

八氟环丁烷等离子体聚合物结构的 ESCA 和 IR 表征*

叶牧 陈捷 卢丽珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

陈传正 岳进

(吉林化学工业公司研究院, 吉林)

摘 要

采用外部电极电容耦合的等离子体聚合装置,以 Ar、N₂、H₂ 和 He 为等离子体气体,在不同功率、压力、等离子体气体及等离子体气体对单体比率反应条件下,在辉光放电中进行八氟环丁烷聚合。用电子能谱 (ESCA) 和红外光谱 (IR) 法对聚合物结构进行表征。发现聚合物中存在 C、F、Si、O、N 和 H 等六种元素,并对可能存在的基团进行探讨。通过对 ESCA (C_{1s}) 谱的分析,研究了聚合物支化与交联程度对反应条件的依赖关系,及其和聚合与刻蚀竞争历程之间存在的内在联系。

关键词 等离子体聚合 八氟环丁烷,支化和交联、ESCA、IR、表征

等离子体聚合是一种复杂的化学过程,反应体系中较高的能量使得存在于体系内的所有物质都可能被激发、活化、参与反应过程,进入聚合物结构;反应后产物中残存的活性点可以继续反应,使得聚合物结构更加复杂。我们已经对辉光放电中八氟环丁烷聚合与刻蚀相竞争的历程进行了研究,讨论了竞争历程与放电功率、压力、等离子体气体种类以及等离子体气体对单体比率的依赖关系^[1]。本文在上述工作基础上,运用 ESCA 和 IR 等测试方法,进一步研究了反应条件对八氟环丁烷等离子体聚合物结构的影响。

实 验 部 分

八氟环丁烷 (OFCB) 为中国科学院上海有机化学研究所实验化工厂产品,纯度 99.9%。用于 ESCA 测试的基质是铝箔,用于 IR 测试的基质为 NaCl 和 KBr 晶片。

OFCB 等离子体聚合在外部电极电容耦合的管状反应器内进行。用于 IR 谱测试的聚合条件: 功率, 50W; 压力, 100 μmHg; 等离子体气体/单体比, 1/1; 反应时间, 7 小时; 样品位置, 距单体出口处 7.5cm。等离子体气体/单体比率, 通过气体分压调剂。

IR 测试采用美国 DIGILAB 公司 FTS-20E 型红外光谱仪。ESCA 测试采用日本

* 1985 年 1 月 7 日收到。

岛津制造所生产的 ESCA-650B 型 X-光电子能谱仪, 配有 PAC-660 型计算机和曲线解析器, 以 $Mg_{K\alpha 1,2}$ 的 X-射线 ($E_x = 1253.6\text{eV}$) 作为激发源. ESCA 谱中各峰的结合能值均用 $Au_{4f_{7/2}}$ 进行了校正.

结果与讨论

1. 聚合物的元素组成及可能存在基团

在 Ar 存在的体系中制备的 OFCB 等离子体聚合物的 ESCA 全扫描和各组分的单扫描谱分别示于图 1—5. 由图 1 看, 聚合物中存在 C、F、Si、O、N 和 H 六种元素, 其中只有碳和氟是单体的组成元素. 图 2 中结合能位于 296—284eV 的 C_{1s} 区显示了含有多种组分的包络峰型, 用减卷积方法可将其解析成五个分离的峰, 从高结合能到低结合能依次可归属于 CF_3 、 CF_2 、CF、C 和 CH_2 基团. 可以看出, 表征 CF 和 C 基团峰的半高宽明显

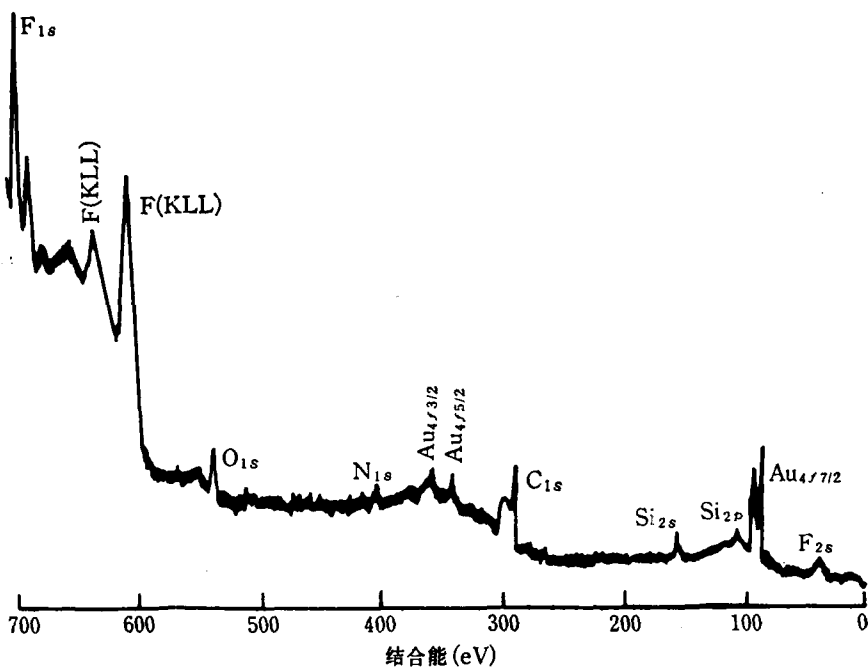


图 1 Ar/OFCB 等离子体聚合物的 ESCA 全扫描谱

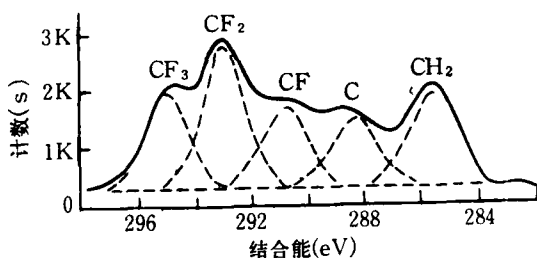


图 2 Ar/OFCB 等离子体聚合物 C_{1s} 区的 ESCA 谱

大于 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2$ 一峰,表明这两个峰内还含有其它基团, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ 和其它结合能较低的碳落在这两个峰的区域。如图3所示,结合能位于 $696-686\text{eV}$ 的 F_{1s} 区可解析为两个分离的峰,高结合能峰可归属于 CF 基团,低结合能峰和 SiF 基团有关^[1]。随功率增大, SiF 基团含量相对增加, CF 基团含量相对减少,而且 F_{1s} 峰的面积和强度依次减小,这与有关 OFCB 等离子体聚合与刻蚀竞争历程的讨论一致。从图4可看出,结合能为 101.2eV 的 Si_{2p} 区未像 C_{1s} 区那样显示出明显的包络峰型,因此,活性氟粒子刻蚀玻璃器壁后生成的产物 SiF_4 ,或是以 $\text{C}-\text{SiF}_3$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{SiF}_3$ 的形式作为端基进入聚合物结构,或是以 $\text{C}-\text{SiF}_2-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{SiF}_2-\text{O}-\text{C}$ 的形式成为聚合物骨架的一部分,然而

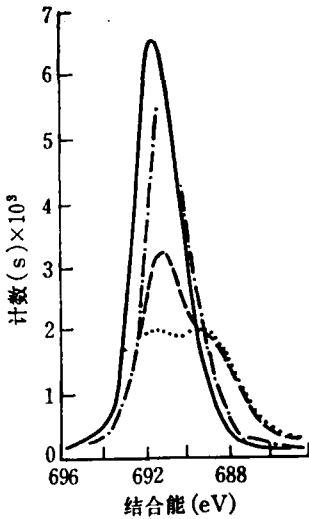


图3 不同功率时 Ar/OFCB 等离子体聚合物 F_{1s} 区的 ESCA 谱

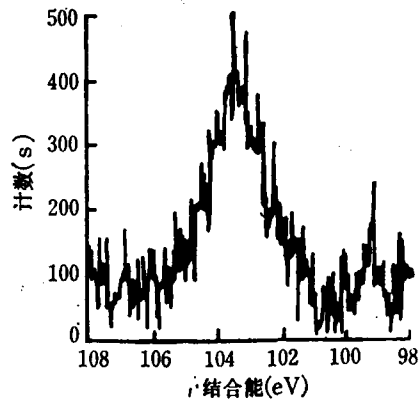


图4 Ar/OFCB 等离子体聚合物 Si_{2p} 区的 ESCA 谱

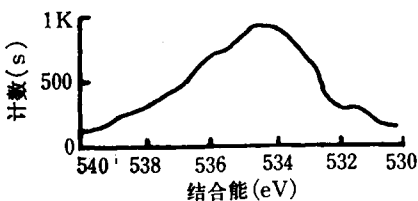


图5 Ar/OFCB 等离子体聚合物 O_{1s} 区的 ESCA 谱

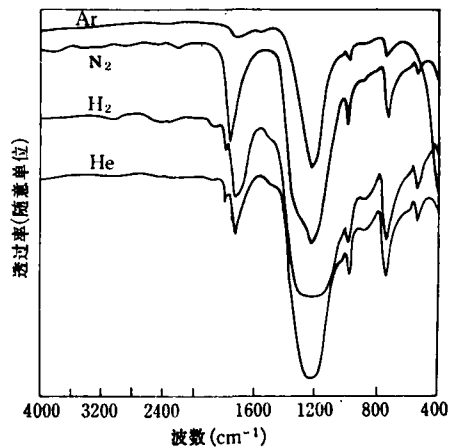


图6 不同等离子气体区反应体系中制备的 OFCB 等离子体聚合物的 IR 谱

上述基团中只能有一种在结构中占主要地位。在图 5 中结合能位于 533eV 附近的 O_{1s} 峰半高宽较宽, 表明有一种以上的含氧基团。聚合物中的氧有一部分是在曝露大气后样品表面活性点和氧气反应引起的, 另一部分可能来源于反应器壁 SiO_2 被刻蚀后游离出来的氧进入了聚合物结构。结合能位于 402eV 左右显示了 N_{1s} 峰, 由于反应体系中不含氮, 聚合物中的氮只能来自样品曝露空气后表面活性点和氮气的反应。

以 Ar、 N_2 、 H_2 和 He 为等离子气体制备的聚八氟环丁烷的 IR 谱示于图 6。一般认为, $1220cm^{-1}$ 处的吸收带归属于 C—F 伸展振动, 位于 $740cm^{-1}$ 的吸收则归属于 SiF 基团^[1]。出现在 $1720cm^{-1}$ 附近的吸收和 C=O、CF=CF 以及 C=C 基团有关^[2], 位于 990 和 880 cm^{-1} 的吸收带可能是由 CF_3 和 Si—C 基团引起的。在 $H_2/OFCB$ 反应体系制备的聚合物的 IR 谱中, $3000cm^{-1}$ 处出现了表征 CH_3 和 CH_2 的 C—H 伸展振动峰。此外, 位于 $1220cm^{-1}$ 的 C—F 吸收峰变宽了, 表明有小部分氢取代了氟以复杂的形式进入了聚合物结构。在 $N_2/OFCB$ 反应体系制备的聚合物的 IR 谱中, 位于 $2200cm^{-1}$ 的吸收和 $C\equiv N$ 有关, 小的谱峰表明聚合物中 $C\equiv N$ 基团的含量很小。和其它 IR 谱比较, $1760cm^{-1}$ 处的吸收有位移, 这可能和 —O—N=O 基团进入聚合物结构有关。

2. 聚合物的支化交联程度

我们已经通过对 ESCA(F_{1s}) 谱中 CF 和 SiF 组分的分析, 讨论了反应条件对八氟环丁烷等离子体聚合与刻蚀竞争历程的影响^[3]。本文在考察聚合物 ESCA(C_{1s}) 谱的基础上, 着重讨论反应条件对聚合物支化交联程度的影响, 从而揭示聚合与刻蚀的竞争历程与产物结构之间的内在联系。碳氟等离子体聚合物的 ESCA(C_{1s}) 谱可解析成五个分离峰, 它们的结合能依次为 293.5、291.3、289.0、286.8 和 284.0eV, 可分别归属于 CF_3 、 CF_2 、CF、C 和 CH_2 基团。除了 $H_2/OFCB$ 反应体系制备的聚合物外, 通常认为 CH_2 组分来自测试中泵油的污染^[3,4], 因此不作为聚合物中的基团加以讨论。由于 ESCA 谱中 F_{1s} 峰内含有 SiF 组分, 不采用 F_{1s} 峰对 C_{1s} 峰的面积比来计算聚合物结构的 F/C 比, 而是采用 C_{1s} 区各解析峰的面积百分数来计算,

即:
$$F/C = (3 \times CF_3 + 2 \times CF_2 + CF) / (CF_3 + CF_2 + CF + C).$$

表 1 和 2 列出了在不同反应条件下生成的 OFCB 等离子体聚合物结构中各种基团的相对含量和 F/C 比。 CF_3 基团显然可以代表聚合物分子的端基, CF_2 基团则可代表聚

表 1 不同功率、压力时的 ESCA 结果

| 聚合条件 | | 压力 (μmHg) | C_{1s} 峰面积 *(%) | | | | | F/C |
|------|--------|---------------------|-------------------|--------|-------|-------|-------------------|------|
| Ar/M | 功率 (W) | | CF_3 | CF_2 | CF | C | $2 \times C + CF$ | |
| 1/1 | 154 | 100 | 17.82 | 26.63 | 31.18 | 24.32 | 79.82 | 1.38 |
| | 120 | | 18.27 | 30.10 | 27.19 | 23.65 | 74.49 | 1.42 |
| | 90 | | 22.07 | 30.76 | 24.18 | 22.95 | 70.08 | 1.52 |
| | 50 | | 24.00 | 34.80 | 22.04 | 19.14 | 60.32 | 1.64 |
| 0/1 | 90 | 25 | 23.15 | 29.78 | 26.23 | 20.79 | 67.81 | 1.55 |
| | | 50 | 25.44 | 30.02 | 22.41 | 22.09 | 66.59 | 1.58 |
| | | 100 | 23.60 | 38.08 | 18.24 | 20.05 | 58.34 | 1.65 |

* $CF_3 + CF_2 + CF + C = 100\%$, 表征 CH_2 基团的解析峰面积未计算在内

合物的线性部分。等离子体聚合物结构中的支化点和交联点难以区分。由于聚合物分子的骨架碳原子至少要有两个键和相邻碳原子相接,因此,可以把某个碳原子的两个以上的 C—C 键看作支化或交联键,现设季碳原子有两个支化或交联键,叔碳原子有一个支化或交联键,那么 $2 \times C + CF$ 可以代表聚合物的支化交联程度。

表 2 不同等离子气体及等离子气体/单体比时的 ESCA 结果*

| 等离子气体 | 等离子气体/单体 | C _{1s} 峰 面 积**(%) | | | | | | F/C |
|----------------|----------|----------------------------|-----------------|-------|-------|-----------------|----------|-------|
| | | CF ₃ | CF ₂ | CF | C | CH ₂ | 2×C + CF | |
| Ar | 2/1 | 17.10 | 28.50 | 28.80 | 24.97 | — | 78.74 | 1.39 |
| | 1/1 | 22.07 | 30.26 | 24.18 | 22.95 | — | 70.08 | 1.52 |
| | 1/2 | 22.25 | 36.30 | 22.90 | 18.53 | — | 59.96 | 1.62 |
| N ₂ | 2/1 | 19.57 | 26.70 | 27.96 | 25.71 | — | 79.38 | 1.40 |
| | 1/1 | 22.71 | 30.05 | 25.35 | 21.86 | — | 69.07 | 1.54 |
| | 1/2 | 23.12 | 37.27 | 20.29 | 19.30 | — | 58.89 | 1.64 |
| H ₂ | 2/1 | 12.81 | 27.54 | 24.12 | 24.82 | 10.67 | — | 1.32 |
| | 1/1 | 22.20 | 25.38 | 20.86 | 21.25 | 10.28 | — | 1.541 |
| He | 1/2 | 18.19 | 23.05 | 15.49 | 18.70 | 24.55 | — | 1.540 |
| | 1/1 | 24.83 | 29.30 | 23.68 | 22.28 | — | 68.24 | 1.55 |
| — | 0/1 | 23.60 | 38.80 | 18.24 | 20.05 | — | 58.34 | 1.65 |

* 功率, 90W; 压力, 100 μ mHg; 样品位置, 7.5cm; ** 除 H₂/OFCB 反应体系中制备的聚合物外, CF₃ + CF₂ + CF + C = 100%, 表征 CH₂ 基团的解析峰面积未计算在内

从表 1 看,随着功率的增大或者压力的降低, CF₂ 含量减少,而 2×C + CF 含量却增大了。这表明聚合物结构线性变差,支化交联增多,同时, F/C 比也呈现减小趋势。从表 2 看,除 H₂ 作为等离子气体的体系外,当等离子气体对单体的比率降低时, CF₂ 含量增加, 2×C + CF 含量减小,表明分子的线性变好,支化交联程度降低,同时 F/C 比也依次增大。上述结果与八氟环丁烷在相同条件下聚合与刻蚀竞争过程的变化趋势符合得很好。对于与碳相接和与氢相接的碳原子说来,两者的结合能位移的差别很小,较难用 ESCA 谱观察聚合物结构的变化情况。根据对其它等离子气体反应体系中制备的聚合物结构的讨论,推断存在类似影响。

参 考 文 献

- [1] 叶牧、陈捷、卢丽珍、陈传正、岳 进, 科学通报, 1985, 30(9), 680.
- [2] Inagaki, N., Nakanishi, T. and Katsuura, K., *Polym. Bull.*, 1983, 9(10-11) 502.
- [3] Pender, M. R. Shen, M. and Bell, A. T., *ACS Symposium Series*, 1979, 108, 147.
- [4] Clark, D. T. and Shuttleworth, D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 27.

ESCA AND IR CHARACTERIZATION OF PLASMA-POLYMERIZED OCTAFLUOROCYCLOBUTANE STRUCTURE

YE Mu, CHEN Jie, LU Lizhen

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

CHEN Chuanzheng and YUE Jin

(Research Institute of Jilin Chemical Industry Corporation, Jilin)

ABSTRACT

In a capacitively coupled discharge with external electrodes, Ar, N₂, H₂ or He was used as plasma gas, polymerization of octafluorocyclobutane was carried out under different conditions by varying discharge power, pressure, plasma gas and plasma-gas/monomer ratio. Structure of polymerized products was characterized by IR spectroscopy and ESCA measurement. It was determined that there were six elements in the products, i.e. C, F, Si, O, N and H. The probably existed groups in the polymers were investigated. By analyzing the resolved peaks of C_{1s} region in ESCA spectra, effect of the reaction conditions on degree of branching and cross-linking of the polymerized products was discussed.

Key words Plasma-polymerization, Octafluorocyclobutane, Branching and cross-linking, ESCA, IR, Characterization