

цикlopентадиена и его полимера. $TiCl_4$ в исследованной области, как видно из спектра 2, не дает заметного поглощения. Напыленный образец имеет красно-коричневый цвет, который присущ поликлопентадиену в присутствии $TiCl$ [5]. Следует отметить, что во время конденсации веществ, как показывает расчет, температура на поверхности пленки не превышает 77 К, столкновения молекул в газовой фазе не происходит.

Таким образом, в работе обнаружена возможность полимеризации цикlopентадиена при совместной конденсации с $TiCl_4$ на поверхность, находящуюся при 77 К. Степень превращения при этом $\sim 50\%$. Важно, что реакция наблюдается только во время напыления компонентов. Выдерживание образца после напыления при той же температуре в течение длительного времени (100 мин) не приводит к дальнейшим изменениям в спектре.

Полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод об условиях полимеризации при конденсации вещества. С одной стороны, образование полимера может происходить в твердой фазе при 77 К, а с другой стороны, возможно, что полимеризация происходит в момент соударения молекул диена с поверхностью конденсации, когда их подвижность еще не потеряна.

Нагревание образца приводит к дальнейшему протеканию реакции при температурах 90–165 К (спектр 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. Криохимия. М.: Химия, 1978.
2. Криохимия. Пер. с англ. под ред. Сергеева Г. Б. М.: Мир, 1979.
3. Smith R. L., Norman O. S., Stilling M. R. Tetrahedron, 1978, v. 34, № 9, p. 1381.
4. Cohen H., Rae J. A., Buckley D. J. Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 4, p. 967.
5. Chuji Aso, Toyoki Kunitake, Yoschikazu Ishimoto. J. Polymer Sci., A-1, 1968, v. 6, № 5, p. 1163.
6. Петров П. А., Ямпольский В. И., Серебрянников Л. В., Мальцев А. А. Приборы и техника эксперимента, 1974, № 6, с. 210.
7. Справочник химика/Под ред. Никольского Б. Н. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1967.
8. Bonin M. A., Busler W. R., Williams E. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 2, p. 199.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.II.1981

УДК 541.64:537.52:66.088

О ВЛИЯНИИ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА РОСТ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Гильман А. Б., Тузов Л. С., Колотыркин В. М.,
Помапов В. К.

Известно, что в плазме тлеющего разряда можно осаждать пленки полимеров на подложках различной природы [1]: на металлах, стекле, кремниевых пластинках, кристаллах $NaCl$, резине и т. п. Однако специальных исследований по влиянию материала подложки на скорости роста и структуру образующихся пленок не проводилось. В то же время ранее было показано, что в процессе полимеризации под действием пучка электронов с энергией $(4-16,8) \cdot 10^{-19}$ Дж в парах силиконового масла ВКЖ-94Б наблюдали различные скорости образования полимеров на поверхности теллура и его сплава с кадмием [2]. Для электронного пучка большей энергии на подложках из серебра, стали, меди, никеля, платины, стекла и кристаллах $NaCl$ не было обнаружено никакой зависимости скорости роста пленок полимера от материала подложки [3, 4].

Данная работа посвящена изучению влияния материала подложки на процесс полимеризации N-метил-2-пирролидона (МП) и 2-винилпиридина (ВП) в плазме тлеющего разряда переменного тока частотой 1 кГц.

В качестве подложек использовали металлическую фольгу из меди, никеля, алюминия; полимерные пленки из ПТФЭ, лавсана и поликарбоната, а также слюду. Толщины материалов составляли для фольги медной и алюминиевой – 18, никелевой – 24; для полимерных пленок лавсановой – 22, поликарбонатной – 14, политетрафторэтиленовой – 7, для слюды – 55 мкм.

Т. кип. N-метил-2-пирролидона 80–82° при $1,46 \cdot 10^3$ Па, n_D^{25} 1,4692; т. кип. 2-винилпиридина 40° при $3 \cdot 10^3$ Па, n_D^{20} 1, 5490.

Полимеры осаждали по методике, подробно описанной нами ранее [5], причем изучаемые материалы помещали как на электродах, так и в межэлектродном пространстве на равном удалении от обоих электродов. Скорость образования полимеров определяли весовым методом с помощью весов «Sartorius» (точность $\pm 10^{-6}$ г).

Таблица 1

Скорости образования полимеров на различных металлических подложках

Соединение	Ток разряда $I \cdot 10^{-3}$, А	Положение образца *	Скорость образования полимера, $v \cdot 10^{-8}$ г/см ² ·с		
			Cu	Al	Ni
МП	20	1	46,0	47,0	36,5
		2	3,5	3,8	2,8
МП	40	1	62,5	58,0	38,0
		2	5,1	5,1	4,5
ВП	20	1	80,6	78,0	62,0
		2	15,0	13,6	12,0
ВП	40	1	111,0	103,0	86,0
		2	19,0	16,0	15,0

* Здесь и в табл. 2: 1 — на электроде, 2 — в межэлектродном пространстве.

В табл. 1 представлены результаты измерения скоростей образования полимеров из МП и ВП на различных металлических подложках. Видно, что скорости роста имеют близкие значения, хотя несколько большую скорость наблюдали практически во всех случаях на медной фольге: на электродах и в межэлектродном пространстве, для обоих веществ и при различных токах разряда. Наименьшую скорость во всех случаях наблюдали для никеля; у алюминия скорость роста была выше, чем у никеля, и равна или несколько ниже, чем у меди. Для всех металлов скорости роста полимеров в межэлектродном пространстве были примерно на порядок меньше, чем на электродах. Это связано, по-видимому, с тем, что основной вклад в процесс образования полимера в плазме тлеющего разряда вносят процессы с участием ионов [6], концентрация которых наиболее высока на электродах и в области катодного падения.

Для пленок, полученных на никелевом и алюминиевом электродах из МП, был определен элементный состав. Установлено, что влияние подложки незначительно; рассчитанная для полимера, полученного на подложке из алюминия, брутто-формула «элементарного звена» (на C₅) была C₅H_{6,35}N_{0,97}O_{1,03}, а для никелевой подложки C₅H_{6,57}N_{0,97}O_{0,99}. Разница в составе полимеров близка к величине ошибки эксперимента, которая составляла +1%.

Изучение ИК-спектров полимеров проводили методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Было установлено, что сколько-нибудь заметных различий в спектрах в зависимости от материала подложки не наблюдалось.

Полученные результаты связаны, вероятно, с тем, что влияние материала металлической подложки сказывается только на начальных стадиях осаждения полимерных пленок; с увеличением же толщины полимер об-

разуется уже на пленке полимера. Аналогичное явление наблюдали ранее при формировании полимерных пленок под воздействием электронного пучка [7]. Отсутствие зависимости между природой подложки и скоростью роста пленки связывали с явлением вторичной электронной эмиссии, которая играла существенную роль в процессе формирования пленок: при толщинах пленки до 0,0025 мкм имела место вторичная электронная эмиссия одновременно из растущей пленки и из подложки, тогда как при больших толщинах пленок вторичная электронная эмиссия наблюдалась только из самих растущих пленок.

Таблица 2

**Скорости образования полимеров из МП на различных полимерных подложках
(Ток разряда $20 \cdot 10^{-3}$ А)**

Положение образца	Скорость образования полимера, $v \cdot 10^{-8}$ г/см ² ·с				
	слюда	ПТФЭ	лавсан	поликарбонат	Cu
1	10	17,8	22	27,6	46
2	2,8	4,5	4,1	3,8	3,5

В табл. 2 представлены результаты измерений скоростей образования полимеров из МП на различных полимерных пленках и слюде, здесь же для сравнения приведены данные, полученные на медной фольге. Видно, что осаждение полимера на полимерных подложках в разряде идет медленнее, чем на металлических, причем наибольшей является скорость роста на поликарбонате, а наименьшей на слюде. В межэлектродном пространстве скорости осаждения полимеров были в ~5 раз меньше, чем на электродах и близки к скоростям, наблюдавшимся в межэлектродном пространстве на металлических подложках. По-видимому, меньшие скорости осаждения полимеров на полимерных подложках могут быть связаны с тем, что эти подложки являются диэлектриками. В процессе разряда на них накапливается электрический заряд, что и приводит к снижению скорости осаждения полимера, так как в этом процессе принимают участие главным образом ионы из газовой фазы разряда. В межэлектродном пространстве и полимерные, и металлические подложки не соединены с электродами, поэтому для них сильно затруднены процессы снятия электрического заряда, который возникает на поверхности во время горения тлеющего разряда. По-видимому, этим объясняются и одинаковые скорости образования полимеров на подложках обоих видов. Кроме того, как уже говорилось выше, количество активных частиц, которые принимают участие в процессе образования полимера, в этой области разряда значительно меньше, что приводит к существенному уменьшению скорости полимеризации по сравнению с образованием пленки полимера на электродах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колотыркин В. М., Гильман А. Б., Цапук А. К. Успехи химии, 1967, т. 36, вып. 8, с. 1380.
2. Зынь В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1969. 169 с.
3. Poole K. Proc. Phys. Soc. B. London, 1953, v. 66, № 7, p. 542.
4. Mölenstedt G., Hubig W. Optik, 1954, B. 11, № 11, S. 528.
5. Тузов Л. С., Гильман А. Б., Шуров А. Н., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 41, с. 2414.
6. Гильман А. Б., Колотыркин В. М., Туниций Н. Н. Химия высоких энергий, 1972, т. 6, № 6, с. 550.
7. Mann H. Electrochim. Technol., 1963, v. 1, p. 287.

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

Поступила в редакцию
20.II.1981