

六氟丙烯的等离子体聚合和 聚合物结构的研究*

刘学恕 陈捷 吴坤山 刘翼 卢丽珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

应用外部电容耦合式聚合装置,研究了六氟丙烯(HFP)的聚合规律,找到了较好的聚合条件。实验中发现,在聚合过程中,随功率增加脱氢作用增大,这可利用氩等离子体加以控制。X-射线衍射法和元素分析结果表明,在辉光区中形成的 PHFP 具有高度支化和交联的结构。从性能研究中看出,等离子体 PHFP 膜具有较好的光学性能,疏水性和较高的热稳定性。

Lo 等^[1]应用放电方法制备了 HFP 的较低分子量的液体聚合物并研究了产物的结构。高分子量的等离子体聚六氟丙烯 (PPHFP) 的研究,很少报道。本工作应用 13.56 MHz 射频源外部电容耦合式聚合装置,研究了 HFP 的聚合规律,并通过红外光谱、X-射线衍射法、元素分析和接触角测定等研究了 PPHFP 膜的结构、热稳定性、疏水性和某些光学性质。

实 验 部 分

HFP 为济南化工厂产品,纯度 99%,通过硅胶柱后使用。氩气为抚顺氧气厂产品,纯度 99.99%。氢气为本所产品,纯度 99.7%,直接使用。

实验装置和操作参阅报道^[2,3]。主要聚合条件:单体和氩气比为 1/1,压力为 1×10^{-4} 托,电极方式为两侧式的。

红外光谱、X-射线衍射谱的测试方法同报道^[2]。聚合膜的水的接触角是采用 k9 玻璃为基片,在接触角测定仪(日本东洋精机株式会社机研)上测定的。膜的密度和折射率是以单晶硅为基片(直径 3.68 厘米),按基片聚合前后的重量差和利用椭圆偏振光测厚仪(北京第四光学仪器厂)测定的。使用光波波长为 6328 Å。

结 果 和 讨 论

在不同功率下沉积速率与基片距离的变化关系示于图 1。从图看出,功率为 10 瓦时,

* 1982 年 12 月 21 日收到。

由于辉光区非常短, 因而淀积速率随距离增加快速下降。仅在靠近热端电极处有较高淀积速率。距离在 7.5 厘米以后, 淀积速率趋于相近。在 20 瓦功率下辉光长度只有 6 厘米

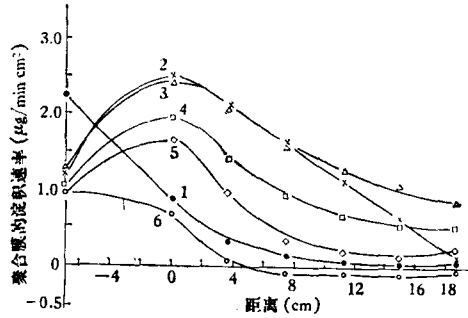


图1 基片距离对聚合膜淀积速率的影响

时间 90 分; $C_3F_6/Ar = 1/1$, 功率: 1- 10 瓦; 2- 20 瓦; 3- 30 瓦; 4- 40 瓦; 5- 60 瓦; 6- 70 瓦。

米, 在 6 厘米以前淀积速率较快, 6 厘米以后淀积速率迅速下降。30 瓦功率下, 不但淀积速度快, 而且曲线的能量梯度小。从此可看出, HFP 聚合的最佳功率值为 30 瓦。我们认为, 功率为 30 瓦反应器内呈现满辉光, 此时能量分布较均匀, 体系中的活性粒子分布也较均匀, 功率在 40 瓦以上时淀积速率下降。70 瓦时, 在 5 厘米以前获得少量聚合物, 其后玻璃基片出现失重现象。

Yasuda^[4] 曾指出, 在等离子体聚合时有两种竞争过程。即: 脱离作用 (ablation) 和聚合反应。HFP 的等离子体聚合就可证实上述竞争过程。在本实验中, 功率在 70 瓦以上时脱离作用占优势, 因而距离在 5 厘米以上时不仅无淀积膜生成, 玻璃基片因受到刻蚀作用反而减重 (见图 1)。这一现象可能解释是: 由于脱离作用而产生活性氟, 经复合而形成活性较大的 F_2 , 它具有烈强的刻蚀作用。基于上述想法, 如能防止 F_2 的形成, 则可

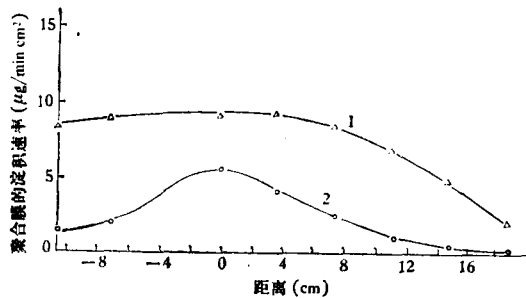


图2 在不同 C_3F_6/H_2 下基片距离对聚合膜淀积速率的影响
时间为 90 分; 功率为 80 瓦。 $C_3F_6:H_2$: 1- 2:1; 2- 1:1。

适当地控制脱离作用和聚合反应, 为此我们用 H_2 为等离子气体。从键能看, $F-F$ 的键能很低, 比 $H-F$ 不稳定很多, 引进 H_2 将生成 HF , 从体系中除去 F , 从而减少了气体产物 F_2 的刻蚀作用, 使脱离作用和聚合反应向有利于聚合方向转化, 结果见图 2。从图 2 看出, 在其它实验条件相同的情况下, 在有 H_2 等离子气体存在的等离子体中, 未观察到刻蚀现

象。从基片聚合前后的重量增加,可证实有聚合物形成。为了进一步证实和控制等离子体聚合中的脱离作用,我们分别测定了在有氩和氢等离子体气体存在下所制得的 PHFP 膜的红外光谱,结果示于图 3。从图 3 看出,(A)和(B)在 1200cm^{-1} 附近皆出现强的吸收峰,但(B)图中峰稍宽。还可看出,PPHFP 膜具有增透作用(约为 4%)。

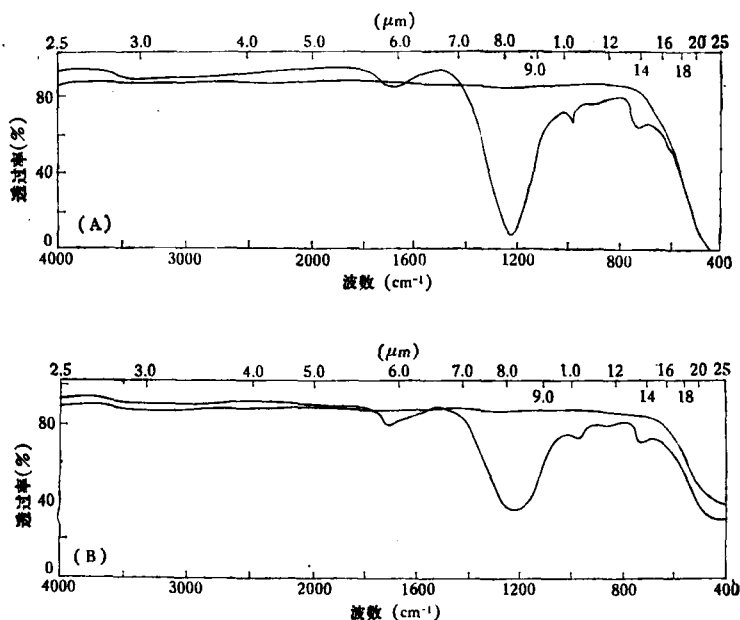


图3 在不同等离子气体下制得的等离子体聚六氟丙烯膜的红外光谱比较
(A) 氩为等离子气体; (B) 氢为等离子气体。

不同 $\text{C}_3\text{F}_6/\text{Ar}$ 比值,淀积速率与基片距离的变化关系(图 4)。从图看出, $\text{C}_3\text{F}_6/\text{Ar}$ 比值为 3/1 和 2/1 时聚合膜的淀积速率较快。但随距离增加淀积速率下降,淀积膜不均匀,致密性、透明度和粘附性均较差,在 $\text{C}_3\text{F}_6/\text{Ar}$ 比值为 1/2、1/3 时,淀积速率较慢,分布均匀,膜的性能较好。但为了制得足够厚度需要较长时间。只有在 $\text{C}_3\text{F}_6/\text{Ar}$ 为 1/1 时,既可得到优质的淀积膜,又有较快的淀积速率。从上述实验结果可以看出, HFP 的等离子体聚合条件以 $\text{C}_3\text{F}_6/\text{Ar} = 1/1$, 功率为 30 瓦,时间为 90 分钟为好。

我们还研究了聚合膜的结构和性能。PPHFP 的 X-射线衍射谱只出现一个弥散峰,表明聚合膜是非晶的。进行了元素分析,PPHFP 膜的氟含量为 69.8%,氟含量比单体有所减少。从 F/C 比值看,由单体的 2/1 降到聚合物的 1.5/1。上述结果表明,在辉光区中形成的 PPHFP 膜具有交联结构。

为了观察 PPHFP 膜的热稳定性,我们将镀有 PHFP 膜的 NaCl 晶片分别在 150、180 和 200℃热处理 60 分钟。测得红外光谱(见图 5)。就峰值 1220cm^{-1} 透过率来看,在 180℃以下变化不大,在 200℃时有所增加,这可能由于部分低分子裂解所致。但经 200℃热处理后,膜的外观无变化、无脱落和龟裂现象。说明 PPHFP 膜具有极好的耐高温性能和一定的粘附性。

此外,还测定了不同厚度的聚合膜水的接触角,纯净 K_9 玻璃的接触角为 38.4° 。当

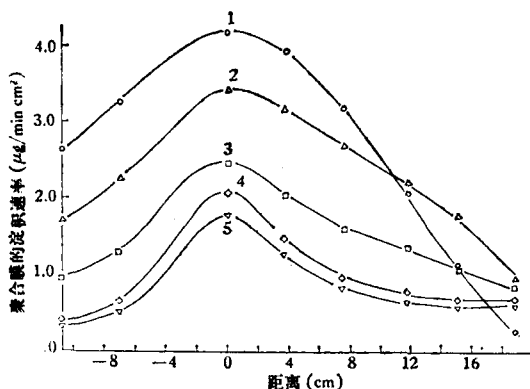


图4 在不同的 C_3F_6/Ar 下基片距离对聚合膜沉积速率的影响
单体与氩比值: 1- 3:1; 2- 2:1; 3- 1:1; 4- 1:2; 5- 1:3.

K_q 玻璃上淀积少量聚合时, 接触角增大。膜的厚度超过 $600 \text{ \AA}$ 时, 接触角稳定在 107° , 不再随厚度变化。新制得的聚合膜在 1.5 小时测定的接触角为 114° , 接触角随放置时间而减小, 超过 3 小时以后, 逐渐趋于稳定。当超过 8 小时, 接触角稳定在 107° 。

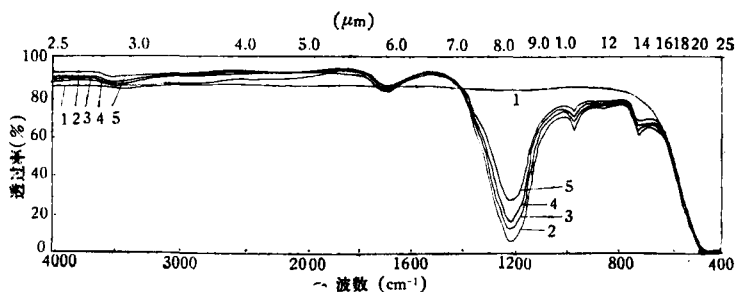


图5 在氩气中等离子体聚六氟丙烯膜的红外光谱

(1) 未镀膜的 $NaCl$ 晶片; (2) 镀 HFP 膜的 $NaCl$ 晶片(聚合后立即测定);
(3) 将(2)在 $150^\circ C$ 处理 60 分钟; (4) 将(3)在 $180^\circ C$ 处理 60 分钟; (5) 将
(4)在 $200^\circ C$ 处理 60 分钟。

另外, 还通过椭圆偏振光测厚仪测得 PPHFP 膜的折射率为 1.35。应用重量法测得膜的密度为 2.26 克/厘米^3 , 是以抛光的单晶硅片为基片测定的。

我们用等离子体镀膜技术, 将 HFP 淀积于 $NaCl$ 和 KCl 等碱金属卤化物晶片上, 达到了防潮增透的目的。

致谢: 红外光谱和 X-射线衍射谱由本所十二室测定, 元素分析由九室测定, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Lo, E. S. and Osborn, S. W., J. Org. Chem., 1970, 35, 939.
- [2] 陈捷等, 应化集刊, 1982, 19, 75.
- [3] 陈捷、刘学恕、刘玉珍, 高分子通讯, 1983, 1, 19.
- [4] Yasuda, H., ACS Symposium Series, 1979, 108, 37.

A STUDY ON PLASMA POLYMERIZATION OF HEXAFLUOROPROPYLENE AND THE STRUCTURE OF THE POLYMER

Liu Xueshu, Chen Jie, Wu Kunshan, Liu Yi and Lu Lizhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica)

ABSTRACT

The Polymerization of hexafluoropropylene was studied by means of an apparatus with capacitively coupling of external electrode. We have obtained better condition of polymerization and proved the effect of the obvious etching in the polymerization system with increasing discharge power. This effect was controlled by hydrogen as plasma gas. The results of X-ray diffraction and elemental analysis show that the polymer is of cross-linked structure. We have determined the contact angle and refractive index of the plasma-polymerization film of hexafluoropropylene. The obtained film exhibits good optical properties, hydrophobic properties and themostability.