

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 2004 г. Б. М. Гинзбург\*, Е. Ю. Меленевская\*\*, А. В. Новоселова\*\*,  
А. О. Поздняков\*, О. Ф. Поздняков\*\*\*, Б. П. Редков\*\*\*, А. С. Смирнов\*\*\*\*,  
А. А. Шепелевский\*, Л. А. Шибаев\*\*, О. А. Ширяева\*\*\*\*\*

\*Институт проблем машиноведения Российской академии наук  
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

\*\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

\*\*\*\*Санкт-Петербургский государственный университет. Геологический факультет  
199004 Санкт-Петербург, Университетская наб., 5

\*\*\*\*\*Общество с ограниченной ответственностью "Альдус"  
198103 Санкт-Петербург, Лермонтовский пр., 50

Поступила в редакцию 24.04.2003 г.

Принята в печать 16.09.2003 г.

Методами широкоугловой дифракции рентгеновских лучей и термодесорбционной масс-спектрометрии исследованы изменения структуры и термического поведения фуллерена  $C_{60}$  в матрице атактического ПММА. При получении пленок из растворов атактического ПММА с примесью небольшого количества фуллерена  $C_{60}$  происходит образование агрегатов  $C_{60}$ , содержащих до 100 молекул. Агрегаты обладают определенной упорядоченностью, далекой от кристаллической фазы, но более совершенной, чем аморфная.

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] было исследовано влияние фуллерена  $C_{60}$  на процессы термоокислительной деструкции атактического ПММА, синтезированного методом свободнорадикальной полимеризации. Введение 1%  $C_{60}$  в пленку полимера приводило к повышению температуры начала потери массы пленки  $T_0$  при ее нагревании. Однако при 10%-ной концентрации  $C_{60}$ , хотя и наблюдалось повышение  $T_0$  по сравнению с аналогичной температурой для исходного образца, но значительно меньшее, чем для образцов с содержанием 1% фуллерена.

Было высказано предположение, что подобные явления связаны с сегрегацией молекул фуллерена в процессе приготовления пленок [2]. Фуллеренсодержащие пленки получали путем удаления растворителя из тонких слоев совмест-

ных растворов  $C_{60}$  и полимера. По мере испарения растворителя может происходить микрофазное разделение растворенных компонентов. Степень и характер разделения, очевидно, зависят от многих связанных между собой параметров (скорости испарения растворителя, вязкости раствора, скорости диффузии молекул фуллерена, их взаимодействия с полимером и т.п.), которые в конечном счете определяют структуру и свойства образующейся пленки.

В настоящей работе методами широкоугловой рентгенографии и масс-спектрометрического термического анализа (МТА) исследованы изменения структуры и термического поведения фуллерена  $C_{60}$ , введенного в матрицу атактического ПММА путем отливки пленок из их общих растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленный атактический ПММА с  $M = 8.5 \times 10^4$ . Фуллерен  $C_{60}$  получали по методу Хуффмана-Кречмера [3]. Готовили раз-

<sup>1</sup> Работа посвящается памяти Станислава Иосифовича Кленнина.

E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru (Гинзбург Борис Моисеевич).

дельно растворы ПММА и фуллерена  $C_{60}$  в *o*-дихлорбензоле. Затем растворы смешивали в пропорции, необходимой для получения 1 и 10%-ной концентрации  $C_{60}$  в пленке ПММА. Из полученных растворов в комнатных условиях на покровных стеклах отливали пленки толщиной ~70 мкм.

Исследования пленок методом широкоугловой рентгенографии проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 ( $\text{Cu}K\alpha$ -излучение) с графитовым кристаллом-монохроматором, используя схему Брегга-Брентано, а также снимали фоторентгенограммы на плоскую пленку. Стекла с исследуемыми пленками устанавливали непосредственно на гониометрической головке гониометра. На таких же стеклах исследовали тонкий слой порошка фуллерена  $C_{60}$  (с чистотой 99.7%) той же партии, которую использовали при изготовлении пленок. По измеренным значениям ширины рефлексов оценивали средние размеры кристаллитов  $\bar{L}_{hkl}$  в направлении  $[hkl]$  по формуле Шеррера [4]. Кроме того, размеры кристаллитов вдоль направления  $[111]$  и параметр  $g_{II}$  паракристаллических искажений решетки рассчитывали в соответствии с теорией Хоземанна [5] по результатам измерений нескольких порядков отражения от плоскостей (111):

$$(\delta s)^2 = (\delta s)_C^2 + (\delta s)_{II}^2 = \frac{1}{\bar{L}_{hkl}^2} + \frac{(\pi g_{II})^4 m^4}{d_{hkl}^2}, \quad (1)$$

где  $(\delta s)$  определяли по формуле

$$\bar{L}_{hkl} = \frac{K}{[(2\cos\theta/\lambda)]\delta\theta} \approx \frac{1}{(\delta s)} \quad (2)$$

В обеих формулах  $s = 2(\sin\theta)/\lambda$ ;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $K$  – константа, близкая к единице;  $2\theta$  – угол рассеяния,  $(\delta s)_C$  и  $(\delta s)_{II}$  – соответственно вклады размеров кристаллитов и искажений решетки в ширину рефлекса;  $m$  – порядок рефлекса,  $g_{II} = (\Delta d_{hkl}/d_{hkl})$  – относительные нарушения межплоскостного расстояния  $d_{hkl}$ . Формула (1) справедлива, если соблюдается условие

$$2\pi^2 g_{II}^2 m^2 \ll 1$$

Для изучения летучих продуктов термодесорбции из тех же образцов применяли метод МТА [6]. Использовали безмагнитный времязапись

ный масс-спектрометр марки МСХ-6, модернизированный присоединением специальной вакуумной камеры для нагревания образца. Образцы ПММА с содержанием фуллерена 1 и 10% наносили на подложку двумя способами. В одном случае на подложку из микрошипца выливали раствор полимерной композиции в толуоле, высушивали и затем помещали в камеру спектрометра. Пленки после сушки имели толщину ~200 нм. В другом случае поверхность подложки “штриховали” [7] твердыми образцами тех же полимерных композиций, которые исследовали рентгенографическим методом. Этот способ нанесения композиции позволяет исследовать материал, практически не нарушая его исходной морфологии. При обоих способах получения образцов масса исследуемой пробы составляла несколько микрограммов. Температурные зависимости скорости выхода фуллерена и молекулярного иона ПММА снимали одновременно по разным регистрационным каналам. При этом чувствительность масс-спектрометра относительно ионов фуллерена устанавливали на ~1 порядок более высокой, чем по отношению к молекулярному иону ПММА. Скорость нагревания составляла 3 град/с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Структура исходного фуллерена $C_{60}$*

На рис. 1 представлена дифрактограмма порошка фуллерена  $C_{60}$ , находящегося на стеклянной подложке. Рефлексы от фуллерена настолько резки и интенсивны, что рассеянием от подложки можно пренебречь. Согласно расчетам для гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотно упакованной (ГПУ) решеток, получаются практически одни и те же межплоскостные расстояния, но различаются интенсивности соответствующих рефлексов (табл. 1). Большинство наблюдаемых нами наиболее сильных рефлексов по своей интенсивности лучше согласуется с ГЦК-решеткой с симметрией  $Fm\bar{3}m$ , характерной для температур  $T > 260$  К [9], а межплоскостные расстояния с точностью до 0.01–0.02 Å соответствуют литературным данным [8–12]. Следует подчеркнуть, что на дифрактограмме отсутствуют рефлексы, соответствующие довольно сильному рефлексу 200 ГЦК-решетки или наиболее сильному рефлексу 101 ГПУ-решетки (их обозначения на дифрактограмме обведены штри-

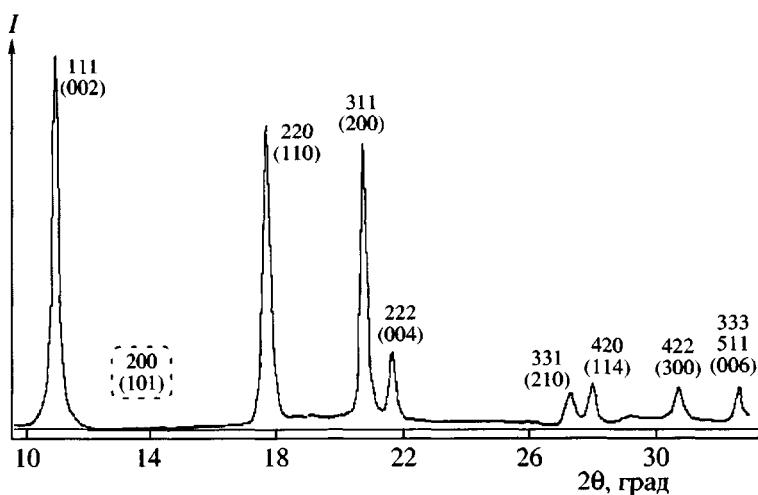


Рис. 1. Широкоугловая дифрактограмма порошка фуллерена C<sub>60</sub>, использованного в работе. Около рефлексов указаны их индексы в соответствии с решетками ГЦК и ГПУ (в скобках).

ховой линией вблизи места локализации). Отсутствие этих рефлексов обычно объясняют различными видами беспорядка в решетках, в частности ориентационным беспорядком, вызванным быстрым хаотическим вращением молекул C<sub>60</sub> при T > 260 K [9–13].

Съемка образцов германиевого эталона в исследуемой области углов рассеяния показала, что инструментальным уширением рефлексов при съемке пленок ПММА (см. ниже) можно пренебречь. В то же время для образцов фуллерена C<sub>60</sub> наблюдали рефлексы примерно такой же шири-

ны, как и рефлексы от эталона в близких областях углов рассеяния. Последнее означает, что размеры кристаллитов в порошке C<sub>60</sub> сопоставимы с размерами зерен в эталоне (несколько сотен ангстрем).

Построив по методу наименьших квадратов прямолинейную зависимость  $(\delta s)_0^2$  от  $m^4$  (рис. 2) для рефлексов 111, 222 и 333, по пересечению с осью ординат имеем  $L_{111} \approx 185 \text{ \AA}$ , а по наклону прямой —  $g_{11} \approx 2\%$ . Минимальное значение размера кристаллитов по тем же рефлексам (без учета влияния искажений решетки), а также по

Таблица 1. Экспериментальные значения межплоскостных расстояний d и относительных значений интенсивности I рефлексов для исследованного фуллерена C<sub>60</sub> и аналогичные параметры, рассчитанные для ГЦК ( $Fm\bar{3}m$ ) и ГПУ ( $D_6^4h$ ) решеток [8–11]

Индексы рефлексов		$d_{\text{расчет}}, \text{\AA}$		$I_{\text{расчет}}$		$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$I_{\text{эксп}}$
ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГПУ		
111	002	8.18	8.18	100	38	8.18	100
200	101	<b>7.09</b>	<b>7.68</b>	<b>54</b>	<b>100</b>	—	0
220	110	5.01	5.01	46	24	5.00	81
311	200	4.27	4.28	59	35	4.26	76
222	004	4.09	4.09	17	7	4.08	21
331	210	3.25	3.278	25	19	3.22	9
420	114	3.17	3.17	24	12	3.16	12
422	300	2.892	2.90	17	4	2.88	11
333, 511	006	2.727	2.73	18	6	2.72	11

Примечание. Полужирным шрифтом выделены рассчитанные параметры, соответствующие рефлексу, отсутствующему на экспериментальных дифрактограммах.

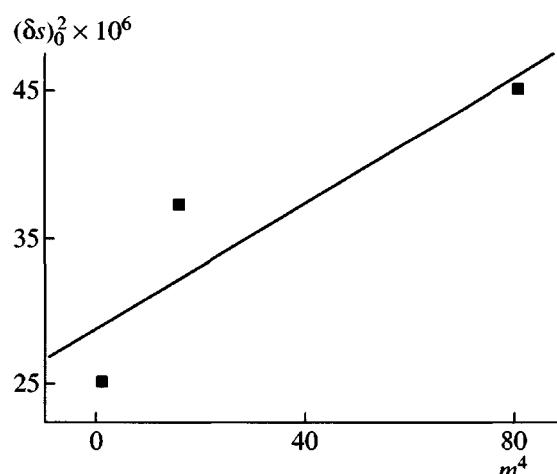


Рис. 2. Зависимость  $(\delta s)_0^2$  от  $m^4$  для порошка фуллерена  $C_{60}$ .

рефлексу 220, составляет 300–400 Å. Полученные значения размеров кристаллитов следует считать лишь приближенной оценкой, во-первых, потому что формула Шеррера неприменима при размерах более нескольких сотен ангстрем, а во-вторых, при построении рис. 2 наблюдается большой разброс данных.

Таким образом, кристаллиты в исходном фуллерене  $C_{60}$  достаточно совершенны и составляют в поперечнике несколько сотен ангстрем.

#### Структура фуллерена $C_{60}$ в матрице ПММА

При рассмотрении в поляризационный оптический микроскоп МИН-8 пленки ПММА, содержащие  $C_{60}$ , выглядят прозрачными, т.е. на оптическом уровне структуры они однородны. На фоторентгенограммах пленок чистого ПММА видны два диффузных гало; фоторентгенограммы пленок ПММА с содержанием фуллерена 1% практически не меняются; при содержании  $C_{60}$  10% в пленке ПММА на фоторентгенограммах дополнительно появляются два диффузных и плохо разрешенных рефлекса от агрегатов  $C_{60}$ .

Соответствующие данные представлены на дифрактограммах образцов, находящихся на стеклянной подложке (рис. 3а–3в). Все дифрактограммы нормировали к одинаковой интенсивности при угле рассеяния 3°. Для учета рассеяния стеклянной подложкой из интенсивности указанных дифрактограмм вычитали интенсивность рассеяния от самой подложки (рис. 3г). Разностные дифрактограммы позволяли уточнить положе-

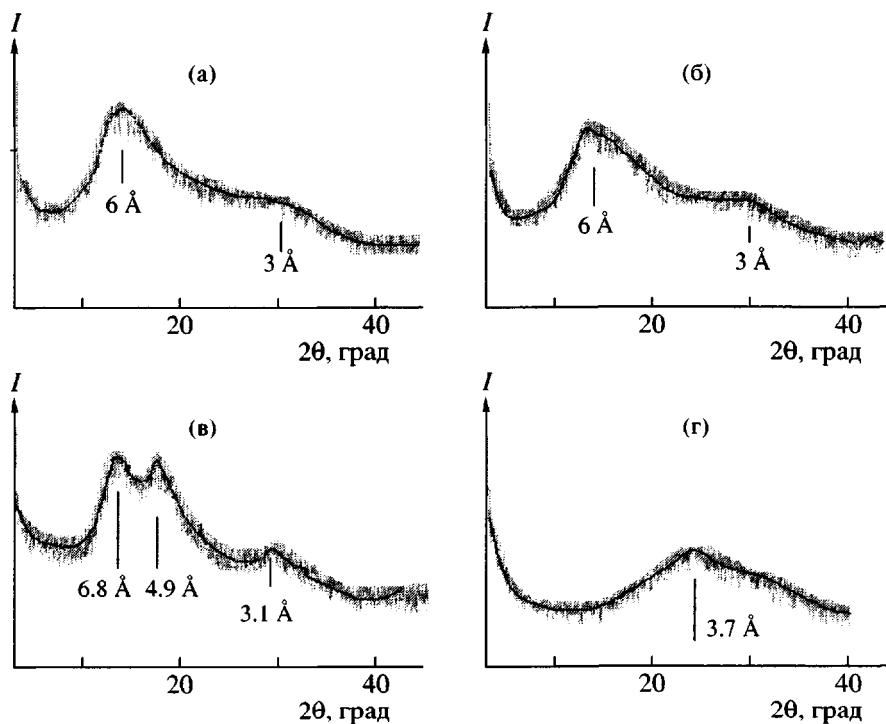


Рис. 3. Широкоугловые дифрактограммы пленок на стеклянной подложке чистого ПММА (а), ПММА + 1%  $C_{60}$  (б); ПММА + 10%  $C_{60}$  (в). г – дифрактограмма стеклянной подложки.

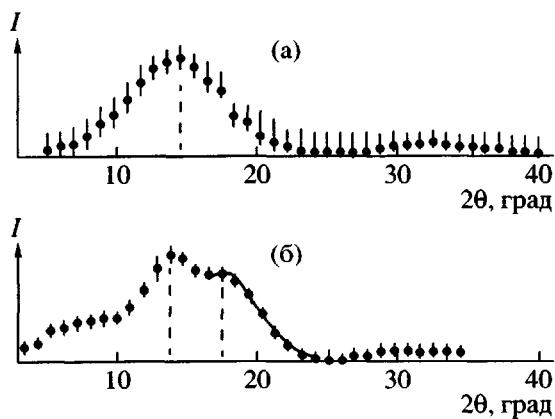


Рис. 4. Разностные широкоугловые дифрактограммы пленок чистого ПММА (а) и ПММА + 10%  $C_{60}$  (б).

ние и форму полученных диффузных максимумов (рис. 4). На рентгенограммах ПММА два порядка аморфного гало соответствуют межмолекулярному расстоянию  $d \sim 6 \text{ \AA}$ .

Отсутствие видимых изменений рентгенограмм при введении 1%  $C_{60}$ , по-видимому, обусловлено либо слабым агрегированием молекул фуллерена, либо полным его отсутствием, т.е. наибольшая часть молекул  $C_{60}$  диспергирована до уровня нескольких молекул или даже до молекулярного уровня.

Более определенные выводы можно сделать на основании результатов рентгенографических измерений образцов с содержанием  $C_{60}$  10%. Приблизительная оценка межплоскостных расстояний, соответствующих двум диффузным максимумам, дает 6.8 и 4.9  $\text{\AA}$ . В табл. 2 указаны межплоскостные расстояния, соответствующие наиболее близким из рассчитанных для кристаллических решеток  $C_{60}$ . Только второе из указанных расстояний проявляется на реальной дифрактограмме  $C_{60}$  в виде сильного рефлекса 220, другое расстояние на дифрактограмме  $C_{60}$  не проявляется (рис. 1), несмотря на то, что соответствует расчетам.

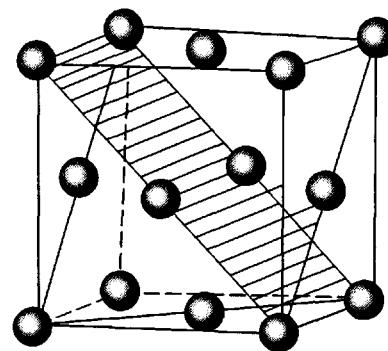


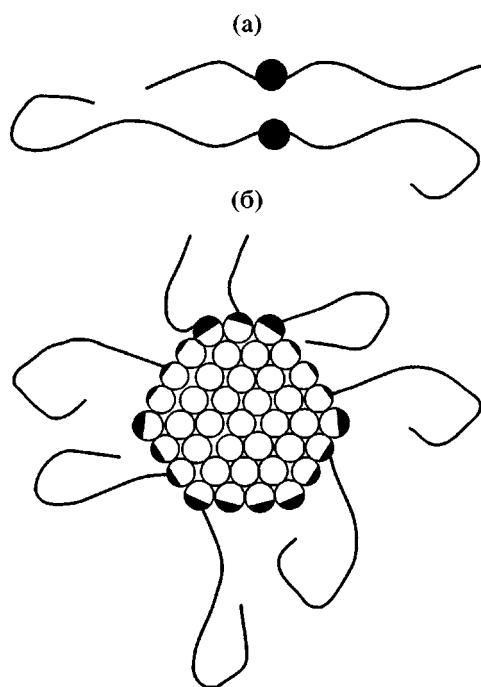
Рис. 5. Схема элементарной ячейки ГЦК-решетки фуллерена  $C_{60}$ . Заштрихована плоскость (110).

Поскольку, согласно расчетам, рефлексы 200 ГЦК-решетки (и 101 ГПУ-решетки)  $C_{60}$  относятся к числу наиболее интенсивных [8], это означает, что соответствующие кристаллографические плоскости являются структурообразующими – с них, очевидно, начинается зародышебразование кристаллической решетки  $C_{60}$ . Однако наличие матрицы ПММА “замораживает” дальнейший рост и структуру зародышей и препятствует хаотичному ориентационному вращению молекул  $C_{60}$ , что, по-видимому, и приводит к проявлению рефлекса 200 ГЦК-решетки, “невидимого” для кристаллитов чистого  $C_{60}$  в комнатных условиях.

Для появления любого рефлекса необходимо повторение минимум трех–четырех мотивов (четыре–пять плоскостей). Межплоскостное расстояние в решетке  $C_{60}$  в направлении [110] равно 10  $\text{\AA}$ . Поэтому в качестве грубой оценки можно предположить, что нижний предел истинных размеров зародыша, или конгломерата  $C_{60}$ , составляет 40–50  $\text{\AA}$ . В каждой плоскости (110) элементарной ячейки находится 6 молекул  $C_{60}$  (рис. 5). Следовательно, только в направлении [110] зародыш содержит 24–30 молекул  $C_{60}$ . Поскольку для агрегатов  $C_{60}$  наблюдается второй рефлекс, близкий к

Таблица 2. Сравнение экспериментальных данных для агрегатов  $C_{60}$  в матрице ПММА и кристаллитов чистого фуллерена  $C_{60}$

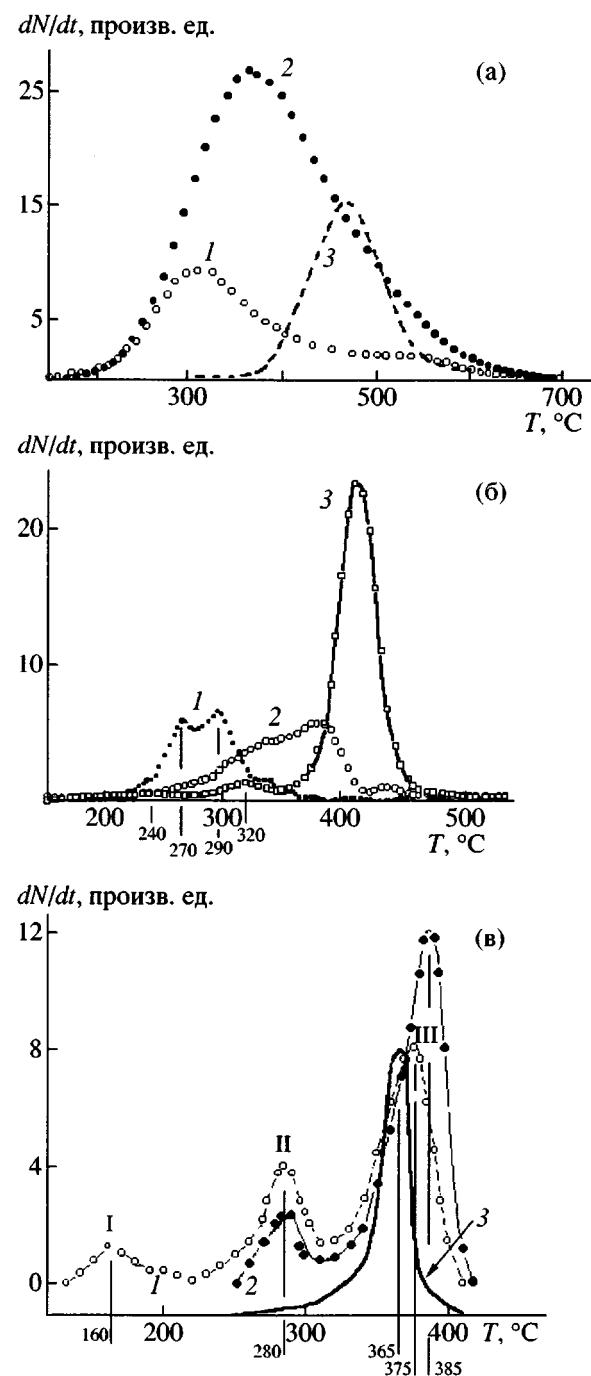
Положение рефлексов $2\theta_m$ для агрегатов $C_{60}$ , град	Межплоскостное расстояние в агрегатах $C_{60}$ , $\text{\AA}$	Рассчитанное положение ближайших рефлексов ГЦК-решетки $C_{60}$ , град	Рассчитанное межплоскостное расстояние в ГЦК-решетке $C_{60}$ , $\text{\AA}$
13	6.8	12.47	7.09
18	4.9	17.17	5.01



**Рис. 6.** Модель взаимодействия молекул  $C_{60}$  с макрорадикалами MMA: а – молекулы  $C_{60}$  диспергированы до молекулярного уровня; б – агрегация молекул  $C_{60}$ . Затушевана поверхность агрегата  $C_{60}$ , доступная для взаимодействия с цепями ПММА.

рефлексу 100, то в направлении [100] зародыш тоже содержит минимум четыре–пять плоскостей. Таким образом, общий объем зародыша следует оценить как содержащий около 100 молекул  $C_{60}$ . Схема сечения зародыша вместе с присоединенными молекулами полимера представлена на рис. 6б. Очевидно, для присоединения молекул ПММА доступна только небольшая часть молекул  $C_{60}$ , находящаяся на поверхности зародыша, в отличие от случая диспергирования молекул  $C_{60}$  до молекулярного уровня (рис. 6а), когда для взаимодействия с радикалами полимера доступна вся поверхность молекул  $C_{60}$ . Такая модель объясняет уменьшение эффективности воздействия фуллерена  $C_{60}$  на полимер при увеличении концентрации молекул  $C_{60}$ , сопровождающееся их агрегацией. Таким образом, формирование агрегатов  $C_{60}$  приводит к тому, что влияние фуллерена  $C_{60}$  на свойства пленок менее эффективно, чем действие в 10 раз меньшего количества отдельных молекул.

Представления об агрегировании молекул  $C_{60}$  подтверждаются методом МТА при нагревании



**Рис. 7.** Масс-спектрометрические температурные зависимости скорости выхода: а – молекулы  $C_{60}$  из пленок ПММА, нанесенных на подложку “штриховым” методом, с 1 (1) и 10%  $C_{60}$  (2) и из поликристаллической пленки чистого  $C_{60}$  толщиной в ~100 монослоев (3); б – молекулы  $C_{60}$  из пленок ПММА, нанесенных на подложку из раствора в толуоле с 1 (1), 10%  $C_{60}$  (2), и молекулярные ионы (с массой 100) из той же пленки ПММА с 1%  $C_{60}$  (3); в – молекулярный ион из пленки чистого свободнорадикального ПММА (1), из пленок, полученных из общих растворов ПММА с 2%  $C_{60}$  (2), и из пленок ПММА, привитого к  $C_{60}$  (3) [14]. Пояснения в тексте.

образцов в вакууме. На рис. 7а представлены термограммы выделения фуллерена из проб ПММА с 1 и 10% C<sub>60</sub>, нанесенных на подложку методом "штриховки". Там же для сравнения показана температурная зависимость выхода молекул C<sub>60</sub> из тонкой пленки чистого фуллерена. Нормировку кривых по общей массе фуллерена не проводили, поэтому следует сопоставлять лишь форму и положение кривых. При концентрации фуллерена 1% его десорбция происходит в широком диапазоне температур с максимумом при  $T_{m\ 1\%} = 320 \pm 5^\circ\text{C}$ . В случае 10%-ной концентрации максимум пика смещается в область более высоких температур ( $T_{m\ 10\%} = 370 \pm 5^\circ\text{C}$ ), приближаясь к  $T_m = 470 \pm 5^\circ\text{C}$  для чистого фуллерена. Отметим, что температурные диапазоны термодесорбционных спектров образцов с 1 и 10% C<sub>60</sub>, а также образцов чистого C<sub>60</sub> сильно перекрываются. Очевидно, это связано с широким распределением агрегатов фуллерена по размерам, от отдельных молекул до 5 нм и выше, вплоть до размеров агрегатов в пленках чистого фуллерена, поскольку "хвосты" всех кривых простираются до 650–700°C. Повышение температуры пика с ростом концентрации C<sub>60</sub> естественно связать с увеличением доли агрегированных молекул фуллерена.

На рис. 7б приведены термодесорбционные спектры выделения C<sub>60</sub> (кривые 1 и 2) из пленок ПММА, нанесенных на подложку из раствора в толуоле. Для сравнения показана снятая одновременно температурная зависимость выхода молекулярного иона ПММА из композиции с 1% C<sub>60</sub> (кривая 3). Отчетливо видно два пика на кривой 1 (при  $T_{m\ 1\%} = 270 \pm 5^\circ\text{C}$  и  $290 \pm 5^\circ\text{C}$ ), плечо и высокотемпературный пик на кривой 2; при этом температурный диапазон выделения фуллерена заметно уменьшается. Причины подобного отличия от спектров, представленных на рис. 7а, пока не установлены, но они демонстрируют важную роль методики приготовления образцов. Вероятно, имеет место усиление степени диспергирования C<sub>60</sub> в матрице полимера при повторном растворении образцов и(или) при смене растворителя (дихлорбензола на толуол).

Возможно также увеличение доли связанных с C<sub>60</sub> полимерных цепей, образующихся в результате распада молекул ПММА вблизи дефектов макромолекул. Для сравнительного анализа на рис. 7в представлены масс-термограммы чистого и фуллеренсодержащего ПММА, полученные ранее

[14, 15] по выходу молекулярных ионов с массой 100. (Следует отметить, что скорость нагревания в работах [14, 15] была в 4 раза ниже, чем в данной работе, из-за чего все пики на кривой 3 (рис. 7б) смещены в сторону высоких температур на 40–45°C по сравнению с соответствующими пиками на рис. 7в.) Для чистого ПММА первый пик (~160°C) обусловлен деполимеризацией, инициированной разрушением слабых связей типа "голова к голове" (пик I), второй пик (~280°C) – разрушением β-связей около концевых групп (пик II), а третий пик (~375°C) – разрушением основной цепи (пик III). После введения 2% C<sub>60</sub> пик I полностью исчезает, из чего следует вывод о присоединении радикалов, образующихся при распаде ПММА, к молекулам C<sub>60</sub>. При этом молекул C<sub>60</sub> в ~20 раз больше, чем радикалов [2, 16]; это значит, что в системе образуется два типа молекул C<sub>60</sub> – связанных и не связанных с ПММА [2, 16]. Кривая 3 на рис. 7в соответствует деструкции фуллеренсодержащего ПММА, в котором цепи ПММА ковалентно присоединены к C<sub>60</sub> [15]. Положение пика этой кривой на 20–30° ниже, чем пика деструкции основных цепей ПММА, не содержащих C<sub>60</sub>.

Естественно полагать, что связанные молекулы C<sub>60</sub> вылетают из системы при разрушении соответствующих молекул ПММА. Тогда можно предположить, что низкотемпературный пик кривой 1 на рис. 7б вызван разрушением макромолекул, присоединившихся к C<sub>60</sub> после деструкции по связям "голова к голове", но по-прежнему содержащих либо подобные, либо концевые дефекты. В противном случае трудно объяснить, почему этот пик наблюдается при температуре на ~90° более низкой, чем пик деструкции фуллеренсодержащего ПММА. Высокотемпературный пик на той же кривой предположительно можно приписать выходу несвязанных молекул C<sub>60</sub>, находящихся в диспергированном состоянии до молекулярного уровня, либо в небольших кластерах.

Так как при содержании C<sub>60</sub> 10% имеется давляющее превышение числа молекул C<sub>60</sub> над числом радикалов ПММА, возникающих в результате деструкции цепей при разрушении дефектных связей, высокотемпературную составляющую кривой 2, рис. 7б (с максимумом при ~380°C) следует приписать не связанным молекулам C<sub>60</sub>, образующим кластеры большего разме-

ра. Тогда низкотемпературное плечо ( $\sim 340^\circ\text{C}$ ) надо отнести к молекулам  $C_{60}$ , связанным с ПММА.

Сравним кривые 1 и 3 на рис. 7б. Видно, что в температурном диапазоне кривой 3 выход  $C_{60}$  пренебрежимо мал. Это означает, что выход молекулярных ионов в пике 3 не связан с деструкцией цепей ПММА, присоединившихся к фуллерену на более ранних стадиях деструкции. Об этом же свидетельствует неизменность или даже некоторое смещение в сторону высоких температур положения пика III на рис. 7в при введении 2% фуллераена в ПММА.

В заключение заметим, что окончательным элементарным актом многостадийного процесса выхода фуллерена из полимера естественно полагать десорбцию с поверхности полимера отдельных молекул  $C_{60}$ . Все стадии превращения кластер  $C_{60}$ -молекула  $C_{60}$  можно представить, например, в виде такой последовательности: растворение кластера-зародыша  $\longrightarrow$  диффузия молекул  $C_{60}$  в полимерной матрице  $\longrightarrow$  десорбция. При этом важно выявить лимитирующую стадию, которая определяет характер результирующей кинетики процесса. Для образцов с содержанием  $C_{60}$  1 и 10% нами были определены величины энергии активации  $E$  десорбции  $C_{60}$ . Получили  $E^{1\%} = 44 \text{ кДж/моль}$  и  $E^{10\%} = 64 \text{ кДж/моль}$ . По-видимому, различие в энергиях активации обусловлено фазовым состоянием  $C_{60}$ . По аналогии с механизмом газопроницаемости полимеров [17] можно принять, что  $E_p = E_s + E_d$ , где  $E_p$  – энергия активации проницаемости,  $E_s$  – энергия активации растворения,  $E_d$  – энергия активации диффузии частиц. Если принять, что при концентрации 1% мы имеем дело в основном с молекулярно диспергированным состоянием  $C_{60}$ , то  $E_p \approx E_d$ . При концентрации 10% присутствует также фаза кластеров  $C_{60}$ . Тогда разности  $E^{10\%}-E^{1\%} \approx \approx 20 \text{ кДж/моль}$  естественно приписать смысл энергии активации растворения кластеров фуллерена в ПММА, т.е.  $E_s \approx 20 \text{ кДж/моль}$ . Полученные результаты позволяют ставить вопрос об условиях и возможности стабилизации молекулярно диспергированного состояния  $C_{60}$  в матрице полимеров с целью более эффективного воздействия  $C_{60}$  на физические свойства фуллеренсодержащих полимеров.

Авторы признательны Л.П. Мясниковой за съемку фоторентгенограмм.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта ИГ-3/03.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Б.М., Уголков В.Л., Шибаев Л.А., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 19. С. 11.
2. Ginzburg B.M., Shibaev L.A., Ugolkov V.L., Bula-tov V.P. // J. Macromol. Sci. B. 2003. V. 42. № 1. P. 141.
3. Krätschmer W., Huffman D.R. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1993. V. 343. № 1667. P. 33.
4. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л.: Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1952. С. 130.
5. Alexander L. X-Ray Diffraction Studies in Polymer Science. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1969. P. 429.
6. Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Редков Б.П., Шалимов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2494.
7. Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Егоров Е.А. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 9. С. 1.
8. Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1933.
9. Heyney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., Denenstein A.M., McCauley J.P., jr., Smith III A.B. // Phys. Rev. Letters. 1991. V. 66. № 22. P. 2911.
10. Heyney P.A. The Fullerenes / Ed. by Kroto H.W., Fischer J.E., Cox D.E. London: Pergamon Press, 1993. P. 163.
11. Fleming R.M., Hessen B., Siegriest T., Kortan A.R., Marsh P., Tycko R., Dabbagh S., Haddon R.C. Crystalline Fullerenes. Fullerenes: Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters / Ed. by Hammond G.S., Kuck V.J. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. New York: 1992. V. 481. P. 25.
12. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. № 6291. P. 354.
13. Heyney P.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. P. 1333.

14. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 5. С. 835.
15. Шибаев Л.А., Гинзбург Б.М., Антонова Т.А., Уголков В.Л., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.В., Виноградова Л.В.// Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 815.
16. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Уголков В.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1293.
17. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1989. Ch. 5.

### Structure of Fullerene C<sub>60</sub> in a Poly(methyl methacrylate) Matrix

**B. M. Ginzburg\*, E. Yu. Melenevskaya\*\*, A. V. Novoselova\*\*, A. O. Pozdnyakov\*, O. F. Pozdnyakov\*\*\*, B. P. Redkov\*\*\*, A. S. Smirnov\*\*\*\*, A. A. Shepelevskii\*, L. A. Shibaev\*\*, and O. A. Shiryaeva\*\*\*\*\***

\*Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,  
Vasil'evskii Ostrov, Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*\*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

\*\*\*\*Faculty of Geology, St. Petersburg State University,  
Universitetskaya nab. 5, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*\*\*\*OAO Aldus,  
Lermontovskii pr. 50, St. Petersburg, 198103 Russia

**Abstract**—Changes in the structure and thermal behavior of fullerene C<sub>60</sub> upon incorporation into the matrix of atactic PMAA were studied by the methods of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and thermodesorption mass spectrometry. When films were prepared from solutions of the atactic PMAA containing small amounts of fullerene C<sub>60</sub>, aggregates composed of up to 100 C<sub>60</sub> molecules were formed. Aggregates featured a certain degree of order far from that in the crystalline phase but more perfect than that in the amorphous one.