

二甲基乙烯基乙氧基硅烷等离子体聚合

周和平 周茂堂 王世才 陈捷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 在外部电极电容耦合式辉光放电装置中进行了二甲基乙烯基乙氧基硅烷(VDMES)的等离子体聚合, 考察了压力、功率以及基片距离对聚合速率的影响。用红外光谱和X射线光电子能谱(XPS)等方法研究了聚合物的结构, 并研究了聚合物的热稳定性及表面性能。

关键词 二甲基乙烯基乙氧基硅烷, 等离子体聚合, 接触角

有机硅聚合物具有许多优异的性能, 如耐高温、电绝缘、疏水、阻燃等。等离子体聚合是近年来发展起来的新型聚合方法。等离子体聚合膜具有超薄、连续和无针孔的特性。本工作运用辉光放电技术制备了VDMES聚合膜, 研究了聚合膜的结构与性能。

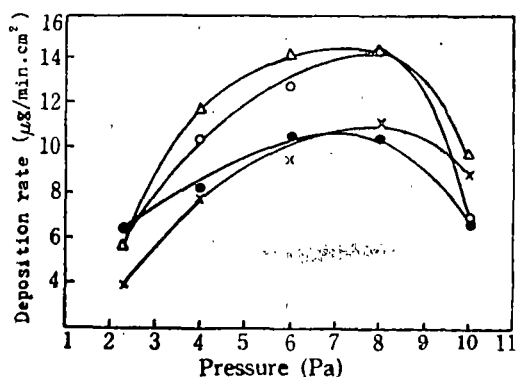


Fig 1. The effect of pressures on deposition rates of film, on different substrate. Polymerization time: 40 min. Power: 40 W. Substrate distance(cm): (Δ) - 3.6, (○) 0, (●) 3.6, (×) 7.2

实 验

VDMES 为日本东京化成工业株式会社产品。

采用外部电极电容耦合高频等离子体装置进行了聚合反应^[1]。实验时通过液氮冷冻和减压将单体充分脱气除氧, 然后导入反应体系。VDMES 的聚合条件: 压力为 4.0 Pa, 功率为 40 W、120 W 和 200 W。聚合速率通过称量法求得。

XPS 采用铝箔上镀膜, 使用 Model LAB-MK II 电子能谱仪测定。其它操作条件参阅文献^[2]。

结 果 与 讨 论

1. 等离子体聚合规律

压力和功率对不同淀积位置的 VDMES 聚合速率的影响见图 1. 2。

在功率恒定为 40 W 的情况下, 在 8.0 Pa 压力时聚合速率有一最大值。在低于 8.0 Pa 压力范围, 聚合速率随压力的增大而增大。在高于 8.0 Pa 的压力范围, 聚合速率随压力的增大而减小。这可能是由于单体浓度与电子自由程两因素作用的结果。

从图 2 可以看出, 压力恒定时, 在不同淀积位置, 淀积速率最大时的功率不相同。出现最大值是因为淀积与刻蚀两因素作用的结果。

2. 聚合物结构

图 3 是 VDMES 等离子体聚合膜的 XPS 全扫描图。

从峰面积、积分及灵敏度因子可以计算出 VDMES 聚合膜中各元素比值(见表 1)。

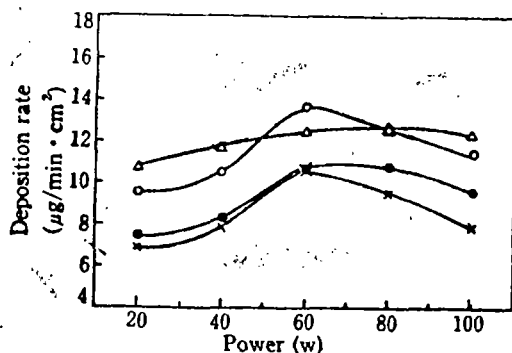


Fig 2. The effect of powers on deposition rates of VDMES. Polymerization time 40 min, Pressure 4.0 Pa, Substrate distance (cm). (Δ) - 3.6 ($\circ$) 10 ($\bullet$) 3.6 ($\times$) 7.2.

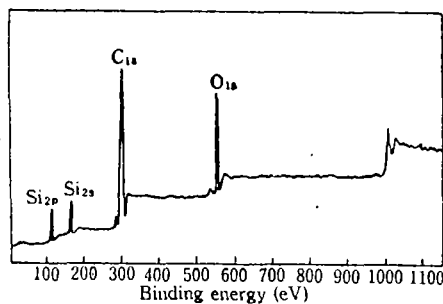


Fig 3. XPS scan spectrum of plasma-polymerized VDMES

由表 1 看出, 与单体相比, 高聚物中含碳量降低, 说明等离子体聚合时主要是通过 Si—C 键断裂引发聚合的, 不含硅的小分子或活性基团被真空泵抽去, 含硅的较大分子或活性基团淀积到聚合物膜上, 再引发而形成交联高分子聚合物膜。

图 4 是 VDMES 等离子体聚合膜的红外光谱图。

从图 4 可以看出, 与单体的红外光谱相比, 高聚物的红外光谱中增加了 2120 cm^{-1} 峰, 表明在辉光放电中单体被打碎并重新结合, 产生了 Si—H 键。同时, 还看到随着辉光放电功率的升高, 此吸收峰增大, 表明在高功率时单体被打碎的程度更大, 产生了更多的 Si—H 键。

由红外光谱还可以看出, 在高聚物中, C=C 键伸缩振动 (1640 cm^{-1}) 吸收峰消失, 表明单体中的双键在辉光中已经被打开, 以单键的形式进入到高聚物膜中。因此在辉光放电中进行聚合反应时, 一般有双键的单体比没有双键的单体聚合速率要高^[3]。

3. 聚合膜的性能

用 PERKIN ELMER TGA-2 型热失重仪

Tab 1. Elemental ratios of plasma polymer and monomer

Power (W)	Monomer		Polymer	
	C/Si	O/Si	C/Si	O/Si
40	6	1	3.33	0.795
120	6	1	3.40	0.720
200	6	1	3.42	0.770

测得了 VDMES 等离子体聚合膜的热失重曲线。

在反应完毕后, 迅速从反应器内壁上, 在单体出口到距单体出口 12.6 cm 范围内刮下样品, 放入样品瓶中备用。

在 N_2 中升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 见图 5。

如图 5 所示, 功率为 40 W 时制备的高聚物膜在 350°C 时就开始急剧失重, 而在 120 W 和 200 W 制备的高聚物在 450°C 时才开始急剧失重。 200 W 时制备的高聚物膜在 650°C 时残重最小, 说明此时制备的高聚物膜含硅较低。

表面性能的测定使用日本 ERMA 公司的 G-II 型接触角测定仪。用于表面性能测试的等离子体聚合膜淀积在抛光的 K_2O 玻璃上, 淀积位置距单体出口 4.0 cm 。测定了 H_2O 与 CH_2I_2 在聚合物膜表面的接触角, 并根据接触角数据, 按照 Owens 和 Wendt 公式^[4]计算了聚合物膜的表面能,

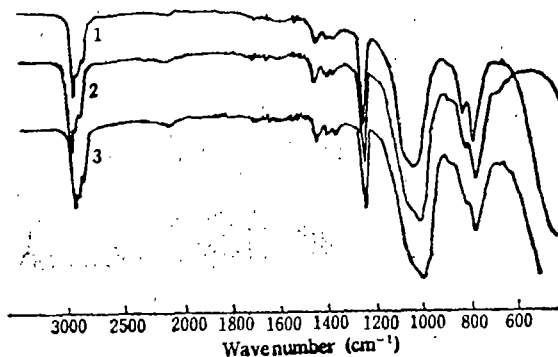


Fig 4. IR spectra of plasma-polymerized VDMES (1) 40 W, 4.0 Pa, (2) 120 W, 4.0 Pa, (3) 200 W, 4.0 Pa;

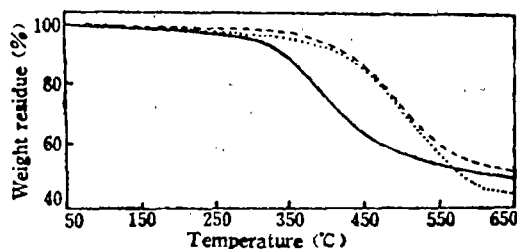


Fig 5. TGA thermograms of plasma-polymerized VDMES. Pressure, 4.0 Pa, —40 W, ---120 W 200 W

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

$$\gamma_s^p =$$

$$\left(\frac{4.19 + 7.80 \cos \theta_{\text{H}_2\text{O}} - 3.61 \cos \theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}}{1.37} \right)^2$$

$$\gamma_s^d =$$

$$\left(\frac{17.2 + 22.3 \cos \theta_{\text{CH}_2\text{I}_2} - 5.10 \cos \theta_{\text{H}_2\text{O}}}{5.52} \right)^2$$

γ_s^p 和 γ_s^d 分别为表面能的极性成分和色散成分。在不同功率下制备的 VDMES 等离子体聚合膜的表面性能见表 2。

Tab 2. The surface characteristics of VDMES plasma-polymer

Power(W)	Contact angle (°)		Surface energy (10^{-2}J/cm^2)		
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	γ_s^p	γ_s^d	γ_s
40	75.5	33.0	5.17	39.3	44.5
120	77.0	45.0	6.13	33.2	39.3
200	81.0	49.5	5.01	31.3	36.3

一般说来, 在元素组成相同时, 表面能的色散成分与聚合物表层的分子量有关。色散成分 γ_s^d 越高, 分子量越高。对于交联高聚物色散成分是交联度与密度的表征。但是, 随着功率的变化, 聚合物膜的元素组成发生了变化, 因此就成为了元素组成的表征。在高功率时, 含碳量升高, 因此色散成分 γ_s^d 降低, 表面能 γ_s 降低。

参 考 文 献

- [1] 王世才, 叶牧, 卢丽珍, 刘学恕, 陈捷, 真空科学与技术, 3, 208(1983).
- [2] 陈捷, 应化集刊, 19, 75(1982).
- [3] H. Kobayashi, A. T. Bell and M. Shen, Macromol., 7, 277(1974).
- [4] D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci., 13, 1741(1969).

(稿件收到日期: 1990年6月20日)

下接 242 页 (See p 242)

[9] H. Mark, *Der Feste Korper Leipzig* (1938).

[10] G. Odian, *Principle of Polymerization*, McGraw-Hill, New York, 1970, p 170—175.

[11] 韩哲文, 黎松, 朱泽进, 朱清仁, 高分子学报, (5), 601 (1989)。

(稿件收到日期: 1990 年 8 月 7 日)

RADIATION POLYMERIZATION OF TRIETHYLTIN METHACRYLATE (TETM)

Zhao Bingxi, Tian Minquan, Chen Dayong and Han Zhewen

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT The radiation polymerization of triethyltin methacrylate (TETM) was introduced in this paper, and the effect of temperature on the radiation polymerization of TETM has been researched. The results show that both the radiation polymerization rate of TETM and the molecular weight of poly (triethyltin methacrylate) (PTETM) increase as the polymerization temperature increases. The overall activation energy for the rate of radiation-polymerization E_R was determined to be $18.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the overall activation for the degree of radiation polymerization is $13.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. the thermal preperities of PTETM have also been investigated.

KEYWORDS Radiation polymerization, Triethyltin methacrylate, Activation energy

上接 245 页 (Continued from p 245)

PLASMA POLYMERIZATION OF VINYLDIMETHYLE- THOXSILANE

Zhou Heping, Zhou Maotang, Wang Shicai and Chen Jie

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

ABSTRACT In a capacitively coupled discharge apparatus with external electrodes, vinyl dimethylethoxysilane were polymerized, and the effects of system pressure, discharge power and substrate distance on the polymerization rate were studied. The polymer structure was researched by IR spectroscopy and XPS, some properties of the polymer such as thermostability and surface characteristics were also determined.

KEYWORDS Vinyl dimethylethoxysilane, Plasma polymerization, Contact angle