

简 报

VTMS 与 Bz、St 及 HFP 等离子
体共聚物的性能研究

颜文革· 陈 捷 卢丽珍

(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的 RF 辉光放电装置, 对乙烯基三甲基硅烷(VTMS)与苯(Bz)、苯乙烯(St)以及六氟丙烯(HFP)进行共聚合。通过 IR、TG、防潮试验、接触角测试研究了共聚物膜的性能。发现 VTMS 与 Bz、St 的共聚物膜具有优良的防潮性。

关键词 等离子体共聚合, 乙烯基三甲基硅烷, IR, TG, 接触角

近年来, 许多作者对等离子体的均聚合进行了研究, 而对两种或两种以上单体等离子体共聚合的报道很少。大部分等离子体共聚合是对含氟单体与有机小分子共聚的研究。叶牧等^[1]对三氟氯乙烯与苯的等离子体共聚合进行了探讨; Itagaki^[2,3]对全氟甲基环己烷与甲烷以及六氟丙烯与甲烷的等离子体共聚合进行了研究。鉴于有机硅聚合物是一种很有发展前途的材料, 而关于有机硅与有机小分子等离子体共聚物的性能研究很少报道, 本文在研究了 VTMS 均聚的基础上^[4], 研究了 VTMS 与 Bz、St 以及 HFP 共聚物的性能。

实 验

VTMS、Bz、St、HFP 分别为 Flnka AG, Chem. Fabrik 公司、天津化学试剂二厂、天津化学试剂一厂、济南石油化工四厂的产品。纯度分别为 98%, 99.5%、99.8%、聚合纯。用于 IR 测试的基质是 KBr 晶片, 用于防潮性能测试和接触角测试的基质是 NaCl 晶片和 K₉ 玻璃。

等离子体聚合在外部电极电容耦合的管状反应器内进行。装置及操作方法参阅文献[5]。

IR 测试采用 PE-580 B 型红外光谱仪。TG 测试和接触角测试分别在 Perkin-Elmer TGS-2 型分析仪和 ERMA G-II 型接触角测定仪上进行。表面能计算采用 Owens 和 Wendt 公式^[6]。防潮环境试验在一恒温恒湿干燥器内进行, 膜的防潮性能用镀膜 NaCl 晶片 IR 透过率的变化值来表示。

结 果 与 讨 论

VTMS/Bz 等离子体共聚物的 IR 光谱示于图 1。其中 3020 cm⁻¹、1600 cm⁻¹、755 cm⁻¹、700 cm⁻¹、1250 cm⁻¹ 和 830 cm⁻¹ 的吸收峰是 VTMS/Bz 等离子体共聚物的特征峰, 它们是区别于 VTMS、Bz 等离子体均聚物的重要依据。另外, VTMS/Bz 等离子体共聚物 IR 光谱中没有出现 2120 cm⁻¹ (Si-H) 的吸收峰。说明在 VTMS 与 Bz 共聚合过程中没有 Si-H 的形成。

本课题为国家自然科学基金资助课题

• 现在沈阳药学院

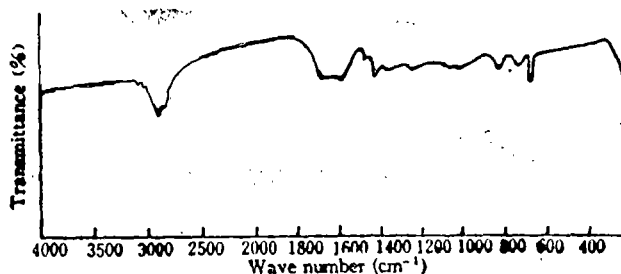


Fig 1. IR spectrum of plasma copolymer prepared from VTMS/Bz

VTMS/Bz 等离子体共聚物膜的防潮试验结果见表 1。从表 1 看出, 聚合物膜具有较好的防潮性。特别是在 40 W 条件下制备的聚合物膜的防潮性能更为优良, Bz 均聚合物膜在开始的 336 h 表现增透性。另外, 随着功率增大, 聚合膜防潮性能降低, 这说明功率对聚合膜结构影响较大, 在较高功率下, 由于淀积速率较快, 膜强度较差, 故防潮性能差。

VTMS/St 等离子体共聚物的 IR 谱见图 2。与前面的讨论一样, VTMS/St 等离子体共聚物 IR 谱中也没有出现 Si—H (2120 cm^{-1}) 吸收峰, VTMS/St 等离子体共聚物中出现了 3010 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} 、 755 cm^{-1} 、 695 cm^{-1} 、 1245 cm^{-1} 和 835 cm^{-1} 的吸收峰, 它们是区别于 PPVTMS 聚合物的重要依据。

Tab 1. Results of the moisture-protection test for VTMS/Bz plasma copolymer coatings

Reaction conditions*		Relative humidity (%)	Reduction in IR transmittance (%)	Exposure time (h)
System	Power (W)			
VTMS/Bz = $\frac{1}{2}$	40	86	0.2 (88.6—88.5) (88.5—88.4)	333 (192) (141)
	60	86	2.2 (83.4—81.2) (81.2—81.2)	333 (192) (141)
	100	86	2.6 (87.8—87.0) (87.0—85.2)	333 (192) (141)
Bz	80	86	(88.1—88.8) 10.1 (88.8—89.4) (89.4—78)	(144) 480 (192) (144)

Temperature for moisture-protection test, 28°C

* Bz pressure, 5.3 Pa.

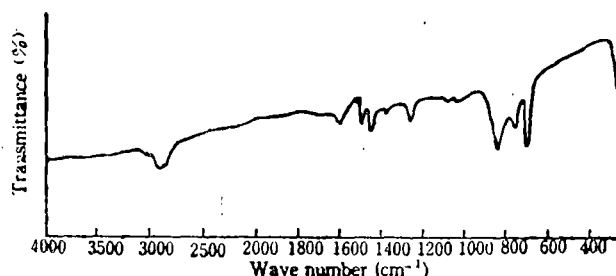


Fig 2. IR spectrum of plasma copolymer prepared from VTMS/St

VTMS/St 等离子体共聚物膜的防潮试验结果见表 2。由表 2 看出,聚合物膜具有优良的防潮性,特别是 VTMS 均聚物膜在开始的 336 h 表现增透性,这是一很有趣的结果,它为防潮增透研究提供了实验依据。

Tab. 2 Results of the moisture-protection test for VTMS/St plasma copolymer coatings

Reaction conditions*		Power (W)	Relative humidity (%)	Reduction in IR transmittance (%)	Exposure time (h)
System					
VTMS/St	2/1**	80	86	0.8 (90 — 89.2) (89.2—89.2)	336 (144) (192)
	1/1	80	86	1.0 (90 — 89.1) (89.1—89.0)	336 (144) (192)
	1/2	80	86	0.7 (86.7—86.4) (86.4—86.0)	336 (144) (192)
VTMS	5.3 Pa	80	86	-0.4 (91.0—91.0) (91.0—91.4)	336 (144) (192)

Temperature for moisture-protection test 27°C

* St pressure 5.3 Pa **St pressure 2.7 Pa

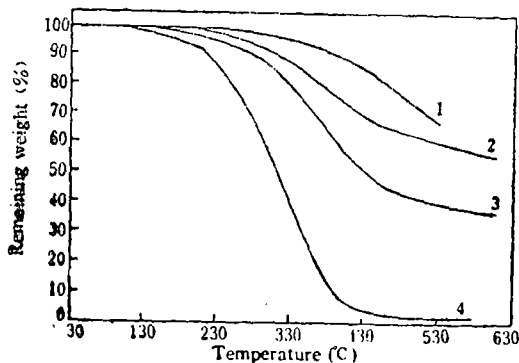


Fig 3. TG curves of PP(VTMS/Bz), PP(VTMS/St), PP(VTMS/HFP) and PPVTMS power 80W, VTMS/X = 1/2 (x = Bz, St HFP), X pressure 5.3 Pa
(1) PPVTMS VTMS pressure 5.3 Pa
(2) PP(VTMS/St) (3) PP(VTMS/Bz)
(4) PP(VTMS/HFP)

VTMS/Bz、VTMS/St、VTMS/HFP 等离子体共聚物以及 VTMS 等离子体均聚物的 TG 曲线见图 3。从图看出,热稳定性的顺序为 PP(VTMS) > PP(VTMS/St) > PP(VTMS/Bz) > PP(VTMS/HFP)。这是因为 Bz、St、HEP 参加了共聚合,使得共聚物里 Si 含量减少,有机成分增加,因而导致了热性能的下降。另外,由于苯乙烯含有双键,它们在等离子状态下易于形成交联结构,故 PP(VTMS/St) 的热性能优于 PP(VTMS/Bz) 的热性能。由于 PP(VTMS/HFP) 里含有较多的 F 成分,低聚物增多,所以热性能最差。

PP(VTMS/St) 共聚物膜的表面能计算结果见表 3。从表看出,PP(VTMS/St)、PPVTMS 的 r_s^0 值大于 PPSi 和 PPBz 的 r_s^0 值,这说明 PP

Tab 3. Contact angles and surface properties of PP(VTMS/St) copolymer films

Reaction Conditions ^a		Contact angle (°)		Surface energy (erg. cm ⁻²)		
System	Power(W)	H ₂ O	C ₆ H ₅ O ₃	r_s^{II}	r_s^{II}	r_s
VTMS/St = 2/1	80	70.25	73.75	30.36	4.03	34.39
VTMS/St = 1/1 (VTMS, 2.7 Pa)	80	72.5	74.25	26.32	5.18	31.50
VTMS/St = 1/2	80	70	77.75	36.53	1.42	37.95
St(5.3 Pa)	80	76.75	73	17.47	10.14	27.61
Bz(5.3 Pa)	80	78.5	79	21.16	5.32	26.48
VTMS	80	71.5	75	29.53	3.87	33.40

* VTMS Pressure 5.3 Pa

(VTMS/St) 共聚物膜和 PPVTMS 均聚膜内含有更多的极性成分, 而 PPSt、PPBz 在等离子状态下交联度较大, 极性成分较少。PP(VTMS/St) 和 PPVTMS 的 r_1^d 值小于 PPSt 和 PPBz 的 r_1^d 值, 这与聚合物膜表层的分子量有关。

参 考 文 献

- [1] Ye Mu, Chen Jie, Wang Shicai and Lu Lizhen, 8th International Symposium on Plasma Chemistry 3, 1358 (1987).
- [2] N. Inagaki, and H. Kawai, J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem., 24, 3381 (1986).
- [3] N. Inagaki and J. Ohkubo, J. Membr. Sci., 27, 63 (1986).
- [4] 颜文革, 陈捷, 卢丽珍, 王世才, 高分子学报(待发表)。
- [5] 王世才, 叶牧, 卢丽珍, 刘学恕, 陈捷, 真空科学与技术, 3, 208 (1983)。
- [6] 李外郎, 顾惕人, 精细化工, 3, 1 (1986)。

(稿件收到日期: 1988年8月8日)

THE STUDY ON THE PROPERTIES OF THE PLASMA COPOLYMER OF VINYLTRIMETHYLSILANE WITH BENZENE, STYRENE AND HEXAFLUOROPROPYLENE

Yan Wenge, Chen Jie and Lu Lizhen

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

ABSTRACT In capacitively coupled RF glow discharge with external electrodes, plasma copolymerizations of Vinyltrimethylsilane (VTMS) with benzene (Bz), Styrene (St) and hexafluoropropylene (HFP) were carried out. The properties of the copolymer were studied by IR, TG, moisture-protection and contact angle measurements. The copolymer films of VTMS with Bz and St showed good moisture-protection properties.

KEYWORDS Plasma, Copolymerization, Vinyltrimethylsilane, IR, TG, Contact angle