

УДК 541.64:678.84:678.01:

**ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ  
ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

***A. H. Щуров, L. S. Тузов, A. B. Гильман,  
B. M. Колотыркин, H. H. Тунцицкий***

Кинетика образования пленок, полученных в тлеющем разряде поверхности полимеризацией гексаметилдисилоксана и метил(метокси)силиконов в зависимости от условий полимеризации, исследована в [1]. В этой же работе методом ИК-спектроскопии была изучена их структура и определены их электрофизические свойства. Ранее нами [2] на примере пленок из толуола было показано, что образующиеся в тлеющем разряде пленки содержат большие концентрации свободных радикалов и что рекомбинация ихносит ступенчатый характер.

Данная работа посвящена исследованию концентрации свободных радикалов в полимерных пленках и электропроводности этих пленок в зависимости от условий получения, температуры нагрева образцов и времени нахождения пленок в вакууме и в атмосфере воздуха. Полимерные пленки получали на металлических поверхностях в плазме тлеющего разряда. Разряд зажигался в вакуумной камере, куда подавали пары гексаметилдисилоксана (ГМДС) и винилдиэтоксиметилсиликана (ВДЭМС). Подробно методики наших исследований изложены в работе [2].

Таблица 1

**Зависимость концентрации радикалов в пленках от содержания аргона  
в газовой фазе**

Содержание аргона в газовой фазе, %	Напряжение на электродах, в	Плотность тока разряда, мА/см <sup>2</sup>	Ширина линий поглощения $\Delta H$ , э	Концентрация радикалов, $\text{с}^{-1}$
Чистый ГМДС	410—460	0,2—0,4	15—18	$(9—15) \cdot 10^{16}$
50	390—420	0,3—0,5	18—22	$(5—10) \cdot 10^{18}$
67	360—410	0,3—0,5	17—21	$(1,5—7) \cdot 10^{19}$
80	340—390	0,4—0,8	20—22	$(2—4) \cdot 10^{19}$
88	330—360	0,4—0,5	20—23	$(6—9,5) \cdot 10^{19}$
Чистый ВДЭМС	360—380	0,4—0,6	16—19	$\sim 10^{17}$
50	350—400	0,35—0,6	18—20	$(2—7) \cdot 10^{18}$
75	330—380	0,5—0,8	21—23	$(2—5) \cdot 10^{19}$

**Исследование пленок методом ЭПР.** Изменение концентрации свободных радикалов в пленках, полученных поверхностью полимеризацией ГМДС и ВДЭМС, было исследовано в зависимости от содержания аргона в зоне разряда и плотности тока разряда, а также от времени нахождения пленок в вакууме и в атмосфере воздуха и от температуры нагрева образцов пленок.

Спектр ЭПР пленок, полученных из ГМДС и ВДЭМС и снятый на ЭПР-спектрометре РЭ-1301, представлял собой симметричную синглетную линию, ширина которой колебалась в зависимости от условий опыта и состава газовой смеси в пределах 15—23 э. Во всех случаях  $g$ -фактор оставался близким к 2,0. Концентрацию радикалов определяли методом ЭПР при сравнении сигналов образца полимерной пленки и эталона — соли  $\text{CuCl}_2$ .

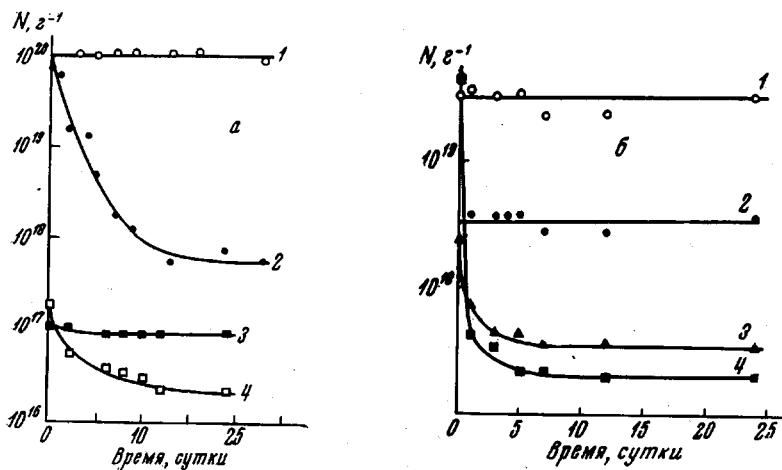


Рис. 1. Зависимость концентрации радикалов от времени хранения пленок из ВДЭМС (а) и ГМДС (б) на воздухе и в вакууме:

а: 1, 2 — содержание аргона 88%; 3, 4 — образцы из чистого ВДЭМС; 1, 3 — образцы вакуумированы; 2, 4 — не вакуумированы; б: 1, 4 — содержание аргона 75%; 2, 3 — 50%; 1, 2 — образцы вакуумированы; 3, 4 — не вакуумированы.

$\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В табл. 1 приведены данные о влиянии содержания аргона в газовой смеси на концентрацию свободных радикалов в пленках. Видно, что с увеличением содержания аргона наблюдается рост концентрации свободных радикалов до  $\sim 10^{20} \text{ г}^{-1}$  и некоторое увеличение ширины линии поглощения, которое, однако, нельзя отнести только за счет изменения количества аргона в газовой фазе.

Таблица 2  
Зависимость концентрации радикалов в пленках от плотности тока разряда

Плотность тока, $\text{ма}/\text{см}^2$	Концентрация радикалов (пленка из ГМДС, аргона 67%), $\text{г}^{-1}$	Плотность тока, $\text{ма}/\text{см}^2$	Концентрация радикалов (пленка из ВДЭМС, аргона 50%), $\text{г}^{-1}$
0,7—0,75	$1,2 \cdot 10^{18}$	0,6—0,65	$3,6 \cdot 10^{18}$
0,85—0,9	$1,5 \cdot 10^{18}$	0,75—0,8	$7,2 \cdot 10^{18}$
1,2—1,35	$7,4 \cdot 10^{18}$	1,2	$2,3 \cdot 10^{19}$
2,0—2,1	$6 \cdot 10^{19}$	1,5—1,6	$3,4 \cdot 10^{19}$
		2,0	$2,5 \cdot 10^{19}$

Рост концентрации радикалов наблюдается и при увеличении плотности тока разряда (табл. 2), однако предельные концентрации радикалов также не превышали  $\sim 10^{20} \text{ г}^{-1}$ . В обоих случаях рост концентрации радикалов можно, вероятно, объяснить как увеличением количества разрывов связей в молекулах исходного вещества в объеме и на поверхности, так и увеличением скорости деструкции образовавшегося полимера.

Было изучено изменение концентрации радикалов в пленках при нахождении их в атмосфере воздуха. Для сравнения измеряли концентрацию

радикалов в образцах из тех же опытов, но вакуумированных и запаянных непосредственно после получения. Результаты представлены на рис. 1, а и б. Из полученных данных видно, что в вакуумированных образцах концентрация радикалов изменяется незначительно, в то время как в образцах, находящихся в атмосфере воздуха, происходит сильное падение концентрации радикалов, причем резкое падение происходит в течение первых 5—6 дней,

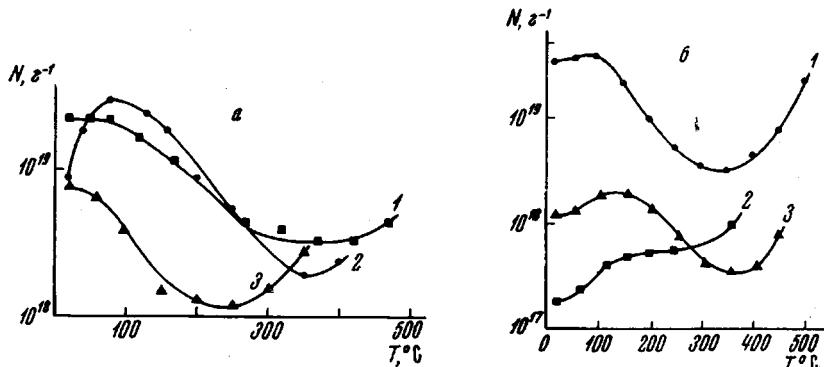


Рис. 2. Зависимость  $N$  от  $T$  для пленок из ГМДС (а) и ВДЭМС (б):  
1 — содержание аргона 80% (а) и 75% (б); 2, 3 — 50%; 1а, 2а; 1б, 2б — образцы вакуумированы; 3а и 3б — не вакуумированы

после чего изменение концентрации заметно уменьшается, а по прошествии 10—12 дней устанавливается стационарная концентрация радикалов. При этом для большинства образцов наблюдали сужение линии спектра ЭПР. Разница в поведении радикалов в атмосфере воздуха и в вакууме может быть, по-видимому, объяснена образованием перекисных радикалов с кислородом воздуха, которые, как известно, обладают значительно большей реакционной способностью в актах отрыва водорода по сравнению с углеводородными [4]. Образование перекисных радикалов будет увеличивать скорость рекомбинации радикалов в пленке и приводить к образованию гидроперекисей, т. е. к окислению пленки. Ввиду большой скорости этого процесса стационарная концентрация перекисных радикалов может быть, по-видимому, недостаточной для регистрации на ЭПР-спектрометре. Происходящие при этом химические реакции могут быть представлены следующей схемой:



где  $\text{R}\cdot$ ,  $\text{R}_1\cdot$  и  $\text{R}_2\cdot$  — свободные углеводородные радикалы в полимерной цепи.

На рис. 2, а и б представлены кривые зависимости концентрации радикалов от температуры нагрева образцов полимерных пленок. Исследования проводили в области температур 20—500°. Кривые температурной зависимости  $N$  от  $T$  получены для образцов пленок, вакуумированных непосредственно после их получения. Полученные зависимости  $N$  от  $T$  напоминают аналогичные зависимости, наблюдавшиеся нами для полимерных пленок из толуола [2].

Подобная зависимость может быть объяснена следующим образом. Наблюдавшийся на некоторых кривых рост  $N$  при увеличении температуры до  $\sim 100^{\circ}$  связан с распадом гидроперекисей, образующихся в пленке при хранении ее на воздухе по реакции (2), а последующее падение — с рекомбинацией радикалов. Рост  $N$  в области температур выше  $400^{\circ}$  обусловлен термической деструкцией полимера. Кинетические кривые установления стационарной концентрации радикалов, снятые при разных температурах,

показали, что при данной температуре происходит падение концентрации только до определенного предела, т. е. имеет место «ступенчатая» рекомбинация.

**Изучение электропроводности пленок.** Исследование электропроводности пленок производили в зависимости от условий получения (содержания аргона в газовой фазе и плотности тока разряда), температуры прогрева образцов и времени хранения на воздухе.

На рис. 3, а и б представлены кривые зависимости тока, текущего через пленку, от температуры прогрева образцов. Скорость изменения темпера-

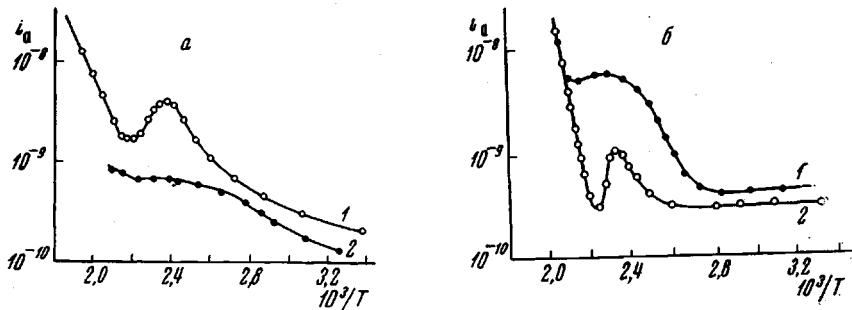


Рис. 3. Зависимость тока, текущего через пленку, от температуры при напряжении на образце: а — 50 в (пленка из смеси ГМДС с аргоном 50% : 50%); б — 20 в (пленка из смеси ВДМС с аргоном 25% : 75%):  
1 — первый прогрев; 2 — второй прогрев (2а — скорость нарастания температуры 5°/мин.)

туры при изучении температурной зависимости электропроводности была 5°/мин. Измерение электропроводности производили в вакууме порядка  $10^{-1} - 10^{-2}$  мм, т. е. при таких условиях, когда в газовой фазе имелось довольно большое количество кислорода. При прогреве со скоростью менее 5°/мин. характер кривой не меняется, хотя высота максимума несколько снижается. Измерения при большей скорости нагрева не производили из-за большой постоянной времени прогрева. Как видно из представленных результатов, при прогреве образцов пленок непосредственно после их получения на кривой  $\lg i_a$  от  $1/T$  наблюдается максимум, положение которого, а также величина тока, текущего через пленку, зависят от концентрации аргона в исходной смеси. Повторный прогрев образцов вызывает заметное снижение тока и значительное уменьшение (или полное исчезновение) максимума. Сравнивая изменение электропроводности от температуры с поведением свободных радикалов в атмосфере воздуха (рис. 4), можно видеть, что гибель свободных радикалов сопровождается увеличением электропроводности. Аналогичные результаты по изменению  $N$  и  $\sigma$  от температуры наблюдали в [5] на облученных парафинах и полизтилене. Известно, что свободные радикалы являются ловушками электронов, поскольку они имеют положительную энергию сродства к электрону. Исходя из этого, авторы [5] считают, что рост электропроводности полимера в области гибели свободных радикалов обусловлен освобождением электронов, захваченных ловушками — свободными радикалами. Кроме того, рост может быть объяснен и тем, что выделяемая при рекомбинации радикалов энергия (порядка 3—4 эВ), вполне достаточна для образования ионов [6]. В нашем случае, по-видимому, играет большую роль второй механизм, при котором энергия рекомбинации идет если и не на образова-

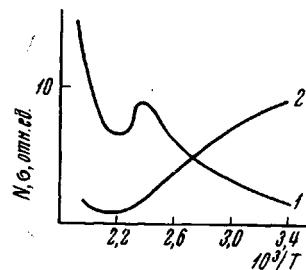


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  пленок из ГМДС (1) и концентрации свободных радикалов  $N$  (2) от температуры

ние ионов, то, по крайней мере, на ионизацию заполненных ловушек. Этим может быть объяснен спад электропроводности пленок во времени, так как число актов рекомбинации уменьшается с уменьшением общей концентрации радикалов. Как видно из рис. 3, а и б, выше температуры 450° К наблюдается рост электропроводности, причем зависимость носит активационный характер. Наличие подобного участка в полимерах в настоящее время связывают с появлением ионной проводимости в этой области температур [7].

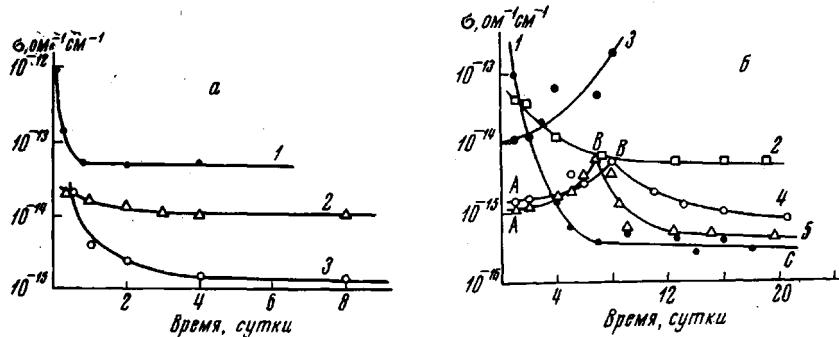


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности пленок от времени при хранении их на воздухе:

а — пленки ГМДС из: 1 — смеси 25% ГМДС и 75% Аг; 2 — 50% ГМДС и 50% Аг; 3 — из чистого ГМДС; б — пленки ВДЭМС из: 1 — из чистого ВДЭМС; 2 — из смеси 25% ВДЭМС и 75% Аг, в сухом воздухе; 3 — то же на воздухе; 4 — смеси 50% ВДЭМС и 50% Аг на воздухе; 5 — то же в сухом воздухе; 6 — момент высыпания

Вычислённая энергия активации электропроводности в области температур выше 450° К оказалась равной для пленок из ГМДС ~2,5 эв (после повторного прогрева ~2,9 эв), для пленок из ВДЭМС ~2,6 эв.

На рис. 5, а и б представлены зависимости удельной электропроводности пленок из ГМДС и ВДЭМС от времени и условий хранения. Видно, что для пленок для ГМДС в первые 5–6 дней наблюдается резкое падение электропроводности, что обусловлено, по-видимому, гибелю свободных радикалов в этих условиях (рис. 5, а). Особенно заметен этот спад у пленок, полученных из чистого вещества. Увеличение содержания аргона в смеси приводит к увеличению электропроводности. Добавка аргона в газовую фазу разряда и увеличение тока разряда, как показывают данные ИК-спектроскопии, увеличивают содержание двойных связей в получающейся пленке, что может приводить к увеличению электропроводности. В отличие от пленок из ГМДС электропроводность пленок из ВДЭМС во влажной атмосфере возрастает (кривая 3, рис. 5, б). В то же время в атмосфере сухого воздуха наблюдается падение электропроводности. Отсюда можно заключить, что возрастание электропроводности пленок во влажной атмосфере связано с адсорбцией поверхностью пленки паров воды. Это подтверждается также результатами опытов, представленными на рис. 5, б (кривые 4 и 5), где электропроводность измеряли сначала в атмосфере неосущенного воздуха (участки АВ), а затем образец помещали в атмосферу сухого воздуха (участки ВС кривых 4 и 5). Видно, что при помещении пленки в атмосферу сухого воздуха электропроводность, которая до сих пор возрастала, начинает падать, что связано с десорбцией паров воды в этих условиях. Это

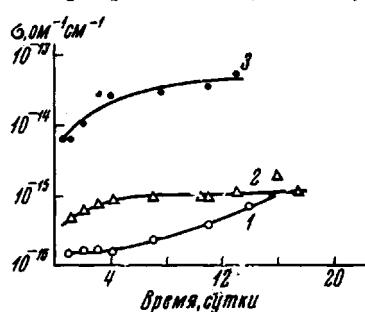


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности пленок, полученных из смеси ВДЭМС с аргоном (50 : 50) от времени хранения пленок на воздухе при разных токах разряда:

1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 ма

адсорбцией поверхностью пленки паров воды. Это подтверждается также результатами опытов, представленными на рис. 5, б (кривые 4 и 5), где электропроводность измеряли сначала в атмосфере неосущенного воздуха (участки АВ), а затем образец помещали в атмосферу сухого воздуха (участки ВС кривых 4 и 5). Видно, что при помещении пленки в атмосферу сухого воздуха электропроводность, которая до сих пор возрастала, начинает падать, что связано с десорбцией паров воды в этих условиях. Это

подтверждается также измерением токов поляризации. Снятые диаграммы токов поляризации показали, что помещение пленок в атмосферу сухого воздуха снижает поляризационные токи почти на порядок. При этом уменьшается также значение собственной удельной проводимости пленки.

На рис. 6 представлена зависимость удельной электропроводности пленок из ВДЭМС, полученных при разных токах разряда, от времени хранения их на воздухе. Видно, что рост электропроводности происходит как с увеличением тока разряда, так и со временем хранения пленок на воздухе. Как было указано выше, увеличение электропроводности со временем хранения можно, по-видимому, объяснить адсорбцией пленкой паров воды.

### Выводы

1. Изучена зависимость концентрации свободных радикалов в полимерных пленках, полученных из гексаметилдисилоксана (ГМДС) и винилдиэтоксиметилсилана (ВДЭМС), от концентрации аргона в исходной газовой смеси и плотности тока разряда и показано, что с ростом концентрации аргона и плотности тока разряда количество свободных радикалов в пленках увеличивается.

2. Изучена электропроводность пленок из ГМДС и ВДЭМС и показано, что с ростом концентрации аргона в газовой фазе и плотности тока разряда электропроводность возрастает.

3. С ростом температуры от комнатной до  $\sim 200^\circ$  наблюдается падение концентрации радикалов в пленке и рост электропроводности.

4. При хранении пленок в атмосфере сухого воздуха наблюдается падение концентрации радикалов и электропроводности, обусловленное рекомбинацией радикалов.

5. Найдена корреляция между поведением радикалов в пленке и изменением электропроводности в области гибели свободных радикалов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
5 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ткачук, В. В. Бушин, В. М. Колотыркин, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., А9, 2018, 1967.
2. Л. С. Тузов, А. Б. Гильман, А. Н. Шурев, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., А9, 2414, 1967.
3. Д. Игра, Электронный параметрический резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусламский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
5. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Докл. АН СССР, 129, 858, 1959.
6. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 369.
7. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.

### STUDYING OF ESR-SPECTRA AND ELECTROCONDUCTIVITY OF POLYMERIC FILMS OBTAINED BY SURFACE POLYMERIZATION OF ORGANOSILICON COMPOUNDS IN GLOW DISCHARGE

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

#### Summary

ESR-spectra and electroconductivity of polymeric films obtained from hexamethyl-disiloxane (HMDS) and vinyldiethoxymethylsilane (VDEMS) on metal surface in glow discharge have been studied. Concentration of radicals and electroconductivity increase with concentration of argon in gaseous mixture and current density, and decrease after keeping the films in dry air, the latter phenomenon is due to recombination of the radicals. Correlation between behavior of the radicals in the films and change of electroconductivity in the region of radicals decay has been established. Temperature dependence of the behavior of free radicals and electroconductivity has been studied.