

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 3

УДК 678.84:678.01:54

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК
МЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин, Г. Г. Кирей

Ранее [1, 2] нами было показано, что кремнийорганические соединения полимеризуются на твердых поверхностях под действием тлеющего разряда, образуя тонкие полимерные пленки. Изучение образующихся пленок показало, что они обладают рядом ценных свойств: однородностью, отсутствием пор, хорошей адгезией, химической устойчивостью по отношению к сильным кислотам, щелочам, органическим растворителям, а также хорошими диэлектрическими свойствами.

Целью настоящей работы явилось исследование термической устойчивости полимерных пленок гексаметилдисилоксана (ГМДС), октаметилтри-силоxана (ОМТС) и гексадекаметилгептасилоксана (ГДМГС), полученных на поверхности металла полимеризацией под действием тлеющего разряда.

Экспериментальная часть

Образцы были получены по методике, описанной нами ранее [2], полимеризацией указанных кремнийорганических соединений на поверхности бронзовой фольги под действием тлеющего разряда и представляли собой тонкие пленки толщиной 1–2 мк.

Для исследования структурных изменений, происходящих в пленках полимеров при их нагревании, записывали ИК-спектры в областях работы призм из LiF и NaCl.

Температурные исследования ИК-спектров проводили в специальной высокотемпературной кювете [3]. Температуру поддерживали во время записи спектров постоянной (с точностью $\pm 1^\circ$) при помощи регулирующего потенциометра ЭПВ-05. Конструкция кюветы позволяла проводить исследования и в атмосфере инертного газа. ИК-спектры полимерных пленок снимали методом отражения от подложки [4] на специально сконструированной приставке к ИК-спектрометру UR-10.

Термодеструкцию полимерных пленок исследовали также по спектрам поглощения в видимой и УФ-областях. Для этих исследований полимерные пленки были получены на поверхности кварцевых подложек. Спектры записывали на двухлучевом спектрометре Unicam SP-700 в области частот 51 000–25 000 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Для исследования структурных изменений в полимерных пленках были выбраны следующие полосы спектра ИК-поглощения: полоса антисимметричных валентных колебаний силоксановых связей —Si—O—Si— ($\nu \sim 1015 \text{ см}^{-1}$) и полоса деформационных колебаний связей C—H метильных групп ($\nu \sim 1255 \text{ см}^{-1}$). Исследовали изменения частот, полуширин и интегральных интенсивностей полос поглощения. В каждой температурной точке (начиная с 200°) в интегральную интенсивность вносили поправку на эмиссионный спектр при данной температуре *. На рис. 1 показан эмиссионный спектр пленки полимера ОМТС при 300°. Там же для сравнения приведен спектр поглощения при этой температуре. Поправку вводили по методике Степанова [5].

* При более низких температурах поправку не вносили ввиду ее небольшой величины.

У всех исследованных пленок при их нагревании от комнатной температуры до 150° обнаружено некоторое уменьшение интегрального поглощения, рост полуширины и неизменность значения частоты полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям силоксановых связей. На рис. 2, а и б и 3 это проиллюстрировано на примере полимерной пленки ОМТС. Подобные изменения наблюдались в ИК-спектре исходного вещества (жидкого ОМТС) [6] и связаны с ослаблением межмолекулярных взаимодействий при повышении температуры [7]. Неизменность структуры спектров (рис. 2, а и б) говорит о том, что при нагревании в рассматриваемом температурном интервале структура полимеров не изменяется (не происходит образования новых связей).

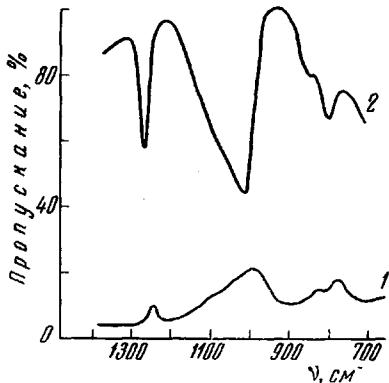


Рис. 1. ИК-спектр полимерной пленки ОМТС:

1 — спектр эмиссии; 2 — спектр поглощения (при 300°)

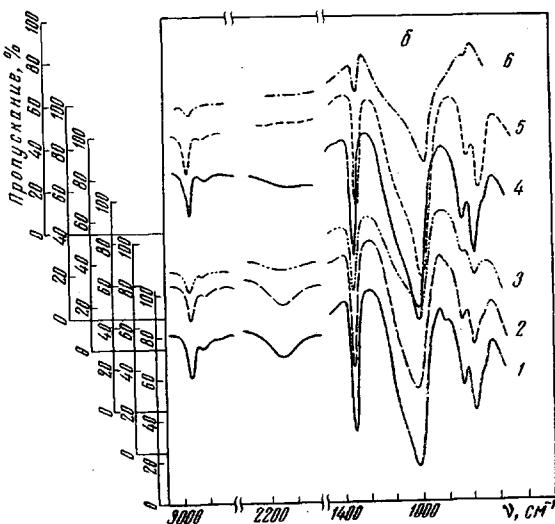
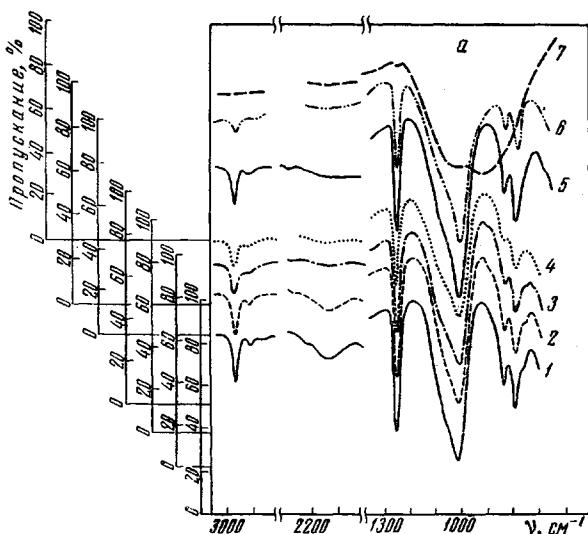


Рис. 2. Изменения ИК-спектра полимерной пленки ОМТС при нагревании:

а — на воздухе: 1 — 20; 2 — 150; 3 — 250; 4 — 300; 5 — 300° (после нагревания); 6 — 380; 7 — 475°;
б — атмосфера аргона: 1 — 20; 2 — 150; 3 — 300; 4 — 300° (после нагревания); 5 — 400; 6 — 500°

При дальнейшем нагревании образцов интегральное поглощение в полосе ν_{as} (Si—O—Si) начинает расти (рис. 3), а после 250° снова падает. Подобным же образом ведет себя и полоса деформационных колебаний метильных групп. Существенный интерес представляет факт значительного роста интегральной интенсивности полосы ν_{as} (Si—O—Si) в спектрах образцов, охлажденных до комнатной температуры по сравнению с ее значением до нагрева (см. таблицу). В то же время у всех полимеров наблюдается падение интенсивности полосы $\delta_s(\text{CH}_3)$.

Следует отметить, что нагревание полимерной пленки ОМТС в атмосфере аргона при температурах до 300° (см. табл.) сопровождается падением интенсивностей полосы $\nu_{as}(Si—O—Si)$, в то время как у всех полимерных пленок, нагревание которых проводится на воздухе, наблюдается заметный рост этой интенсивности, что вероятно, связано с окислением полимерных пленок кислородом воздуха.

Рассмотрим еще некоторые изменения, наблюдающиеся в спектрах полимеров при их нагревании. При комнатной температуре в спектрах пленок обнаруживается широкая полоса с частотой $\nu \sim 2135 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а и б). В этой области обычно расположены полосы, связанные с колебаниями связей Si—H [8]. Появление этих частот в спектрах исследуемых полимеров говорит о том, что на концах цепей они имеют Si—H-связи.

Интенсивность рассматриваемой полосы сначала изменяется слабо, а начиная со 150° , она падает и при 300° в спектрах не наблюдается.

Перейдем теперь к обсуждению полученных результатов. Рост интенсивности полосы $\nu_{as}(Si—O—Si)$ в интервале температур $150—250^\circ$ говорит об увеличении числа силоксановых связей. Последнее может происходить двумя путями: 1) удлинением силоксановых цепей за счет отрыва атомов водорода на их концах (в пользу этого говорит уменьшение интенсивности полосы Si—H) и присоединением к освободившимся валентностям имеющихся в пленках свободных радикалов [9]. Рост интенсивности полосы $\delta_s(CH_3)$ в этом интервале температур также согласуется с предполагаемым механизмом; 2) не исключена возможность поперечной спшивки полимерных цепей при нагревании пленок.

В рассматриваемом температурном интервале первый процесс является, очевидно, доминирующим: об этом говорит симбатный рост интенсивности полос $\nu_{as}(Si—O—Si)$ и $\delta_s(CH_3)$.

При нагревании образцов выше 250° происходит резкое уменьшение интенсивности обеих полос, что, вероятно, связано не только с происходящими структурными изменениями, но и с влиянием температуры на межмолекулярные взаимодействия в полимерах, ослабление которых вызывает падение

Рис. 4. Зависимость отношения интегральных интенсивностей полос $\nu_{as}(Si—O—Si)$ и $\delta_s(CH_3)$ ($B = \frac{A_{SiOSi}}{A_{CH_3}}$) полимерных пленок ОМТС от температуры:

1 — без учета и 2 — с учетом эмиссии

интенсивностей ИК-полос. Следует отметить факт более сильного уменьшения интенсивности полосы $\delta_s(CH_3)$ по сравнению с $\nu_{as}(Si—O—Si)$ (рис. 3), который указывает на преобладание в этом температурном интервале второго из рассмотренных механизмов структурных перестроек в полимерах. Это также подтверждается рис. 4, на котором представлен график зависимости отношения интегральных интенсивностей B рассматри-

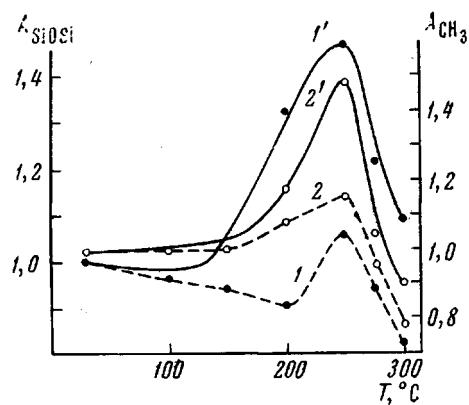


Рис. 3. Изменение интегрального поглощения в полосах $\nu_{as}(Si—O—Si)$ (1 — без учета и 1' — с учетом эмиссии) и $\delta(CH_3)$ (2 — без учета и 2' — с учетом эмиссии) полимерных пленок ОМТС A_{SiOSi} и A_{CH_3} — отношения интегральных интенсивностей при данной температуре к интегральным интенсивностям при комнатной температуре

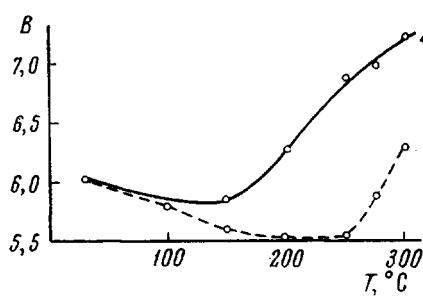


Рис. 4. Зависимость отношения интегральных интенсивностей полос $\nu_{as}(Si—O—Si)$ и $\delta_s(CH_3)$ ($B = \frac{A_{SiOSi}}{A_{CH_3}}$) полимерных пленок ОМТС от температуры:

1 — без учета и 2 — с учетом эмиссии

ваемых полос от температуры, из которого следует, что это отношение увеличивается с ростом температуры, т. е. относительное количество метильных групп в полимере уменьшается. При охлаждении полимерной пленки до комнатной температуры величина B составляет 9,5, т. е. в результате нагревания увеличивается \sim в 1,6 раза, что указывает на происходящее при нагревании структурирование полимера.

Представляло интерес исследовать термодеструкцию полимерных пленок, полученных при различных условиях полимеризации, так как ранее нами было показано [2], что уменьшение давления в реакционной камере во время процесса полимеризации, а также добавка аргона в зону разряда приводят к увеличению числа поперечных связей Si—O—Si и к уменьшению содержания метильных групп в полимере.

На рис. 5 представлены результаты исследования спектров полимерных пленок ГМДС в видимой и УФ-областях, из которого видно, что нагревание полимера, полученного при давлении 0,8 мм рт. ст. (с низкой степенью поперечной связанности), при 450° приводит к деструкции пленки с превращением ее в $[SiO_2]_n$ со сложной полимерной структурой молекулы (рис. 5, а) (пленки становятся полностью прозрачными в УФ-области, что характерно для указанных структур [10]). Полимерные пленки, полученные при более низком давлении 0,3 мм рт. ст. (рис. 5, б), а также с добавкой аргона в зону разряда (рис. 5, в) имеют более устойчивую структуру: после прогрева коэффициент поглощения пленки, полученной при давлении 0,3 мм рт. ст., уменьшается значительно сильнее, чем пленки, полученной в смеси с аргоном.

Сопоставление полученных результатов с кинетикой термодеструкции по потере веса вещества (рис. 6) для полимерных пленок ГМДС (вес испытуемых образцов 50 мг, нагревание в камере при давлении 10⁻³ мм рт. ст. с постоянной скоростью 5°/мин) также показало, что полимерные пленки, образовавшиеся в смеси с аргоном при соотношении ГМДС : Ar = 1 : 2 (кривая 2), более устойчивы к действию высоких температур. Следует отметить незначительную потерю в весе полимерных пленок ГМДС. Так, при 450° убыль веса составляет всего 15%. Таким образом, полимерные пленки, полученные в смеси с аргоном, значительно устойчивее к нагреванию, что объясняется более сплошной структурой.

Рассмотрим результаты определения диапазона термостойкости полимерных пленок. Как видно из рис. 2, а (кривая 6), нагревание на воздухе до 380° еще не приводит к заметной термической деструкции полимера. Спектр образца, нагретого до 475°, ясно показывает, что в этом случае термодеструкция уже имеет место: полоса колебаний силоксановых связей становится очень широкой (занимает область 900—1200 см^{-1}) и исчезают полосы, связанные с колебаниями метильных групп. Такая большая ширина этой полосы и полное отсутствие в спектре полос алифатических групп показывает, что полимер превратился в смесь окислов кремния различного стехиометрического состава. На рис. 2, б (кривые 5 и 6) представлены ИК-спектры пленки при нагревании в атмосфере аргона, из которого видно, что прогрев вплоть до 500° сопровождается смещением полосы поглощения, соответствующей антисимметричным валентным колебаниям кремнийкислородных мостиков Si—O—Si ($\nu \sim 1015 \text{ см}^{-1}$), в область более низких частот ($\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$). Полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям метильных групп (845, 1255 и 2970 см^{-1}) в спектрах полимеров, прогретых до 500°, сохраняются, хотя их интенсивность существенно уменьшается.

Следует указать, что в ИК-спектрах поглощения полимерных пленок ГМДС, полученных с добавкой аргона в зону разряда, при соотношении ГМДС : Ar = 1 : 3 была обнаружена полоса поглощения с частотой 1640 см^{-1} , характерная для двойной связи C=C, а также полосы поглощения с частотами 1720 и 3400 см^{-1} , что указывает на присутствие в пленках карбоильных и гидроксильных групп, появление которых, по-видимому,

обусловлено окислительными процессами, происходящими под действием электронно-ионной бомбардировки [11]. При этом, оказалось, что если полученные пленки хранились в течение месяца на воздухе, то ИК-спектры показывали увеличение интенсивности полос поглощения $C=O$ и OH -связей, что, вероятно, связано с присутствием в пленке свободных радикалов [12], которые подвергаются перекисному окислению при воздействии кислорода воздуха. Не исключена также возможность присоединения кислорода по двойным связям полимерных молекул [13].

Можно было предположить, что полоса поглощения с частотой 3400 cm^{-1} может быть обусловлена как наличием гидроксильной группы, так и присутствием влаги в полимерной пленке в результате адсорбции паров воды поверхностью пленки. В связи с этим представляло интерес выяснить прочность такой связи, так как влага может быть легко удалена при откачке образца в вакууме.

С этой целью образцы помещали в вакуумную кювету и откачивали при остаточном давлении $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм. В процессе исследования было обнаружено, что вакуумная тренировка пленки ГМДС, полученной в смеси с аргоном (соотношение ГМДС : Ar = 1 : 3) при комнатной температуре в течение 2 час. приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения с частотой

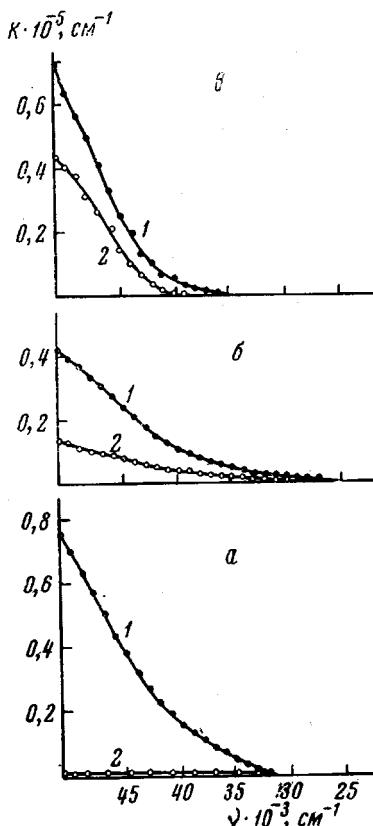


Рис. 5. Изменения в спектрах полимерных пленок ГМДС (в видимой и УФ-области) после нагревания до 450° в течение 1 часа.

Пленки ГМДС получены при давлении: *a* — 0,8 мм; *b* — 0,3 мм; *c* — 0,1 мм при соотношении ГМДС : Ar = 1 : 2. 1 — исходная пленка; 2 — пленка после нагревания

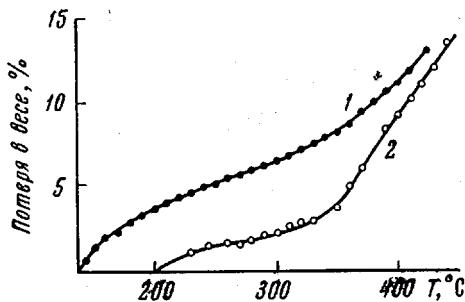


Рис. 6. Зависимость потерь в весе полимерных пленок от температуры при нагревании в вакууме:

1 — пленки, полученной из чистого ГМДС;
2 — в смеси с аргоном при соотношении ГМДС : Ar = 1 : 2

3400 cm^{-1} . Откачка с прогревом при 120° приводит к дальнейшему уменьшению интенсивности исследуемой полосы, что, по-видимому, связано с удалением адсорбированной влаги. Напуск воздуха в кювету и дальнейшее пребывание пленки на воздухе в течение трех дней сопровождалось увеличением интенсивности рассматриваемой полосы до первоначального состояния, что указывает на обратимую адсорбцию влаги поверхностью пленки из атмосферы воздуха.

Прогрев образца в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм при 400° в течение часа приводит к исчезновению полос поглощения с частотами 1720 и 3400 cm^{-1} ,

соответствующих карбоксильным и гидроксильным группам в полимере. После прогрева в вакууме при 400° полимерные пленки в течение месяца находились на воздухе. При этом не было обнаружено никаких видимых

Изменение интегрального ИК-поглощения полимерных пленок ГМДС, ОМТС и ГДМГС в зависимости от температуры

Полимер	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$\nu_{as}(\text{Si---O---Si})$		$\delta_s(\text{CH}_3)$	
		ν_0	s/s_k	ν_0	s/s_k
ГМДС	30	1019	100,0	1251	100,0
	150	1019	83,2	1251	92,6
	175	1019	96,3	1252	93,3
	200	1014	122,2	1254	90,3
	300	1009	130,2	1256	83,5
	20*	1014	143,7	1256	84,4
ГМДС **	20	1009	100,0	1249	100,0
	150	1009	84,2	1251	92,0
	300	999	120,8	1256	80,6
	20*	1004	141,3	1255	89,6
ОМТС ***	20	1014	100,0	1254	100,0
	150	1009	77,0	1255	90,7
	300	1004	87,4	1259	72,1
	20*	1009	106,8	1255	77,5
ОМТС	30	1014	100,0	1254	100,0
	150	1013	94,1	1254	100,1
	250	1009	146,4	1257	147,7
	300	1008	109,0	1257	90,3
	20*	1012	125,5	1256	79,1
ГДМГС	20	1009	100,0	—	—
	300	999	117,8	—	—
	20*	1019	128,2	—	—

О бозначения: ν_{as} — антисимметричное валентное колебание; δ_s — симметричное деформационное колебание; $\nu_0 (\text{см}^{-1})$ — частота, соответствующая максимуму полосы поглощения; s/s_k (%) — отношение интегрального поглощения при данной температуре к поглощению при комнатной температуре.

* Данные для пленок, охлажденных после нагревания.
** Полимерная пленка, полученная в смеси с аргоном при соотношении ГМДС: Ar = 1 : 1.
*** Полимерная пленка при нагревании в атмосфере аргона.

изменений в ИК-спектре рассматриваемых полос, что может быть связано со стабилизацией свободных радикалов дополнительным структурированием полимера, а также с полным удалением влаги из пленки.

Выводы

1. Исследована термическая деструкция полимерных пленок гексаметилдисилоксана (ГМДС), октаметилтрисилоксана (ОМТС) и гексадекаметилгептасилоксана (ГДМГС), полученных под действием тлеющего разряда в широком интервале температур.

2. Методом спектроскопии в ИК-, видимой- и УФ-областях показано, что в области температур 150 — 300° происходит структурирование полимера, что приводит к дополнительному сшиванию молекул вследствие отрыва органических групп.

3. Обнаружено, что нагревание пленки ОМТС в атмосфере аргона до 500° не приводит к значительной деструкции полимера; прогрев пленки на воздухе при 475° сопровождается превращением полимера в смесь окислов кремния различного стехиометрического состава.

4. Обнаружено, что пленки, полученные с добавкой аргона в зону разряда (соотношение ГМДС : Ar = 1 : 2), более устойчивы к действию высоких температур, чем пленки, образовавшиеся из чистого ГМДС.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ткачук, В. В. Бушин, Н. П. Сметанкина. Укр. химич. ж., **32**, 1256, 1966.
2. Б. В. Ткачук, В. В. Бушин, В. М. Колотыркин, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., **A9**, 2018, 1967.
3. В. Т. Цыбя, В. А. Храновский, Докл. АН УССР, **8**, 1035, 1966.
4. А. А. Бабушкин и др., Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962.
5. Б. И. Степанов. Основы спектроскопии отрицательных световых потоков. Изд-во БГУ, Минск, 1961.
6. Г. Г. Кирей, М. П. Лисица. Оптика и спектроскопия, **12**, 714, 1962.
7. М. Г. Лисица, В. Л. Стрижевский, И. Н. Халимонова. Укр. физ. ж., **7**, 1090, 1962.
8. А. М. Полякова Н. А. Чумаевский, Докл. АН СССР, **130**, 1037, 1960.
9. I. Klegel, J. Elektrochem. Soc., **112**, 503, 1965.
10. D. B. York, J. Electrochem. Soc., **110**, 271, 1963.
11. A. Brockes, Z. für Physik, **149**, 353, 1957.
12. Б. Н. Ткачук, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., **B9**, 24, 1968.
13. A. Brockes, H. König, Z. für Physik, **152**, 75, 1958.

THERMAL DEGRADATION OF POLYMER FILMS OF METHYLSILOXANES

B. V. Tkachuk, V. M. Kolotyrkin, G. G. Kirei

Summary

Thermal degradation of polymer films of hexamethyldisiloxane (HMDS), octamethylthrusiloxane (OMTS) and hexadecamethylheptasiloxane (HDM 115) obtained with glow discharge has been studied by IR- and UV-spectroscopy in wide temperature interval. At 150—300°C structuration of polymer accompanied by additional cross-linking due to tear off organic groups occurs. Effects of conditions of synthesis such as pressure in the reactor, introduction of argon into discharge zone on thermal stability of the films has been studied. Heating of the polymer films from OMTS in argon atmosphere up to 500°C does not lead to its considerable degradation. Heating in air to 475°C results in transition into $(\text{SiO}_2)_n$ with complicated polymeric structure.
