блоком слабо деполимеризующегося блока бутадиена, который способствует внутримолекулярному диспропорционированию.

Влияние природы металлической подложки на процесс термодеструкции адсорбированных слоев макромолекул обнаруживается при изучении кинетических параметров реакции. На рис. 2 представлены зависимости скоростей образования летучих продуктов термодеструкции СМС в УТП толщиной 1 нм на поверхности серебряной подложки от температуры. Там же для сравнения приведена кинетическая кривая для пары СМС – никель. Как видно, приведенные зависимости для серебра и никеля заметно отличаются друг от друга. Так, на серебряной подложке (кривая 1) температура начала и максимума термораспада СМС заметно ниже, чем на никелевой подложке. Энергии активации  $E$ , рассчитанные по температурным зависимостям константы скорости образования ММА составляют 150 и 193 кДж/моль для СМС на серебре и никеле соответственно.

При определении энергии активации процесса по выходу других летучих продуктов, например по стиролу для СМС и по стиролу или бутадиену для СБС, были получены близкие результаты.

Для двух пар полимер – металлы (СМС – серебро, СБС – серебро) были измерены зависимости величины энергии активации  $E$  от среднемассовой толщины пленок  $\delta_0$ . Зависимости  $E=f(\delta_0)$  позволяют судить как о наличии, так и об интенсивности хемосорбционного взаимодействия на границе раздела фаз полимер – поверхность подложки [2–4]. На рис. 3 приведены эти зависимости. Для сравнения там же приведены зависимости  $E=f(\delta_0)$  для пар СМС – никель и СБС – никель.

Проведем сравнение экспериментальных результатов, приведенных на рис. 3, с имеющимися в литературе данными по термодеструкции блочных образцов этих полимеров. Известно, что энергия активации термодеструкции блочного СМС [8, 9] составляет  $\sim 190$ – $210$  кДж/моль. Это значение хорошо совпадает с  $E$  для пары СМС – никель во всем диапазоне исследованных толщин. В случае пары СМС – серебро при  $\delta_0 \geq 9$  нм значение  $E$  совпадает с энергией термодеструкции блочного образца, а при  $\delta_0 \leq 9$  нм наблюдается заметное снижение  $E$ . Такое поведение энергии активации свидетельствует о существовании сильного специфического взаимодействия между макромолекулами СМС и поверхностными активными центрами серебряной подложки, приводящего к катализу термодеструкции полимера. Видимо, количество активных центров, на которых зарождаются радикальные цепи деполимеризации в СМС составляет ничтожную часть по сравнению с количеством продуктов деполимеризации макроцепей (мономером). Действительно, масс-спектрометрический анализ указывает на деполимеризацию как главную реакцию термораспада СМС.

Ранее [3] было показано, что, например, tantalовая подложка катализирует термодеструкцию ПММА, в то время как на термодеструкцию ПС она не влияет. Каталитическое влияние ряда подложек, в том числе и tantalовой, на термодеструкцию ПММА обусловлено хемосорбционным взаимодействием функциональных эфирных групп макромоле-

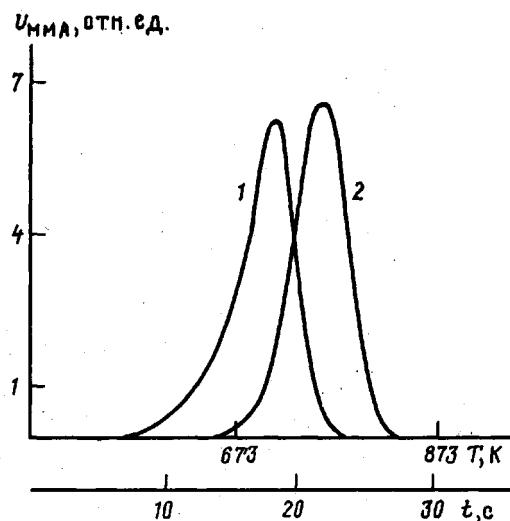


Рис. 2. Зависимость скорости образования мономера ММА от температуры образца и от времени при термодеструкции ультратонкой пленки СМС толщиной  $\delta_0=1$  нм на серебряной (1) и никелевой (2) подложках

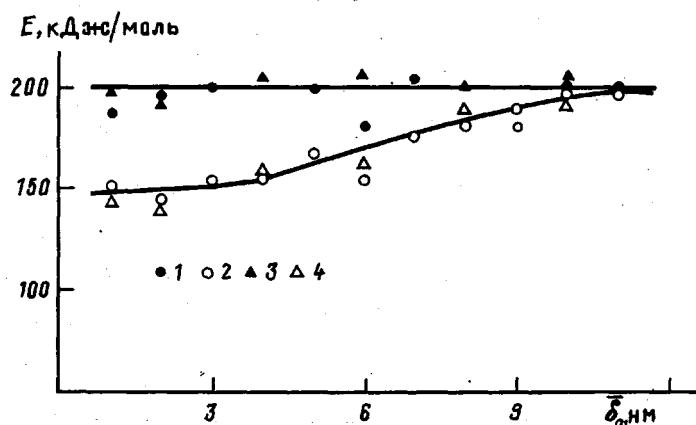


Рис. 3. Зависимость энергии активации  $E$  термодеструкции ультратонких пленок СМС и СБС от исходной среднемассовой толщины пленок  $\delta_0$  для систем: СМС – никель (1), СМС – серебро (2), СБС – никель (3), СБС – серебро (4)

кул полимера с активными центрами подложки, приводящим к ослаблению разрываемых скелетных связей С–С. Подобный эффект снижения  $E$  для блок-сополимера, по нашему мнению, позволяет сделать важный вывод о том, какие блоки макромолекул адсорбированы, т. е. имеют непосредственный первичный контакт с поверхностью, а какие находятся в виде так называемых петель. Отсюда можно предположить, что в случае СМС – серебро участки звеньев ММА адсорбированы на поверхности подложки.

Термодеструкция СБС также катализируется серебряной подложкой. Так, из рис. 3 видно, что на серебряной подложке при толщинах  $\delta_0 \geq 9-10$  нм  $E$  совпадает со значением энергии активации термодеструкции блочного СБС, а при  $\delta_0 \leq 9-10$  нм наблюдается падение  $E$ . На никелевой же подложке значение  $E$  для СБС во всем исследованном диапазоне остается неизменным и равным для блочных образцов.

Проявление катализитических свойств серебряной подложки при термодеструкции двух сополимеров с различными функциональными группами, вероятно, связано с наличием на ее поверхности активных центров разной природы, по крайней мере двух типов. К первому типу можно отнести активные центры типа анионных вакансий в окисном слое, которые являются центрами хемосорбции для кислородсодержащих функциональных групп СМС [10]. Вторым типом могут служить свободные *d*-орбитали металла, способные взаимодействовать с двойными изолированными связями бутадиеновых звеньев в СБС.

Таким образом, термостабильность СМС и СБС в виде УТП на подложке определяется прежде всего природой оксидного слоя металла и типом функциональных групп макромолекул, непосредственно контактирующих с поверхностью. В частности, никелевая подложка проявляет себя в отношении как СМС, так и СБС как инертная и не снижает их термостабильности по сравнению со стабильностью сополимеров в блоке. Катализитическое действие серебряной подложки ярко проявляется в снижении величины энергии активации термодеструкции СМС и СБС. Зависимости  $E=f(\delta_0)$  позволяют характеризовать толщину модифицированной переходной зоны в системе полимер — металл вообще, и СМС — СБС — серебро в частности, а также интенсивность катализа и катализическую «емкость» поверхности подложки.

Инертность никелевой подложки по отношению ко всем изученным нами полимерам объясняется наличием на ее поверхности довольно прочного однородного монослоя оксида NiO без заметного нарушения стехиометрии [11].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поздняков О. Ф., Табаров С. Х., Курбаналиев М. К., Лобанцова В. Ф. // Журн. прикл. химии. 1989. № 2. С. 375.
2. Поздняков О. Ф., Регель В. Р. // Современные методы исследования полимеров. М., 1982. С. 169.
3. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Редков Б. П., Шалимов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2494.
4. Поздняков О. Ф., Регель В. Р. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1979. № 5. С. 129.
5. Ageev V. N., Jonov N. I. // Progr. in Surface Science. 1975. V. 5. P. 1.
6. Adsorption on metall surface/Ed. by Banard J. Amsterdam; Oxford; New York, 1983. P. 271.
7. Уолл Л. А. Аналитическая химия полимеров. Т. 2/Под ред. Клейна Г. М., 1965. С. 152.
8. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. 328 с.
9. Грасси Н. Химия деструкции полимеров. М., 1962. 252 с.
10. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М., 1969. 350 с.
11. Табаров С. Х. // Матер. респ. конф. по проблемам физики прочности и пластичности полимеров. Душанбе, 1986. С. 60.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина, Душанбе

Поступила в редакцию  
22.05.91