



碳氟化合物等离子体聚合研究进展

周茂堂 陈 捷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 本文综述了近年来碳氟等离子体聚合物研究的新进展, 主要包括3个方面: (1) 碳氟化合物的等离子体聚合反应历程; (2) 碳氟等离子体聚合物的结构表征, 着重介绍了电子能谱在表征其结构中的应用; (3) 碳氟等离子体聚合物的应用领域。

关键词 等离子体、聚合、碳氟化合物、XPS

一、引 言

低温等离子体化学是一门新兴的边缘学科, 它能使许多常规条件下难以实现的化学反应顺利进行, 如全氟苯的聚合、氮化硅的沉积等。碳氟等离子体聚合物具有优异的光学性能、电学性能、耐高温性和耐蚀性, 同时又具有较好的氧分离性, 适合作富氧膜材料。近年来, 碳氟等离子体聚合物已在电子学、磁学、光学和生物医学等领域得到广泛应用。本文介绍了碳氟化合物等离子体聚合、聚合物结构、性能及其应用领域等方面的国内外新进展。

二、低温等离子体聚合的基本原理

等离子体是由电子、离子、自由基和中性粒子所组成的部分电离的气体。一般, 应用于化学反应的, 特别是有机和高分子合成方面的等离子体, 通常指的是低温等离子体。近年来, 在低温等离子体中最引人注目的发展方向是辉光放电化学。当高频电场激励于低压气体时, 气体中的少量自由电子从电场获得能量而被加速, 从而产生快速电子。随后, 此快速电子与气体中的中性分子

碰撞, 将能量转移给气体中性分子, 并使之激发和电离。电离产生的电子又被电场加速而使其它分子电离, 从而形成大量的化学活性粒子, 引发等离子体聚合反应。

等离子体聚合突破了现有高分子化学概念, 它能使在一般条件下不能进行反应的体系产生激烈反应, 而且常常形成热力学不稳定化合物, 或具有特殊结构的新型化合物。原则上讲, 所有有机化合物均可进行等离子体聚合。这一方面扩大了单体的原料来源, 提供了前所未有的新型高分子材料; 另一方面也将积极地推动化学基础研究的进展。

碳氟化合物由于其特殊性, 在低温等离子体化学中占据举足轻重的地位。从单体性质、聚合历程, 到聚合物结构、聚合物性能及其应用领域, 与其它化合物都有所不同, 对于该领域的研究新进展有必要进行总结。



周茂堂 28岁。1985年毕业于四川大学化学系, 同年考取中国科学院长春应用化学研究所硕士研究生, 获理学硕士学位。现从事高分子化学研究, 已撰写学术论文10余篇。

三、碳氟化合物等离子体 聚合历程

等离子体聚合是一种完全不同于其它方法的聚合过程,它不仅能使含有官能团的单体聚合,也能使甲烷、苯等不含官能团的单体聚合。等离子体聚合历程非常复杂,目前仍在进一步探索^[1~4]。宋瑞芳^[5]等对从四氟乙烯等离子体聚合体系中收集到的气体冷凝物进行了ESR测定。他们发现,气体冷凝物的ESR谱由反对称的20组谱线组成,而每组又进一步分裂,形成近160条超精细结构分裂线。通过升温衰减试验推断这种谱线是由两种以上不同的自由基叠加而成。陈捷等应用色谱-质谱(GC-MS)和ESR研究了四氟乙烯^[6]、三氟氯乙烯^[7]、六氟丙烯^[8]和八氟环丁烷^[9]等离子体聚合过程中气体冷凝物的组成及结构,提出自由基引发反应历程。

等离子体聚合又称为原子态聚合,其最大特征是产生气体副产物。这一气体副产物使得整个辉光放电反应中同时存在聚合与刻蚀现象。据此,Yasuda^[10]提出了等离子体聚合与刻蚀相竞争(CAP)的历程。

一般在进行辉光放电聚合时,多以碳氢化合物为单体,其产生的氢气就是上述的气体副产物,所以刻蚀作用微弱。因此,在烃类辉光放电聚合整个过程中,可以完全忽略刻蚀作用。但是,当使用含氟或含氧化合物作为起始物质时,刻蚀作用则占优势,并且聚合物的生成量完全取决于所产生气体的数量。在碳氟化合物的辉光放电聚合中,刻蚀作用随单体的F/C增加而增大。在含氟等离子中,常常采用 $F/(CF_2)_n$ 表示刻蚀程度。 $F/(CF_2)_n$ 增大,则刻蚀作用增强,反之则减小。 CF_4 是一种稀有有机化合物,它不能在辉光放电中聚合,但在等离子体刻蚀

中,它被用作最有效的刻蚀气体之一。Kay^[11]在进行 CF_4 的辉光放电聚合中证明了刻蚀效应。他观察到,在一般辉光放电条件下, CF_4 是不会沉积聚合物的,但当导入少量氢气时,就沉积了聚合物;当停止氢气流时,已沉积的聚合物又开始刻蚀。Masuoka等^[12]观察到, H_2 能促进六氟丙烯的等离子体聚合。d'Agostino等^[13]研究了 CF_4/H_2 、 CF_4/C_2F_4 、 C_2H_6/H_2 和 C_3H_8/H_2 等离子体体系的刻蚀和机理后发现,刻蚀速度只依赖于氟原子浓度,而与工作条件无关。叶牧等^[14,15]利用IR和XPS研究了八氟环丁烷的等离子体聚合过程。八氟环丁烷的F/C与全氟烯烃相同,但具有饱和性,因而,兼有全氟烷烃和全氟烯烃的某些特性,其聚合历程很有代表性。结果表明,八氟环丁烷在辉光放电中也是以刻蚀与聚合相竞争的历程进行反应的。

Klark等^[16]和Wehner等^[17]指出,在辉光放电中所产生的能量可以断裂任何化学键,Yasuda认为刻蚀现象可用键能对比加以说明。在辉光放电中,即使C—F的键能比C—H和C—C的强,它也能被打断。这里重要的事实是,要考虑产物气体的稳定性。F—F键能只有154.8 kJ/mol,但H—F键能为564.8 kJ/mol,它比C—F键的426.8 kJ/mol高。将 H_2 引进单体气流中后,显然生成了较稳定的HF,同时从放电体系除掉了 F_2 ,从而减少了等离子体气体产物(F_2)的刻蚀效应,并且使聚合与刻蚀之间的平衡向有利于聚合方向移动。Kay还认为,刻蚀程度与气体物质的元素电负性有关。氟是电负性最强的元素,产生最大的刻蚀作用,反之,弱电负性的氢的刻蚀作用微弱。因此,聚合物的形成和在辉光放电中形成聚合物的性质,是通过等离子体诱导聚合、等离子态聚合与刻蚀之间的平衡来控制的,即聚合物的形成是CAP历程的一部分。

四、碳氟等离子体聚合物的结构表征

等离子体聚合物一般具有高度支化交联的结构。对其结构表征,一般采用IR和XPS,其中XPS是最有效的表征方法^[18]。Inagaki等^[19]运用IR和XPS研究了四氟乙烯、全氟甲基环己烷和全氟甲苯的辉光放电聚合,发现3种聚合物链均由CF、CF₂-CF_n、CF₂和CF₃等基团组成,与起始化合物几乎没有依赖关系。图1为碳氟等离子体聚合物典型的C_{1s}区XPS谱^[20]。

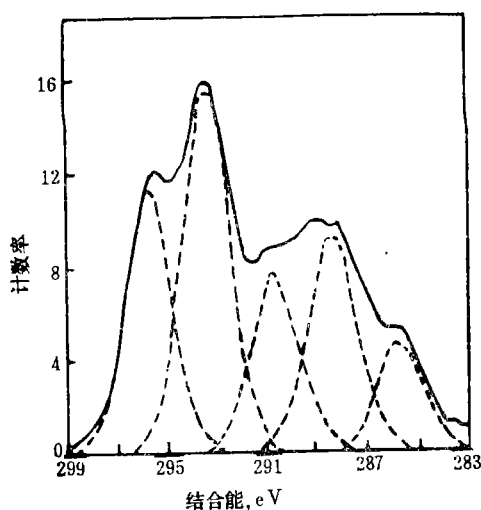


图1 PTFE膜C_{1s}区的XPS谱

Pender等^[21]在表征碳氟等离子体聚合物时,根据电荷电位模型,运用以下数学表达式

$$\Delta E_i = K_e q_i + \sum_{i \neq j} q_j / r_{ij} + b$$

计算C_{1s}结合能位移。式中, q_i 、 q_j 为*i*、*j*原子上的电荷; r_{ij} 为*i*、*j*原子间距离; K_e 和*b*为经验参数。先用CNDO分子轨道计算确定*K_e*和*b*值^[22],再运用上式计算出模型化合物中一些含碳基团的C_{1s}结合能。计算结果与试验数据相符。Pender等用这种归

属方法对四氟乙烯、六氟丙烯和全氟-2-丁烯的等离子体聚合物进行了结构表征。陈捷等^[23~28]用XPS研究了一系列碳氟等离子体聚合物的结构,在运用上述方法归属碳氟等离子体聚合物时,总结出以下计算C_{1s}结合能位移的经验式:

$$\Delta E_i = a\alpha + b\beta + c\gamma$$

式中,*a*、*b*、*c*分别为相应碳原子上氟原子数目; α 、 β 、 γ 为取代效应值。同时他们提出了在辉光区形成的聚四氟乙烯的结构模型^[20],见图2。

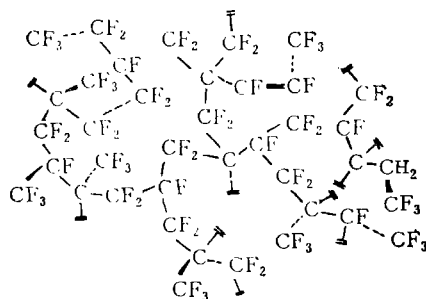


图2 辉光区中形成PTFE膜的结构模型

叶牧等^[29,30]用电负性原理对碳氟等离子体聚合物XPS谱的C_{1s}区进行了归属,此方法比较简便,碳氟化合物中碳原子的电负性与其C_{1s}结合能位移呈线性关系,见图3。

利用这一关系可估算结合能位移值。对4类15种处于不同化学环境碳原子的模型化合物进行了计算。根据这些计算结果可以对碳氟等离子体聚合物的未知结构作出大致推断。

陈占勋等^[31]在运用XPS研究四氟乙烯辉光放电聚合物时发现,在辉光区制得的聚合物与非辉光区制得的聚合物化学结构完全不同。前者的氟碳比(F/C)为1.42,各基团相对含量分别为:CF₃21%,CF₂32%,CF22%及—C—20%,为一个高度交联的化学结构。而后者CF₃占15%,CF₂占78%,

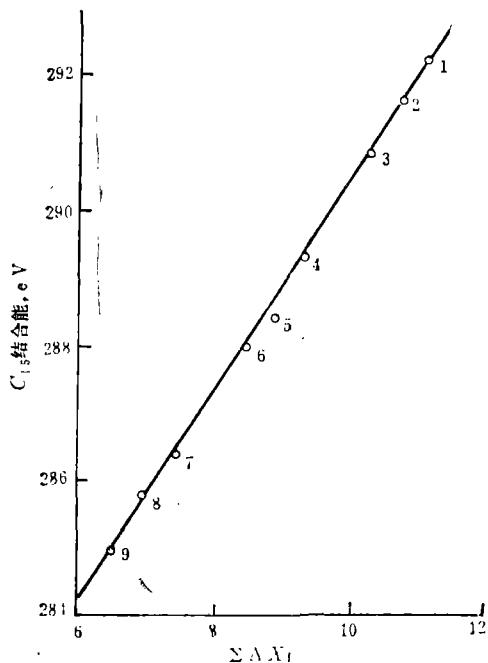


图 3 碳原子电负性和 C_{1s} 结合能位移关系

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1. $\{CF_2-CF_2\}_n$; | 6. $\{CHF-CH_2\}_n$; |
| 2. $\{CF_2-CHF\}_n$; | 7. $\{CH_2-CF_2\}_n$; |
| 3. $\{CF_2-CH_2\}_n$; | 8. $\{CH_2-CHF\}_n$; |
| 4. $\{CHF-CF_2\}_n$; | 9. $\{CH_2-CH_2\}_n$; |
| 5. $\{CHF-CHF\}_n$; | |

表征交联和支化的 CF 和 $-C-$ 基团则完全消失。经 X 衍射分析证实, 其结构近似线性, 大约有 20 条 X 衍射环, 表明非辉光区聚合物具有与常规 PTFE 一样的结晶结构。用 XPS 研究了沉积位置对 C_{1s} 峰强度和 F/C 值的影响, 发现 CH 峰强度与位置无关, $-C-$ 和 CF 峰强度随基片距离的增加而减小, 而 CF_2 和 F/C 值则增加, 在非辉光区更明显。

五、碳氟等离子体聚合物 的应用

碳氟等离子体聚合物有以下特点: (1)

聚合物膜与基质的粘附性好; (2) 具有优越的耐腐蚀性、耐热性; (3) 能够制成超薄膜。基于以上特点, 近年来碳氟等离子体聚合物越来越受重视。

Hollahan 等^[32] 用等离子体技术, 把碳氟化合物沉积到对潮湿敏感的碱金属卤化物晶体材料上, 发现聚合物膜除了有防潮作用外, 还显示了增透作用。Wydenen 等^[33] 用等离子体聚合法把全氟丁烯-2 沉积在 PMMA 透镜两侧, 在 400~700nm 波长范围内使光透过率提高约 4%, 而且透过曲线基本上是平的, 达到了减反射的目的。陈捷等^[24] 应用等离子体镀膜技术, 将四氟乙烯或三氟氯乙烯镀在 NaCl、KCl 和 KBr 等晶片上, 达到了防潮增透目的。

具有高临界温度的超导体 $Ba_2YCu_3O_x$, 如果不对其表面进行保护, 则因在退火处理时发生降解或因受潮而水解, 会破坏或完全失去超导性。Sato^[34] 等利用等离子体技术在超导体表面沉积一层超薄的聚四氟乙烯薄膜 (见图 4), 发现镀保护膜后的超导体

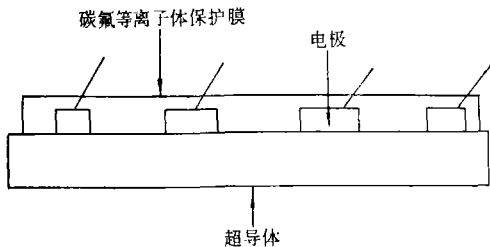


图 4 镀保护膜的超导体示意图

$Ba_2YCu_3O_x$ 即使在 60℃ 水中浸渍后仍保持超导性质; 而不镀保护膜的超导体经过同样处理后, 完全失去超导性质。Shinichi 等^[35] 利用 CHF_3 气体在超导体表面沉积一层超薄膜后, 将超导体在 20℃ 水中浸渍 1 小时, 超导性质不变。退火试验表明, 在 20℃ 空气中退火 30 分钟, 再在 90℃ 水中浸渍 10 分钟, 这种超导体临界温度不变。

最近发现, 碳氟等离子体聚合物是作为

气体分离膜的合适材料^[36]。寺田一郎等^[37]将全氟苯在陶瓷基质上进行等离子体聚合,获得耐热性较高的富氧膜。在573 K进行5小时热处理后,其氧气透过系数 P_{O_2} 值(约 $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)在室温到550 K的温度范围内几乎无变化。猪狩等^[38]应用碳氟化合物和硅氧烷制成双层型等离子体聚合膜,并进行了氧气分离试验:在 α 值(即 P_{O_2}/P_{N_2})保持为3的情况下,使氧透过率比硅单体均聚膜提高5倍。Inagaki等^[39]将全氟甲基环己烷和甲烷的混合气体等离子体沉积到Millipore底膜上,用于试验 O_2 和 N_2 的透过性。发现随着体系中 CH_4 加入量的增加, O_2 的透过系数 P_{O_2} 增加,而 N_2 的 P_{N_2} 则保持不变。当 CH_4 加入量达30mol%时, α 值(P_{O_2}/P_{N_2})达到3.0,因而很适合作富氧膜材料。

碳氟等离子体聚合物在其它领域还有许多应用。Washo等^[40]用等离子体技术制成高度疏水(接触角为 $165 \sim 170^\circ$)的碳氟等离子体聚合膜。Kammermaier等^[41]则发现用等离子体沉积的聚四氟乙烯薄膜(厚 $1 \sim 2 \mu\text{m}$)具有优异的电学性能。另外,碳氟等离子体聚合物在光电子材料、生物医学材料等方面也得到应用,由于篇幅所限,本文不再详述。总之,碳氟等离子体聚合物的应用前景十分广泛。

参 考 文 献

- [1] Thomson, C. F., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 2317.
- [2] Morita, S., et al., *J. Macromol. Sci.*, 1976, 10, 501.
- [3] Keiichiro Hozumi, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1981, 54, 1392.
- [4] Yasuda, H., "Plasma Polymerization", Academic Press INC, New York, 1985.
- [5] 宋瑞芳、陈捷等, 高等学校化学学报, 1983, 4(1), 139.
- [6] 陈占勋、陈捷、刘学恕, 高分子通讯, 1986, 4, 308.
- [7] 刘学恕、陈捷等, 分析化学, 1982, 12(8), 798.
- [8] 刘学恕、陈捷等, 高分子通讯, 1986, 4, 300.
- [9] Ye Mu, Chen Jie, et al., *Proc. Int. Conf. Plasma Sci. & Technol.*, Science Press, Beijing, 1986, 543.
- [10] Yasuda, H. K., *ACS Symposium Series*, 1979, 108, 37.
- [11] Kay, E., IUPAC Symposium on Plasma Chemistry, Limoges, France, 1977.
- [12] Masuoka, T., & Yasuda, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 1982, 20(9), 2633.
- [13] R. d'Agoatino, et al., *J. Appl. Phys.*, 1983, 54(3), 1284.
- [14] 叶牧、陈捷等, 科学通报, 1985, 9, 680.
- [15] Chen Jie, et al., *Proc. 2nd Int. Conf. Plasma Chem. & Technol.*, Ed. H. V. Boenig, San Diego, CA, USA, 1984, 71.
- [16] Clark, D. T. & Dilks, A., Characterization of Metal on Polymer Surfaces, in "Polymer surfaces", Vol. 2, Academic Press, New York, 1977.
- [17] Wehner, G. K. & Anderson, G. S., in "Handbook of Thin Film Technology", Maissel, L. I. & Glang, R., Eds., McGraw-Hill, New York, 1970.
- [18] O'Kane, D. F. & Rice, D. W., *J. Macromol. Sci., Chem. Ed.*, 1976, A10, 567.
- [19] Inagaki, M., et al., *Polym. Bull.*, 1983, 9, 502.
- [20] 陈占勋、陈捷、王志中, 高分子通讯, 1985, 2, 131.
- [21] Pender, M. R., et al., *ACS Symposium series*, 1979, 108, 147.
- [22] Siegbahn, K., et al., "ESCA Applied to Free Molecules", 1969.
- [23] 陈捷等, 应化集刊, 1982, 19, 75.
- [24] 陈捷, 刘学恕等, 高分子通讯, 1983, 1, 19.
- [25] 陈捷, 陈占勋等, 高分子论文集(日), 1984, 41(12), 705.
- [26] Ye Mu, et al., *Polymer Communications*, 1985, 4, 395.
- [27] 叶牧、陈捷等, 高分子学报, 1987, 3, 171.
- [28] 王岱珂、陈捷等, 应用化学, 1988, 5(1), 62.
- [29] 叶牧, 陈捷, 科学通报, 1986, 14, 1075.
- [30] Ye Mu & Chen Jie, *Kexue Tongbao*, 1987, 32(18), 1248.
- [31] 陈占勋、陈捷等, 应用化学, 1983, 1(1), 94.
- [32] Hollahan, T. R., et al., *Applied Optics*, 1974, 13(8), 1844.
- [33] Wydeven, T. & Kubacki, R., *Applied Optics*, 1976, 15(1), 132.
- [34] Sato, K., et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, 27(11), 2088.
- [35] Shinichi, M., et al., Fujitsu Labs., Atsugi

- 243-01, Japan.
- [36] Nakagawa, T., et al., Kinoseimaku Saisen-tangijutsu CMC, Tokyo, Japan, 1981.
- [37] 寺田一郎等, *Polym. Prepr. Japan*, 1984, 33, 1671.
- [38] 猪狩重雄等, 北九州工业高等专门学科研究报告(日), 1988, 21, 45.
- [39] Inagaki, N., Proc. 2nd Int. Conf. Plasma Chem. & Technol., Boenig, H. V., Ed., San Diego, CA, USA, 51, 1984.
- [40] Wasbo, B. D., Proc. 1st Int. Conf. Plasma Chem. & Technol., Boenig, H. V., Ed., San Diego, CA, USA, 1983.
- [41] Kammermaier, J., et al., ISPC-6, Montreal, July, 1983.

Recent Progress in Plasma Polymerization of Fluorocarbons

Zhou Maotang and Chen Jie

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

Summary The recent progress in plasma polymerization of fluorocarbons has been reviewed. The content includes; (1) plasma deposition mechanism of plasma fluorocarbons; (2) structure characterization of plasma-polymerized fluorocarbons mainly discussing the applying of XPS techniques; (3) the application fields of plasma-polymerized fluorocarbons.

Key words Plasma polymerization, Fluorocarbons, XPS

(上接第183页)

- [16] Hahn, B. R., Hermann-Schonher, O. and Wendorff, J. H., *Polymer*, 1987, 28, 210; Hahn, B.R., Wendorff, J. H., and Yoon, D. Y., *Macromolecules*, 1985, 18, 718.
- [17] Harris, R. K., "NMR Spectroscopy" Avon (Great Britain), Bath Press, 1986.
- [18] Kitamaru, R., Horii, F., Murayama, K., *Macromolecules*, 1986, 19, 636.
- [19] 王晋, 赵永年, 林德厚, 高分子通讯, 1989, 2, 32.
- [20] Strobl, G. R., and Hagedorn, W., *J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1978, 16, 1181.
- [21] 张宏放, 薛小芙, 殷敬华, 莫志深, 高分子学报待发表.
- [22] Hashimoto, T. et al., *Macromolecules*, 1980, 13, 1237.
- [23] Tanaka, H., Nishi, T., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 4326.
- [24] 黄少慧, 高分子材料科学与工程, 1988, 1, 89.
- [25] Silvestre, C., Cimmino, S., Martuscelli, E., et al., *Polymer*, 1987, 28, 1190.

A Crystal-Amorphous Interphase in Crystalline Polymers

Mo Zhishen and Chen Yiyi

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun)

Summary This paper describes the concept of crystal-amorphous interphase and the technique such as SAXS, NMR, Laser Raman Spectroscopy which present the evidence for existence of the interphase in crystalline polymers. A review with 25 references on these field is given as well.

Key words Crystalline polymers, Crystal-Amorphous interphase, SAXS, NMR, Laser Raman Spectroscopy