

# 在辉光放电中 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的 聚合及其聚合物的结构和性能

王世才 周茂堂 陈 捷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

郭作军

(长春气象仪器研究所, 长春)

**摘要** 在外部电容耦合装置中进行了  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(APTEOS)的聚合, 研究了系统的压力、放电功率、基片距离和等离子气体对聚合膜淀积速率以及对聚合物的结构与性能的影响。应用元素分析、红外光谱、X射线衍射研究了聚合物的结构, 并测定了热失重、接触角和表面能。

**关键词** 等离子体聚合,  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷, 表面能

## 引 言

湿度传感器对电子技术、药物管理和现代生活具有重要意义。目前, 国内大多数采用  $Al_2O_3$  等多孔陶瓷制品组成的湿度传感器。这种传感器的缺点是灵敏度差, 响应时间慢。用高分子制成的湿敏材料可克服这些缺点。高分子, 特别是有机硅聚合膜作为湿敏材料是比较适合的, 其湿敏性优异, 响应时间短, 滞后现象小。等离子体聚合是薄膜生产的一种好方法, 能直接在基片上形成聚合膜<sup>[1]</sup>, 它比湿法成膜工艺简单, 且能耐较高温度(150℃)。前文曾应用  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的等离子体聚合物(PPAPTEOS)膜制成了湿度传感元件<sup>[2]</sup>。本文着重研究 APTEOS 的等离子体聚合规律、聚合物的结构与性能。

## 实 验

实验所用的聚合单体(APTEOS)是辽宁省盖县化工厂产品, 经过精制后, 折光指数  $n_D^{20}$  为 1.4190。氨( $NH_3$ )是吉林市 102 厂产品; 氧气( $O_2$ )是长春市氧气厂产品, 纯度 99.99%; 氩气(Ar)是辽宁抚顺氧气厂产品, 纯度 99.99%, 未进一步纯化, 直接使用。

在本实验中, 电极放在直管反应器单体出口的两侧, 所用的外部电容耦合式等离子体聚合装置、实验方法及操作步骤均详见以前报导<sup>[3]</sup>。

实验所用的仪器见表 1。

Tab 1. The instrument used in the experiment

| Instrument                      | Model     | Producer                                  |
|---------------------------------|-----------|-------------------------------------------|
| Crystal-controlled RF generator | GP 300-06 | Nongan electric instrument factory, Jilin |
| Elemental analyzer              | CES-1106  | Carloerba Strumentazione, Italy           |
| IR spectrometer                 | TFS-20    | Digilab co., USA                          |
| Thermogravimeter                | TGA-2     | Perkin Elmer                              |
| Contact angle meter             | G-II      | Erma optical works co., Japan             |

## 结果和讨论

### 1. 聚合规律

(1) 体系压力的影响 从图1看出, 当功率为60 W时, 压力在3.33—9.33 Pa范围内, 每个固定基片上的聚合膜的淀积速率随压力的增加而明显增加, 这是由于压力的增加, 使电子与气体分子碰撞的次数增加, 分子的激发、电离产生的活性中心也增加, 从而导致聚合膜淀积速率的增加。从图1还可看出, 在不同的功率下聚合膜的淀积速率随基片距离的增加而逐渐减小, 这是由于等离子体发生器提供的能量在直管式反应器中分布的梯度和粒子能量在碰撞中逐渐减小的结果。压力为8和9.33 Pa时, 基片距离为18.75 cm的基片比前一基片上的淀积速率有所增加, 这是因为最后的基片靠近接地电极, 能量较大(辉光较强)使较大压力下未被激发、电离的分子得到激发、电离, 增加了活性中心和聚合膜的淀积速率。因此, 在8和9.33 Pa时, 两条曲线的淀积分布是不均匀的, 可从反应器各部分辉光强弱看到。压力为2.67和5.33 Pa时, 淀积分布比较均匀, 在这种情况下, 整个反应管内充满辉光。

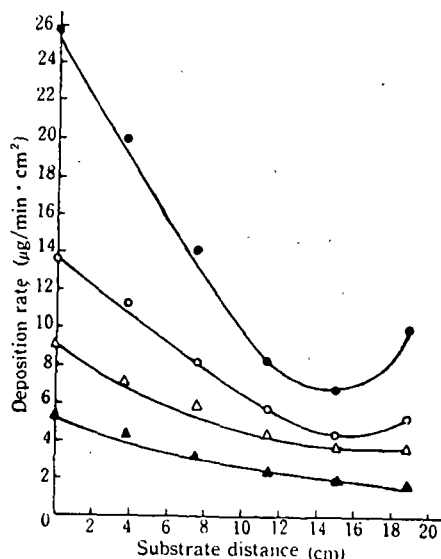


Fig 1. The deposition distribution of plasma polymerized APTEOS films under different pressures (Pa)

(●)9.33 (○)8 (△)5.33  
(▲)2.67 60 W

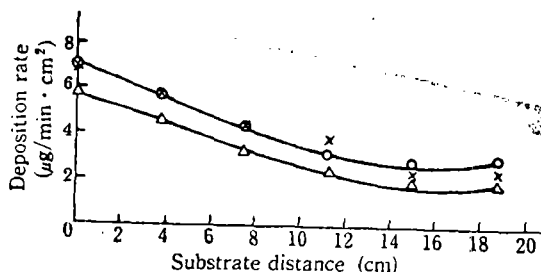


Fig 2. The effect of substrate distance on deposition rate under fixed pressure ratio of APTEOS vapor/carrier gas

(×)M/NH<sub>3</sub> = 1/1 (○)M/N<sub>2</sub> = 1/1  
(△)M/O<sub>2</sub> = 1/1; 60 W, 10.67 Pa

(2) 等离子气体的影响 从图2看出, 单体蒸汽与等离子气体(NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>)的压力比均为1/1, 体系压力为10.67 Pa, 功率为60 W时, NH<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>对聚合膜淀积速率影响很小, 两条曲线基本重合。因为这两种气体都是含氮的反应性等离子气体, 聚合单体也含氮, 在聚合物中引入氮就很少。这和元素分析结果是一致的。而氧存在时的聚合膜淀积速率较慢, 这可能与氧有刻蚀作用有关。

(3) 放电功率的影响 从图3看出, 单体压力为6.67 Pa时, 功率在40—80 W范围内, 除了基片距离为18.75 cm的基片外, 每个固定基片上的聚合膜的淀积速率随功率增加而增大的趋势较小。这是由于功率的增大使活性中心数量增加, 导致淀积速率增大, 但从图还可看出, 在同

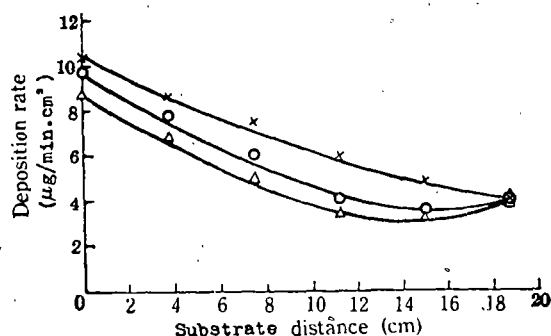


Fig 3. The deposition distribution of plasma polymerized APTEOS films under different powers(W).

(×) 80 (O) 60 (Δ) 40

体聚合中生成了一些小分子化合物, 如甲烷、丙烷、乙烯和水等被抽出。而 N/Si 略有增加, 说明聚合时氮被引入聚合物结构中。

一功率下聚合膜的淀积速率随基片距离的增加而逐渐减小, 淀积分布较为均匀。这是由于等离子体发生器提供的能量在直管式反应器中能量分布的梯度和粒子的能量在碰撞中逐渐降低所致。

## 2. 聚合物的结构

(1) 等离子体聚合物的元素组成 从 APTEOS/ $\text{NH}_3$  混合体系中生成有淡黄色或棕色的等离子体聚合膜。这种聚合物由 C、H、N、O、Si 元素所组成。聚合物与单体的元素组成列于表 2。从表 2 看出, 聚合物的 C/Si、H/Si 与单体的相比较, 减小很多, 这说明在等离子

Tab 2. The element analysis of the monomer and the polymers

|          | Atomic ratio |      |      |      | Empirical formula                                                              |
|----------|--------------|------|------|------|--------------------------------------------------------------------------------|
|          | C/Si         | H/Si | N/Si | O/Si |                                                                                |
| PPAPTEOS | 3.20         | 7.18 | 1.14 | 2.81 | $\text{C}_{2.37}\text{H}_{5.27}\text{N}_{0.84}\text{O}_{2.08}\text{Si}_{0.74}$ |
| APTEOS   | 9            | 22   | 1    | 3    | $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{Si}$                                  |

(2) 等离子体聚合物的红外光谱 图 4 是 APTEOS 单体的 IR 谱, 有  $3350, 3280, 3180 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{N-H}$ ),  $2960, 2920, 2880 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}_3$ ),  $1580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{N-H}$ ),  $1440 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_3$ ),  $1380 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-CH}_2$ ),  $1290 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-CH}_2$ ),  $1160 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ ),  $1100 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma^{\text{as}}\text{Si-O-C}$ ),  $950 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}_2$ ) 和  $790 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-C}$ )<sup>[4]</sup>

图 5 是 PPAPTEOS 的 IR 谱, 有  $2960, 2920, 2880 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}_3$ ),  $1650, 1570 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{N-H}$ ),  $1450 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_3$ ),  $1390 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-CH}_2$ ),  $1080 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma^{\text{as}}\text{Si-O-C}$ ),  $960 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}_2$ ) 和  $790 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-C}$ )。

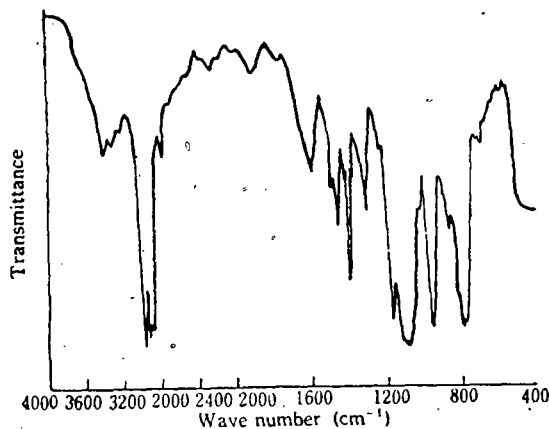


Fig 4. IR spectrum of APTEOS monomer

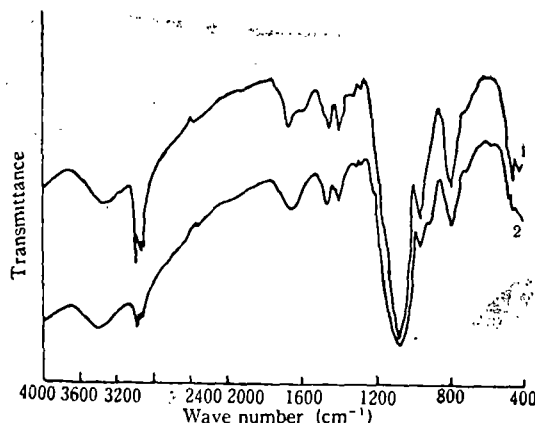


Fig 5. IR spectra of plasma polymerized APTEOS (1) before quaterization (2) after quaterization

单体的 IR 谱和图 5 中季胺盐化前的 PPAPTEOS 的 IR 谱比较, 吸收峰有较明显变化。单体的 3350、3280、3180  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{N-H}$ ) 与聚合物的 3300  $\text{cm}^{-1}$  (OH) 的吸收峰相重叠而被复盖。单体中 2190、2880  $\text{cm}^{-1}$  未知吸收峰, 1290  $\text{cm}^{-1}$  (Si-CH<sub>2</sub>) 和 1160  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 分别在聚合物 IR 谱中消失或变得很小, 说明这些化学键在等离子体聚合中几乎全部被高能电子打断, 形成了新的活性中心。单体中的 1580  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{N-H}$ ), 1440  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_3$ ), 1380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{C-CH}_2$ ), 950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}_2$ ) 和 790  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-C) 在聚合物的 IR 谱中都大为减小, 说明这些化学键在聚合中被高能电子打断很多, 形成了较多的新的活性种。

在图 5 中 PPAPTEOS 季胺盐化前后的 IR 谱相比较, 吸收峰的变化不大, 但季胺盐化后聚合物的 2960、2920、2880  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}_3$ ) 和 960  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}_2$ ), 吸收峰明显减小。提高了材料的湿敏性。这是由于氨和氨氧化物在等离子体聚合期间, 嵌入 PPAPTEOS 膜中部分地被 CH<sub>3</sub>I 蒸汽季胺化, 可能分别形成  $-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{I}^-$ 、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$  和  $-\text{N}^+(\text{OCH}_3)\text{I}^-$  阴离子的结果。

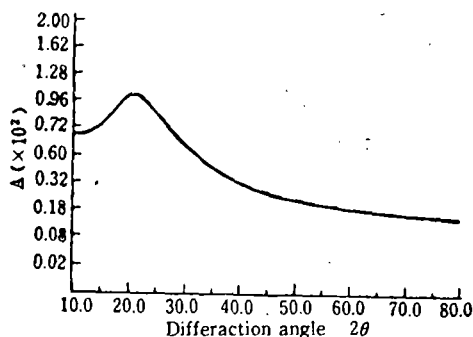


Fig 6. X ray diffraction spectrum of plasma polymerized APTEOS

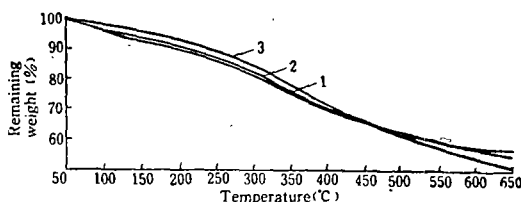


Fig 7. TGA of plasma polymerized APTEOS prepared under different powers(W)  
(1) 40 (2) 60 (3) 80, 6.67 Pa

(3) 等离子体聚合物的 X 射线衍射谱 从图 6 看出, PPAPTEOS 的 X 射线衍射谱只有一个弥散峰, 表明聚合物为非晶的交联结构。

### 3. 聚合物的性能

(1) 热失重 图 7 表明样品在 N<sub>2</sub> 气中, 升温速度 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 在 40、60 和 80 W 时 PPAPTEOS 的热失重曲线, 在 150  $^{\circ}\text{C}$  时的失重分别为 6.5%、7.5% 和 4%; 在 250  $^{\circ}\text{C}$  时分别失重 12.5%、13.5% 和 10.5%, 说明该聚合物可在较高温度下长期使用, 它比湿法制备的湿敏材料只能耐 70  $^{\circ}\text{C}$  要好得多。图中三条曲线差别很小, 在 40 W 和 60 W 时生成的聚合物热失重曲线基本相同, 在 80 W 比在 40 W 和 60 W 时生成聚合物的热失重, 在 50—450  $^{\circ}\text{C}$  范围内较小, 而在 450—650  $^{\circ}\text{C}$  范围时热失重较大。随着温度的升高, 聚合物中小分子逐渐分解, 导致热失重增加。

(2) 接触角和表面能 从表 3 看出, 在不同的等离子体聚合条件下, 生成的 PPAPTEOS 膜与水、二碘甲烷的接触角大小不同, 因而表面能也随之不同。在相同的功率和不同的压力下, 聚合膜与水的接触角随压力的增大而减小, 表面能极性成分  $\gamma_s^p$  随压力的增大而增大。这样, 聚合物的交联化程度随压力的增加而减小, 说明表面能色散成分  $\gamma_s^d$  和分子量大小有关。

从表还可看出, 在相同的压力和不同的功率下, 在 20、80 W 时生成的聚合膜与水的接触角较小,  $\gamma_s^p$  也相应变大, 因为在 20 W 时有利于生成交联化度低的聚合物; 在 80 W 时聚合膜沉积速率较快, 生成聚合膜较为疏松; 在 40、60 W 时生成的聚合膜与水的接触角变化很小。

Tab 3. The contact angle of PPAPTEOS films under different plasma condition

| Polymerization condition   |          | Contact angle(°) |                                | Surface energy (erg/cm <sup>2</sup> ) |              |            |
|----------------------------|----------|------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--------------|------------|
| Pressure(Pa)               | Power(W) | H <sub>2</sub> O | CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> | $\gamma_s^p$                          | $\gamma_s^d$ | $\gamma_s$ |
| 2.67                       | 60       | 64               | 40                             | 12.51                                 | 33.57        | 46.25      |
| 5.33                       | 60       | 65               | 42                             | 12.31                                 | 32.67        | 44.98      |
| 6.67                       | 60       | 62               | 40                             | 13.80                                 | 33.24        | 47.04      |
| 8.00                       | 60       | 42               | 48                             | 30.59                                 | 26.62        | 56.81      |
| 9.33                       | 60       | 25               | 45                             | 40.46                                 | 26.25        | 66.71      |
| 6.67                       | 20       | 54               | 40                             | 19.27                                 | 31.99        | 51.26      |
| 6.67                       | 40       | 61               | 40                             | 14.46                                 | 33.07        | 47.56      |
| 6.67                       | 60       | 62               | 40                             | 13.80                                 | 33.24        | 47.06      |
| 6.67                       | 80       | 38               | 34                             | 28.75                                 | 32.78        | 60.96      |
| 8(M/NH <sub>3</sub> = 1/1) | 60       | 63               | 43                             | 13.59                                 | 32.34        | 45.93      |
| 8(M/N <sub>2</sub> = 1/1)  | 60       | 59               | 39                             | 15.56                                 | 33.27        | 48.83      |
| 8(M/O <sub>2</sub> = 1/1)  | 60       | 63               | 40                             | 13.15                                 | 33.40        | 46.55      |

从表也看出, 单体与不同的等离子气体(NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>)的比均为 1/1 时, NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 对生成的聚合膜与水、二碘甲烷的接触角影响不大, 因为聚合单体本身含有 N 元素, 导致聚合物结构中引入 N 元素很少, 这和元素分析的结果是一致的。 $\gamma_s^p$  值变化范围大, 从 12.3—40.46 erg/cm<sup>2</sup>,  $\gamma_s^d$  值变化范围较小, 从 26.25—33.57 erg/cm<sup>2</sup>, 除了样品的个别聚合条件外,  $\gamma_s^d$  值的变化很小。

## 参 考 文 献

- 1 Inagaki N, oh ishi K. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1985, 23, 1455
- 2 王世才, 周茂堂, 陈捷. 传感器技术, 1990, (6): 35
- 3 王世才, 陈捷, 卢丽珍, 周子霞. 辐射研究与辐射工艺学术论文集. 1990: 21—27
- 4 诺尔 W. 硅烷化学与工艺(下). 科学出版社, 1978: 797

(稿件收到日期: 1991 年 1 月 28 日)

## GLOW DISCHARGE POLYMERIZATION OF $\gamma$ -AMINO-PROPYL TRIETHOXY SILANE AND THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ITS POLYMERS

Wang Shicai Zhou Maotang Chen Jie

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

Guo Zhuojun

(Changchun Meteorological Instrument Research Institute, Changchun)

**ABSTRACT** In a capacitively coupled discharge apparatus with external electrodes,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTEOS) were polymerized and the effects of system pressure, discharge power and plasma gas on the polymerization rate were investigated. The polymer structure was studied by means of X ray diffraction, IR spectroscopy and element analysis. Some polymer properties such as thermostability, hydrophobicity and surface energy were also studied.

**KEYWORDS** Plasma polymerization,  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, Surface energy