

研究论文与科研成果报告

六氟丙烯等离子体聚合膜
的结构表征

王岱珂 陈捷

陈传正

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

(吉林化工研究院)

摘要 应用 ESCA、 ^{19}F -NMR 和 IR 研究了六氟丙烯等离子体聚合膜的组成与结构, 指出聚合膜的组成与结构, 指出聚合膜是高度支化的, 分子中有 57% 的季碳原子都连有 CF_3 基团。同时也找出了不同功率等离子体聚合情况下聚合膜组成变化规律, 并用 IR 光谱对该规律进行了验证。发现在高极限功率下, 聚合膜组成由于刻蚀反应而发生突变, 主要形成较长的含 F 或无 F 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链。

关键词 等离子体, 六氟丙烯。

引言

由于等离子体聚合膜具有连续、均匀、无针孔、超薄以及稳定性、介电性好等特点, 且产物结构也具有不同于传统聚合的独特之处, 因此, 人们对其研究产生了浓厚的兴趣, 文献报道逐年增多。一般均认为等离子体聚合物是高度交联的^[1~3], 所采用的表征手段多半是 ESCA。我们应用 ESCA 和 ^{19}F -NMR 等手段表征了六氟丙烯等离子体聚合膜(PPHFP)的结构, 指出是高度支化的。另外, 虽然已承认等离子体聚合过程中存在刻蚀反应, 但很少有直接证据^[4]。本文报道了这方面的研究结果。

实验部分

单体六氟丙烯为济南石油化工四厂产品, 聚合纯。

ESCA 测试用岛津 ESCA-650 型电子能谱仪, 配带有 PAC-660 计算机和曲线解析器, 以 $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ 的 X-射线 ($E_x = 1253.6 \text{ eV}$) 作为激发源, 分辨率对 $\text{Au}4f_{7/2}$ 峰的半高宽为 1.2 eV 。IR 测试用美国 DGLAB FTS-20 E 型富里变换红外光谱仪。VPO 测试用西德的 KNAUER 型测试仪。 ^{19}F -NMR 测试用日本 Fx-100 型核磁共振仪, 观察频率 93.66 MHz , 脉冲宽度 $24 \mu\text{s}$, 谱宽 20000 Hz , 以 CF_3COOH 为参考标准。

实验装置及操作方法见文献^[4,5]。

结果与讨论

1. 辉光区和非辉光区内 PPHFP 膜的组成与结构

两个区域的聚合膜之 C_{1s} 区 ESCA 谱示于图 1。每个 C_{1s} 谱都可用计算机减卷积的方法解析

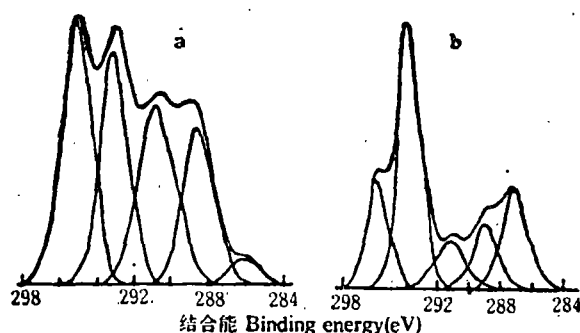


图1 辉光区与非辉光区内PPHPF膜的 C_{1s} 谱
60 W, 6.65 Pa, a. 辉光区, b. 非辉光区,

Fig. 1 C_{1s} levels of PPHPF films formed in glow and non-glow discharge region at 60 w discharge power and 6.65 Pa a; glow discharge region b; non-glow discharge region

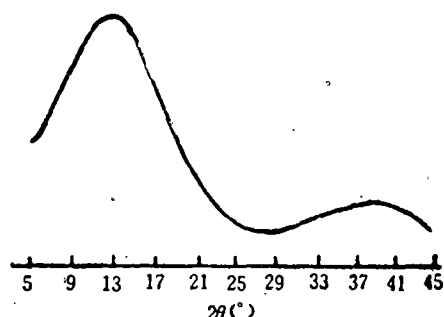


图2 辉光区PPHPF膜的X射线衍射谱
30 w, 13.33 Pa, $C_3F_6/Ar=1:1$, 6 h.

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of PPHPF film formed in glow discharge region at 30 w discharge power, 13.33 Pa, $C_3F_6/Ar=1:1$ and 6 h

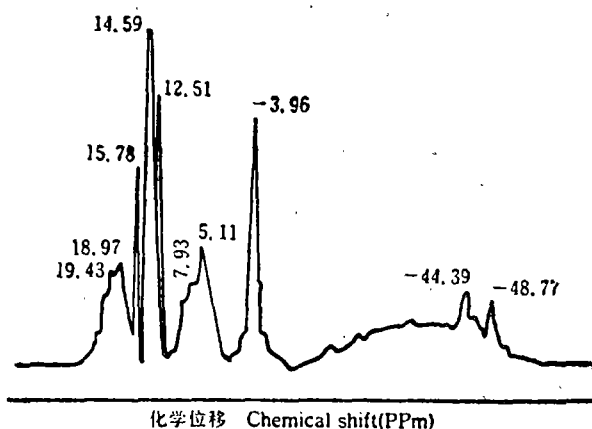


图3 PPHFP膜的 ^{19}F -NMR谱

30 w, 13.33 Pa, $C_3F_6/Ar=1:1$, 6 h

Fig. 3 ^{19}F -NMR spectrum of PPHPF film formed at 30 w discharge power, 13.33 pa, $C_3F_6/Ar=1:1$ and 6 h

为5个峰, 从低结合能到高结合能分别归属为

CF_3 、 CF_2 、 CF 、季碳和 CH_2 基团。其中 CF —

和季碳的含量近似代表支化与交联程度。由图可见, 辉光区与非辉光区制得的膜, 在结构上有较明显的差别, 前者比后者的支化度要高得多。辉光区内, 其电子及粒子的能量较高, 碰撞聚合物表面的几率增大, 使其具有较多的活性点而形成高支化结构。非辉光区聚合物链的线性要好得多。x-射线衍射结果证实了辉光区聚合膜为非晶结构(图2), 说明由于高度支化的链结构很难使链规整排列形成结晶结构。

另外, 由图1(a)可知, PPHFP膜中季碳含量较大。若认为季碳代表交联度的话⁹, 此聚合膜的交联度应很高, 且应不溶不熔。然而事

实上, 将任何条件下所得聚合物放在1,1-二溴-1,1,2,2-四氟乙烷溶剂中都较快溶解, 不具有交联的性质。

图1(a)还显示了PPHPF膜中 CF_3 基团含量超过 CF_2 基团, 且在低功率、高压情况下相继出现这种现象, 说明 CF_3 基团不仅仅是作为端基而存在。为阐述 CF_3 基团在聚合物分子中的分布及其支化度问题, 对PPHPF膜进行了 ^{19}F -NMR测试(图3)。其谱峰的归属参考文献⁷。由低场到高场的化学位移如下: $\delta_{30-10}ppm$ 为 CF_3-C ; $\delta_{10-0}ppm$ 为 CF_3-CF ; $\delta_0 \sim -10ppm$ 为 CF_3-CF_2 ; $\delta_{-10 \sim -60}ppm$ 为 $CF_2 + CF$; $\delta_{-44}ppm$ 为 CF_2-CF ; $\delta_{-49}ppm$ 为 CF_2-CF_2 。

通过理论计算, 可求出一个聚合物分子内各基团的数目如下: $C-14.1$, CF_3-C 为7.9; $CF-19.3$, CF_3-CF 为8.4; $CF_2-13.8$, CF_3-CF_2 为6.1。

应指出的是, 上述处理过程中所用聚合物分子量为 3000(VPO 得出), 且近似认为聚合物分子链全是由 C 和 F 组成。实际上还存在少量的 Si 和 O, 这在后面的 IR 谱中较清楚的看出。但在此体系中, 也就是高压、低功率条件下, 它们的含量少到几乎可忽略的程度。由处理结果可知, 几乎 57% 的季碳是与 CF_3 基团相连的, 且 CF_3 基团在聚合膜分子内的分布也一目了然, 聚合膜也是高度支化的。

2. 功率对 PPHFP 膜结构的影响

选用 5 种功率, 在其它条件相同的情况下制备 PPHFP, 其 C_{1s} 区 ESCA 谱中各基团的相对含量示于表 1。由表可见, 随着功率的增加, 聚合物脱氟现象越来越明显, 刻蚀效应增强, 产生更多的活性点形成支化链, 并且正象后面 IR 谱中所观察到的那样, 聚合物中的 Si 和 O 含量也相应增多。

$$\text{表 1 中 F/C 比的计算如下: } \text{F/C} = \frac{3 \times \text{CF}_3 + 2 \times \text{CF}_2 + \text{CF}}{\text{CF}_3 + \text{CF}_2 + \text{CF} + \text{C}} \quad \text{式中各基团代表它在}$$

C_{1s} 谱中的相对含量。应说明的是表 1 中未列出 CH_2 峰的含量, 是因为它属污染峰, 是仪器测试过程中带来的, 将其扣除, 剩余四个峰按 100% 计算。

表 1 不同功率下 C_{1s} 谱中各基团相对含量的变化
Table. 1 Variety of relative content of various groups in C_{1s} levels at different power

功率, (w) \ 基团 (%)	CF_3	CF_2	CF	$-\text{C}-$	F/C
10	31.36	30.34	20.62	17.68	1.75
30	29.61	28.55	23.27	18.55	1.69
50	27.85	30.04	24.13	17.96	1.67
70	25.22	30.01	25.93	18.81	1.60
120	23.93	29.40	26.97	19.61	1.58

表 2 不同功率下 C—F 及 Si—F 峰面积及其比值
Table. 2 peak areas and their ratios of C—F to Si—F at different power

功率, w \ 峰面积, cm^2	30	50	70	90	120	140
峰						
C—F	155 [†]	180	131	14	6	6
Si—F	19	31	30	11	8	15
C—F/Si—F	8.2	5.8	4.4	1.3	0.8	0.4

注: PPHFP 膜都是在相同条件下制得的

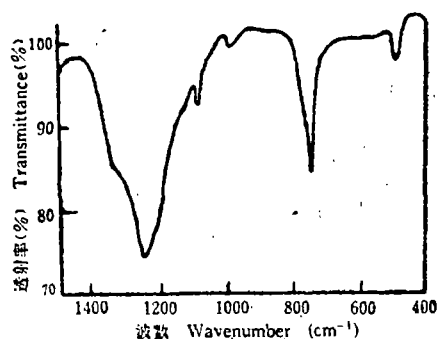


图4 PPHFP膜的IR谱

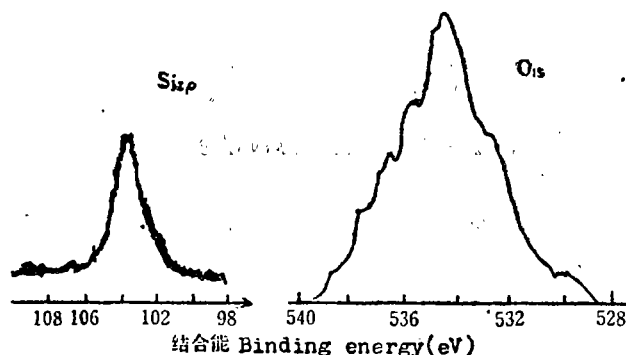
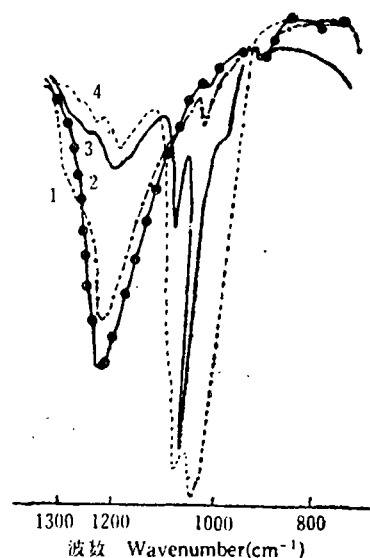
50 w, 5×1.33 Pa, $C_3F_6/Ar = 1:1$, 20 minFig. 4 IR spectrum of PPHFP film formed at 50 w, 5×1.33 Pa, $C_3F_6/Ar = 1:1$ for 20 min图6 Si_{2p} 和 O_{1s} 区的ESCA谱100 w, 5×1.33 pa, $C_3F_6/Ar = 1:1$, 20 min,Fig. 6 ESCA spectra of Si_{2p} and O_{1s} region of PPHFP film formed at 100 w, 5×1.33 pa, $C_3F_6/Ar = 1:1$ for 20 min.

图5 不同功率下PPHFP膜的IR谱

 $C_3F_6/Ar = 1:1$, 5×1.33 pa, 20 min, 1. 30 w; 2. 70 w; 3. 90 w; 4. 140 w.Fig. 5 IR spectra of PPHFP film formed at different power, $C_3F_6/Ar = 1:1$, 5×1.33 pa for 20 min

为证实脱氟现象在上面的变化规律,

图4示出了PPHFP膜典型的IR谱图。其中位于 $1100 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 区的较宽谱带代表 CF_x ($x=1,2,3$)吸收,也可以认为是聚合产物;位于 740 cm^{-1} 处的峰为 $NaSiF_6$ 分子($SiF_4 + NaCl$)的Si-F吸收,也可代表刻

蚀反应。虽不能做定量计算,但作为规律性的研究,可将C—F峰面积与Si—F峰面积相比来近似代表聚合速率与刻蚀速率之比,其结果示于表2。可以看到,表2所显示的刻蚀(脱氟)反应规律与表1的能谱结果符合得很好。

值得注意的是,在不同功率下所得PPHFP膜之IR谱中出现一很有趣的现象,即位于 1090 cm^{-1} 处的峰在低功率(30 W)时几乎看不出。随着功率的增加变得越来越强,高功率下分裂为三个相邻的峰(图5)。可认为是由较长的Si—O—Si链引起的⁸。关于聚合膜中Si的存在,ESCA结果作了很好的证实(图6)。图6明显地显示了聚合膜中Si和O的存在。且随着功率的加大, O_{1s} 和 Si_{2p} 峰面积都在相应增大,说明其含量增多。

高功率下,由于电子能量及脱氟形成的F原子能量都很高,当F原子碰撞玻璃壁时,则产生 SiF_4 分子,进而形成 $NaSiF_6$ (与基片上的NaCl反应)。但等离子体体系中能量最高的还是电子,当电子撞击玻璃反应器壁时,一Si—O—Si分子易被产生,并在基片表面上进一步受高能粒子的作用而形成较长的Si—O—Si链,反映在IR谱上就出现 $1120 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间形状复杂、很强、很宽的谱带。这使聚合膜在结构和组成元素上发生较大变化,并进一步证实了刻蚀反应的存在。

承蒙本所卢丽珍、王世才等同志的大力协助,特此致谢!

参 考 文 献

- [1] D. T. Clark and A. Dilks, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 15, 2321 (1977).
- [2] D. T. Clark and D. Shuttleworth, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1317(1979).
- [3] N. Inagaki and T. Nakanishi, Polymer Bulletin, 9, 502(1983).
- [4] 陈捷, 刘学恕, 刘玉珍, 高分子通讯, 1, 9(1983).
- [5] 陈占勋, 陈捷, 王志中, 应用化学, 1, 94(1983).
- [6] 叶牧, 陈捷, 化学通报, 30(9), 680(1985).
- [7] K. Hozumi and K. Krrarnura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54(5), 1392(1981).
- [8] 高聚物的结构与性能, 中国科大编, 科学出版社, p. 351 (1981).
- [9] J. M. Tibbit and A. T. Bell, J. Macromol. Sci. Chem A11, 139(1977).

(稿件收到日期: 1986 年 10 月 3 日)

STRUCTURE CHARACTERIZATION OF PLASMA-POLYMERIZED FILM OF HEXAFLUOROPROPENE

Wang Daike Chen Jie

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Chen Chuanzheng

(Jilin Institute of Chemical Engineering)

ABSTRACT The structure and constitution of plasma-polymerized film of C_3F_6 (PPHFP) have been investigated by using ESCA, ^{19}F -NMR and IR. It was observed that the PPHFP film had high degree of branching, and almost 57% of the tetracarbons in the polymer were bounded with CF_3 group. It was also found that the constitution of the polymer changed greatly at high power and formed mainly relatively long Si-O-Si chain with and/or without F atoms.

KEY WORDS Plasma-polymerization; Hexafluoropropene.