

乙烯基三甲基硅烷等离子体聚合物膜的结构与性能*

颜文革 陈捷 卢丽珍 王世才

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

采用外部电极电容耦合高频等离子体装置对乙烯基三甲基硅烷 (VTMS) 进行等离子体聚合。用 IR、XPS、PGC/MS、X-ray、ESR 和元素分析等方法对聚合物结构进行表征, 并推断聚合反应历程。应用 TG 研究聚合物的热性能。通过 X-ray 证实聚合物为非晶结构。在无添加气体存在时聚合, XPS 测试结果表明产物中有氧嵌入, 且聚合物的 C/Si 比总的说来比单体的 C/Si 比低。TG 的测试结果表明聚合物膜具有优良的热稳定性。

关键词 等离子体聚合、乙烯基三甲基硅烷、IR、XPS

近年来, 许多作者对有机硅化合物的等离子体聚合进行了研究。王世才等^[1]研究了六甲基二硅氧烷、八甲基环四硅氧烷的等离子体聚合; Akovali 等^[2]对六甲基二硅氧烷等离子体聚合进行了探讨; Sachdev^[3]对等离子体淀积的有机硅薄膜进行了表征。但是, 直到现在还没有一位作者对乙烯基三甲基硅烷等离子体聚合进行较详细深入的研究。鉴于有机硅化合物制备的等离子体聚合物膜具有连续、无孔、超薄、良好的热稳定性、绝缘性等特点, 有较大的应用价值。而材料性能的进一步改进有待于材料的化学结构、聚合历程等基础研究工作的进展。本工作选用 VTMS 为单体, 深入地研究了放电功率、单体压力和等离子气体对聚合物膜结构和性能的影响。

实 验 部 分

单体 VTMS、氢气、氮气分别为 Fluka AG, Chem. Fabrik 公司、辽宁抚顺氧气厂、长春应用化学研究所、长春氧气厂产品, 纯度分别为 98%、99.99%、99.6%、99.9%, 它们均未作进一步精制, 直接使用, 在导入反应管前, 通过冷冻减压进行充分脱气。

采用外部电极电容耦合高频等离子体装置进行聚合反应^[4], RF 频率为 13.56MHz。

IR 测试采用 KBr 压片法, 在 PE-580B 型红外光谱仪上进行; XPS 测试的聚合物膜淀积在铝箔上, XPS 测试采用 LAB-Mark II 型 X-光电子能谱仪, 激发源为 $MgK\alpha 1$, 2 的 X 射线 ($E_x = 1253.6 \text{ eV}$), 聚合物的 C/Si 比和 O/Si 比通过式 $(AC_{1s}/SC_{1s})/$

* 1988年5月18日收到; 本文为国家自然科学基金资助项目。

(ASi_{2p}/SSi_{2p}) 和 $(AO_{1s}/SO_{1s})/(ASi_{2p}/SSi_{2p})$ 求得, 其中 A 为 XPS 谱峰面积, S 为灵敏度因子, $SC_{1s} = 0.205$ 、 $SSi_{2p} = 0.17$ 、 $SO_{1s} = 0.63$; 在 JMS-D100 型气相色谱质谱联用仪器上进行 PGC/MS 测试, 采用 SE-30 色谱柱, 柱温 40—200℃, 裂解温度 980℃; X-ray 和 ESR 测试分别在 D/max IIBX-射线衍射仪和 JES-FE3 AX 型电子自旋共振仪上进行; 采用 1106 型元素分析仪进行元素分析测试; 采用 Perkin-Elmer TGS-2 分析仪进行 TG 测试。凡测试所用的样品均自单体出口至顺气流方向 10cm 内反应管内壁上刮取。

结果与讨论

VTMS 单体以及无添加气体存在时制备的 VTMS 等离子体聚合物和 Ar、H₂、N₂ 为等离子气体时制备的等离子体聚合物的红外光谱示于图 1。a 谱各吸收峰的归属如下:

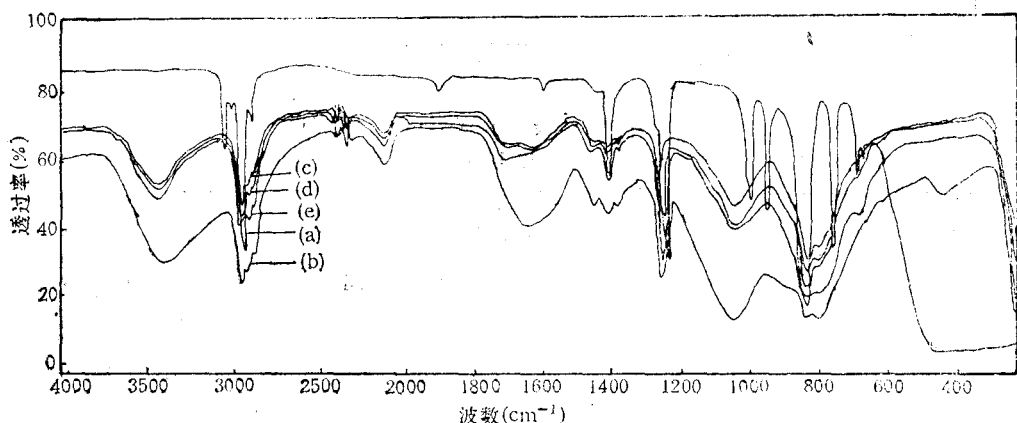
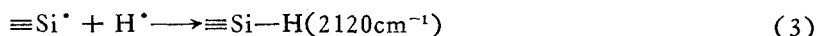
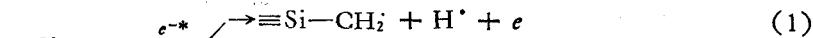


图1 PPVTMS 和 PP(VTMS/X) 的 IR 谱
X = Ar、H₂、N₂ (a) VTMS; (b) PPVTMS; (c) PP(VTMS + Ar);
(d) PP(VTMS + H₂); (e) PP(VTMS + N₂).

3050 和 3010cm⁻¹(CH=CH₂)、2960cm⁻¹(ν_{CH₃})、2900cm⁻¹(ν_{cm})、1405cm⁻¹(δ_{sCH₃})、1250cm⁻¹(δ_{sCH₃})、1010cm⁻¹(ω_{CH₂})、950cm⁻¹(ν_{CH})、860 和 840cm⁻¹—CH₂—Si(CH₃)₃、760cm⁻¹(ν_{CH₂}); b 谱各吸收峰的归属为: 3440cm⁻¹(OH) 由 KBr 压片吸水造成, 2960cm⁻¹

(ν_{CH₃})、2900cm⁻¹(ν_{CH})、2120cm⁻¹(ν_{SiH})、1710cm⁻¹(—C=O—)、1635cm⁻¹(CH₂=CH)、1455cm⁻¹(CH₂)、1410cm⁻¹(δ_{asCH₃})、1250cm⁻¹(δ_{sCH₃})、1040cm⁻¹(ν_{SiOSi} 或 SiOC)、835cm⁻¹(ν_{SiCH₃}), 其中 2120、1710、1040cm⁻¹ 处的吸收峰在单体中没有出现。从图 1 可看出, 等离子气体是否存在对 IR 谱影响不大。参考有关文献^[5], 可以推断 2120cm⁻¹ 新吸收峰是这样产生的:



1710、1040cm⁻¹ 新吸收峰很可能是由于反应体系中残存的氧参与反应或聚合物被取出时表面自由基俘获空气中的氧而产生。

不同功率下的聚合物 IR 谱示于图 2。图 3 为放电功率对聚合物 Si—H(2120cm⁻¹) 和 Si—CH₃ (1250cm⁻¹) 吸光度的影响。从图看出, A_{SiCH_3} 值随着功率增大而降低, 说明

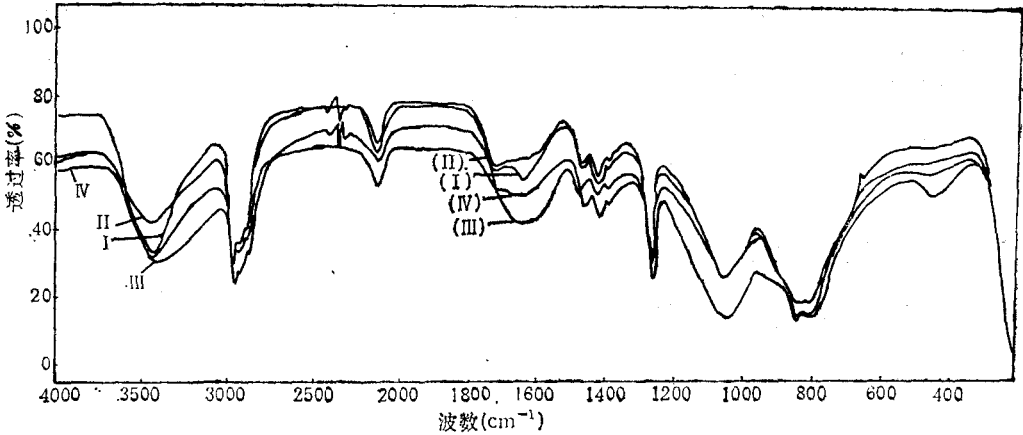


图 2 在不同功率下制备的 PPVTMS 的 IR 光谱

压力: 2.7Pa; (I) 100w, (II) 120w, (III) 80w, (IV) 60w.

$\equiv\text{SiCH}_3$ 不断地参加反应, 参阅式(1)和(2), 而 A_{SiH} 值在 80 瓦有一转折点, 说明功率较大时导致聚合物降解, Si—H 键形成后又 被重新打断。

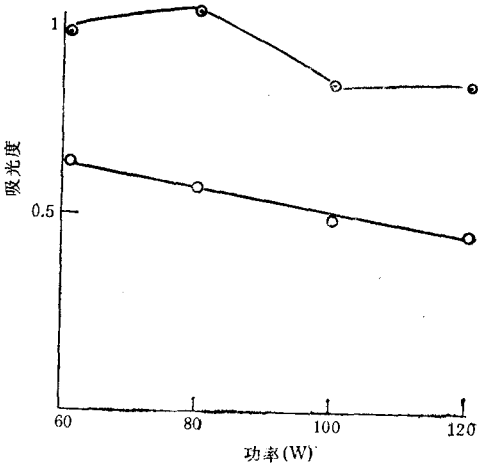
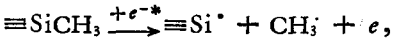


图 3 功率对 PPVTMS 特征峰吸光度的影响

—○— $A_{\text{Si-H}}$; —□— $A_{\text{Si-CH}_3}$.

VTMS 等离子体聚合物的 XPS 谱示于图 4。通过 C_{1s} 、 O_{1s} 、 Si_{2p} 谱峰面积及其灵敏度因子, 可求出 C/Si 比和 O/Si 比。功率和压力对 XPS 结果的影响分别列于表 1、2。从表看出, 聚合物中有氧的嵌入, 这和 IR 给出的结果一致; 另外, 聚合物 C/Si 比总的说来比单体的 C/Si 比低。C—H 键能为 98.8 kcal/mol, Si—C 键能为 74kcal/mol。因此可判断 Si—C 键比 C—H 键易断裂, 形成的碳自由基为主要自由基, 反应主要由碳自由基引起



并且在反应中伴随有低分子量的烃类化

表 1 功率对聚合物 XPS 结果的影响*

功率 (w)	C/Si	O/Si
60	4.80	0.40
80	3.59	0.48
100	5.72	0.62
120	4.59	0.64

* 压力: 2.7Pa.

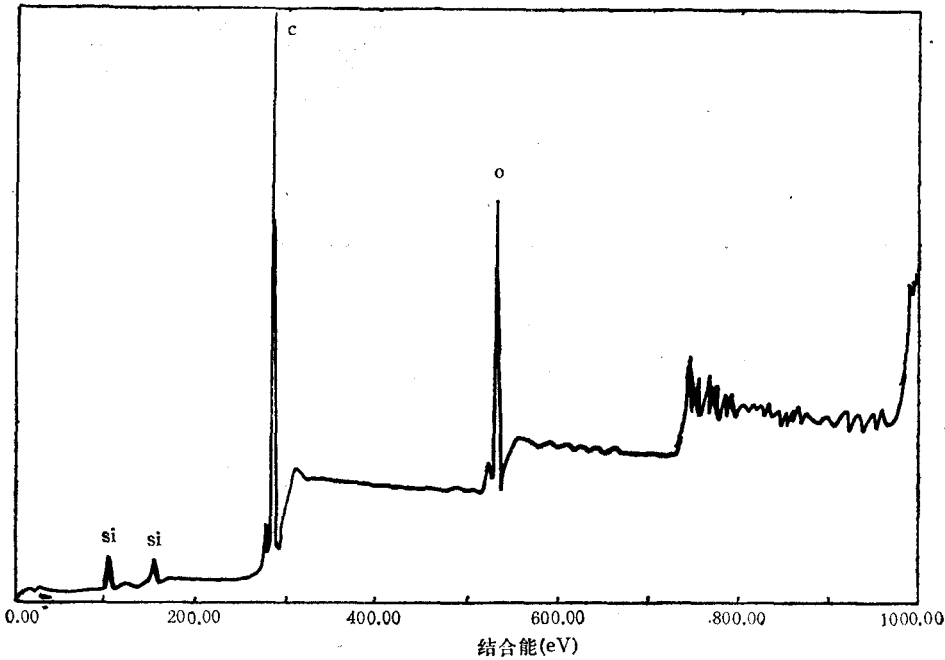


图4 PPVTMS 的 XPS 全扫谱

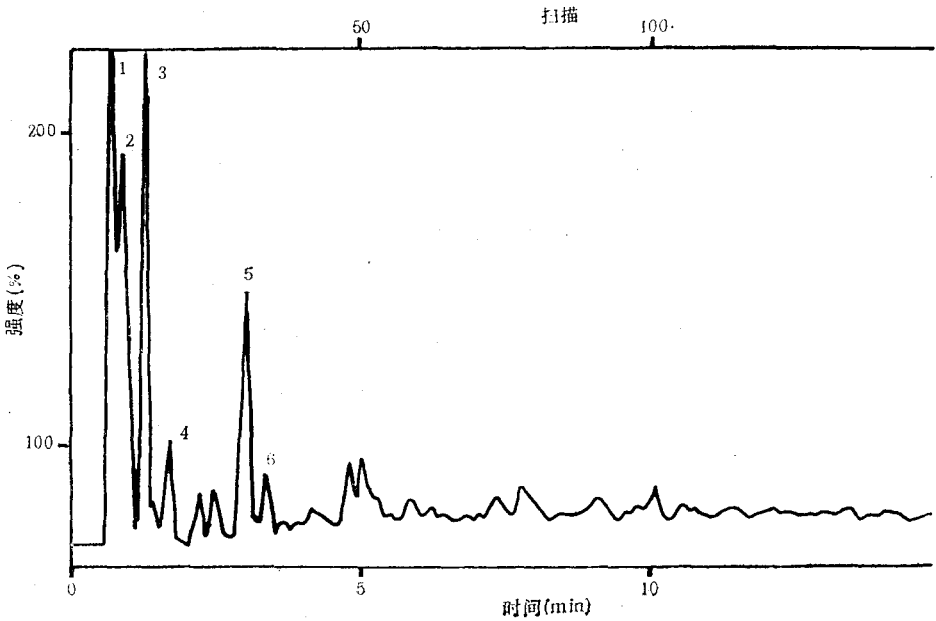


图5 在 Ar 等离子气体下制备的 PPVTMS 的裂解色谱总离子流程图

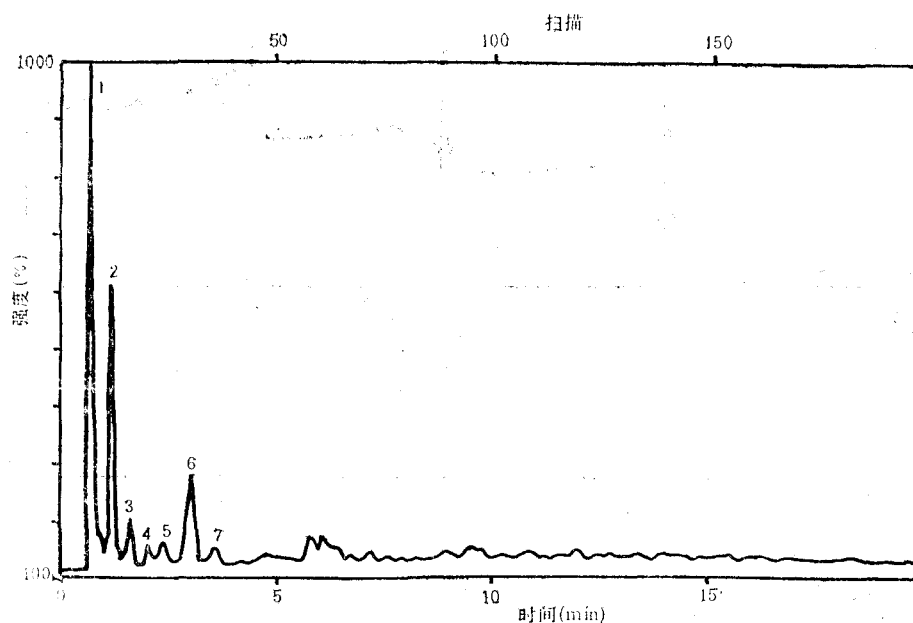
合物生成同时被抽出。

选用 SE-30 色谱柱对在 Ar 和 N₂ 等离子气体存在下制备的聚合物进行 PGC/MS 测试,裂解色谱图分别示于图 5、6。将图 5、6 中各峰用质谱进行解析,解析结果列于表 3

表2 压力对聚合物 XPS 结果的影响*

压力 (Pa)	C/Si	O/Si
2.7	3.59	0.48
5.3	4.64	0.36
8.0	5.42	0.74

* 功率 80w

图6 在 N_2 等离子气体下制备的 PPVTMS 的裂解色谱总离子流程图

和 4。从表看出, 单体通过脱甲基、脱氢和乙烯基加成进行聚合, 使分子链增长; 另外还可看出 Ar 不参加反应, 而 N_2 参加了反应, 氮嵌入进了聚合物结构。

表3 在 Ar 中制备的聚合物的 PGC/MS 结果*

峰号	分子量	产物结构式
1	44	CO_2
2	42	$CH_3CH=CH_2$
3	74	$HSi(CH_3)_3$
4	74	$H_2Si(CH_3)(CH_2CH_3)$
5	86	$HSi(CH_3)_2(CHCH_3)$
6	88	$HSi(CH_3)_2(CH_2CH_3)$

* 功率: 80w; VTMS 压力: 5.3Pa; Ar 压力: 5.3Pa.

表 4 在 N_2 中制备的聚合物的 PGC/MS 结果*

峰号	分子量	产物结构式
1	42	$CH_3CH=CH_2$
2	74	$HSi(CH_3)_3$
3	74	$H_2Si(CH_3)(CH_2CH_3)$
4	86	$HSi(CH_3)_2(CHCH_2)$
5	88	$HSi(CH_3)_2(CH_2CH_3)$
6	101	$H_2NSi(CH_3)_2(CHCH_2)$
7	102	$Si(CH_3)_3(CH_2CH_3)$

* 条件同表 3, N_2 , 压力 5.3Pa.

X-ray 测试结果示于图 7. 谱显示了弥散性, 表明聚合物为非晶结构.

ESR 测试结果示于图 8. 图中显示一反对称峰, 表明聚合物里存在未复合的自由基, 这支持了在 IR 分析里提出的 Si—H 键形成的自由基历程.

功率、压力和等离子气体对聚合物 TG 曲线的影响分别示于图 9、10 和 11. 图 9 表明, 功率为 80w 时聚合物热性能最好, 功率增大, 热性能下

降. 这可能是由于功率超过 80w 后, 能量较大, 引起聚合物分解, 这和 IR 谱讨论的结果一致. 从图 10 看出, 压力较低, 聚合物的热性能较好. 这可能是因为压力低时, 淀积速率

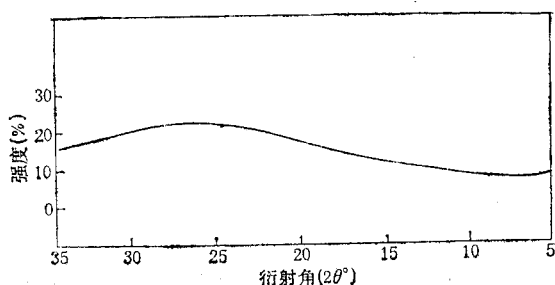


图 7 PPVTMS 的 X-射线衍射谱

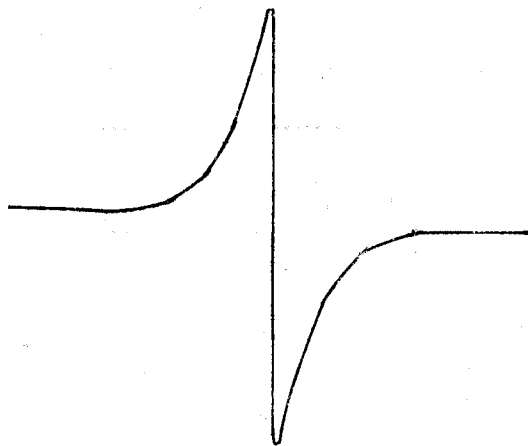


图 8 PPVTMS 的 ESR 谱

慢,形成的聚合物较致密。图 11 表明, Ar、H₂、N₂ 等离子气体的引入使得聚合物热性能降低。就这三种气体而言,聚合物的热稳定性为 N₂ > H₂ > Ar。

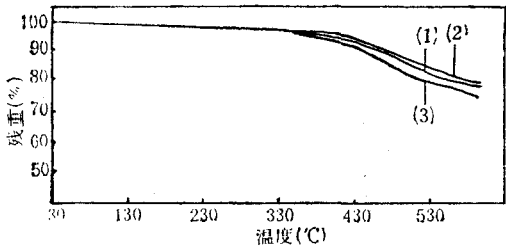


图 9 不同功率下制备的 PPVTMS 的 TG 曲线
压力: 2.7Pa; (1) 60w, (2) 80w, (3) 100w。

VTMS 单体在有和无等离子气体存在时制备的等离子体聚合物的元素分析结果分别列于表 5、6、7。表 5 和 6、7 皆表明,聚合物中有氧的嵌入,这和 IR、XPS 的结果相一致。另外,从表 5 还可看出,随着等离子气体比例的增加,碳和氢的含量皆降低,说明等离子气体的存在对聚合物组成有较大的影响。表 6 表明,功率增大, C/Si 和 H/Si 比下降;

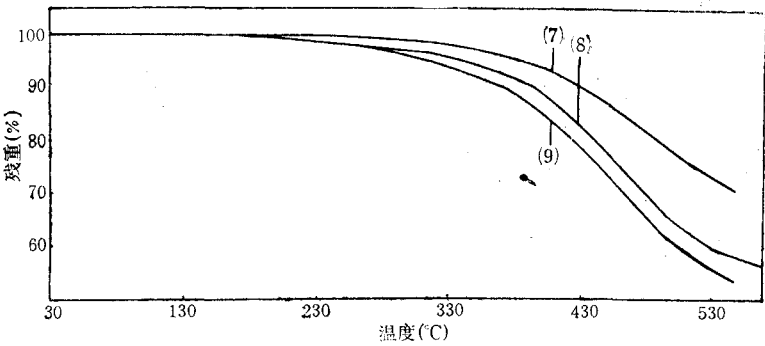


图 10 在不同压力下制备的 PPVTMS 的 TG 曲线
(7) = 4 5.3Pa, (8) = 5 8.0Pa, (9) = 6 10.7Pa。

表 5 不同气体比例下制备的聚合物的元素分析值*

比		C	H	Si	O	N	经验式
VTMS/Ar	1/2	46.62	8.01	30.6	14.77	/	C _{3.89} H _{8.01} Si _{1.09} O _{0.92}
	1/1	49.18	8.16	27.3	15.36	/	C _{4.10} H _{8.16} Si _{0.98} O _{0.96}
	3/1	50.00	8.29	26.8	14.91	/	C _{4.17} H _{8.29} Si _{0.96} O _{0.93}
VTMS/N ₂	1/2	45.30	7.94	23.7	13.55	9.51	C _{3.78} H _{7.94} N _{0.68} Si _{0.85} O _{0.85}
	1/1	51.62	8.56	19.7	18.63	1.49	C _{4.30} H _{8.56} N _{0.11} Si _{0.70} O _{1.16}

* 功率: 80w; VTMS 压力: 5.3Pa。

表 6 不同功率下制备的聚合物的元素分析值*

功率 w	C	H	Si	O	经验式
80	53.11	7.81	27.1	11.98	C _{4.43} H _{7.81} Si _{0.97} O _{0.75}
100	47.82	7.73	28.91	15.64	C _{3.99} H _{7.73} Si _{1.03} O _{0.98}
120	45.44	8.42	31.05	15.09	C _{3.79} H _{8.42} Si _{1.11} O _{0.94}

* 压力: 2.7Pa。

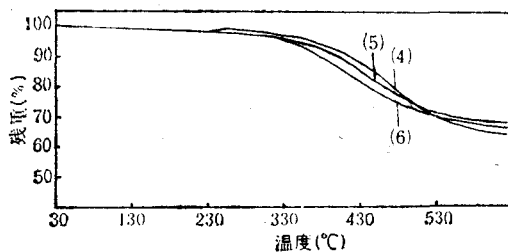


图 11 在不同等离子气体存在下制备的 PPVTMS 的 TG 曲线
 功率: 80w; 总压力: 10.7Pa; PM/PX: 1/1; X: H₂, Ar, N₂; (4) = 7
 N₂, (5) = 8 H₂, (6) = 9 Ar.

表 7 不同压力下制备的聚合物的元素分析值*

压力 Pa	C	H	Si	O	经验式
2.7	53.11	7.81	27.1	11.98	C _{4.45} H _{7.81} Si _{0.97} O _{0.75}
5.3	48.93	8.40	27.30	15.37	C _{4.08} H _{8.40} Si _{0.98} O _{0.96}
8.0	54.15	8.96	24.78	12.11	C _{4.51} H _{8.96} Si _{0.89} O _{0.76}

* 功率: 80w.

表 7 则表明, 压力增大, H/Si 比增大. 因此, 功率和压力两参数对聚合物组成也产生较大的影响.

参 考 文 献

- [1] 王世才、陈捷、卢丽珍、王凤德, 辐射研究与辐射工艺学报, **1987**, 5(1), 27—32.
- [2] Akovali, G. and Yboluk, M., *Polym. Eng. and Sci.*, **1981**, 21(11), 658—661.
- [3] Krishna G. Sachdev, *Thin Solid Films*, **1983**, 107, 245—250.
- [4] 王世才、叶牧、卢丽珍、刘学恕、陈捷, 真空科学与技术, **1983**, 3, 208.
- [5] Wrobel, AM., Kryszewski, M. and Gazicki, M., *Polymer*, **1976**, 17, 678.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PLASMA POLYMERIZED VINYLTRIMETHYLSILANE*

YAN Wenge, CHEN Jie, LU Lizhen and WANG Shicai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

In a capacitively coupled discharge with external electrodes, vinyltrimethylsilane (VTMS) was polymerized. The polymer structure was characterized with IR, XPS, PGC/MS, X-ray, ESR and elemental analysis. A polymerization mechanism was speculated. The thermal property of the polymer was studied by means of TG analysis. The polymer is found to be amorphous through X-ray study. XPS examination indicates that oxygen is incorporated into the polymer chain when plasma gases are not added, and the C/Si ratios of polymer are lower than that of polymer in general. TG study indicates that the polymer has better thermal stability.

Key words Plasma polymerization Vinyltrimethylsilane IR, XPS

* A Project Supported by National Nature Science Foundation of China.