

在含氮气体中六甲基环三硅 氧烷的等离子体聚合*

余自力 叶 牧 卢丽珍 陈 捷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 用外部电极电容耦合式辉光放电装置研究了六甲基环三硅氧烷在 NH_3 或 N_2 中的等离子体聚合。用红外光谱, X 线光电子能谱研究了聚合物结构, 并测定了聚合物的热稳定性及对水的接触角, 计算了聚合物的表面能。结果表明, NH_3 和 N_2 都参加了聚合反应, N 在聚合物中的存在形式主要为 $\text{C}=\text{NH}$, 随 NH_3 在反应体系中浓度的增加, 聚合物中的 N 含量也增加, 在 NH_3 中制备的聚合膜有很好的疏水性。

关键词 六甲基环三硅氧烷的等离子体聚合 聚六甲基环三硅氧烷的接触角, 聚六甲基环三硅氧烷的表面能

引 言

等离子体聚合不同于常规聚合, 特征之一是在聚合过程中, 自身不能聚合的气体可以参加聚合反应并影响聚合物结构。人们利用这种特征, 可以选择合适的气体 and 单体聚合, 进行聚合物的改性。Wrobel 等^[1]曾报导在六甲基环三硅氮烷的等离子体聚合体系中引入 NH_3 , 可以提高聚合膜对基质的附着性。Inagaki^[2]将四甲基硅烷/ NH_3 等离子体聚合物中的氮季铵化后, 发现该聚合物的电阻随相对湿度而变化, 并报导可作湿度传感器。本工作用六甲基环三硅氧烷为单体, 研究了 NH_3 和 N_2 对反应产物的结构和性能的影响。

实 验

六甲基环三硅氧烷晶体(D_3), 熔点 64°C , 为日本东芝有机硅有限公司产品, 含氮气体为 NH_3 和 N_2 。

采用外部电极电容耦合式高频等离子体聚合装置进行聚合反应^[3]。实验时, 通过液氮冷冻和减压将单体充分脱气, 然后导入反应体系。聚合条件: 功率为 60 W, 压力为 13.3 Pa。单体与含氮气体之比由分压调制。聚合速率通过称量法求得, 基片位置规定以单体入口处为零, 顺气流为正, 逆气流为负。

将聚合物淀积在 NaCl 晶片和铝箔上, 分别测定红外光谱和 X 线光电子能谱。仪器型号分别为 FTS-20 E 和 LAB Mark II 型。

* 国家自然科学基金资助课题

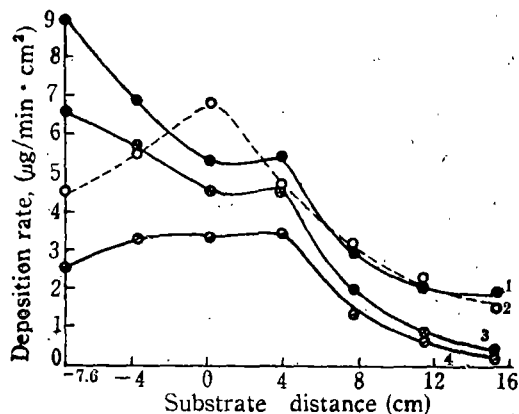


Fig 1. Distribution of deposition rate of plasma polymerized D_3 in N-containing gases

Power: 60 W, Pressure: 13.3 Pa

1. $D_3/NH_3 = 4/1$; 2. $D_3/N_2 = 1/1$; 3. $D_3/NH_3 = 1/1$; 4. $D_3/NH_3 = 1/4$

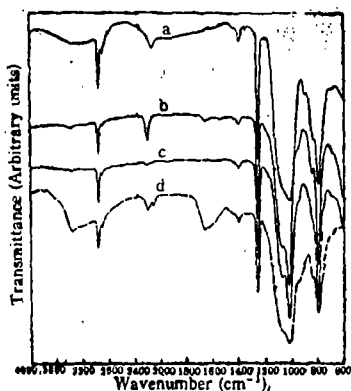


Fig 2. IR spectra of plasma polymerized D_3 prepared in N-containing gases

Power: 60 W, Pressure: 13.3 Pa

a. $D_3/Ar = 1/1$; b. $D_3/NH_3 = 1/4$; c. $D_3/NH_3 = 4/1$; d. $D_3/N_2 = 1/1$

热失重测定仪为 LCT 热天平, 样品在空气中的升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

将镀在 Kg 玻璃上的聚合膜用于接触角测试, 在 G-II 型接触角测定仪上直接观察水和二碘甲烷与聚合膜表面的接触角, 然后用 Owens 和 Wendt^[4]方法计算聚合物表面的表面能。

结果与讨论

1. 聚合物淀积规律

图 1 为不同 D_3/NH_3 比和 $D_3/N_2 = 1/1$ 时聚合膜的淀积速率与基片位置的关系。可以看到, D_3 在 NH_3 和 N_2 中聚合时聚合膜淀积速率分布不一样, 在 N_2 中聚合速率分布和单体浓度大小分布是相似的。聚合速率大小由浓度控制。 D_3 在 NH_3 中聚合时出现的淀积速率分布可以从离解能角度解释, 从 N_2 和 NH_3 的离解能: $N_2(9.8\text{ eV})$ 、 $NH_3(NH_3 \rightarrow :NH + H_2, 2.1\text{ eV})$ 可知, NH_3 更容易发生离解, 显然, 从 NH_3 离解出的活性粒子会使 D_3 单体更容易断裂进而生成聚合物。由于 NH_3 是从反应管左端(即图 1 中左端)引入的, 因此, 从左到右, NH_3 (或其离解产物)的浓度以及输入的能量密度都逐渐减小, 因此出现图 1 所示的从左到右, 聚合速率逐渐减小。在单体入口附近出现的平台区是由于这一区域内单体的浓度较大并且变化不大的结果。当 D_3/NH_3 比增大时, 由于单体浓度增加, 聚合速率也随之增加, 但在不同淀积位置上的增大幅度不同, 从左到右, 增大幅度

逐渐减小, 这是因为单体浓度增大时, 扩散到左端的单体量增大, 由于 NH_3 (或其离解产物)的影响, 使得这一区域内的聚合速率迅速增加, 而在单体入口的右端, 虽然单体浓度也同样增大, 但由于能量密度和 NH_3 (或其离解产物)的浓度都较低, 因此出现较小的增大幅度。

2. 结构分析

在含氮气体中制备的 D_3 等离子体聚合膜的红外光谱图(见图 2)。比较不同 D_3/NH_3 比时聚合膜的红外光谱可见, 当 D_3/NH_3 比减小时, $3350\text{ cm}^{-1}(\nu_{NH})$, $2200\text{ cm}^{-1}(\nu_{SiH})$, $1660\text{ cm}^{-1}(\nu_{C=N})$ 和 $1550\text{ cm}^{-1}(\delta_{s, NH_2})$ 峰的强度增加, 这是由于 NH_3 含量高时, 放电体系中 NH_3 的离解产物浓度高, 易参加反应进入聚合物结构, 因而聚合物中具有较高含量的 $Si-H$ 和 $C=N-H$ 基团。

图 3 为 $D_3/NH_3 = 1/4$ 时制备的 D_3 等离子体聚合膜的 XPS 谱, 在 C_{1s} , Si_{2p} , O_{1s} 和 N_{1s} 中, C_{1s} 谱为明显的不对称谱峰。图 4 将几种条件下制备的聚合物的 C_{1s} 谱峰作了比较。图 4 表明, 和

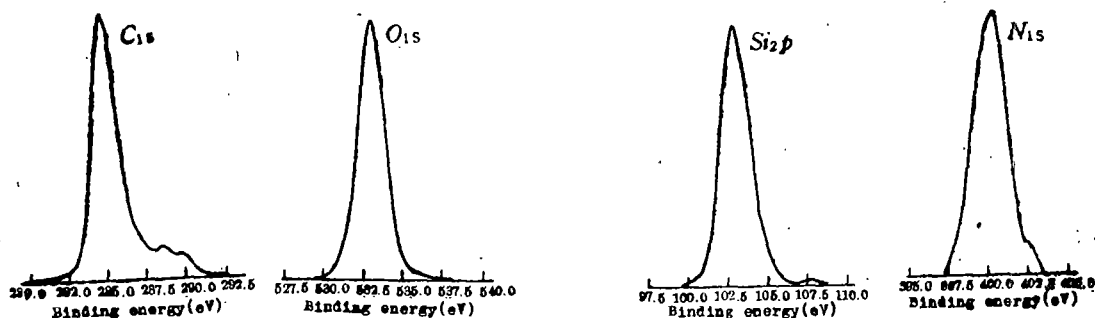


Fig 3. XPS spectra of plasma polymerized D_3 prepared under condition of $D_3/NH_3 = 1/4$
Power: 60 W, Pressure: 13.3 Pa

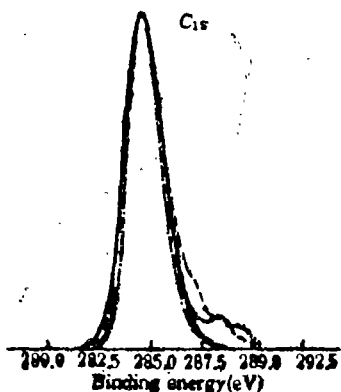


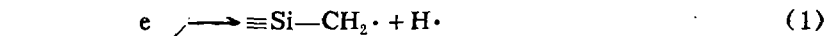
Fig 4 Comparison of C_{1s} spectra of plasma polymerized D_3

Power: 60 W, Pressure: 13.3 Pa

— $D_3/Ar = 1/1$, --- $D_3/N_2 = 1/1$, - - - ,

$D_3/NH_3 = 4/1$, ... $D_3/NH_3 = 1 = 1/4$

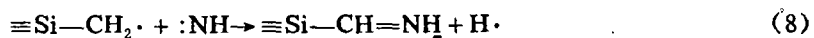
解^[5],



从氮的各种离解形式和离解能



可知, (5)式具有最低的离解能, 因此, (5)式所示的离解反应应该在辉光放电中占主导地位, Nicholas 等^[6]研究了在射频放电中 NH_3 的分解反应后证实, 分解反应的主产物为 $:NH$, 这和从离解能推测的结果一致。由此可以看出, 在 D_3/NH_3 辉光放电体系中, 存在着 $\equiv Si-CH_2\cdot$, $\equiv Si\cdot$, $H\cdot$, $CH_3\cdot$, 和 $:NH$ 等基团, 它们的相互结合就形成了聚合物中新出现的基团:



在惰性气体中制备的聚合膜比较, 在含氮气体中制备的聚合膜的 C_{1s} 谱峰在高结合能方向都多出了一部分, 显然这是由含氮气体的存在造成的, 同样也说明 N 存在于聚合物结构中。

从能谱峰的峰面积和仪器的灵敏度因子, 计算了聚合物中各元素的原子比, 结果列于表 1。表 1 表明, 随 D_3/NH_3 比的减小, 进入聚合物中的 N 增加, C/Si 比降低, 这与红外光谱结果一致, 同时说明红外光谱中 $Si-H$ 基团增加是由于硅上甲基数目变小引起的。

3. NH_3 参加反应的机构

在结构分析中曾提到, 聚合物中含有 $Si-H$, $Si-N$ 和 $C=NH$ 基团, 由于在等离子体条件下, 有机硅化合物发生了下述过程的离

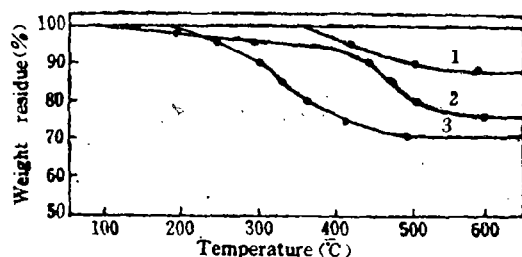


Fig 5. TG thermograms of plasma polymerized D_3

Power; 60 W; Pressure; 13.3 Pa. $D_3/Ar = 1/1$; 2. $D_3/NH_3 = 1/4$; 3. $D_3/NH_3 = 4/1$

这些推断可以通过红外光谱的比较得到支持, 图2也示出了 D_3 在Ar中的聚合产物的红外光谱, 它在 1356 cm^{-1} 出现了由于 $\equiv Si-CH_2-\overline{Si} \equiv$ 中 δ_{CH_2} 振动引起的吸收峰, 而在 NH_3 中制备产物的红外光谱中却未观察到此吸收峰。这是由于 NH_3 为反应性气体, 容易通过(8)式和单体的离解产物结合, 使 $\equiv Si-CH_2\cdot$ 难于和 $\equiv Si\cdot$ 或者 $\equiv Si-CH_2\cdot$ 结合形成 $\equiv Si-CH_2-Si \equiv$ 基团, 而在 D_3/Ar 聚合体系中, 由于Ar为惰性气体, 不能终止活性点, 活性点的消失只能通过相互间的复合才能完成, 所以出现 1356 cm^{-1} 吸收峰。

Tab 1. XPS data of plasma polymerized hexamethylcyclotrisiloxane films prepared in N-containing gases^(a)

Polymerization conditions			Elemental ratio of deposited polymers		
Monomer/plasma gas	Power (W)	Pressure (Pa)	C/Si	O/Si	N/Si
$D_3/NH_3 = 4/1$	60	13.3	1.34	0.79	0.06
$D_3/NH_3 = 1/4$	60	13.3	1.25	1.14	0.32
$D_3/N_2 = 1/1$	60	13.3	1.28	1.64	0.33

(a) Sensitivities, $C_{1s}(0.205)$, $N_{1s}(0.41)$, $Si_{2p}(0.17)$, $O_{1s}(0.61)$

Tab 2. Data of contact angle and surface energy of plasma polymerized D_3 prepared in N-containing gases

Polymerization conditions			Contact angle($^\circ$)		Surface energy (erg/cm ²)		
Monomer/plasma gas	Power (W)	Pressure (Pa)	θ_{H_2O}	$\theta_{CH_2I_2}$	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t
$D_3/NH_3 = 4/1$	60	13.3	103	65	0.44	25.20	25.64
$D_3/NH_3 = 1/4$	60	13.3	103	68	0.62	23.29	23.91
$D_3/N_2 = 1/1$	60	13.3	84	58.5	5.19	26.17	31.36

* $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$

(7)式推断了 $\equiv Si-NH-Si \equiv$ 的形成, 这可由 1170 cm^{-1} 和 $960-940\text{ cm}^{-1}$ 出现的两个弱吸收峰证实, 分别对应于 $\delta_{(NH)}$ 和 $\nu_{as}(Si-N)$ 振动^[1]。

4. 聚合物的性能

图5为聚合物的热失重曲线, 它表明在 NH_3 中制备的 D_3 等离子体聚合膜在较低温度下就开始失重, 结合有低聚物形成这一实验现象, 认为较低温度下那部分失重, 是由于低聚物分子的逸出所致。 D_3/NH_3 比减小时, 开始失重温度降低, 这是由于低聚物分子量进一步降低的结果, 可从 NH_3 的反应性得到解释。和在Ar中制备的膜比较, 可以认为 NH_3 的引入降低了聚合膜的热稳定性。

表2为聚合膜表面与水 and 二碘甲烷的接触角以及从接触角计算的表面能。它表明, 在 NH_3

中制备的膜有较好的疏水性,而在 N_2 中制备的膜的疏水性较差。一般说来,表面能的色散组分 (γ_d) 与分子量有关,因此, D_3/NH_3 比减小时, γ_d 降低可以看作是由于分子量降低的结果,这可能是因为 NH_3 的增多导致了链增长的减小。

参 考 文 献

- [1] A. M. Wrobel and M. Kryszewski, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 12, 1041(1978).
- [2] N. Inagaki, *Thin Solid Films*, 118, 225 (1984).
- [3] 陈捷,叶牧等,应化所集刊,19,75(1982).
- [4] D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741(1969).
- [5] A. M. Wrobel, M. Kryszewski and M. Gazicki, *Polymer*, 17, 578(1976).
- [6] J. E. Nicholas, A. I. Spiers and N. A. Martin, *Plasma, Chem. and Plasma Proc.*, 6, 39(1986).

(稿件收到日期:1987年6月26日)

PLASMA POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLCYCLO- TRISILOXANE IN NITROGEN-CONTATING GASES

Yu Zili, Ye Mu, Lu Lizhen and Chen Jie

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

ABSTRACT In a capacitively coupled discharge with external electrodes, hexamethylcyclotrisiloxane (D_3) was polymerized in the presence of ammonia or nitrogen. The polymer structure was investigated by IR spectroscopy and XPS, and properties of the polymer were studied by TG analysis and contact angle detection. The results show that both N_2 and NH_3 participated into reaction and eventually incorporated into polymer structure mainly in the form of $C=NH$, and the N/Si ratio increased with increasing NH_3 concentration in the D_3/NH_3 mixture. The polymeric films prepared in NH_3 are possessed of good hydrophobicity.

KEY WORDS Plasma polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane, Contact angle of plasma polymerized hexamethylcyclotrisiloxane, Surface energy of plasma polymerized hexamethylcyclotrisiloxane