

$[(0^\circ, \phi) (0^\circ, -\phi)]_{n/2}$, вращение боковых групп невозможно из-за взаимодействия $C_{(2)}$ и $H_{(2)}$ с CH_2 -группой правой мономерной единицы ($\Delta U_k \sim 10$ ккал/моль). При участии цепи ($\Delta\varphi_1 = 20^\circ$, $\Delta\varphi_2 = -20^\circ$) вращение боковых групп возможно с затратой энергии ~ 5 ккал/моль. Для синдиотактических полимеров в случае транс-конформации главной цепи колебания боковых групп очень затруднены.

Для всех рассмотренных производных ПС основными взаимодействиями являются взаимодействия атома Cl в орто-положении с α -Н-атомом последующего соседнего монозвена и с атомами С группы CH_2 главной цепи. Существенно также взаимодействие Н-атома в мета-положении с атомом Н главной цепи.

Выводы

1. Рассчитаны теоретические равновесные конформации изотактического поли-3-метил-4-хлорстиrolа, изотактических и синдиотактических полистиролов, поли-2-хлор-3,4-диметилстиrolа, поли-2-хлор-3,5-диметилстиrolа и поли-2,3-дихлор-4,5-диметилстиrolа.

2. Рассмотрены теоретически возможные движения фенильных групп и главных цепей исследованных полимеров, а также механизм кооперативного движения полистирола и полигалоидометилстиrolов.

3. Из-за сильного взаимодействия боковой радикал — цепь, проявляющегося в полигалоидометилстиrolах, содержащих массивные заместители атома водорода в орто-положении фенильной группы, невозможно вращение фенильных групп этих полимеров ни при каких амплитудах колебания главной цепи.

Ленинградский институт инженеров
железнодорожного транспорта
им. В. Н. Образцова

Поступила в редакцию
27 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
2. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
3. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
4. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. 2, «Химия», 1966.
5. Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., A9, 580, 1967.
6. R. M. Joshi, B. I. Zwolinski, J. Polymer Sci., 5, A-2, 705, 1967.
7. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 5, 1263, 1963.
8. Э. В. Фрисман, А. А. Марциновский, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., 2, 1149, 1960.
9. Т. М. Бирштейн, Е. А. Соколова, Высокомолек. соед., 1, 1086, 1959.
10. О. Н. Трапезникова, Е. И. Феофанова, Ж. физ. химии, 35, 1114, 1961.

УДК 541.64: 539.2:535

О СТРУКТУРЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ГЕКСАМИТИЛДИСИЛАЗАНА

Л. С. Тузов, Б. В. Ткачук, В. М. Колотыркин

Развитие электронной техники потребовало от химии разработки методов напесения на твердые поверхности тонких полимерных пленок, обладающих хорошими диэлектрическими свойствами и термостойкостью. Метод воздействия тлеющим разрядом на низкомолекулярные вещества, который с полным правом может быть отнесен к радиационно-химическим процессам, представляет для этого широкие возможности и привлекает поэтому к себе внимание большого числа исследователей [1—3].

Данная работа посвящена изучению структуры и диэлектрических свойств пленок, полученных полимеризацией гексаметилдисилазана (ГМДСА) в плазме тлеющего разряда.

Экспериментальная часть

Опыты проводили при комнатной температуре на установке и по методике, описанной ранее [4]. Полимеризацию осуществляли на поверхности металлических электродов при следующих условиях: давление в реакционной камере — 0,05—0,3 мм, плотность тока 0,25—2 мА/см², напряжение на электродах 850—1300 в при частоте 1 кГц.

ИК-спектры исходного ГМДСА снимали в растворе в СCl₄, а полученных образцов пленок — методом двойного отражения и в виде таблеток с КBr на приборе

Рис. 1. ИК-спектры исходного мономера (а) и полимеров ГМДСА (б) при давлении, равном 0,2 (1) и 0,06—0,08 мм (2), и плотности тока — 0,2—0,4 (1) и 1,5—2 мА/см² (2)

Рис. 2. ИК-спектры пленок, полученные с добавками в газовую фазу Ar (а); H₂ (б); O₂ (в); N₂ (г) и NH₃ (д)

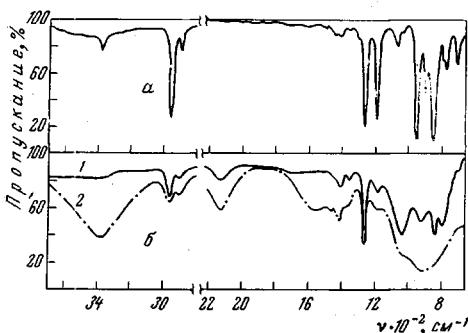


Рис. 1

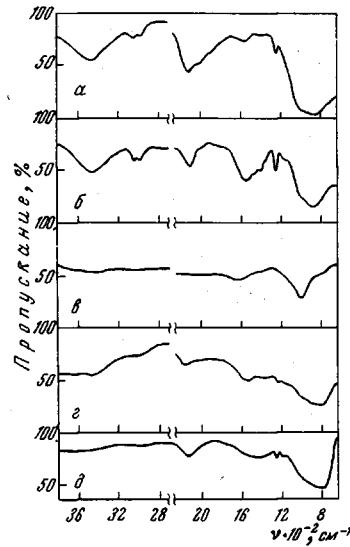


Рис. 2

UR-20 в частотном интервале 700—4000 см⁻¹. Емкость ε и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ измеряли в системе: металлическая подложка — полимерная пленка — термически напыленный алюминиевый электрод с помощью прибора Е 12-2 (УМ-3) на частоте 1 кГц. Диэлектрическую проницаемость рассчитывали по формуле плоского конденсатора.

При исследовании стабильности диэлектрических характеристик пленки помещали в камеру влажности при комнатной температуре, из которой их извлекали на период измерений.

Частотную зависимость снимали на куметере КУ-1 в интервале 0,1—15 МГц.

Результаты и их обсуждение

Естественно предположить, что нестабильность диэлектрических характеристик связана со структурой и химическим составом полимерных пленок, которые в свою очередь зависят от условий их получения. Поэтому, прежде чем приступить к исследованию вопросов стабильности, были рассмотрены особенности структуры пленок, полученных из ГМДСА в плазме тлеющего разряда, при различных условиях.

На рис. 1, а представлен ИК-спектр исходного ГМДСА, для которого характерным является присутствие полосы поглощения с частотой 940 см⁻¹, связанной с валентными антисимметричными колебаниями связи Si—N—Si [5]. К валентным и деформационным колебаниям групп $\text{N}-\text{H}$ относятся полосы поглощения с частотой 3380 и 1190 см⁻¹. Поглощение в других областях спектра вызвано валентными, деформа-

ционными и маятниковыми колебаниями связей углерод — водород в метильных группах и связи кремний — углерод [6].

При сравнении спектров полимерной пленки (рис. 1, б) и исходного кремнийорганического соединения было обнаружено, что в области 650—1200 cm^{-1} существенным является перераспределение интенсивностей полос поглощения. Кроме того, полосы поглощения, соответствующие деформационным и валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{H}$ (1190, 1560 и 3380 cm^{-1}) и валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{C}$ (692 cm^{-1}), в спектре полимера сильно уменьшаются. Это свидетельствует о том, что

Таблица 1

Изменение ϵ пленок, полученных из ГМДСА с добавками в камере влажности в стационарных условиях

Добавка, %	Толщина пленки, Å	ϵ^* , %	Добавка, %	Толщина пленки, Å	ϵ^* , %
—	3000—7000	145	N_2 , 50	2700	150
Аг, 50	3500	165	O_2 , 50	2700	160
Аг, 75	3000—6000	200	H_2 , 50	3000	140

* За 100% принята величина ϵ , измеренная непосредственно после получения пленок.

процесс полимеризации происходит как за счет разрыва связей $\text{C}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{C}$ [7], так и путем распада связи $\text{N}-\text{H}$ и соединения образующихся осколков по свободным валентностям.

Кроме того, в ИК-спектре полимерной пленки появляется интенсивная полоса поглощения с частотой 3360 cm^{-1} , соответствующая гидроксильным группам. Интересно также отметить появление полосы поглощения в области 2140—2180 cm^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{H}$. Появление связи кремний — водород наблюдалось также при γ -облучении полидиметилсилоксанов [7]. Обнаружение связи $\text{Si}-\text{H}$, которая отсутствует в исходном ГМДСА, служит подтверждением глубокого расщепления мономерной молекулы, степень разложения которой сильно зависит от режимов полимеризации, а также от газовых добавок в разрядную камеру. Из сравнения ИК-спектра пленки, полученной из смеси ГМДСА — аргон (рис. 2, а), с ИК-спектром образующейся из паров чистого ГМДСА (рис. 1, б, кривая 1), видно, что добавка аргона в зону разряда сопровождается понижением интенсивности полосы поглощения с частотой 1260 cm^{-1} , соответствующей валентным деформационным колебаниям метильных групп, что свидетельствует о более глубоком расщеплении молекул ГМДСА с отрывом большого количества групп CH_3 . Подобные же изменения в спектре наблюдаются при уменьшении давления в реакционной камере во время проведения процесса полимеризации, а также при увеличении плотности тока на электродах. Добавка водорода в зону разряда (рис. 2, б) приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения с частотой 1560 cm^{-1} . Рассмотрение ИК-спектра пленки, образованной из ГМДСА в смеси с кислородом (рис. 2, в), показывает, что добавка кислорода приводит к разложению ГМДСА с превращением его в смесь окислов кремния различного стехиометрического состава [8]. По-видимому, в условиях тлеющего разряда с добавкой кислорода происходит разрыв связи

Si—N—Si и образование связи кремний — кислород, которая энергетически более выгодна (энергия связи Si—N в силазанах 74—82 ккал/моль, в то время как энергия связи Si—O в силоксановых соединениях 105—107 ккал/моль [9]). Было изучено влияние добавок азота и амиака в зону разряда на структуру полимерных пленок. Обнаружено, что

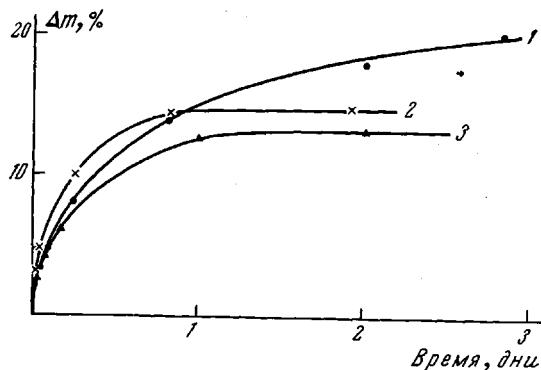


Рис. 3. Кинетика поглощения влаги пленками, полученным из газовой фазы с добавками Ag (75%) (1), чистого ГМДСА (2) и H₂ (50%) (3)

молекулы амиака. Освободившийся водород также соединяется с кремнием, образуя связь $\text{Si} \equiv \text{H}$, полоса поглощения которой хорошо заметна на ИК-спектре, затрудняя тем самым образование чистого нитрида кремния.

Как было установлено ранее, полимерные пленки, полученные в тлеющем разряде в условиях естественного хранения (на воздухе), изменяют свои диэлектрические свойства [10].

Исследование стабильности по изменениям диэлектрической постоянной пленок из ГМДСА показало, что ϵ в отсутствие паров воды практически не изменяется, тогда как в атмосфере воздуха, и особенно в камере влажности, ϵ и $\tan \delta$ симбатно возрастают. Причем эти изменения, как и в случае пленок из гексаметилдисилоксана (ГМДСО) [11], носят обратимый характер, и после длительного вакуумирования ϵ и $\tan \delta$ возвращаются к первоначальным значениям.

Для выяснения механизма старения и путей стабилизации было изучено влияние на стабильность диэлектрических свойств добавок различных газов и термической обработки пленок после получения.

В табл. 1 представлены данные по изменению диэлектрической проницаемости пленок, полученных в присутствии разных газовых добавок, при хранении их в камере влажности. Видно, что пленки, полученные с добавками в зону разряда азота и водорода, ведут себя практически так же, как пленки, полученные из чистого ГМДСА. Наибольшие изменения происходят в случае добавок аргона и кислорода в плазму тлеющего разряда, причем величина изменения ϵ сильно зависит от процентного содержания газовой добавки.

Как было показано ранее [11], нестабильность диэлектрических характеристик в общем случае объясняется наличием полярных групп,

добавка N₂ и NH₃ приводят к появлению в спектре (рис. 2, 2) широкой полосы поглощения в области 800—1000 см⁻¹, соответствующей связи Si—N в нитриде кремния. Видимо, добавка амиака в зону разряда сопровождается разложением молекул ГМДСА с отрывом метильных групп и образованием дополнительной сшивки, что приводит к структурированию полимера с превращением его в нитрид кремния. При этом возможно, что в реакциях сшивки принимает участие атом азота из молекулы амиака.

Таблица 2
Влияние прогрева пленок во влажной камере в стационарных условиях при 350° в течение 1 часа на изменение ϵ , %

Условия прогрева	Изменение ϵ пленки, полученной из	
	ГМДСА	ГМДСО
До прогрева	200	195
Воздух	320	450
Вакуум	180	117

которые образуются в процессе получения пленок или присоединением кислорода во время пребывания их на воздухе, и сорбцией паров воды.

Полученные результаты подтверждают это предположение. Большая нестабильность пленок из ГМДСА по сравнению с пленками из ГМДСО [11], а также очень слабое стабилизующее влияние водорода как добавки в газовую фазу, по-видимому, можно объяснить полярностью связи Si—N—Si, которая присутствует как в молекуле мономера, так и полимера.

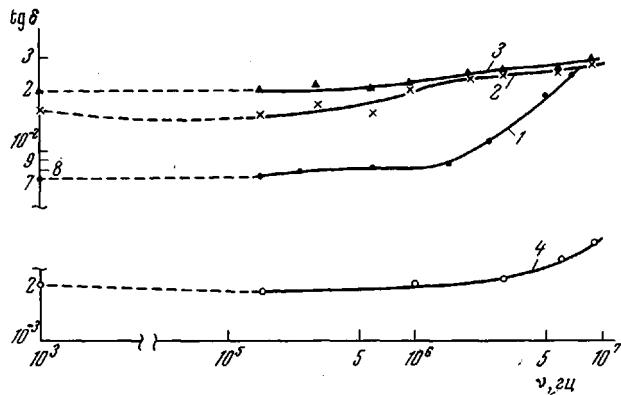


Рис. 4. Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ непосредственно после получения пленок (1), после 1 (2) и 2 дней выдерживания их на воздухе (3) и после прогревания в вакууме при 300° в течение 1 часа (4) (область частот 10^{-3} — 10^{-5} Гц не исследовалась)

Методом гравиметрического анализа были проведены прямые измерения количества поглощенной образцами влаги, для чего использовали кварцевые весы. Полученные результаты представлены на рис. 3. Видно, что образцы, обладающие повышенной нестабильностью, поглощают большие количества воды. Возможно, что приведенные цифры нельзя считать абсолютно верными, так как мы не учитывали сорбцию влаги отдельными частями весов (пружиной, чашечкой). Но так как все опыты проводили в идентичных условиях, можно считать, что приведенные результаты качественно хорошо отражают способность пленок к поглощению влаги.

Одним из возможных путей улучшения стабильности диэлектрических характеристик пленок является термическая обработка пленок в вакууме после их получения, так как известно, что при прогреве пленок в вакууме происходит рекомбинация свободных радикалов [4] и имеет место термическая деструкция с преимущественным отщеплением кислородсодержащих групп. Поэтому было изучено влияние прогрева пленок после их получения на стабильность диэлектрических характеристик (табл. 2). Для сравнения в таблице приведены результаты, полученные при прогревании пленок из ГМДСО.

Исследовали пленки из газовой смеси с содержанием аргона 75 %, показавшие наибольшее изменение ϵ в камере влажности.

Из табл. 2 видно, что если образцы пленок из ГМДСО и ГМДСА после прогрева в воздухе вели себя одинаково (значительное увеличение ϵ), то прогрев их в вакууме обнаруживает существенное различие. Сильное увеличение ϵ после прогрева образцов в атмосфере воздуха может быть легко объяснено процессами окисления, протекающими в этих условиях, и образованием полярных групп. При прогревании образцов в вакууме происходит обратный процесс — отрыв полярных групп, что приводит к стабилизации диэлектрических свойств, но в пленках из ГМДСА остает-

ся полярность, связанная с присутствием групп Si — N — Si, что обуславливает большую остаточную нестабильность диэлектрических характеристик.

На рис. 4 представлена частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для пленок из чистого ГМДСА. В области 10^5 — 10^7 Гц $\operatorname{tg} \delta$ мало зависит от частоты, при больших частотах (выше $1,5$ — $2 \cdot 10^7$ Гц) заметен значительный рост $\operatorname{tg} \delta$, связанный, по-видимому, с увеличением сопротивления в электродах [12]. Увеличение $\operatorname{tg} \delta$ в процессе пребывания пленок в атмосфере воздуха связано с сорбцией влаги, в то время как прогрев в вакууме сопровождается его уменьшением (рис. 4, кривая 4), что связано с десорбцией воды и структурными изменениями в пленках.

Величина диэлектрической проницаемости для всех образцов находилась в пределах 3,5—4,8, напряжение пробоя 10^9 — 10^7 в/см, величина удельной емкости, которой удалось достигнуть, составляла $2 \cdot 10^4$ пФ/см², что соответствует толщине пленки 1000—1400 Å.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследованы изменения в структуре полимерных пленок, полученных из гексаметилдисилазана в плазме тлеющего разряда в зависимости от добавок в зону разряда простых газов Ar, O₂, H₂, N₂, NH₃.

2. Изучены диэлектрические характеристики пленок и показано, что их нестабильность при нахождении на воздухе в значительной мере связана с полярностью силазановой группировки.

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

Поступила в редакцию
27 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Meagans, Thin Solid Films, 3, 201, 1969.
2. L. V. Gregor, J. Res. Develop., March, 1968, 140.
3. В. М. Колотыркин, А. Б. Гильман, А. К. Цапук, Успехи химии, 36, 1380, 1967.
4. Л. С. Тузов, А. Б. Гильман, А. Н. Щуров, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., А9, 2414, 1967.
5. H. Kriegsmann, Z. Electrochem., 61, 1088, 1957.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Б. В. Ткачук, Диссертация, 1968.
8. D. Secrist, J. Mackenzie, J. Electrochem. Soc., 113, 914, 1966.
9. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», 1964, стр. 235.
10. M. Stuttgart, Proc. Instn Electr. Engrs, 112, 1614, 1965.
11. Л. С. Тузов, В. М. Колотыркин, Н. Н. Тунинский, Высокомолек. соед., А12, 849, 1970.
12. D. A. McLean, J. Electrochem. Soc., 108, 48, 1961.

УДК 541.64 : 547.458

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*И. М. Халиль, Л. С. Гальбрейх, Н. И. Илиева,
С. И. Меерсон, З. А. Роговин*

Известные в настоящее время растворимые ацетаты целлюлозы представляют собой практически полностью замещенные эфиры целлюлозы со степенью замещения (С. З.), равной 2,9—3,0, растворимые в ледяной уксусной кислоте, хлорированных углеводородах, диметилформамиде, или продукты частичного омыления триацетата целлюлозы. Частично омыленные ацетаты при С. З. = 2,4—2,6 растворимы в ацетоне, а продукты глубокого омыления (С. З. = 0,6—0,9) — в воде.