

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 11

УДК 541.64:678.742

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ТОЛУОЛА
НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО
РАЗРЯДА ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Л. С. Тузов, А. Б. Гильман, А. Н. Щуров,
В. М. Колотыркин

Данная работа посвящена исследованию процесса образования пленок из толуола. Пленки получали в тлеющем разряде переменного тока, так как было показано, что получение пленок в разряде постоянного тока обладает некоторыми недостатками. В частности, при получении пленок в разряде с постоянным полем ток разряда не остается постоянным, а изменяется в процессе опыта. Отсюда можно предположить, что с увеличением толщины пленки изменяется скорость роста, а возможно, и состав пленки, поскольку изменяется число активных частиц, падающих на поверхность при неизменном давлении паров органического вещества в газовой фазе. Для устранения этих недостатков, учитывая, что в переменном поле ток разряда в процессе получения пленки не изменяется, все опыты проводили на переменном токе с частотой 20 кгц.

Экспериментальная часть

Пленки в разряде получали в статических условиях при следующих основных параметрах: давление паров толуола в системе 0,2–0,8 мм рт. ст., напряжение, подаваемое на электроды,—300–600 в, плотность тока на подложке 0,1–0,3 мА/см². Схема установки для получения пленок в разряде представлена на рис. 1. Питание разряда осуществлялось с помощью звукового генератора с усилителем мощности. Для записи тока разряда на выходе был поставлен самопищущий потенциометр типа ЭПП-09.

Толщину пленок определяли или по весу, как описано в работе [1], или при помощи микроинтерферометра МИИ-4 [2]. Для измерения толщины пленки вторым методом на полученной пленке делали ступеньку, глубина которой равнялась толщине пленки. Полосы интерференции наблюдали в зеленом свете с длиной волны $\lambda = 5430 \text{ \AA}$. Ошибка в измерении толщины этим методом составляет $\sim 15\%$.

Образцы пленок для снятия спектров ЭПР приготовляли следующим образом. На поверхности электрода из нержавеющей стали в разряде переменного тока получали пленки из чистого толуола или его смесей с аргоном толщиной $\sim 5 \text{ мк}$.

При таких толщинах пленки имели слабое сцепление с поверхностью металла и легко отделялись от нее после смачивания эфиром. Отделенную от поверхности пленку высушивали в вакууме, взвешивали, помещали в кварцевый капилляр, откачивали на вакуумной установке до давления $\sim 10^{-5} \text{ мм}$ и отпавали. Прогрев пленки, при изучении зависимости стабильности радикалов от температуры, производили потоком нагретого воздуха непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра, куда для измерения температуры была введена термопара. Все спектры снимали на ЭПР-радиоспектрометре супергетеродинного типа трехантиметрового диапазона.

Элементарный органический микронализ пленок осуществляли стандартным методом сожжения вещества в токе кислорода и поглощением образовавшейся воды ангидроном, а углекислого газа — аскаритом. Точность такого метода $\pm 0,4\%$.

ИК-спектры пленок снимали на двухлучевом спектрографе UR-10. Для этого пленку отделяли от поверхности и из нее приготавливали образец таблетированием измельченной полимерной пленки с бромистым калием.

Для измерения электрических свойств полимерные пленки получали на стеклянной подложке, на которую предварительно был термически напылен тонкий слой металла (Al или Cu). Сверху пленки напыляли второй электрод. Электрический контакт осуществляли при помощи прижимных пластин, изготовленных из того же металла, что и подложка, во избежание контактной разности потенциалов.

Источником напряжения служил генератор НГПК-3, который давал возможность получать линейно изменяющееся во времени напряжение с длительностью 1,5 часа. Ток измеряли усилителем Ф-116/2, который включали в цепь последовательно с измеряемой пленкой, одновременно производили запись тока на потенциометре ЭПП-09М, подключенном к выходу прибора Ф-116/2. Точность измерения тока 2,5%, напряжения — 1%. Все измерения производили в вакууме $\sim 10^{-2}$ — 10^{-3} мм. При напряженности поля порядка 10^6 — 10^7 е/см поляризационные токи практически отсутствовали.

Для измерения емкости системы Me — II — Me (Me — металлический электрод, II — полимерная пленка) и тангенса угла диэлектрических потерь пленки в качестве второго электрода использовали ртутный контакт [2]. Такой контакт был особенно удобен при изучении стабильности свойств пленок, так как после измерения ртуть убирали, и поверхность пленки находилась в контакте с окружающим воздухом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, а и 2, б представлены зависимости роста толщины (рис. 2, а) и изменения веса пленок (рис. 2, б) от времени их получения в разряде. Видно, что рост толщины пленок происходит линейно со временем в пределах толщин от 300 \AA до $0,2 \text{ мк}$. Скорость роста пленок, вычисленная из наклона кривой, оказалась равной $40 \pm 7,5 \text{ \AA/сек}$. Зависимость веса пленки от времени оказалась также линейной, за исключением первых стадий образования пленки, где, по-видимому, сказывается катализическое влияние материала подложки [3].

При помощи масс-спектрометрического анализа были проведены опыты по изучению газовой фазы разряда. Цель этой части работы состояла лишь в оценке степени разложения молекул толуола и влиянии на нее добавки аргона. Опыты по разложению толуола в разряде проводили при обычных условиях.

Результаты масс-спектрометрического анализа чистого толуола, а также газовой фазы разряда в толуоле и в смеси толуол — аргон (1 : 1), проведенные на масс-спектрометре МИ-1305 при стандартных условиях, показали, что масс-спектры газовой фазы разряда в чистом толуоле и в смеси толуол — аргон обогащены преимущественно ионами, соответствующими соединениям, содержащим 2 и 3 атома углерода. Если взять отношения:

$$\alpha_1 = (\sigma_1 - \sigma) / \sigma \text{ и } \alpha_2 = (\sigma_2 - \sigma) / \sigma,$$

где σ — сумма относительных интенсивностей всех ионов в масс-спектре толуола; σ_1 — сумма относительных интенсивностей всех ионов в масс-спектре газовой фазы разряда в толуоле; σ_2 — сумма относительных интенсивностей всех ионов в масс-спектре газовой фазы разряда в смеси толуол — аргон, то величины α_1 и α_2 будут характеризовать в определенной мере степень разложения толуола в разряде. По нашим данным $\alpha_1 = 0,48$ и $\alpha_2 = 0,85$. Очевидно, что из полученных данных нельзя точно установить, какие именно химические соединения образуются из толуола в разряде; для этого необходимо было бы идентифицировать их на хроматографической колонке. Однако и из полученных данных можно сделать некоторые заключения.

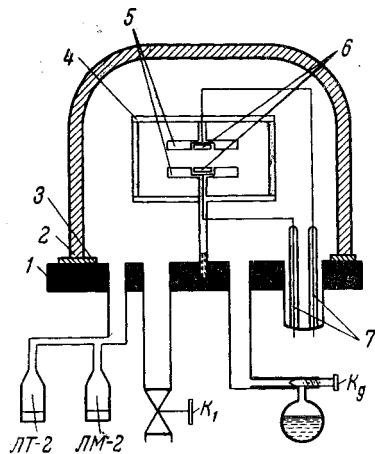


Рис. 1. Схема установки для получения пленок в разряде:

1 — стальная плита, 2 — вакуумный стеклянный колпак, 3 — резиновое уплотнение, 4 — изолирующий стакан, 5 — держатели электродов, 6 — электроды

1. Химические процессы, происходящие при указанных выше условиях в зоне разряда в толуоле, идут преимущественно с разрывом связей С—С в ароматическом кольце и приводят к образованию низкомолекулярных соединений.

2. Образование высокомолекулярных соединений с молекулярным весом, превышающим молекулярный вес толуола, не наблюдается. Между тем, такие соединения, как этилбензол, стирол и фенилацетилен обнару-

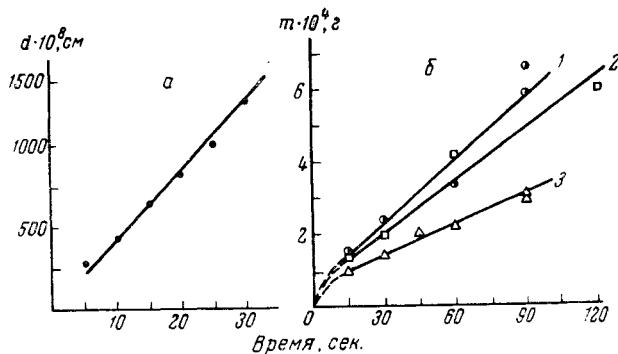


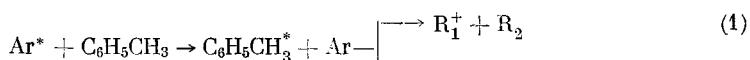
Рис. 2. Зависимости роста толщины пленки (а) и веса пленки (б) от времени:

1 — $p \sim 1,5$ мм рт. ст., газовая смесь из 25% толуола и 75% аргона; 2 — $p \sim 1,5$ мм рт. ст., газовая смесь из 33% толуола и 67% аргона; 3 — $p \sim 0,8$ мм рт. ст., газовая смесь из 33% толуола и 67% аргона

жены в больших количествах в высокочастотном разряде смеси толуол — гелий [4]. Возможно, что мы не могли обнаружить эти соединения вследствие того, что они сорбировались на стенах сосуда.

3. Из значений α_1 и α_2 можно считать, что роль аргона сводится, по-видимому, в основном к увеличению числа активных частиц в зоне разряда.

При взаимодействии возбужденных атомов аргона с молекулами толуола возможно образование как нейтральных, так и ионизированных активных частиц, т. е. имеет место реакция:



где Ar^* — атом аргона, находящийся в метастабильно возбужденном состоянии или в высоковозбужденном, с потенциалом возбуждения, близким к потенциальному ионизации.

Как было показано в работе [5], такие высоковозбужденные состояния имеют большие времена жизни и большие сечения реакции взаимодействия с молекулами.

При исследовании пленок методом ЭПР были обнаружены интенсивные сигналы поглощения (синглетные симметричные линии с ΔH между точками максимального наклона ~ 10 Гц и g -фактором ~ 2). На рис. 3 приведен спектр ЭПР образца и эталона $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сигналы ЭПР радикалов легко насыщаются, поэтому исследования проводились при малых уровнях мощностей.

Для изучения стабильности радикалов были проведены опыты по влиянию температуры в области $20-450^\circ$ на концентрацию радикалов в пленке. На рис. 4 представлены 3 характерных случая этой зависимости (кривые 1 и 2 получены при нагревании образцов в вакууме, кривая 3 — на

воздухе). Было найдено, что для ряда образцов, нагреваемых в запаянном и откаченном капилляре, имелся максимум на кривой зависимости N от T , для других же образцов такого максимума не наблюдалось. Кроме того, хотя ход зависимости N от T для всех исследованных образцов был одинаковым, положения максимума и минимума на кривой изменялись: положения максимума — в пределах $120—190^\circ$, положение минимума — в пределах $300—400^\circ$. Ход зависимости N от T для образца, нагреваемого на воздухе (кривая 3, рис. 4), довольно сильно отличается от аналогичной зависимости для образцов, нагреваемых в откаченном капилляре. В этом случае наблюдается менее резко выраженный максимум, а минимум имеет место при более низких температурах. Кроме того, общая концентрация радикалов в этом случае значительно ниже. Тот факт, что для ряда образцов не наблюдалось максимума на температурной зависимости концентрации радикалов, а также смещение максимума и минимума на этой кривой указывает, по-видимому, на то, что образующиеся в разных опытах пленки имеют разную жесткость структуры. Кроме того, возможно, что влияние оказывает и разное время нахождения образцов на воздухе.

Поведение радикалов в полимерных пленках, образующихся в тлеющем разряде, имеет много общего с поведением радикалов, образующихся при пиролизе органических соединений. Как известно [6], спектры ЭПР радикалов карбонизированных органических соединений не обладают разрешенной сверхтонкой структурой и концентрация радикалов в них сильно возрастает с увеличением содержания углерода от 80 до 94%. Кроме того, линии поглощения таких образцов легко насыщаются и наблюдается резкое увеличение концентрации радикалов в области температур карбонизация $350—550^\circ$ [6].

Исходя из этой аналогии в поведении радикалов, ход кривой зависимости N от T может быть объяснен следующим образом. Рост концентрации

радикалов при увеличении температуры от 20 до 130° может быть обусловлен распадом перекисных радикалов, образовавшихся в пленке при соприкосновении ее с кислородом воздуха по схеме: $R + O_2 \rightleftharpoons ROO'$. Тот факт, что образующийся перекисный радикал не удается обнаружить в спектре ЭПР, можно объяснить также, как это явление объясняется в случае образования перекисных радикалов в карбонизованных соединениях [6].

Объяснение подъема начальной части кривой распадом перекисных радикалов подтверждается также

результатами работы [7], где было показано, что в облученном политетрафторэтилене равновесие $R + O_2 \rightleftharpoons ROO'$ в области изменения температуры от 130 до 200° в значительной степени сдвинуто в сторону образования R' .

Падение концентрации радикалов в области изменения температуры $130—350^\circ$ может быть объяснено частичной рекомбинацией наиболее активных радикалов, а дальнейшее увеличение концентрации радикалов при изменении температуры от 350 до 450° обусловлено, по-видимому, терми-

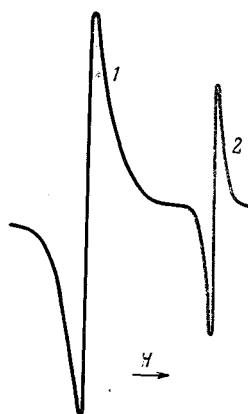


Рис. 3. Спектр ЭПР эталона $CuSO_4 \cdot 2H_2O$ (1) и полимерной пленки (2), полученной из толуола в разряде

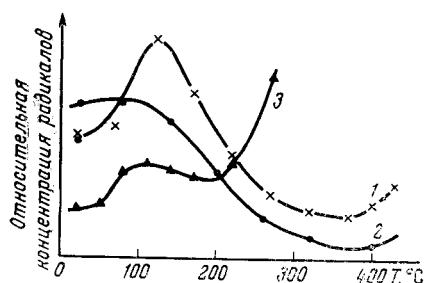


Рис. 4. Зависимость концентрации радикалов (N) в пленке от температуры об- разца:

1 и 2 — нагревание образцов в вакууме; 3 — то же на воздухе

результатами работы [7], где было показано, что в облученном политетрафторэтилене равновесие $R + O_2 \rightleftharpoons ROO'$ в области изменения температуры от 130 до 200° в значительной степени сдвинуто в сторону образования R' .

Падение концентрации радикалов в области изменения температуры $130—350^\circ$ может быть объяснено частичной рекомбинацией наиболее активных радикалов, а дальнейшее увеличение концентрации радикалов при изменении температуры от 350 до 450° обусловлено, по-видимому, терми-

ческой деструкцией молекул полимерной пленки с образованием свободных радикалов.

Результаты, полученные при помощи метода ЭПР, показали, что пленки, образующиеся из толуола в разряде, содержат большие концентрации свободных радикалов ($\sim 2 \cdot 10^{19}$ спинов/г вещества при комнатной температуре), значительная часть которых достаточно стабильна при высокой температуре. Так, при 300° концентрация радикалов составляет примерно $1/4$ от их концентрации при комнатной температуре.

Для всех образцов, начиная с температуры $150-200^\circ$, ширина линии (ΔH_{\max}) постепенно уменьшается и при температуре начала разложения (подъем кривой) ΔH_{\max} составляет 5,5-6,5 гс. Образцы же, пролежавшие

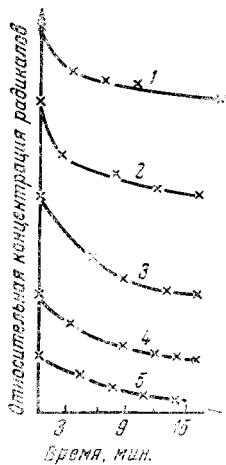


Рис. 5

Рис. 5. Изменение концентрации радикалов в пленке в зависимости от времени при разных температурах:

1 — 102 , 2 — 151 , 3 — 201 , 4 — 255 , 5 — 300°C

Рис. 6. Зависимость $n_{\text{ст}}/n_0$ от T

Кривые 1, 2, 3 и 4 построены для образцов пленок, полученных при $p \sim 1,0-1,5$ мм рт. ст., $j = 0,4-0,6$ ма/см 2 , $U = 550-600$ в

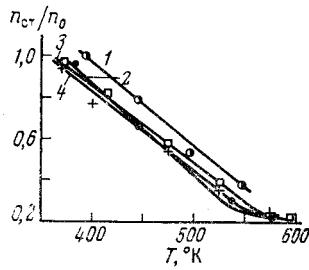


Рис. 6

на воздухе в течение 45 дней, во всей области температур имели ширину линии ~ 6 гс.

На рис. 5 приведены кривые установления стационарных концентраций радикалов в матрице пленки для разных температур. Из этих кривых видно, что время установления равновесия мало зависит от температуры и составляет в среднем ~ 15 мин. Кривая зависимости концентрации радикалов от температуры (рис. 4) построена для стационарных концентраций радикалов за исключением части кривой, где наблюдается подъем, обусловленный термодеструкцией.

Как видно из рис. 5, в нашем случае рекомбинация радикалов носит ступенчатый характер, т. е. при данной температуре исчезает только определенная часть радикалов. Как известно, подобная ступенчатая рекомбинация наблюдается для многих облученных замороженных органических систем [8, 9] и в облученных полимерах [10] и не может быть описана обычными кинетическими уравнениями. Было показано [9], что в ряде случаев зависимость стационарной концентрации радикалов ($n_{\text{ст}}$) от температуры (T) удовлетворяет эмпирическому соотношению: $n_{\text{ст}}/n_0 = a - bT$, где a и b — константы; n_0 — концентрация радикалов в максимуме кривой температурной зависимости N от T . Как видно из рис. 6, это соотношение хорошо выполняется и для нашего случая.

Для выяснения возможного влияния парамагнитных примесей в пленке (например, за счет распыления подложки из нержавеющей стали ионами) на спектр ЭПР были проведены опыты на медной фольге и установлено, что концентрация радикалов в пленке и вид спектра ЭПР не изменились.

При определении элементарного состава в пленках было найдено: С 82,13%, Н 8,23%, а в исходном толуоле — С 91,25%, Н 8,71%. Единственной возможностью внесения примесей в пленку было ее хранение на воздухе, что можно связать или с адсорбцией паров воды, или с окислением кислородом воздуха. Дополнительными опытами в условиях, исключающих наличие паров воды, было показано, что в состав пленки входит кислород воздуха. Это подтверждается также тем фактом, что количество кислорода в пленках растет с увеличением времени хранения их на воздухе, а также с наличием в ИК-спектрах интенсивных полос поглощения, соответствующих группам СО и ОН.

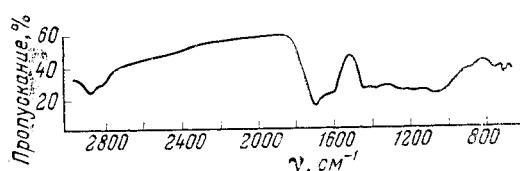


Рис. 7. ИК-спектр полимерной пленки из толуола

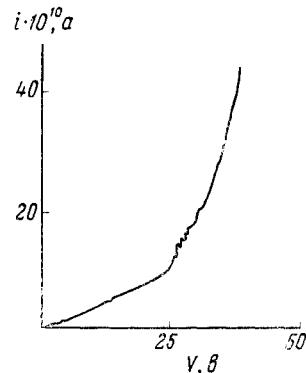


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика полимерной пленки, полученной из толуола

Механизм окисления пленок в настоящее время не совсем ясен. Имеются две возможности: присоединение кислорода по двойным связям полимерных молекул (окислительная деструкция), на что было указано в работе [11], и образование перекисных радикалов, так как образующиеся в наших условиях пленки содержат большие концентрации свободных радикалов (до 10^{19} спинов/г). На большую вероятность первого процесса указывает тот факт, что отношение С : Н в образующихся пленках равно 0,83, что говорит о большом количестве двойных связей в молекуле пластика.

При исследовании пленок методом ИК-спектроскопии были обнаружены полосы поглощения, соответствующие плоскостным колебаниям С=С скелета ароматического кольца ($1620-1640\text{ см}^{-1}$), неплоским деформационным колебаниям группы СН в ароматическом кольце ($700-750\text{ см}^{-1}$), валентным ($2920-2930\text{ см}^{-1}$) и деформационным ($1450-1470\text{ см}^{-1}$) колебаниям группы CH_2 и деформационным колебаниям группы С— CH_3 (1380 см^{-1}). В области $1700-1730\text{ см}^{-1}$ наблюдался максимум полосы поглощения, соответствующий группе С=О. В связи с тем, что для снятия спектра употребляли таблетки, спрессованные из исследуемого вещества и КBr, нам не удалось точно установить наличие группы ОН в полимерной пленке, так как в КBr содержалось некоторое количество влаги. Кроме того, в области 1630 см^{-1} наблюдалась полоса поглощения, соответствующая, по-видимому, сопряженным двойным связям неароматического характера. Типичный спектр полимерной пленки представлен на рис. 7.

Диэлектрические характеристики полимерных пленок определяли по методике, описанной в экспериментальной части. Типичная вольт-амперная характеристика представлена на рис. 8. Начальный участок кривой линеен до напряжения примерно 25 в. Из наклона этого участка кривой было вычислено удельное объемное сопротивление пленки при 293°K , которое оказалось равным $8 \cdot 10^{14}\text{ ом} \cdot \text{см}$. В зависимости от условий получения удельное сопротивление пленок могло изменяться в пределах от 10^{14} до $10^{16}\text{ ом} \cdot \text{см}$. Линейный участок наблюдался только у 60% полученных пленок, в то время, как другие образцы показывали нелинейную зависимость тока от напряжения, начиная с малых напряжений. Измерения проводили,

в основном, на пленках толщиной 0,15 мк. Анализ нелинейной части вольт-амперной характеристики показал, что зависимость тока от напряжения носит экспоненциальный характер, что может, по-видимому, указывать на появление в этой области ионной проводимости [12].

Повторно снятые вольт-амперные характеристики показывали полную воспроизводимость в пределах ошибки измерения, тогда как для различных образцов пленок, полученных при одинаковых условиях, значения удельной проводимости отличались в 1,5–2 раза.

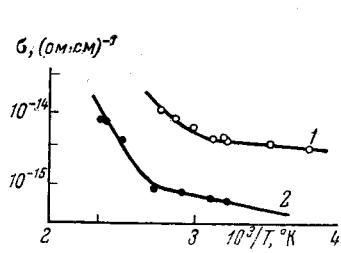


Рис. 9. Зависимость электропроводности системы Ме—П—Ме от температуры:

1 — пленка получена из газовой смеси состава 50% Ar и 50% толуола; 2 — пленка получена из паров толуола

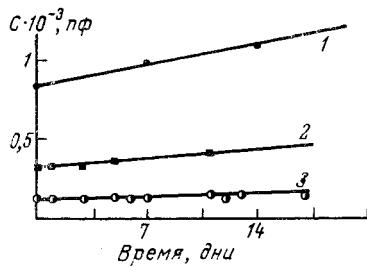


Рис. 10. Изменение емкости системы Ме—П—Ме в зависимости от времени пребывания пленки на воздухе (для разных толщин пленок):

1 — 1400, 2 — 3500, 3 — 9700 Å

Результаты измерения температурной зависимости проводимости представлены на рис. 9 (измерения проводились на воздухе). Из наклона кривой была вычислена энергия активации электропроводности, которая до 370°К оказалась равной $\varepsilon_T \sim 0,1$ эв.

Диэлектрическую проницаемость измеряли в интервале толщин пленок от 300 до 2000 Å, она оказалась равной $2,5 \pm 0,5$. Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 кгц был равен $5 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 10 приведены данные об изменении емкости системы Ме—П—Ме в зависимости от времени пребывания пленки на воздухе (для пленок разных толщин). В работе [13] подобное явление объясняется поглощением паров воды пленкой.

Выводы

1. Получены тонкие полимерные пленки из толуола в тлеющем высокочастотном разряде и показано, что рост их толщины пропорционален времени получения.

2. Исследована газовая фаза разряда в чистом толуоле и в смеси толуол — аргон и показано, что степень разложения толуола в разряде сильно увеличивается в присутствии аргона. Высказано предположение о механизме влияния аргона на степень разложения толуола в разряде.

3. Исследована температурная зависимость концентрации радикалов в пленке и показано, что рекомбинация радикалов имеет ступенчатый характер.

4. Проведен элементарный микроанализ образующихся пленок и сняты их ИК-спектры. Обнаружено, что при хранении пленок на воздухе происходит поглощение пленкой кислорода воздуха.

5. Определена электропроводность и энергия активации электропроводности полученных пленок, а также тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость ε . Показано, что ε постепенно увеличивается при хранении пленок в атмосфере воздуха.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Цапук, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., **7**, 1802, 1965.
 2. С. Метфесセル, Тонкие пленки, их изготовление и применение, Госэнергоиздат, 1963.
 3. R. White, J. Phys. Chem., **67**, 2493, 1963.
 4. A. Streitwieser, H. R. Ware, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 539, 1963.
 5. С. Е. Куприянов, Ж. эксперим. и теорет. физики, **48**, 468, 1965.
 6. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
 7. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., **1**, 1519, 1959.
 8. В. К. Ермолов, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, **3**, 314, 1962.
 9. Я. С. Лебедев, А. И. Михайлов, Н. Я. Бубен, Труды симпозиума по элементарным процессам химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 183.
 10. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, см. [9], стр. 194.
 11. A. Grockes, H. Köping, Z. Phys., **152**, 75, 1958.
 12. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.
 13. Н. Т. Манн, J. Appl. Phys., **35**, 2173, 1964.
-

FORMATION OF POLYMER FILMS FROM TOLUENE ON METAL SURFACE AT ACTION OF GLOW DISCHARGE OF ALTERNATIVE CURRENT

L. S. Tuzov, A. B. Gil'man, A. N. Shechurov, V. M. Kolotyrkin

Summary

In this films prepared from toluene in glow discharge of alternative current there is considerable amount of free radicals ($\sim 10^{19}$ spins/g). Their recombination proceeds in stepwise way. The elementary composition of the films IR-spectra, electrical conductivity and dielectric characteristics have been studied.