

硅氧烷等离子体聚合膜的制备

王敬宜 于志战

(兰州物理研究所)

内容提要: 介绍了研制的等离子体聚合装置, 及用该装置聚合六甲基二硅氧烷制备的膜的部分结果。分析了膜的组份、结构, 研究了膜的性能及可能的用途。结果表明: 制备的膜具有优异的抗氧化性能, 可用作一些材料的抗氧化保护膜。

主题词: 等离子体聚合、薄膜、硅氧烷。

等离子体聚合制备的有机薄膜, 具有优异的性能。各种厚度范围(数百毫微米~数微米), 连续无针孔、与基底粘附性好、产物高度交联、化学性能稳定、不溶于几乎所有有机溶剂、优异的耐热性和耐蚀性, 以及优异的电性能和机械性能等。由于成膜工艺简单, 引起了越来越广泛的重视。从本世纪50年代以来, 已进行了大量的实验, 研究各种单体的等离子体聚合膜的制备、聚合机理、聚合膜的性能及用途等, 有的已进入实用。国外已有许多聚合制膜的专利。

有机硅聚合膜具有耐高温、电绝缘、疏水阻燃、化学稳定性极好等特性, 因而具有广泛的用途。采用六甲基二硅氧烷制备的聚合膜, 将可以形成Si-O-Si-O-骨架, 因而具有极好的热稳定性和耐腐蚀性, 以及优良的电性能。另外, 用六甲基二硅氧烷作单体, 制备膜时放电稳定, 具有适当的成膜速率。因此, 选用六甲基二硅氧烷作为聚合单体, 进行聚合实验。六甲基二硅氧烷为化工部富顺晨光化工研究院的产品。

一、实验装置

用作聚合制膜的装置的结构示意图见图1。放电管及管路用普通的钨组玻璃制成。放电管直径约为 $\phi 40\text{mm}$ 。用2X-2旋片泵作真空泵。装置上配有6个阀门。使用阀1可将单体导入装置的单体容器内, 阀4是为了尽快排除系统内的残余气体, 阀3可以通入载气或者在聚合完毕后通入适当气体。采用GWJ-30T微调针阀可以调节进入放电管的单体流量及放电

1993年5月28日收到, 作者的邮政编码730000

c. 校准完后更换新的被校规管进行下一次校准。如果不再校准, 最好将系统封存在真空状态下。

六、调试结果

通过对整个系统的全面测试和调节, 各项技术指标都达到了设计要求。极限压力为 $2.4 \times 10^{-6}\text{Pa}$; 校准范围 $10^5 \sim 10^{-4}\text{Pa}$; 全量程的稳定度均小于1%, 整个标准装置的总不确定度在 $10^{-2} \sim 10^{-4}\text{Pa}$ 压力范围小于10%; 在 $10^5 \sim 10^{-1}\text{Pa}$ 的压力范围小于5%。

参加安装调试工作的还有胡伟、高斌、李莉等同志, 借此文表示感谢!

管内的气压,用WL-01型气体流量计测量单体流量,用热偶规测量放电管内的气压。高频电源采用JG-500型300W晶控高频电源,频率13.56MHz,功率0~300W连续可调。采用电容耦合。电容耦合环用紫铜制成,套在放电管外。采用外电极放电可以避免电极材料对膜的污染。

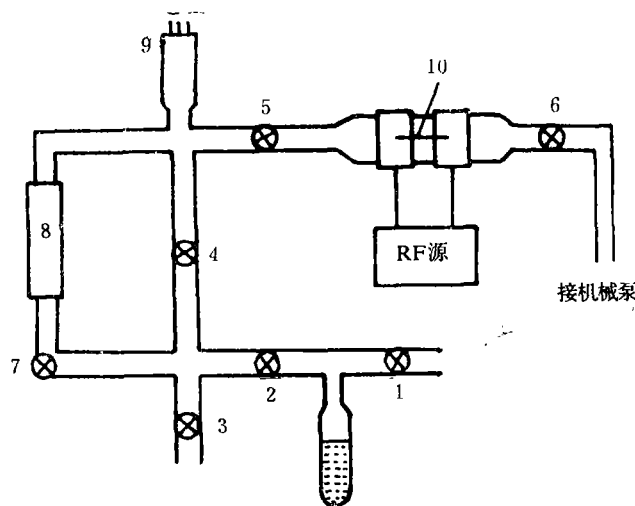


图1 等离子体聚合装置示意图

1~6—分别为阀1~6; 7—针阀; 8—流量计; 9—热偶规; 10—基底

二、试验结果

装置建成后,用六甲基二硅氧烷作为单体,进行了放电聚合试验。结果表明:当单体流量在5~100mL/min、单体压力在10~60Pa范围内时,放电都能稳定进行;放电功率在2~200W连续可调;当气压在一定范围、功率大于约40W时放电辉光几乎可充满阀5至阀6之间的整个空间。

从多次实验可以得出以下初步结论:

- 1.只要单体流量、气压、放电功率配合适当,就可以在基底上得到适当的沉积速率;
- 2.在放电辉光区都可以有聚合形成,沉积速率与放电管的形状、几何尺寸,以及放电参数(单体流量、气压、放电功率等)有关;
- 3.可以在各种基材(包括铜、铝、银等金属以及尼龙、聚酯等有机材料)上形成附着良好的薄膜;
- 4.在阀5处发现有黄色褐颗粒形成,可能是单体气压较高时气相聚合的产物。

三、膜的形态、结构、性能及可能的应用

用六甲基二硅氧烷作为单体,当放电气压较高、气体流量较大时,可形成淡黄色硬膜。当气压较低时,膜的颜色变浅,为极浅的微黄色硬膜。膜与基材粘附良好,如果不破坏膜和基材,膜不能与基材分离。膜具有良好的电绝缘性能。在一些有机材料上镀制膜后,可使其光泽增加,反射率增大。

使用美国Nicolet公司的170SX型FT-IR光谱仪,采用衰减全反射法对等离子体聚合六甲基二硅氧烷在铝箔上沉积的膜的红外光谱进行了测量。其红外光谱见图2。由图2可以看

出: 在 1261cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$ 对称变形 振动)、 $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩 振动) 和 792.9cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_2$ 反对称变形振动) 处都有强的吸收峰, 说明膜主要是由 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 等集团组成。特别是 $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰最强, 说明膜中含有较多的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构。从X-射线光电子谱(XPS)计算得到的膜的原子比 $\text{Si}:\text{O}:\text{C}$ 为 $25:60:14$, 与单体的原子比 $2:1:6$ 相比较, 说明在聚合过程中, 单体中大量的碳和少量硅随气相产物排出, 膜主要是由 Si 、 O 和少量 C 组成。由红外光谱和XPS谱两者结合, 可以得出膜中含有大量 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构, 并且不仅有 $-\text{Si}-\text{O}-$ 结构, 而且还应有 $-\text{Si}(\text{-O-})_2$ 、 $-\text{Si}(\text{-O-})_3$ 和 $\text{Si}(\text{-O-})_4$ 结构。

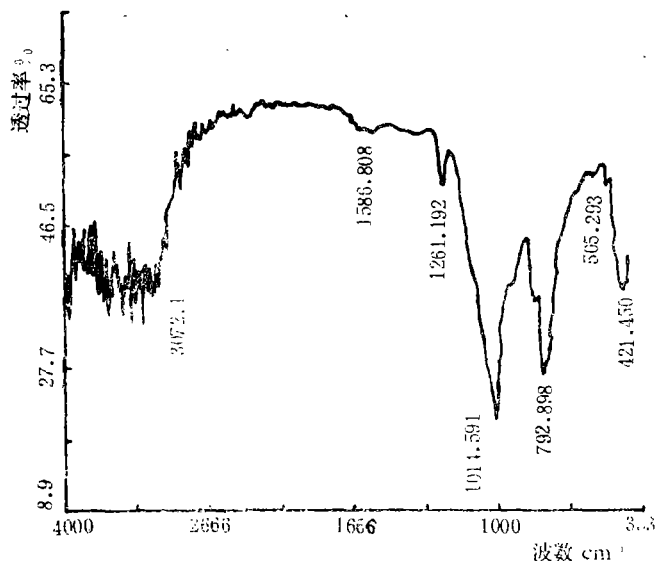


图2 等离子体聚合六甲基二硅氧烷膜的红外光谱

膜的化学性能稳定, 具有优异的抗氧化性能。以银为例, 已经对六甲基二硅氧烷聚合膜的抗氧化性能和保护作用进行了研究。金属银在氧等离子体中极易氧化, 生成疏松的氧化银绝缘层。在银箔上镀了一层厚度约 $0.2\mu\text{m}$ 的六甲基二硅氧烷薄膜后, 在氧等离子体中作用30min后, 用感量 0.1mg 的分析天平称量, 质量无可测量的变化。表面光亮如作用前。与此对照, 在相同条件下, 对未加保护的银在氧等离子体中作用10min, 质量增加了 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$, 表面一层灰黑色氧化物。

等离子体聚合六甲基二硅氧烷制备的膜具有优异的抗氧化性能, 可从膜的结构得到解释。由于膜中含有大量 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构, 这种结构在氧等离子体作用下, 在表面形成一层类 SiO_2 结构。这一类 SiO_2 层的形成, 有效地阻止了氧等离子体与其下面的材料接触而继续作用, 因而有效地保护了基材。

由于等离子体聚合六甲基二硅氧烷制备的膜具有优异的性能, 因而具有广阔的应用前景。由于其良好的电绝缘性能, 可以用作电子线路的绝缘膜; 光泽增加可用作装饰品的保护膜; 由于其极好的化学稳定性, 可用作材料的防蚀膜, 特别是一些材料的抗氧化保护膜。

四、结 论

从实验结果及分析, 可以得出以下初步结论: 利用研制的聚合装置, 用六甲基二硅氧烷作单体, 通过射频放电聚合, 可以在多种基材上制备出各种厚度的膜。制成的膜具有优异的性能, 特别是优异的抗氧化性能。因而具有广阔的应用前景, 尤其是可作为一些材料的抗氧化保护膜。

该工作在进行时得到所内许多同志的帮助, 颜仲鲁、张惠斌同志加工了装置的玻璃系统, 并多次改造维修, 在此表示衷心的感谢。