

乙烯基三甲基硅烷与苯、苯乙烯及六氟丙烯等离子体共聚物的结构表征

颜文革

(沈阳药学院, 沈阳)

陈捷

(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 辉光放电装置研究了乙烯基三甲基硅烷(VTMS)与苯(Bz)、苯乙烯(St)以及六氟丙烯(HFP)的等离子体共聚合。用 IR、ESCA、PGC/MS 和 X 射线对聚合物结构进行表征, 证明乙烯基三甲基硅烷与苯、苯乙烯以及六氟丙烯可进行共聚合。C/Si 比的增加表明苯、苯乙烯和六氟丙烯的嵌入导致聚合物组成的变化, Si 含量相对较低。共聚物中无 Si-H 键的形成。

关键词 等离子体, 共聚合, 乙烯基三甲基硅烷, 红外光谱, 电子能谱, 裂解色谱-质谱, 表征

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还不多。大部分等离子体共聚合是对含氟单体与有机小分子共聚合的研究。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, Inagaki^[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结构研究很少报道, 在前文^[4]研究了乙烯基三甲基硅烷(VTMS)均聚的基础上, 本文研究了 VTMS 与苯(Bz)、苯乙烯(St)以及六氟丙烯(HFP)共聚物的结构。

实 验

VTMS、Bz、St 和 HFP 分别为 Fluka AG, Chem. Fabrik 公司、天津化学试剂二厂、天津化学试剂一厂和济南石油化工四厂产品; 纯度分别为 98%、99.5%、99.8% 和聚合级。用于 IR 和 ESCA 测试的基质是 KBr 晶片和铝箔。

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, XPS 测试采用 LAB-Mark II 型 X 射线光电子能谱仪, 激发源为 $MgK\alpha_{1,2}$ 的 X 射线($E_x = 1253.6 \text{ eV}$), 在 JMS-D100 型气相色谱质谱联用仪器上进行 PGC/MS 测试, 采用 SE-30 色谱柱, 柱温 50—250℃, 裂解色谱温度 980℃, 元素分析采用 CES 1106 型元素分析仪, X 射线在 D/max II B X 射线衍射仪上进行。

结果和讨论

1. VTMS 与 Bz 共聚物的结构

在不同 VTMS/Bz 比下制备的等离子体聚合物的 IR 光谱示于图 1。谱峰归属如下: 3050 cm^{-1}

国家自然科学基金资助课题

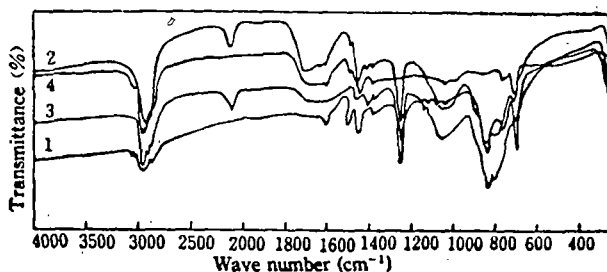


Fig 1. IR spectra of VTMS/Bz plasma polymer VTMS/Bz 1/2, Bz pressure 5.3 Pa, power 80W
(1) PP(VTMS/Bz) (2) PPVTMS + PPBz (3) PPVTMS (4) PPBz

($\text{CH}_2 = \text{CH}$), 3020 cm^{-1} (芳环 CH), 2900 cm^{-1} (CH), 2860 cm^{-1} (CH), 1600 cm^{-1} (芳环), 1490 cm^{-1} (芳环), 1450 cm^{-1} (CH_2), 1370 cm^{-1} (CH_3), 1250 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 1070 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), 1030 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$), 830 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$), 755 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} (芳环上五个相邻的氢原子的振动)。从图看出, PPVTMS 均聚物谱图中没有出现 VTMS/Bz 聚合物的 3020 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 755 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 吸收峰, PPBz 均聚物谱图中则没有出现 VTMS/Bz 等离子体聚合物的 1250 cm^{-1} 和 830 cm^{-1} 的谱峰, 而 PPVTMS 与 PPBz 混合物的谱图中出现了 2120 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{H}$) 吸收峰, 此峰在 VTMS/Bz 等离子体聚合物谱图中没有出现。通过上述分析, 可以判断 VTMS/Bz 的 IR 谱, 既不同于 PPVTMS 和 PPBz 的 IR 谱, 也不同于 PPVTMS 与 PPBz 混合物的 IR 谱。因此可以认为 VTMS 与 Bz 发生了共聚合。在改变 VTMS/Bz 比进行共聚合时发现, VTMS/Bz 的比直接影响 VTMS 与 Bz 的共聚合。从实验观察到 VTMS/Bz 比为 2/1, 1/1, 1/3 时皆不易发生共聚合, VTMS/Bz 比为 1/2 是较理想的条件。因此, 可以认为, VTMS 与 Bz 的共聚合是一竞争反应, 二者能否共聚与单体的活性、极性与单体比例有关。VTMS 比 Bz 易聚合, 只有加大 Bz 的浓度才有可能发生共聚合, 但是 Bz 与 VTMS 的比还必须适当, 否则也不能发生共聚合。

VTMS/Bz 等离子体共聚物膜的 C_{1s} 谱示于图 2。从图看出, 在 291.4 eV 附近有苯环的振起峰出现, 这进一步证明了 VTMS 与 Bz 发生了共聚合。

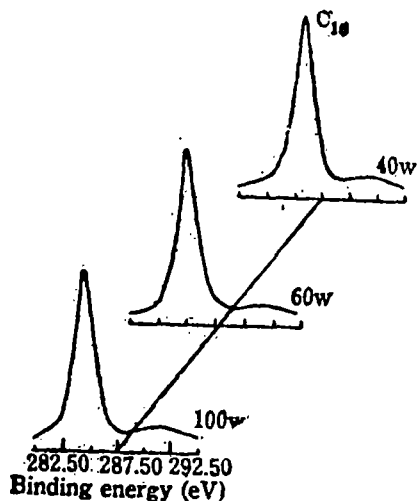


Fig 2. C_{1s} spectra of VTMS/Bz plasma copolymer films
VTMS/BZ 1/2

在不同功率下制备的 VTMS/Bz 等离子体共聚物膜的 XPS 结果列于表 1。从表看出, 与单体的 C/Si 比和 PPVTMS 的 C/Si 比^[4]相比, 共聚物的 C/Si 比增大, 表明苯的嵌入引起了聚合物组成的变化, Si 含量减少, 这和 IR 谱中

Tab 1. The effect of power on XPS results of VTMS/Bz plasma copolymer films

Power(W)	C/Si	O/Si
40	10.16	0.44
60	12.30	0.88
100	9.13	0.77

VTMS/Bz 1/2, Bz pressure 5.3 Pa

没有出现 Si-H 吸收相符合。

PP(VTMS/Bz)的 PGC/MS 谱示于图 3, 分析结果列于表 2。从表 2 可看出, 苯环嵌入了有机硅结构, 这也有力地证明了 VTMS 和 Bz 发生了共聚合。从表还可看出苯环同硅的连接方式较复杂, 苯环还可能以联苯的形式存在, 聚合物中既存在头尾连接, 也存在头头、尾尾等方式的连接, 这都表明共聚物是无规的。裂解碎片中没有出现 Si-H 键, 这也和 IR 谱的结果相一致。

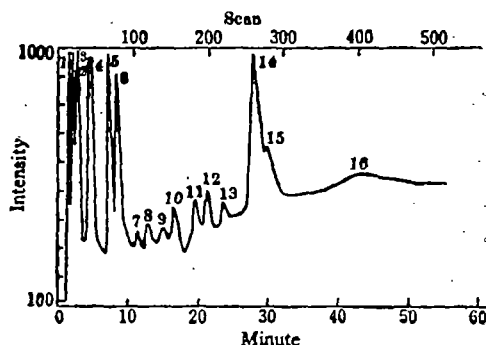


Fig 3. Pyrolysis gas chromatograph spectrum of PP(VTMS/Bz)
VTMS/Bz 1/2 power 80 W

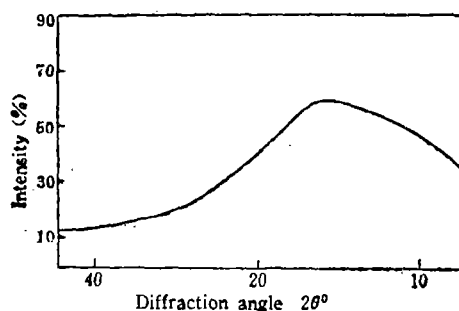


Fig 4. X-ray diffraction spectrum of plasma polymerized VTMS with Bz
VTMS/Bz 1/2 power 80 W

Tab 2. Pyrolysis products of PP(VTMS/Bz)

Peak number	Molecular weight	Molecular formula	Name
1	88	$C_4H_{10}Si$	tetramethylsilane
2	102	$C_5H_{14}Si$	ethyltrimethylsilane
3	78	C_6H_6	benzene
4	92	C_7H_8	toluene
5	106	C_8H_{10}	xylene
6	104	C_8H_8	styrene
7	120	C_8H_8O	2-phenylethanal
8	150	$C_9H_{14}Si$	phenyltrimethylsilane
9	118	C_9H_{10}	2-phenylpropylene
10	164	$C_{10}H_{16}Si$	trimethylsilyltoluene
11	178	$C_{11}H_{18}Si$	trimethylsilylxylene
12	206	$C_{17}H_{22}Si$	trimethylsilyltetramethylbenzene
13	176	$C_{11}H_{16}Si$	trimethylsilylstyrene
14	154	$C_{12}H_{10}$	phenylbenzene
15	168	$C_{13}H_{12}$	methylbiphenyl
16	222	$C_{13}H_{22}OSi$	thymol-monotrimethylsilyl

PP(VTMS/Bz) X 射线测试结果示于图 4。谱显示了弥散性, 表明 PP(VTMS/Bz) 为非晶态聚合物。

2. VTMS 与 St 共聚物结构

在不同 VTMS/St 比下制备的等离子体聚合物的 IR 谱示于图 5。谱峰归属如下: 3050 cm^{-1} (乙烯基), 3010 cm^{-1} (芳环 CH), 2910 cm^{-1} (CH), 2850 cm^{-1} (CH), 1600 cm^{-1} (芳环), 1490 cm^{-1} (芳环), 1450 cm^{-1} (CH_2), 1370 cm^{-1} 和 1245 cm^{-1} ($SiCH_3$), 1070 cm^{-1} ($Si-O-Si$), 1025 cm^{-1} ($Si-O-Si$ 或 $Si-O-C$), 835 cm^{-1} ($Si-CH_3$), 755 cm^{-1} 和 695 cm^{-1} (芳环上五个相邻的氢原子的振动)。和

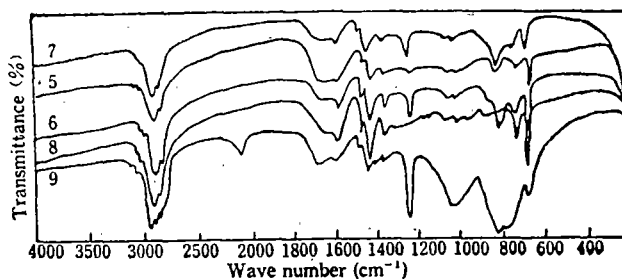


Fig 5. IR spectra of the plasma polymer prepared at different VTMS/St ratios
power 80 W St pressure 5.3 pa
(5)1/2 (6)1/3 (7)2/1 (8)PPSt (9)PPVTMS + PPS

前面的讨论一样,可判断 VTMS 和 St 发生了共聚合。然而和 VTMS/Bz 的共聚合相反, VTMS/St 比对能否共聚合影响不大。从实验中观察到 VTMS/St 比为 2/1、1/1、1/3 和 1/2 时皆可发生共聚合。这可能是由于 VTMS 和 St 分子中皆含有乙烯基,它们的活性和极性相当,易发生共聚合所致。从图看出,在 291.4 eV 附近出现了苯环的振起峰,这同样也证明了 VTMS 与 St 发生了共聚合。

VTMS/St 等离子体共聚物的元素分析结果列于表 3。从表看出,C/Si 比增大较多,表明苯乙烯参加了共聚合,引起聚合物组成的变化,Si 相对含量降低。

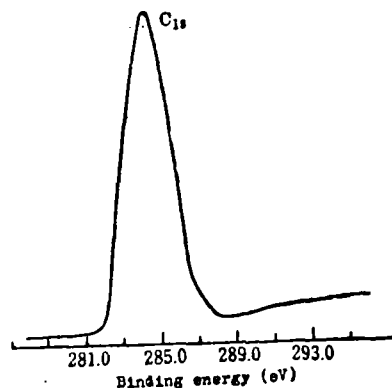


Fig 6. C_{1s} spectrum of VTMS/St plasma copolymer film
VTMS/St 1/2 power 80W

Tab 3. The elemental analysis results of plasma copolymer prepared at different VTMS/St ratios

Ratio VTMS/St	C	H	Si	O	C/Si	Empirical formula
	(%)					
2/1	83.54	7.47	5.25	3.74	15.91	C _{6.96} H _{7.47} Si _{0.19} O _{0.33}
1/1	85.43	7.01	2.85	4.71	18.14	C _{7.12} H _{7.01} Si _{0.10} O _{0.39}
1/3	78.66	7.24	7.70	6.40	12.29	C _{6.56} H _{7.24} Si _{0.38} O _{0.40}

power 80 W, VTMS pressure 5.3 pa

3. VTMS 与 HFP 共聚合物结构

在不同 VTMS/HFP 比下制备的等离子体聚合物的 IR 谱示于图 7。谱峰归属如下: 1730 cm⁻¹ 和 C=O 有关, 1220 cm⁻¹ (C-F), 980 cm⁻¹ (C-F₃), 735 cm⁻¹ (Si-F), 530 cm⁻¹ (Si-O-Si)。显然 PPVTMS 的 IR 谱中没有出现 1220 cm⁻¹, 980 cm⁻¹, 735 cm⁻¹, 530 cm⁻¹ 的吸收峰, PPHFP 的 IR 谱中没有出现 1730 cm⁻¹, 530 cm⁻¹ 吸收峰, 并且 735 cm⁻¹ 吸收峰比 VTMS/HFP 等离子体聚合物的弱, PPVTMS 与 PPHFP 混合物的 IR 谱中出现了 VTMS/HFP IR 谱中没有出现的 2100 cm⁻¹

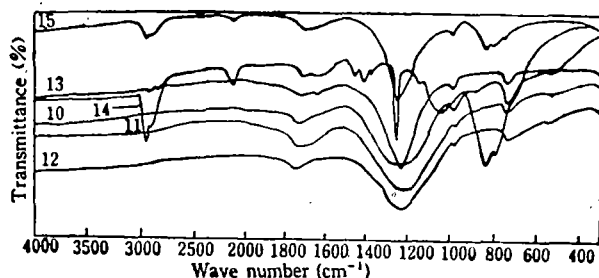


Fig 7. IR spectra of the plasma polymer prepared at different VTMS/HFP ratios
power 80 W, HFP pressure 5.3 pa
(10)1/2 (11)1/1 (12)2/1 (13)PPHFP (14) PPVTMS
(15) PPVTMS + PPHFP

(Si-H), 1250 cm^{-1} (CH₃), 835 cm^{-1} (SiCH₃)吸收峰。因此可以判断 VTMS 与 HFP 进行了共聚合。同样 VTMS/HFP 的比对能否进行共聚合有所影响, VTMS/HFP 比为 1/2 和 1/3 时共聚合较困难, 这和 VTMS 与 HFP 的活性和极性有关。

在不同 VTMS/HFP 比下制备的等离子体共聚物膜的 XPS 结果示于表 4。从表看出 C/Si 比较大, 表明聚合物膜中 Si 含量较少; C/F 比接近于 1.0, 表明聚合膜中存在较多的 F 单元。

Tab 4. The effect of pressure on XPS results of VTMS/HFP plasma copolymer films

Ratio VTMS/HFP	C/Si	O/Si	C/F
2/1*	24.10	1.45	1.02
1/1	11.54	1.25	1.48
1/2			0.82
1/3**			0.84

power 80W, HFP pressure 5.3 Pa

* HFP pressure 2.7 Pa

** HFP pressure 8.0 Pa

参 考 文 献

- 1 Ye Mu, Chen Jie, Wang Shical, Lu Lizhen. Proceedings of 8th International Symposium on Plasma Chemistry, 1987, 3:1358
- 2 Inagaki N, Ohkubo J. J. Membr. Sci., 1986, 27:63
- 3 Inagaki N, Kawai H. J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 1986, 24:3381
- 4 颜文革, 陈捷, 卢丽珍, 王世才. 高分子学报, 1990, 1:36
- 5 王世才, 叶牧, 卢丽珍, 刘学恕, 陈捷. 真空科学与技术, 1983, 3:208

(稿件收到日期: 1990 年 10 月 15 日)

THE STRUCTURE CHARACTER OF THE PLASMA COPO- LYMERS OF VINYLTRIMETHYLSILANE WITH BENZENE, STYRENE AND HEXAFLUO- ROPPYLENE

Yan Wenge

(Shenyang College of Pharmacy, Shenyang)

Chen Jie

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

ABSTRACT In a 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 structures of the copolymers were characterized with IR, ESCA, PGC/MS, and X-ray. It was found that the copolymerizations of VTMS with Bz, St and HFP have occurred. The increase of C/Si ratios of the copolymer indicates that the incorporation of Bz, St and HFP caused the change of the copolymer composition, and as a result, the Si content of the copolymer is relatively low. Si-H absorption peak does not appear in IR spectra.

KEYWORDS Plasma, Copolymerization, Vinyltrimethylsilane, IR, ESCA, PGC/MS, Character

Supported by National Nature Science Foundation of China