

研究简报

甲烷的等离子体聚合及聚合物结构的研究*

卢丽珍 陈捷 张永和** 刘学恕

(中国科学院长春应用化学研究所)

甲烷是典型的饱和烃,不能采用一般化学方法进行聚合。因此采用等离子体聚合方法研究甲烷的聚合规律及产物结构具有一定的意义。Kobayashi 等^[1]应用内极聚合装置对烃类聚合进行了综合研究,并曾指出,饱和烃的沉积速率较慢,添加有机卤化物可加快沉积速率。借此证明烃类的等离子体聚合按游离基历程进行。本文应用外部电容耦合式 RF 聚合装置,在有机卤化物存在下,研究了甲烷等离子体聚合规律,并通过 IR、X 射线衍射、元素分析和 TG 等手段对等离子体聚甲烷 (PPM) 的化学结构和性能进行了系统分析。

1. 甲烷的等离子体聚合

甲烷为 6028 化工厂产品,纯度 99.99%,直接使用;氟里昂-12 为上海电化厂产品,纯度 99.9%,通过硅胶柱后使用。本文进行了甲烷 (M) 的单独聚合和 M 与卤化物 (二氯二氟甲烷和氯仿,分别用 X_1 和 X_2 表示) 混合气体的聚合。在混合气体实验中,首先引入 X_1 (或 X_2),然后引入 M 气体。M/ X_1 (或 X_2) 比用二者分压表示。其它实验操作参阅文献[2]。

2. 甲烷的等离子体聚合规律

在不同功率下,甲烷聚合膜的沉积分布,示于图 1。从图看出,在不同功率下,五条曲线的趋势相似,即随基片距离的增加,沉积速率逐渐变慢。只是距离在 10cm 以后,沉积速率下降稍快,这可能是由于辉光强度减弱,活性粒子浓度降低所致。

添加有机卤化物对沉积速率的影响。为了提高甲烷的反应速率,在反应体系中添加了 X_1 和 X_2 ,结果分别见图 2、3。从图看出,添加 X_1 和 X_2 能显著提高聚合膜的沉积速率,而且均以 M/ X_1 (或 X_2) 比 = 4/1 时的沉积速率为最快,不同 M/X 比沉积速率顺序为 4/1 > 2/1 > 6/1 > 10/1。从上述结果还可看出,添加 X 明显地加速了聚合膜的沉积速率。

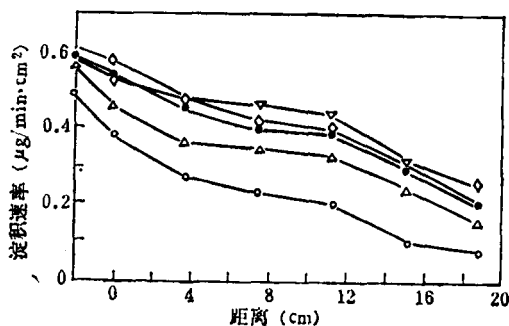


图1 不同功率下基片距离对聚合膜沉积速率的影响
时间: 60min; 压力: 1×10^{-2} Torr. ∇ 80W; \diamond 60W; \bullet 40W; \triangle 20W; \circ 10W

* 1984年5月16日收到。

** 吉林工学院化工系1983年应届毕业生。

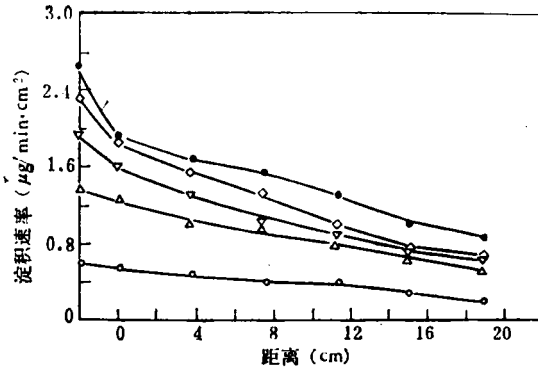


图2 不同 M/X_1 比下, 基片距离对聚合膜沉积速率的影响
时间: 120min; 功率 40W.

$M: X_1$: ● 4:1; ◇ 2:1; ▽ 6:1; △ 10:1; ○ 1:0

添加 X_1 的沉积速率比 M 单独反应约快 4 倍, 添加 X_1 比添加 X_2 的沉积速率快。这可解释为: CF_2Cl_2 离解为 CF_2 和 $Cl\cdot$ 的离解能比 $CHCl_3$ 离解 $H\cdot$ 的离解能小, 以及 $Cl\cdot$ 比 $H\cdot$ 的反应活性大所致。从以上讨论看出, 甲烷的等离子体聚合条件, 以功率为 40—60w, 压力 1.0×10^{-1} 托, M/X_1 (或 X_2) = 4/1 为适合。

3. PPM 膜的结构

为了研究 PPM 膜的结构, 测定了其 IR, 并与化学法制得的聚乙烯(PE)进行了比较, 其结果示于图 4。从图 4(b) 和(c) 的对比看出, PPE 膜和 PPM 膜的红外光谱的图谱一致, 表明二者具有相同的基团和结构。因此可以将 PPM 膜与 PE 膜的红外光谱进行比较。从图 4(a) 和(c) 看出, PPM 膜的 IR 谱中具有 PE 的 $3000-2850cm^{-1}$ 的 CH_2 伸展振动、 $1460cm^{-1}$ 的 CH_2 弯曲振

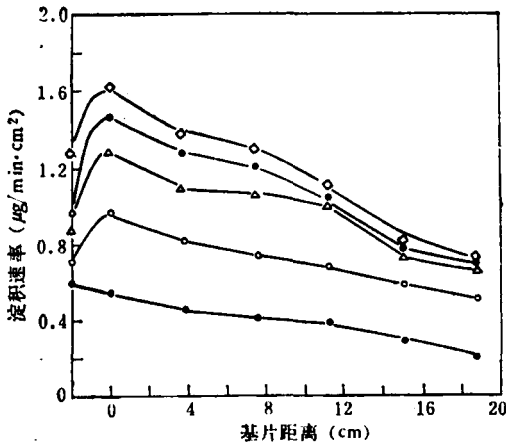


图3 不同 M/X_2 比下, 基片距离对聚合膜沉积速率的影响

时间: 120min; 功率 40W.

$M: X_2$: ◇ 4:1; ● 2:1; ▽ 6:1; ○ 10:1; ● 1:0

和 $1369cm^{-1}$ 的非平面摇摆振动外, 其它谱带则有明显的差别。例如在图 4(c) 中, 表征 PE 线性结构的亚甲基 $730cm^{-1}$ 和 $720cm^{-1}$ 吸收峰消失, 这表明, PPM 膜可能具有交联的化学结构。另一特征是在 $3600-3200cm^{-1}$ 区、 $1740-1540cm^{-1}$ 区分别出现 OH 基和 $C=O$ 基的吸收峰。这是由于在 PPM 膜中存在残留的游离基^[4]与空气中的氧和微量水分作用形成 OH 和 $C=O$ 基所致。将 (c) 在空气中于 $120^\circ C$ 热处理 60 分钟后, 测定红外光谱见图 4(d)。从图中看出, OH 和 $C=O$ 基的谱带强度均有所增加, 这表明, 在热处理过程中, 残留游离基与氧和微量水分发生进一步反应。

为了进一步探讨 PPM 膜的化学结构, 对样品进行元素分析示于表 1。从表中可见, PPM 膜和 PPE 膜中的 H/C 比分别由 4.00 和 2.00 降到 1.62 和 1.31。这表明, 在聚合

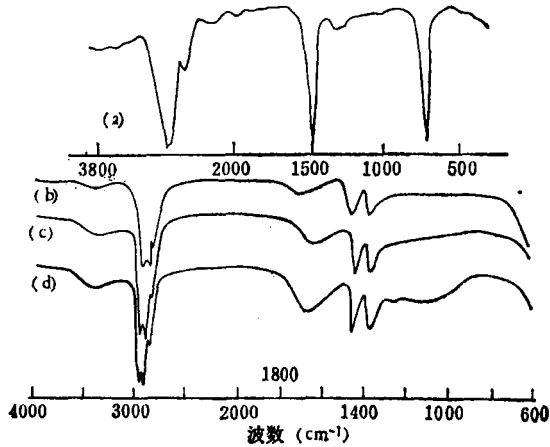


图4 聚合物的红外光谱比较

a. 化学法 PE^[3]; b. 等离子体聚乙烯膜; c. PPM 膜;
d. 将 (c) 在 120°C 空气中热处理 60 分钟

表1 PPM 膜和 PPE 膜的元素分析结果比较

单 体	单体中 H/C	聚合物中 H/C	$\frac{\text{聚合物中 H/C}}{\text{单体中 H/C}}$
甲 烷	4.00	1.62	0.41
乙 烯	2.00	1.31	0.66

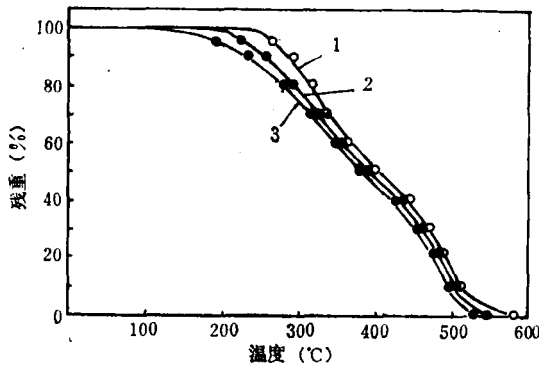


图5 甲烷等离子体聚合的 TG 曲线比较

1—PPM 膜(甲烷单独聚合产物); 2—PPM 膜(从 $\text{CH}_4/\text{CHCl}_3 = 4/1$ 制得); 3—PPM 膜(从 $\text{CH}_4/\text{CF}_2\text{Cl}_2 = 4/1$ 制得)

过程中发生明显的氢脱离并形成活性中心,从而引起交联反应,形成交联结构.另外,PPM 膜的 H/C 比与 PPE 膜的相近,这与前述红外光谱的结论一致.从 X 射线衍射和差热分析观察到,PPM 是非晶态的.以上讨论结果表明: PPM 膜具有交联网状结构.

4. PPM 膜的性能

PPM 膜的热重分析结果示于图 5. 从图中看出,三种不同条件下制得的聚合膜的热

稳定性的顺序是: (1)>(2)>(3)。显然添加有机卤化物时, 聚合物的沉积速率有所增加, 热稳定性却下降。热稳定性的顺序与沉积速率正好相反, 即添加 X_1 时, PPM 膜的沉积速率最快, 而产物的热稳定性最差。从图看出, PPM 膜在空气中 250°C 开始失重, 可见具有良好的热稳定性。

应用椭圆偏振光测厚仪测得 PPM 膜的折射率和密度分别为 1.55 和 1.11g/cm³。

致谢 元素分析和热失重数据分别由本所九、二室的同志测定, 深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Kobayashi, H., Shen, M., Bell, A. T., *Macromolecule*, 1974, 7, 277.
- [2] 陈捷、叶牧、刘学恕等, 应用化学集刊, 1982, 19, 75.
- [3] Atlas of Polymer and Plastic Analysis, Second. Completely Revised Edition, Vol. 1., Hkmmel, D. O., New York, 1978, p. 1.
- [4] Kobayashi, H., Bell, A. T., Shen, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 885.

PLASMA POLYMERIZATION OF METHANE AND POLYMER STRUCTURE

LU Lizhen, CHEN Jie, ZHANG Yonghe and LIU Xueshu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In a capacitively coupled discharge with external electrodes, plasma polymerization of methane was studied. It was found that polymer deposition rate was accelerated when haloids were added in plasma, and effect of polymerization condition on the polymer deposition rate was confirmed at the same time. Results from IR, X-ray diffraction and elementary analysis show that plasma polymerized methane (PPM) has a cross-linked structure. PPM films have good thermostability. Refractive index and density of PPM films were determined by established elliptical polarization are 1.55 and 1.11 g/cm³ respectively.