

# **Plasma Polymerization Mechanism**

J. Friedrich

# First Citations of Plasma Polymers

- First reference 1796

Bondt, Deimann, Paets van Trostwijk, Lauwerenburg, cited in J. Fourcroy, Ann. Chem. 21 (1796) 58

- More detailed research was performed by well-known chemists in the 19th century such as M. Berthelot, who has developed arc synthesis of acetylene

M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. 6/7 (1863) 53; 9 (1866) 413; 12 (1867) 5; Compt. Rend., 67 (1869) 1141, 62 (1876) 1283

- P. de Wilde                      P. de Wilde, Ber., 7 (1874) 352

- P. and A. Thenard      P. and A. Thenard, Compt. Rend., 78 (1874) 219.

- More extensive research on plasma technique and polymerization were published by German scientists in 1930ies and 1950ies

E. Linder, A. Davis, J. Phys. Chem., 35 (1931) 3649;

H. Schüler, L. Reinebeck, Z. Naturforsch. 6a (1951) 271, 7a (1952) 285, 9a (1954) 350;

H. Schüler, M. Stockburger, 14a (1959) 981;

H. Schüler, K. Prchal, E. Kloppenburg, Z. Naturforsch., 15a (1960) 308;

H. König, G. Hellwig, Z. Physik 129 (1951) 491

# The sixties and seventies (1960-1970)

- First application attempts were performed for using plasma polymer pinhole-free thin layers as separator membranes in nuclear battery devices by Goodman in 1960

J. Goodman, *J. Polym. Sci.*, 44 (1960) 551

- Next application was the coating of textiles for water-repellence and better washability, such as coating of PET textiles with plasma polymerized poly(acrylic acid), capping of microelectronic devices or coating of PET tire cord

A. Bradley, J. D. Fales, *Chem. Technol.*, 4 (1971) 232;

J. J. Licari, *Plastic Coatings for Electronics*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970, L.

V. Gregor, *IBM J. Res. and Dev.*, 12 (1968) 140;

E. L. Lawton, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 (1974) 1557.

- At present thin plasma polymer layers were applied as barrier layers

H. K. Yasuda, *J. Membr. Sci.* 18 (1984) 273-284 ;

N. Inagaki, N. Kobayashi, and M. Matsushima, *J. Membr. Sci.*, 38 (1988) 85-95;

L. Agres, Y. Segui, R. del Sol, P. Raynaud, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 2015-2022;

F. Fracassi, R. d'Agostino, P. Favia, and M. van Sambeck, *Plasma Sour. Sci. Tech.* 2 (1993) 106  
or as

- corrosion-inhibiting coatings on aluminium layers in car industry

H. Stein, E. Zehender, B. Blaich, DE pat. 2 625 448 (1976);

G. Dittmer, *Ind. Res. Devel.* Sept. 1978, 169-183;

H. Grünwald, M. Jung, R. Kukla; R. Adam, J. Krempel-Hesse, in: *Metallized Plastics 5-6: Fundamental and Applied Aspects* (ed. K. L.Mittal), VSP, Utrecht, 1998].

# Discussion on Plasma Polymerization Mechanism

- In 1960-1970ies some extensive and also controversial discussion on mechanism of polymerization were held
  - radical mechanism
  - ionic (ion-molecule reaction)
  - fragmentation and dissociation („atomic polymerization“).

G. Möllenstedt, R. Speidel, Z. Angew. Phys., 13 (1961) 231;  
A. Bradley, J. P. Hammes, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 15;  
D. T. Williams, M. W. Hayes, Nature, 209 (1966) 769;  
V. M. Kolotyrkin, A. B. Gilman, A. K. Tsapuk, Uspechii chimii, 8 (1967) 1380;  
A. R. Denaro, P. A. Owens, A. Crawshaw, Europ. Polym. J., 4 (1968) 93 und 5 (1969) 471;  
A. R. Westwood, Europ. Polym. J., 7 (1971) 363;  
L. F. Thompson, K. G. Mayhan, J. Appl. Polym. Sci., 16 (1972) 2291;  
H. Yasuda, Plasma Polymerization, Orlando, Florida, Academic Press, 1986;

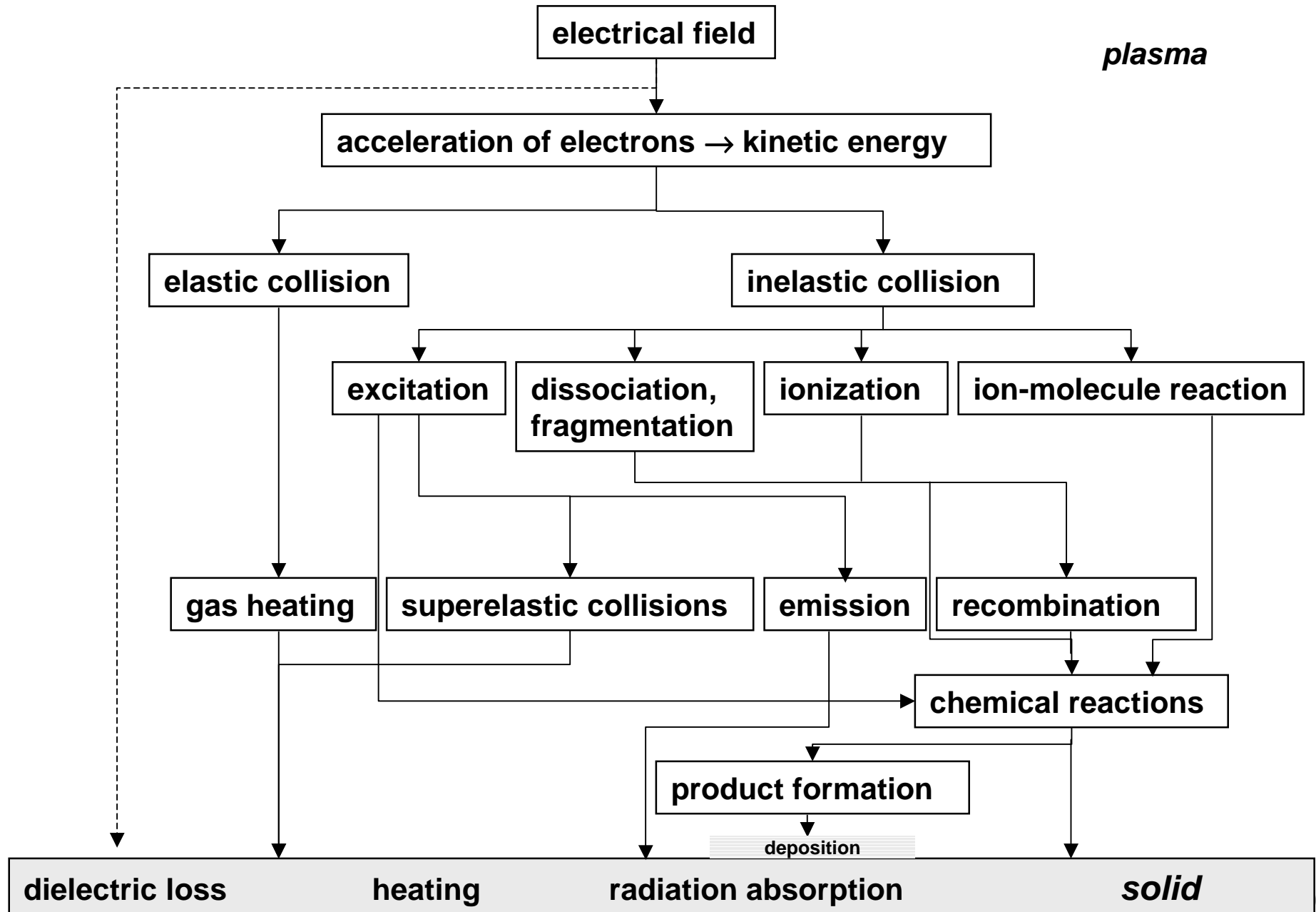
- Jesch reported on the structure of plasma polymers. He describes formation of unsaturations ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ), occurrence of insolubility (crosslinking), oxygen attachment to radicals at exposure to air, and the very important fact, the absence of IR absorptions in the  $720-750\text{ cm}^{-1}$  range for each plasma polymer (indicator for the existence of  $[CH_2]_{>2}$  sequences as minimal retention of monomer structure in the polymer molecule).

K. Jesch, J. E. Bloor, P. L. Kronick, J. Polym. Sci. A1 (1966) 1487;  
P. L. Kronick, K. Jesch, J. E. Bloor, J. Polym. Sci. A1/7 (1969) 767;

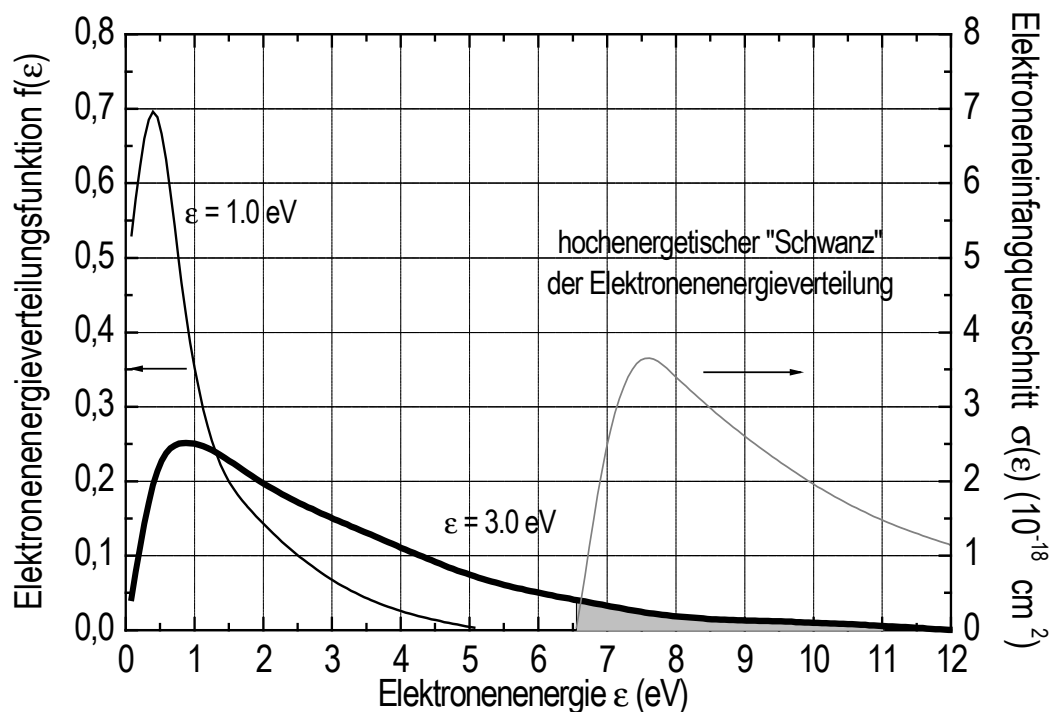
# Discussion on Plasma Polymerization Mechanism

- In 1971, A. R. Westwood found that the structure of plasma polymers is more regularly and defined in the sense of classic polymers the lower the power input to the plasma  
[A. R. Westwood, Eur. Polym. J. 7 \(1971\) 363-375;](#)
- On the other hand the low plasma power induced the inclusion of monomer and oligomer molecules into the polymer structure. Thus, the thermal stability of polymer layers becomes low because of the evaporation of these components at temperatures lower than 100°C  
[L. F. Thompson, K. G. Mayhan, J. Appl. Polym. Sci. 16 \(1972\) 2291;](#)
- Tibbitt summarizes all knowledge on structure of plasma polymers and designed models of soluble and crosslinked ethylene plasma polymers another for plasma polymerized toluene  
[J. M. Tibbitt, A. T. Bell, M. Shen, J. Macromol. Sci., Chem., A10, \(1976\) 513;](#)  
[J. Friedrich, H. Wittrich, J. Gähde, Faserforsch. Textiltechn. / Z. Polymerenforsch. 29 \(1978\) 481;](#)
- Recently, this debate on mechanism was revitalized by comments of Short, Hegemann and d'Agostino  
[R. d'Agostino, P. Favia, R. Förch, C. Oehr, M. R. Wertheimer, Plasma Proc. Polym. 7 \(2010\) 363;](#)  
[D. Hegemann, D. A. Steele, R. D. Short, Plasma Proc. Polym. 7 \(2010\) 365\].](#)

# Energy distribution in Plasma



# Electron Energy Distribution Function



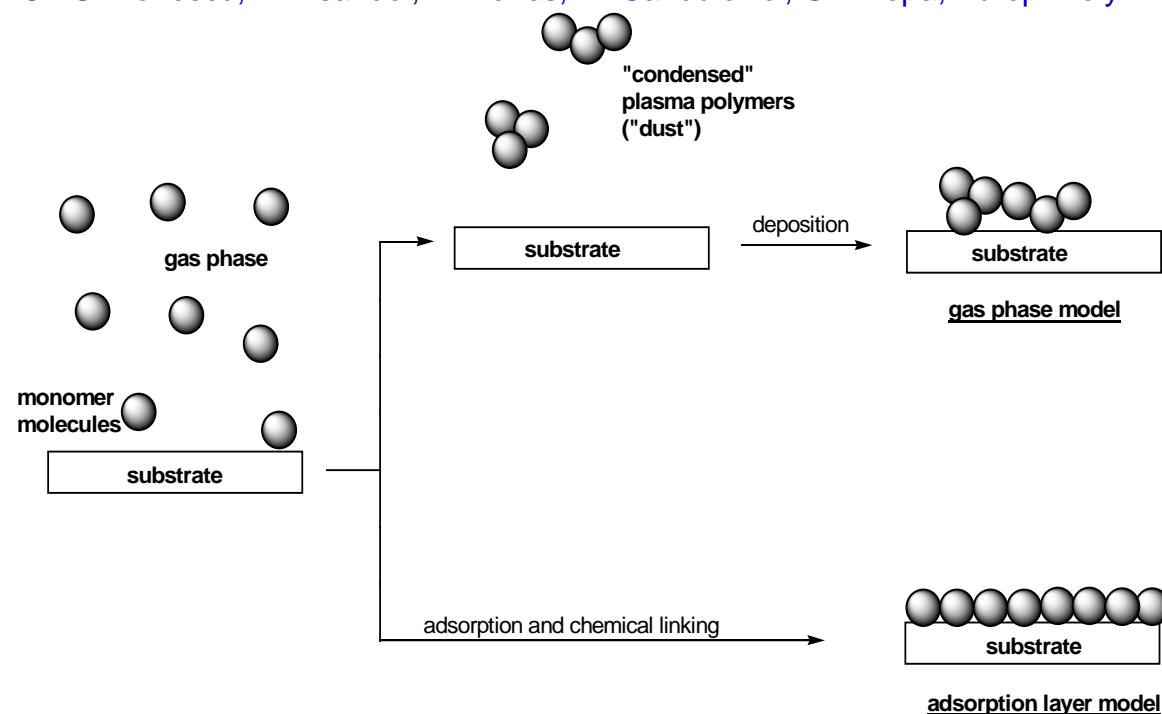
**Electron energy distribution function (EEDF) of low-pressure glow discharge plasmas plotted for average electron energies of 1.0 eV and 3.0 eV as well as showing electron capturing function of benzene.**

**Gray= high-energy tail of EEDF and dissociation energies of C-C and C-H bonds in polymers**

- Freie Radikalkettenpolymerisation (z.B. Polymerisation von Styrol)  $\approx 0 \text{ eV}$
- C-H- und C-C-Dissoziation  $\approx 3 \text{ eV}$  ( $\rightarrow$  Radikalbildung  $\rightarrow$  Oxidation und Vernetzung)
- Ionisation 5-10 eV
- Aufspaltung aromatischer Ringe  $\approx 11 \text{ eV}$

# Proposed Plasma Polymerization Mechanism

B. V. Tkachuk, V. V. Bushin, V. M. Kolotyркиn, N. P. Smetankina, *Vysokomol. Soedin. A9* (1967) 2018;  
P. M. Hay, *Adv. Chem. Ser.* 80 (1969) 350;  
M. J. Vasile, G. Smolinsky, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 451;  
H. Yasuda, C. E. Lamaze, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973) 1519;  
H. Yasuda, C. E. Lamaze, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973) 1533;  
Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Dénes, M. Sandulovici, Gh. Popa, *Europ. Polym. J.*, 5 (1969) 427

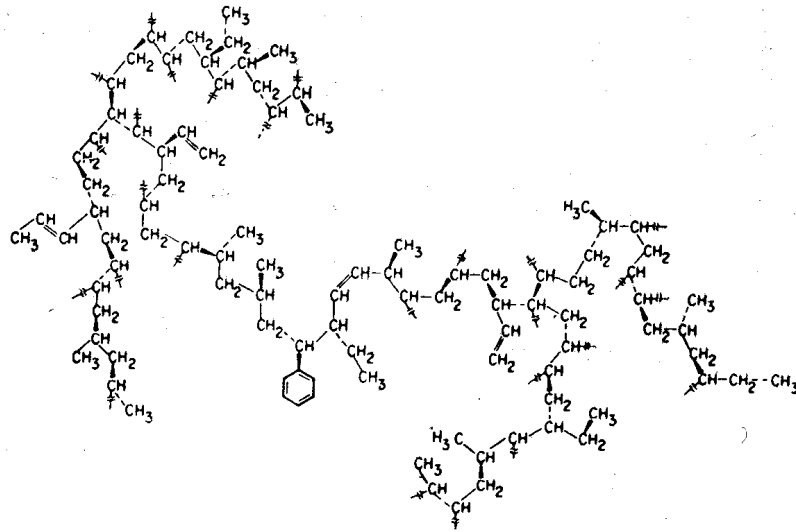


**Gas phase and adsorption layer models for location of plasma polymerization**

V. M. Kolotyркиn, A. B. Gilma, A. K. Tsapuk, *Uspechii Chimii* 8 (1967) 1380;  
A. Bradley, J. Hammes, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 59; T. Williams, M. W. hayer, *nature* 209 (1966) 769;  
I. Haller, P. White, *J. Phys. Chem.* 9 (1967) 1784; A. M. Mearns, *Thin Solid Films* 3 (1969) 201;  
A. B. Gilman, V. M. Kolotyркиn, V. N. Tunizki, *Kinetika i Katalis* 10 (1970) 1267;  
J. R. Hollahan, R. P. McKeever, *Adv. Chem. Ser.* 80 (1969) 272;  
J. R. Hollahan, *Makromol. Chem.* 154 (1972) 303

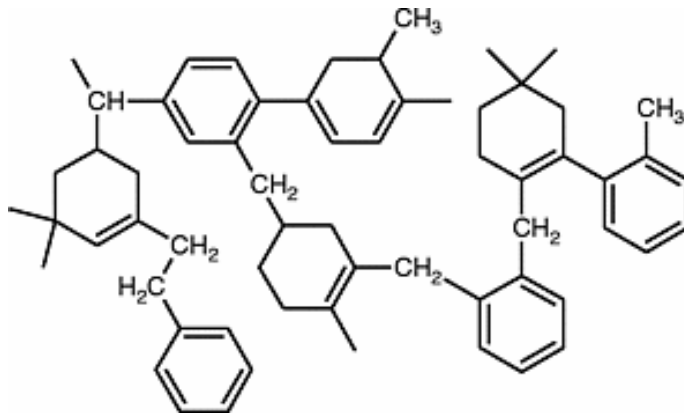


# Proposed Plasma Polymer Structure



Proposed model of cw-plasma produced **polyethylene**

J. M. Tibbitt, A. T. Bell, M. Shen, J. Macromol. Sci., Chem., A10 (1976) 513

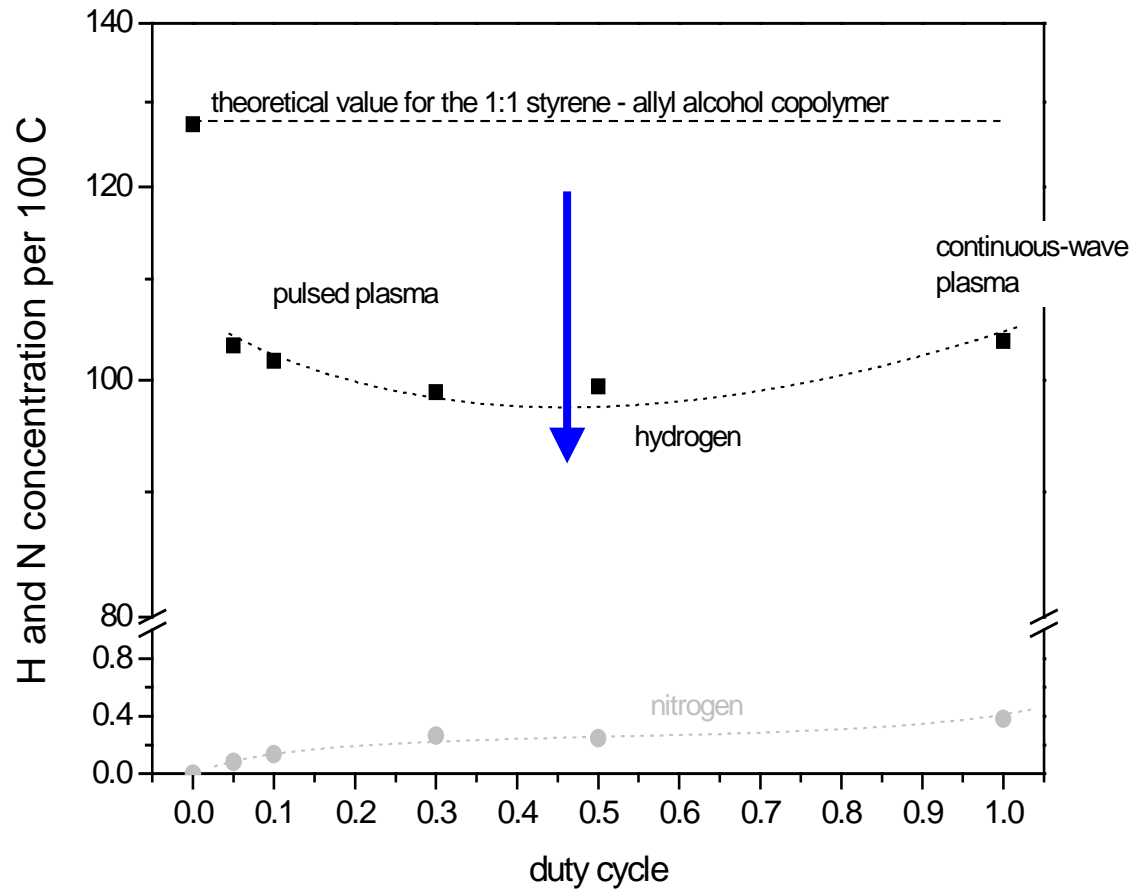


Proposed structure of cw-plasma produced **polytoluene**

J. Friedrich, H. Wittrich, J. Gähde, Faserforsch. Textiltech. / Z. Polymerenforsch. 29 (1978) 481

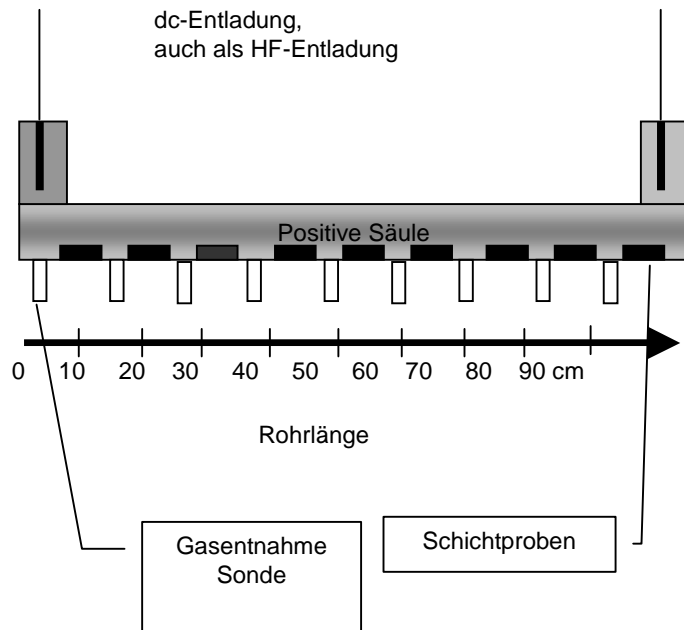
# Hydrogen Loss during Polymerization

Theoretical and CHN analysis-measured hydrogen (nitrogen) ratio in a plasma-deposited styrene-allyl alcohol (1:1) copolymer



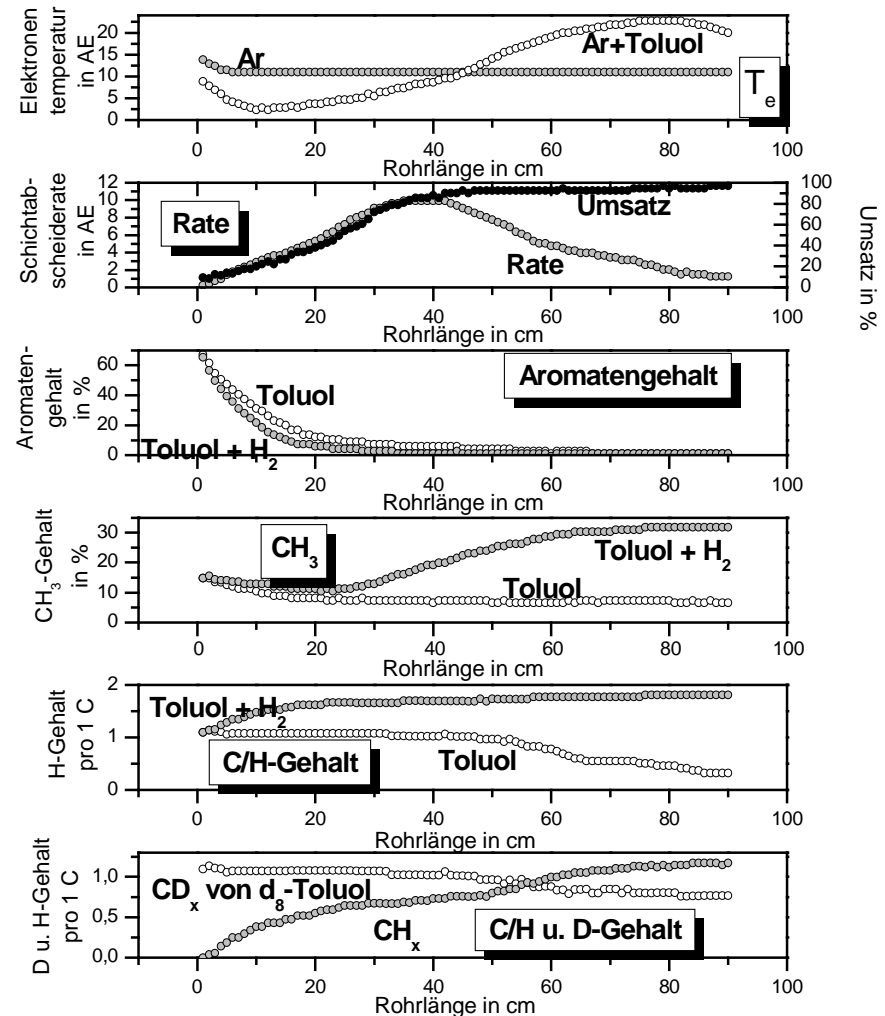
# „Quasi-“Hydrogen Plasma

J. Friedrich, H. Wittrich, J. Gähde,  
Faserforsch. Textiltechn. / Z. Polymerenforsch. 29 (1978) 481-489

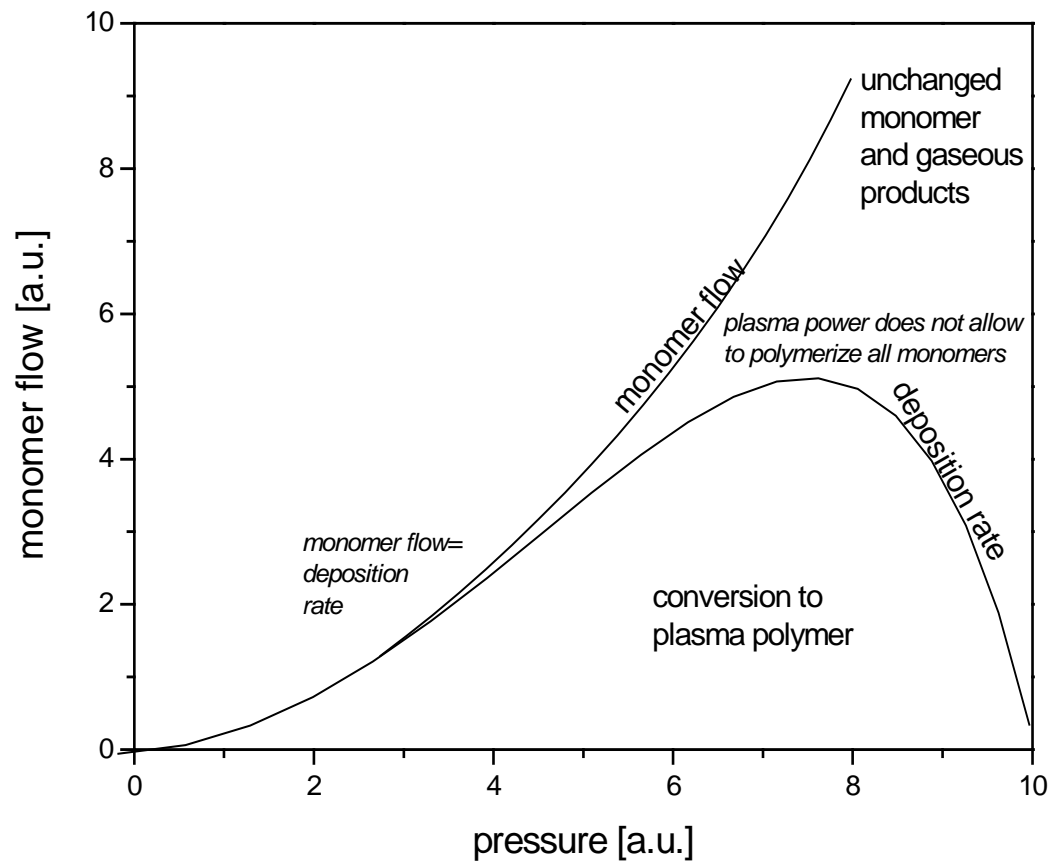


**Schichtabscheidung von Toluol in einem Strömungsrohr. Elektronentemperatur, Umsatz/Abscheiderate, Aromatengehalt, CH<sub>3</sub>-Gruppengehalt, CH-Gehalt und CD-**

„8-maliger C-D-Austausch im Rohr“  
„27-maliger Auf- und Abbau im cw-Plasma“



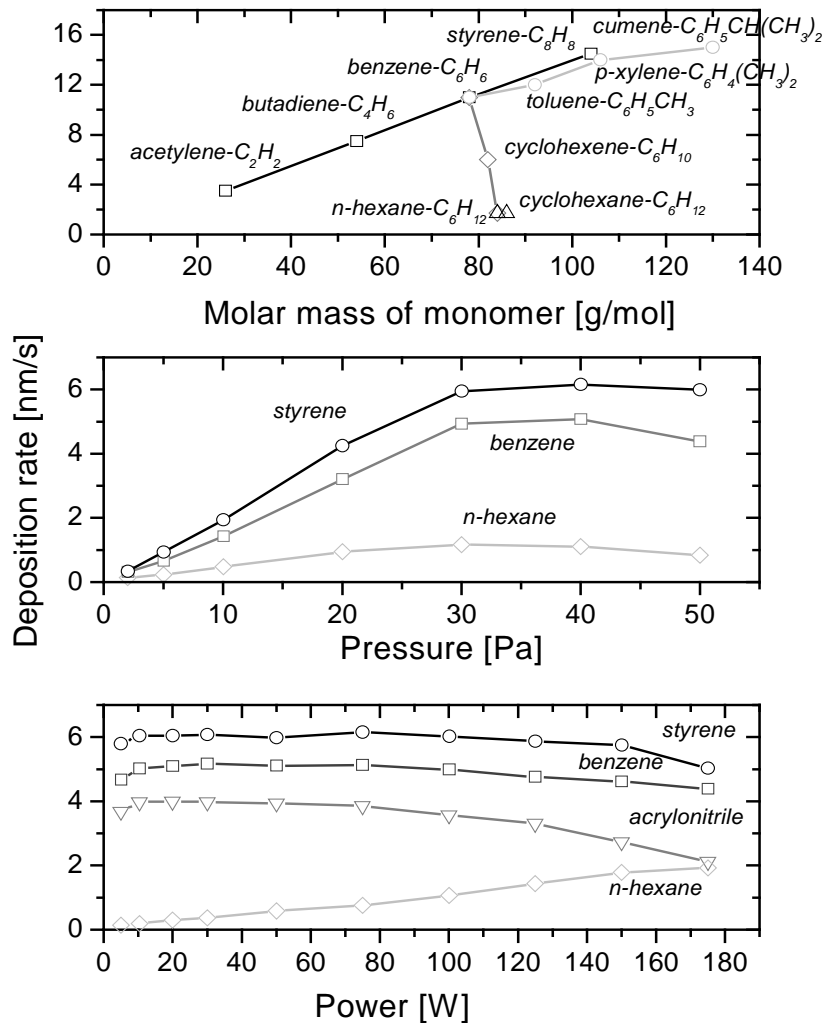
# Deposition Rate vs. Pressure



**Monomer flow, its conversion to plasma polymer and deposition rate in dependence on pressure**

J. Friedrich, J. Gähde, H. Frommelt, H. Wittrich, Faserforsch. Textiltechn. / Z. Polymerenforsch. 27 (1976) 517-522

# Molar Mass, Pressure, Wattage

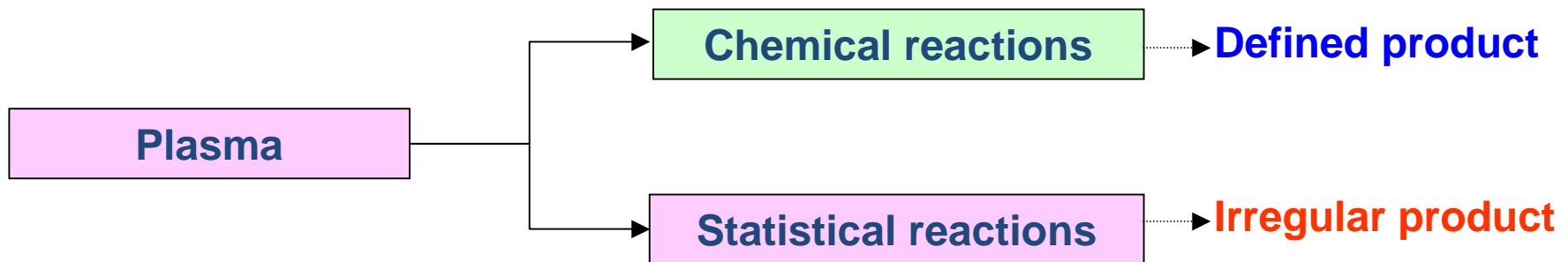


**Deposition rates of different „monomers“ of homologues rows were measured in dependence on their molecular weight, on pressure and wattage in a cw-rf low-pressure discharge**

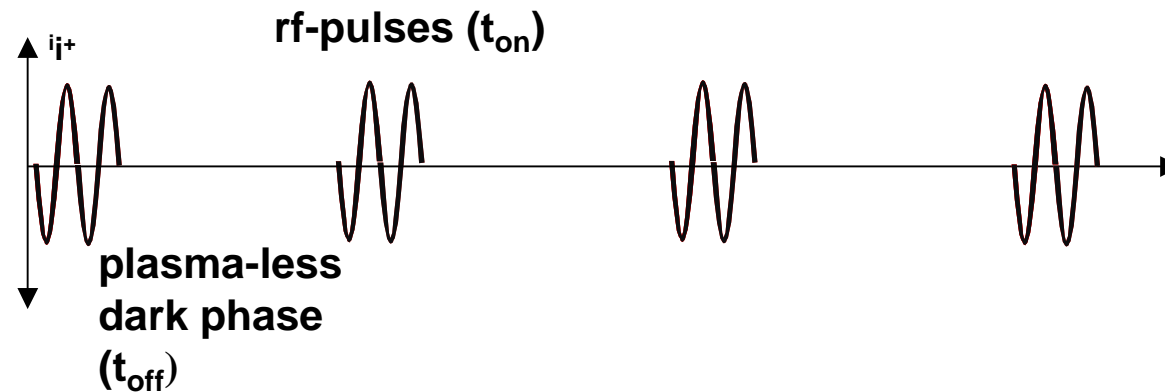
J. Friedrich, J. Gähde, H. Frommelt, H. Wittrich, Faserforsch. Textiltechn. / Z. Polymerenforsch. 27 (1976) 517-522

# Plasma vs. Chemical Reactions

- Chemical thermodynamics
- Statistic fragmentation and dissociation
- Statistic (random) recombination of fragments, radicals and atoms
- Formation of thermodynamically preferred products, stable in the plasma (solid:  $\text{SiO}_2$ ; gaseous:  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...)
- Kinetics, Quenching etc.



# Advantage of Pulsed Plasma



Schematics of rf pulsing

## Mechanismus der gepulsten Plasmapolymerisation:

**Kurze Pulse = Monomeraktivierung und Monomerfragmentierung**

*Chemische Effekte*  $R + e^- \rightarrow R^\bullet + e'^-$  Aktivierung

*Unerwünschte Effekte*  $R + e^- \rightarrow r + r' + r'' + H$  Fragmentierung

**Dunkelphase = Radikalketten-Fortpflanzung und Polyrekombination**

*Chemische Effekte*  $R^\bullet + R \rightarrow RR^\bullet$  Kettenfortpflanzung

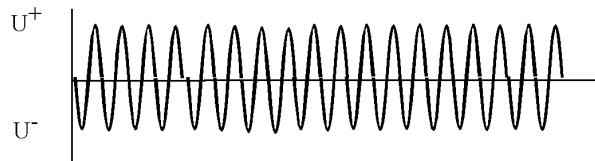
*Unerwünschte Effekte*  $r + r' + r'' \rightarrow r r' r''$  Polyrekombination

## Mechanismus der kontinuierlichen (cw) Plasmapolymerisation:

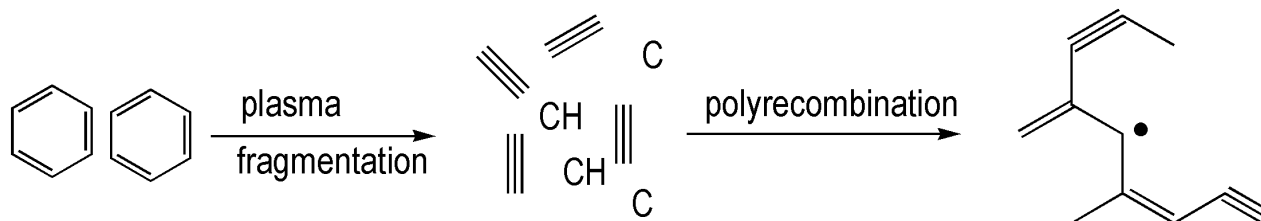
**Kontinuierliches Plasma = Fragmentierung + Polyrekombination**

# Plasma and Chemical Polymerization

## CONTINUOUS WAVE PLASMA

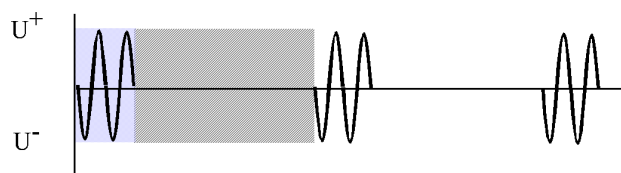


plasma-initiated fragmentation and polyrecombination ("atomic polymerization")

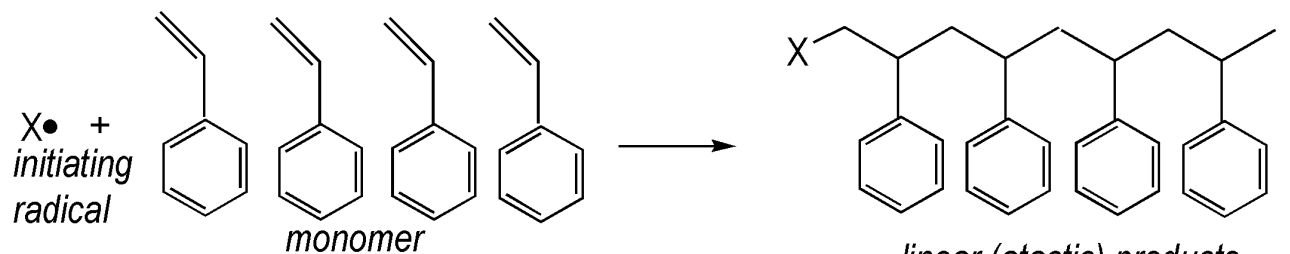


*highly crosslinked, unsaturated and radical-rich product of irregular structure*

## PULSED PLASMA



plasma activation + radical gasphase polymerization

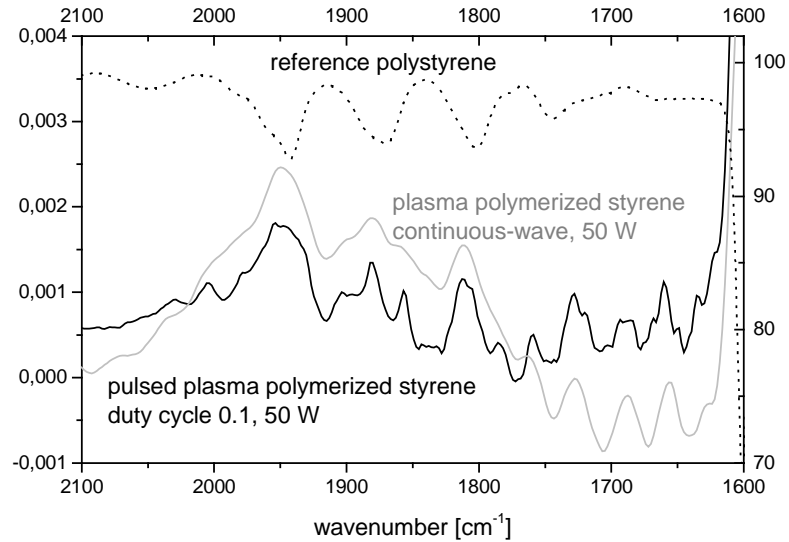




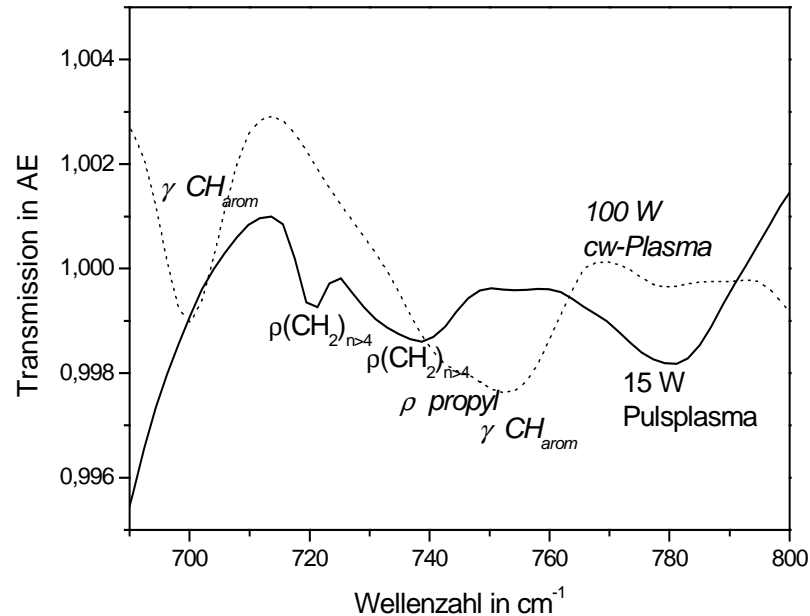
# Tendency for Chemical Polymerization

<i>Verbindungsklasse</i>	<i>Monomer</i>	<i>Polymerisationstendenz</i>	<i>Nebenreaktionen</i>
Vinyl	Styrol	groß	Vernetzung
	Butadien	groß	Vernetzung
Acryl	Acrylsäure	groß	Decarboxylierung
	MMA	groß	Esterspaltung
	Acrylnitril	groß	CN-Umlagerung
Allyl	Allylalkohol	gering	OH-Oxidation
	Allylamin	gering	Oxidation
Alken	Ethylen	minimal	Vernetzung
Alkin	Acetylen	nahezu Null	Vernetzung, Substitution
Aromat	Benzen	keine	Vernetzung
Aliphat	n-Hexan	keine	Vernetzung

# Nearly Complete Absence of Indications for Chemical Polymerization



Plasma polymerized styrene,  $\gamma_{CH-Arom}$  partial loss and changing in substitution



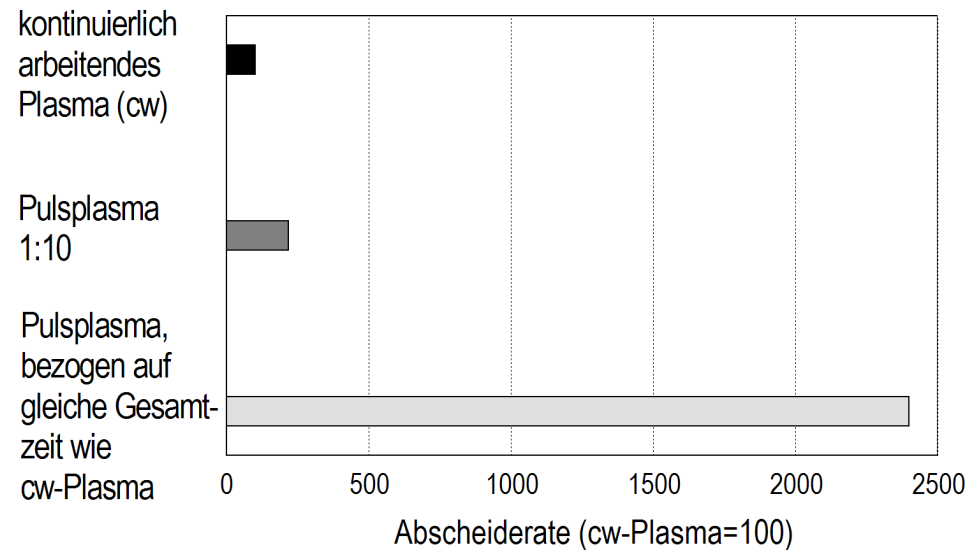
Existence of rocking  $\rho_{CH_2}$  at  $\approx 730 \text{ cm}^{-1}$  as criterion for chemical polymerization of ethylene in the FTIR-spectrum plotted for pulsed plasma and continuous-wave polymerized PE in the range of wavenumbers between  $700\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$

J. FRIEDRICH, R. MIX, G. KÜHN, SURFACE COATINGS TECHNOLOGY, 174-175 (2003) 8

# Deposition Rates cw ↔ pp

<i>Monomer</i>	<i>Kontinuierliches Plasma</i>	<i>Gepulstes Plasma</i>
Acetylen	100	90
Ethylen	100	100
Styrol	100	220
Acrylsäure	100	105
Allylalkohol	100	65
Allylamin	100	65

**Ratio of deposition rates of plasma-produced polystyrene in the continuous-wave and pulsed rf plasma mode**



# Comparison of Basic Conditions

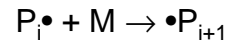
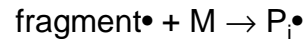
<b>Eigenschaften/Unterschiede</b>	<b>Chemische Polymerisation</b>	<b>kontinuierliche (cw)-Plasmapolymerisation</b>	<b>Gepulste Plasmapolymerisation</b>
<i>Zur Initiierung einer radikalischen Kettenpolymerisation notwendige Energie</i>	1.0 – 1.5 eV	≈ 5 eV (typische kinetische Energie der Elektronen im Plasma)	≈ 5 eV
<i>Zur Dissoziation von C-C- oder C-H Bindungen notwendige Energie</i>	3 eV	3 eV	3 eV
<i>Zur Fortpflanzung einer radikalischen Polymerisation notwendige Energie</i>	≈ 0 eV (exotherme Reaktion, d.h. < 0 eV)	≈ 5 eV	≈ 0 eV
<i>Energieumsatz pro Monomermolekül während des Passierens der Entladungszone</i>	0.0015 eV	≈ 100 (10-1000) eV $\Delta E = 10^5$	≈ 10 eV $\Delta E = 10^4$
<i>Druck</i>	Flüssigphase ( $10^{22}$ Moleküle/cm <sup>3</sup> )	Niedriger Gasdruck ( $10^{14}$ Moleküle/cm <sup>3</sup> ) $\Delta p = 10^8$	Niedriger Gasdruck ( $10^{14}$ Moleküle/cm <sup>3</sup> ) $\Delta p = 10^8$
<i>Existenz ordnender bzw. orientierender (katalytischer, epitaktischer) Effekte</i>	Lösungsmittelmolekülkäfig	Hohe Anzahl an Freiheitsgraden für Gasmoleküle beim Anhaften an reaktiven Zentren an der Oberfläche	Hohe Anzahl an Freiheitsgraden für Gasmoleküle beim Anhaften an reaktiven Zentren an der Oberfläche
<i>Anwesenheit von Kettenterminierungsprozessen</i>	gering (Kettentransfer)	Sehr hoch wegen geringer Teilchendichte und damit geringer Anhafterate, dadurch Disproportionierung, Rekombination	Sehr hoch wegen geringer Teilchendichte und damit geringer Anhafterate, dadurch Disproportionierung, Rekombination
<i>Post-Polymerisationsreaktionen</i>	abwesend	Kontinuierliche Bestrahlung mit UV < 200 nm, kontinuierliches Bombardement mit Teilchen im Randschichtpotential	zeitweilige Bestrahlung mit UV < 200 nm, kontinuierliches Bombardement mit Teilchen im Randschichtpotential

# Plasma Polymerization Modes

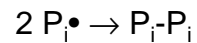
1. **plasma-induced (chemical or radical) polymerization to linear or branched products:**  
 $A\bullet + nA \rightarrow A_{n+1}\bullet$
2. **polymerization in the continuous-wave plasma by monomer fragmentation and their (radical) polyrecombination to strongly irregularly formed polymers :**  
 $ABCDE \rightarrow A+B+C+D+E \rightarrow DFACB$
3. **co-polymerization in the continuous-wave plasma by comonomer fragmentation and their (radical) polyrecombination to randomly formed “copolymers”:**  $AB + CD \rightarrow DACB$
4. **pulsed-plasma polymerisation and pressure-pulsed plasma polymerization to products with higher contents of linear products:**  $A\bullet + nA \rightarrow A_{n+1}\bullet$
5. **pulsed-plasma co-polymerisation and pressure-pulsed plasma co-polymerization to copolymers with higher contents of linear sequences:**  $AB + CD \rightarrow ABCD$
6. **plasma polymerization in underwater plasma and glow-discharge electrolysis:**  
 $OH\bullet + nA \rightarrow HO-A_n\bullet$
7. **polymerization in adsorption layers initiated by electrospray :**  $[AB]_n \rightarrow [AB]_n$
8. **chemical grafting onto radicals or functional groups of plasma polymers or plasma-exposed polymer surfaces [V. V. Korschak, Dokl. Akad. Nauk 151 (1963) 1332]:**  
 $[A(NH_2)]_n + nHOC(CH_2)_3-CHO \rightarrow [A(N=CH(CH_2)_3-CHO)]_n$
9. **polymerization in the after glow by neutral excited species produced in the plasma [L. S. Tuzov, A. B. Gilman, A. N. Schtschurorov, V. M. Kolotyркиn, Vysokomol. Soedin. 11 (1967) 2414; S. E. Kuprianov, J. eksp. i teor. Fizikii 48 (1965) 468] :**  $Ar^* + A \rightarrow Ar + A\bullet \rightarrow A\bullet + nA \rightarrow A_{n+1}\bullet$

# Radical Chain-Growth Polymerization

- Plasma-produced radicals, radical fragments, radical-sites at solid surfaces etc. **initiate a classic chain-growth polymerization** to polymer molecules P by continuous addition of monomer molecules M, which can be undergo a classic radical polymerization such as acrylic or vinyl monomers:



Free radical terminations (**recombination**) dominate the ending of chain growth:



**Disproportionation and radical transfer** are further termination mechanism [H.-G. Elias, An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim, Germany, 1997].

- Polymerization reactions are equilibrium reactions, which are controlled by thermodynamics. **They occur when the standard Gibbs energy is negative:**

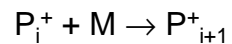
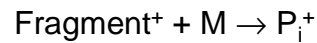
$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = -RT \log_e K_n,$$

where  $\Delta H_p^0$  is the standard polymerization enthalpy,  $\Delta S_p^0$  the standard polymerization entropy, T temperature and  $K_n$  the equilibrium constant. **Therefore, all introduced plasma energy is NOT needed, only for initiation minimal energy.**

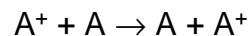
- It is scarcely noticed by physicist and chemists that intermolecular chain formation always competes with intramolecular ring formation using bifunctional monomers [H.-G. Elias, An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim, Germany, 1997]. **Chain polymerization as shown before are bimolecular and kinetic controlled. Bimolecular gas phase reaction under low-pressure is seldom, at surface or at adsorption phase more probable.** However, **macro ring formation is a monomolecular reaction and more probable.** Therefore, macrocycles should be produced during the polymerization process. The smaller the monomer concentration the higher is the proportion of cyclic molecules (Ruggli-Ziegler dilution principle). Moreover, thermodynamics controls the equilibrium between linear and cyclic species. The equilibrium constant of cyclization is a function of probability that two ends of a chain will meet. Macrocycles do not possess endgroups and therefore they show **different properties and low-molecular weight.**

# Ion-Molecule Reactions

- **Ion-molecule reactions** may occur also in the plasma. The plasma can initiate an ionic polymerization similar to that of radicals:



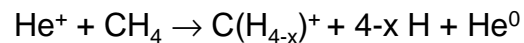
- Ordinary ion-molecule reactions are not simple monomer additions as with radical or ionic polymerization. Simplest reaction is **charge transfer** without change of molecular weight from A to A



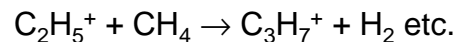
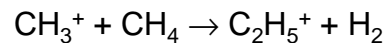
or for different atoms A and B:



- More probable is the **dissociative charge transfer**, for example:



- **Ion-molecule reaction can also produce an increasing in molecular weight of the main product.** The reaction enthalpy is contained in the side-product such as methane ion-molecule reactions [H. Drost, *Plasmachemistry*, Akademie-Verlag, Berlin, 1978]:



# Allyl Monomer Polymerization

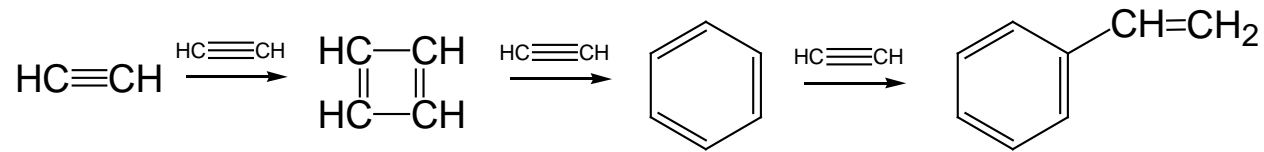
- In free radical polymerization of allyl monomers, macroradicals are generated similar to free radical polymerization of vinyl monomers. Additionally terminations occur by degradative chain transfer to monomers leading to self-inhibition:  
$$\sim\text{CH}_2\text{-CH}\cdot(\text{CH}_2\text{-R}) + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2\text{-R}) \rightarrow \sim\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_2\text{-R}) + \text{CH}_2=\text{CH-C}\cdot\text{H-R}$$
 [H. G. Elias, *Macromolecules*, VCH, Weinheim, 1996]
- Propagation rate is not much greater than transfer rate, thus, the polymerization degree is usually not greater than 10-20
- However, chain transfer may be absent under low-pressure conditions



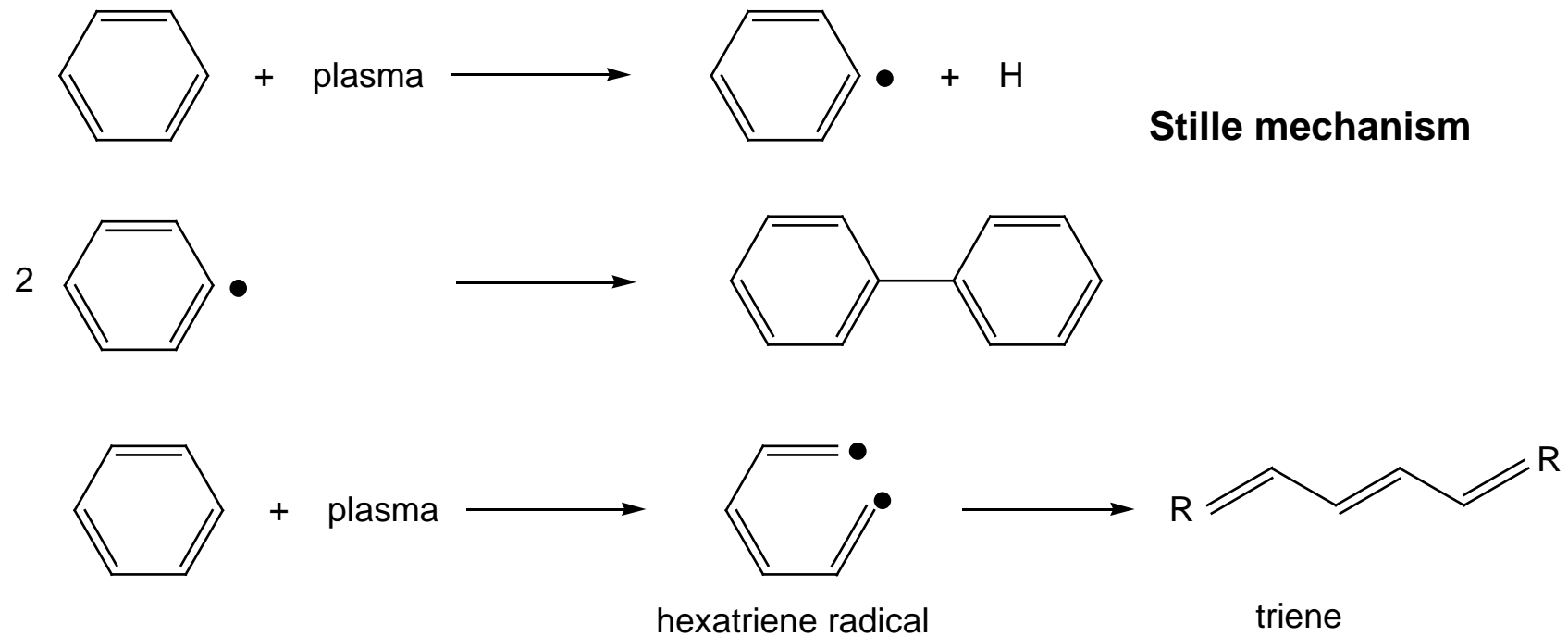
# Energy Dose per Monomer

- Furthermost to the chemical chain-growth polymerization the **continuous-wave (cw) plasma polymerization** is far from chemistry. The basic process is the **fragmentation** of monomer molecules to atoms or fragments:  
 $ABCDEF + plasma \rightarrow A + B + CD + E + F$
- The plasma presents a source of “unlimited” energy/enthalpy and it produces also particle and photon energies much higher than chemical bonds in polymers. Therefore, the exposure of monomer and polymer can be characterized as a permanent shower high-energy particles and radiation onto the molecules and the polymer surface. Therefore, it is negligible if the “monomer” can easily undergo a classic polymerization or not. Dienes, vinyl or acrylic monomers are not necessary for such plasma polymerization. Moreover, saturated monomers, monomers without reactive groups or inorganic gases and vapours form (easily) plasma polymers.
- The fragmentation is enforced for all types of chemical substances. The fragments and atoms form a statistically randomly structured plasma polymer of highly irregular structure by **polyrecombination**. Hydrogen abstraction, CO-, CO<sub>2</sub>- and H<sub>2</sub>O scission, cracking of aromatic rings produce additionally **unsaturated film-forming intermediates**, which also contribute to the plasma polymer formation. These intermediates produce a few defined structure elements within the polymer structure. However, the influence of this slightly more defined pathway on intermediates is dependent on the energy absorption of monomer molecules during their residence in the plasma zone. The higher the energy dose per monomer molecule the more dissociation occurs, the lower the energy dose the more units with monomer structure survive the plasma polymerization process. The energy dose per monomer can be expressed by the Yasuda-factor:  
 $(W \text{ (Wattage)} = M \text{ (Molar Mass)} / F \text{ (Monomer Flow)})$
- [H. K. Yasuda, T. Hirotsu, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 16 (1973) 743; H. K. Yasuda, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 16 (1981) 119].
- Similar calculations were performed by Friedrich who referenced the consumed energy in Ws/mol or eV/mol to one monomer molecule during its residence time in the plasma [J. Friedrich, J. Gähde, H. Frommelt, H. Wittrich, Faserforsch. Textiltechn. / Z. Polymerenforsch. 27 (1976) 517]. Easily polymerizable (classic) monomers need about **10 to 100 eV per molecule to convert the monomer to nearly 100% to polymer layer**. Low-molecular-weight alkanes (aliphates) such as **n-hexane need about 100-1000 eV for a 60% conversion to plasma polymer** [J. Friedrich, H. Wittrich, J. Gähde, Faserforsch. Textiltechn. / Z. Polymerenforsch. 29 (1978) 481].

# Intermediates



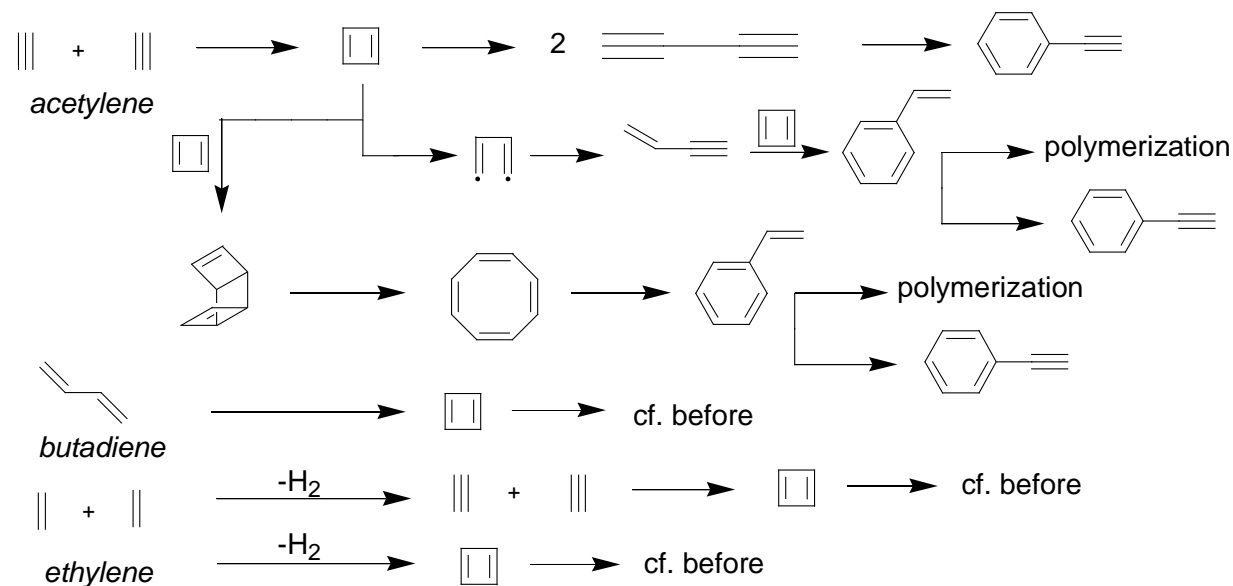
**Reaction pathway for organic monomers to polystyrene-like plasma polymers after Neiswender, 1969** [D. D. Neiswender, *Adv. Chem. Ser.* 80 (1969) 338]



J. K. Stille, R. L. Sung, J. van der Kooi, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3116; L. S. Tuzov, A. B. Gilman, A. N. Schtschurorov, V. M. Kolotykin, *Vysokomol. Soedin.* 11 (1967) 2414

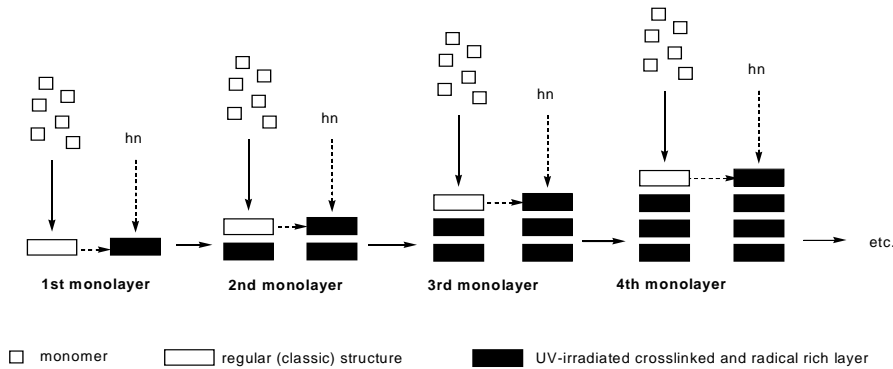
# Polymerization via Intermediates

- Bradley** classified all monomers in several categories in relation to its behaviour at exposure to the plasma:
  - I retention of monomer structure
  - IIa fragmentation to large species with unsaturations
  - IIb polymerization of large fragments in concurrence to that of  $C_2$ -fragments
  - III polymerization exclusively of large fragments
  - IV polymerization exclusively of  $C_2$ -fragments [A. Bradley, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1153].
- The cw plasma polymerization of acetylene, ethylene, butadiene and ethane also produced aromatic rings and therefore “polystyrene-like” structures. Following idea on polymerization mechanism was proposed:

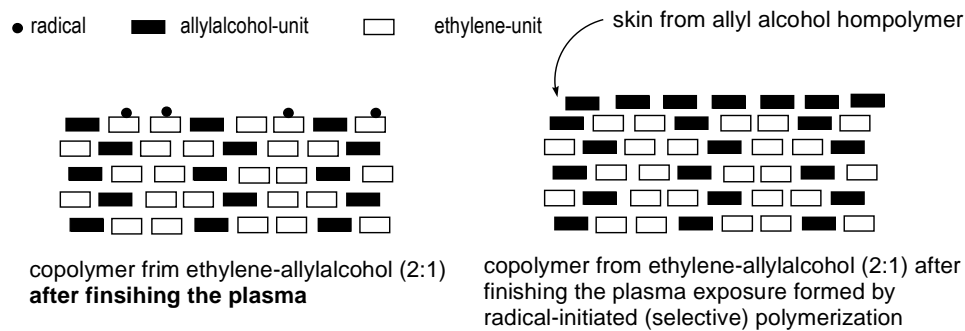


D. D. Neiswender, Adv. Chem. Ser. 80 (1969) 338; F. J. Dinan, S. Fridman, P. J. Schirrmann, Adv. Chem. Ser. 80 (1969) 289; G. Roskamp, PhD thesis, university Tübingen, 1971; A. Bradley, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1153, J. Friedrich, J. Gähde, H. Frommelt, H. Wittrich, Faserforsch. Textiltech. / Z. Polymerenforsch. 27 (1976) 599

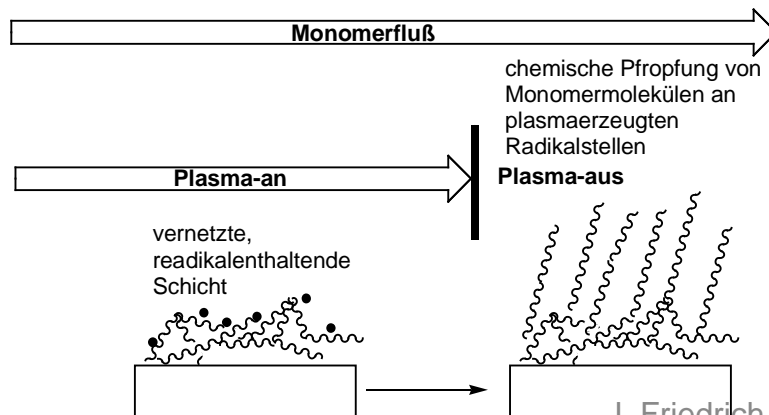
# UV irradiation – skin effect



**UV-initiated crosslinking during growing of plasma polymer layer**



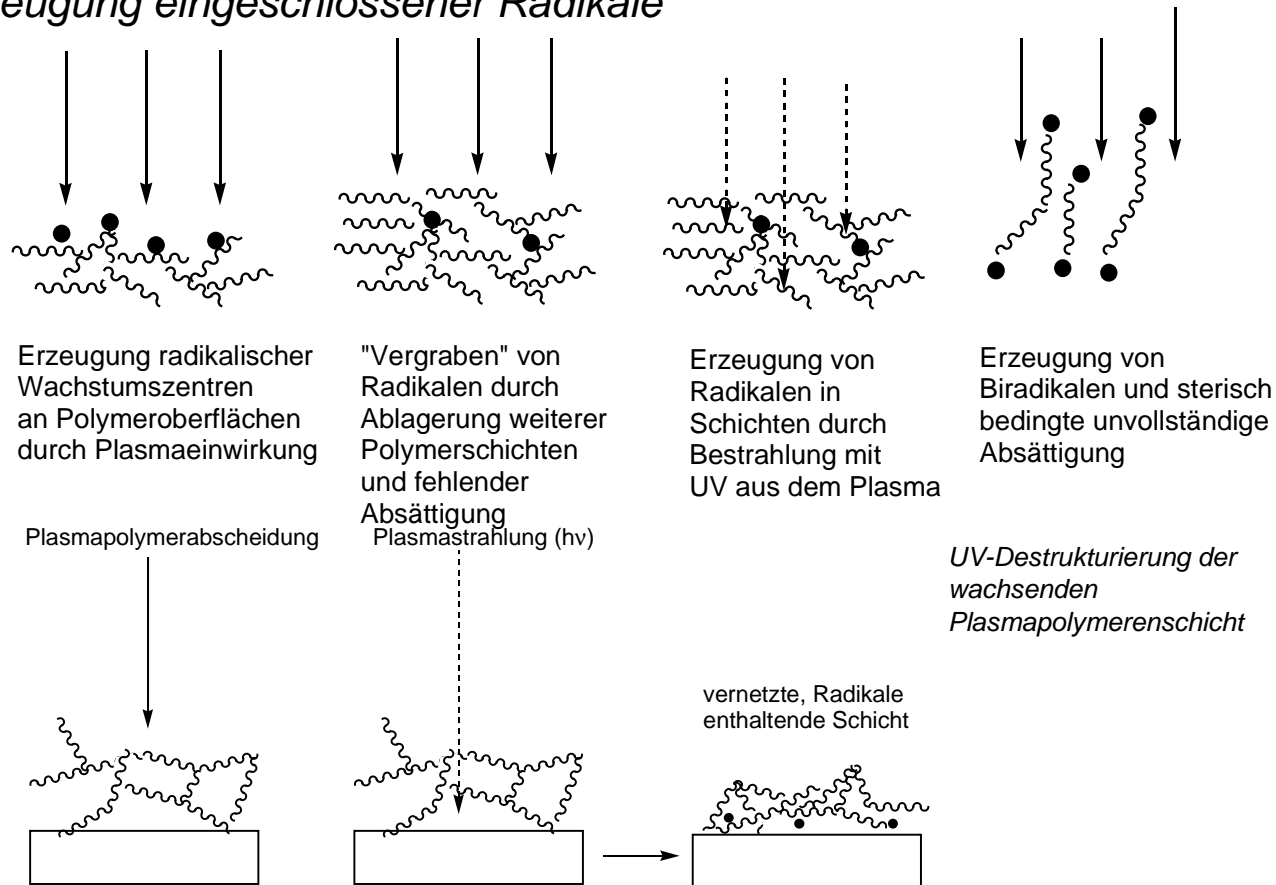
**Skin formation of homopolymer with defined and regular structure and composition after ending of plasma exposure by post-plasma radical-initiated chemical polymerization of remained C-radicals and present monomer**



# Radicals in Plasma Polymers

Die eingeschlossenen Radikale können jedoch sehr leicht in einer Konkurrenzreaktion mit im Polymeren gelösten oder eindiffundierenden molekularen Luftsauerstoff zu Peroxyradikalen reagieren ( $R\cdot + \cdot O-O\cdot \rightarrow ROO\cdot$ ).

## Erzeugung eingeschlossener Radikale



G. Möllenstedt, R. Speidel, Z. Angew. Phys. 13 (1961) 231; A. R. Denaro, P. A. Owens, A. Crawshaw, Eur. Polym. J., 4 (1968) 93 und 5 (1969) 471; M. J. Vasile, G. Smolinsky, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 451; H. Yasuda, C. E. Lamaze, J. Appl. Polym. Sci., 15 (1971) 2277, 17 (1973) 1519, 1533; K. F. Jesch, J. E. Bloor, P. L. Kronick, J. Polym. Sci. A-1, 4 (1966) 1487; P. L. Kronick, K. F. Jesch, J. E. Bloor, J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem., 7 (1969) 767; M. Kryszewski, Pure Appl. Chem., 31 (1972) 21; Cr. Simionescu, N. Asandei, F. Dénes, M. Sandulovici, Gh. Popa, Europ. Polym. J., 5 (1969) 427

J. Friedrich, Plasma Germany, Aachen,

11. 2010

# Proposed „Pseudo“ Kinetics Based on Radical Mechanism

- Kassel** beispielsweise formulierte die plasmalelektrische Umwandlung von Methan in Acetylen [L. S. Kassel, J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932) 3949]:  $\text{CH}_4 \xrightarrow{k_1} \text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_2} \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{k_3} \text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{k_4} \text{Endprodukte}$ ,  $\text{CH}_4 \xrightarrow{k_5} \text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_6} \text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4 \xrightarrow{k_7} \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{k_8} \text{Endprodukte}$ . Da Methan nicht schichtbildend ist, muß eine Umwandlung in ein schichtbildendes Intermediat (Acetylen und Ethylen) erfolgen. Anschließend können dann auch größere schichtbildende Zwischenprodukte gebildet werden
- Neiswender**-Mechanismus:  
 $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_8$ .
- Denaro** proposed 3 steps in a radical mechanism (1969):

  - chain growing  $\text{R}_n\bullet + \text{M} \rightarrow \text{R}_{n+1}\bullet$
  - radical recombination  $\text{R}_n\bullet + \text{R}_m\bullet \rightarrow \text{P}_{n+m}$
  - trapping of radicals (loss of radicals)  $\text{R}_n\bullet \rightarrow \text{R}_n\bullet$  (trapped).

Using the BET-equation for multilayer adsorption and other assumptions following rate equation was derived:  $R = r / (p + A + [A^2 + B]^{-1/2})^{-1}$ , with  $r$ -radical formation rate,  $p$ -monomer pressure,  $A$  and  $B$  constants [A. R. Denaro, P. A. Owens, A. Crawshaw, Europ. Polym. J. 4 (1968) 93; A. R. Denaro, P. A. Owens, A. Crawshaw, Europ. Polym. J. 5 (1969) 471].
- In 1971, **H. K. Yasuda** creates an improved and widely accepted kinetic model considering the role of inert gas (X) additions as energy transmitter to organic monomers (M) [H. Yasuda, Plasma Polymerization, Orlando, Florida, Academic Press, 1986].

$\text{M} \rightarrow \text{M}^* (k_1)$  and  
 $\text{X} \rightarrow \text{X}^* (k_2)$ , energy transfer  
 $\text{X}^* + \text{M} \rightarrow \text{X} + \text{M}^* (k_3)$ , known as Penning ionization, followed by the initiation step  $\text{M}^* \rightarrow \text{M}\bullet (k_i)$  and chain growth  
 $\text{M}\bullet + \text{M} \rightarrow \text{MM}\bullet (k_p)$  or  $\text{M}_n\bullet + \text{M} \rightarrow \text{M}_{n+1}\bullet$ .

Following equation was derived for the deposition rate:  
 $R = k_i k_p k_1 [\text{M}]^2 (1 + k_2 k_3 / k_1 [\text{X}])$ .

This equation agrees with an empirical created function  
 $R = a [\rho_M]^2 [1 + b(\rho_{\text{gas}})]$ , where  $a$  and  $b$  are constants.

# Proposed „Pseudo“ Kinetics (Radical)

- 1971 schuf **Yasuda** ein weithin anerkanntes (pseudo-) kinetisches Modell, basierend auf elektronischer Anregung der Monomermoleküle (M) bzw. Trägergasatome (X) unter Berücksichtigung der für jeden Teilprozeß charakteristischen Geschwindigkeitskonstante k [H. Yasuda, C. E. Lamaze, J. Appl. Polym. Sci., 15 (1971) 2277]:

$M \rightarrow M^* (k_1)$  und  $X \rightarrow X^*(k_2)$ , der Energieübertragung  $X^* + M \rightarrow X + M^*(k_3)$ , ggf. Penning-Ionisation, dem Initiierungsschritt  $M^* \rightarrow M\bullet(k_i)$  und schließlich der Kettenfortpflanzung  $M\bullet + M \rightarrow MM\bullet(k_p)$  bzw.  $M_n\bullet + M \rightarrow M_{n+1}\bullet$ . Daraus ergibt sich folgende Gleichung für die Wachstumsrate R in der für die chemischen Kinetik üblichen Schreibweise:

$$R = k_i k_p k_1 [M]^2 (1 + k_2 k_3 / k_1 [X]),$$
 mit  $k_1, k_2, k_3, k_p$  = Geschwindigkeitskonstanten für die jeweiligen Teilreaktionen,  $[M]$  = Monomerkonzentration,  $[X]$  = Trägergaskonzentration, die nach Vereinfachung folgendes Aussehen hat:

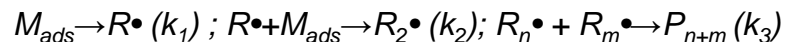
$$R = a [p_M]^2 [1 + b p_{gas}],$$
 mit  $p_M$  = Monomerdruck,  $p_{gas}$  = Gas- bzw. Gesamtdruck,  $a, b$  = dimensionsbehaftete empirische Konstanten

- Tiller** und **Friedrich** unterschieden zwischen chemischem Kettenwachstum (A) analog einer Polymerisation und (Poly-) Rekombination von Fragmenten (B) [J. Friedrich, J. Gähde, H. Frommelt, H. Wittrich, Faserforsch. Textiltechn. / Z. Polymerenforsch. 27 (1976) 599-603; H.-J. Tiller, U. Wagner, P. Fink, K. Meyer, Plaste u. Kautschuk, 24 (1977) 619]. Desweiteren wurde die Entstehung der Plasmapolymere in der Gasphase ( $M_0$ -Monomerkonzentration und  $B_2$ -Schichtbildung in der Gasphase) oder in der Adsorptionsschicht ( $M_{ads}$ -Monomerkonzentration und  $B_1$ -Schichtbildung in der Adsorptionsschicht) berücksichtigt. Tiller formulierte für die Schichtbildungsrate  $P_r$  unter Berücksichtigung der Teilprozesse:

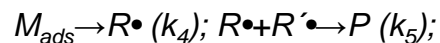
$$P_r = P_{rA} + P_{rB1} + P_{rB2}.$$

Dabei legte Tiller folgende Elementarreaktionen zu Grunde:

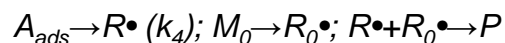
A) Strahlungs- und Partikelanregung, Kettenwachstum und Rekombination in der Adsorptionsphase:



B1) Strahlungs- und Partikelanregung, Fragmentierung und Rekombination in der Adsorptionsphase:



B2) Strahlungs- und Partikelanregung, Fragmentierung und Rekombination in der Gasphase:



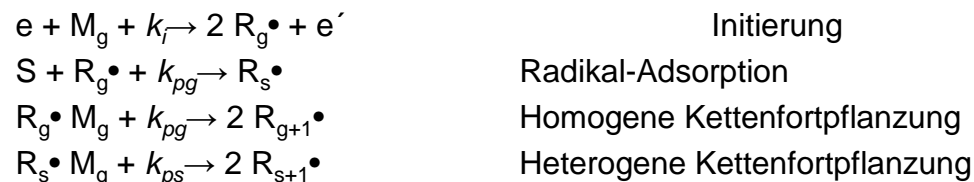
Für  $P_{rA}$  und rein chemisches Kettenwachstum gilt dann:  $P_{rA} = k_2 [R\bullet] [M_{ads}] = k_2 (k_1 / k_3 [h\nu])^{-1/2} [M]^{3/2}$

und für  $P_{rB1}$  und das Wachstum durch Rekombination in der Adsorptionsschicht:  $P_{rB1} = k_5 [R\bullet]^2 = k_4 k_5 [I_{hv}] [M_{ads}]$  und in

# Proposed „Pseudo“ Kinetics (Radical)

- **Tibbitt** schließlich gelangte zu einer sehr anschaulichen Modellvorstellung von der Struktur der Plasmapolymere, der er ein entsprechendes kinetisches Modell zur Entstehung der Schichten zur Seite stellte [J. M. Tibbitt, A. T. Bell, M. Shen, J. Macromol. Sci. Chem., A10, (1976) 513].

Er betrachtete die üblichen radikalischen Polymerisationsprozesse (Initiierung und Kettenfortpflanzung) und lokalisierte sie sowohl in die Gas- als auch die Adsorptionsphase. Unter Berücksichtigung der Adsorptionskoeffizienten und bestimmter Plasmakenngrößen erfolgte eine Verknüpfung verschiedener Einflussgrößen auf die Schichtabscheidung:



e-Elektron, M-Monomer, R-Radikal, S-Substrat, G-Gas, k-Geschwindigkeitskonstante. Die Polymerisationsrate ergab sich dann zu:  $r_p = (0,5dk_{pg} + K_R k_{ps}) [M_g][R_g]$ ,

mit  $K_R$ -Adsorptionskoeffizient der Radikale an der Elektrodenoberfläche  $[R_s] = K_R [R_g]$ , d-Abstand der Elektroden. Zur Lösung der Gleichung müssen die Monomer- und die Radikalkonzentration bekannt sein. Dann ergibt sich:

$$r_p = [M_g]_0^2 \frac{2ac[1 - \exp(-a-b)\tau]}{[(a-b)\exp(a+b)\tau]} \quad \text{mit } a = k_f[e], \quad b = (2/d)k_a[S], \quad c = (0,5d)k_f + k_{ps}, \quad \tau = V/Q \quad \text{mit}$$

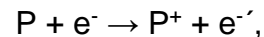
Q=Monomerflußrate und V=Volumen der Plasmazone.

- Die Gruppe um **Baddour** verlegte die Aktivierungsprozesse der Moleküle in die Gasphase und die Schichtfortpflanzung in die Adsorptionsschicht, wobei Elektronenstöße mit dem Monomer die Polymerisation auslösen sollten [D. K. Lam, R. F. Baddour, A. F. Stancell, J. Macromol. Sci.-Chem., 10 (1976) 421].
- **Morita** postulierte für Hochfrequenzplasmen wegen der darin oszillierenden Ladungsträger ebenfalls einen radikalischen Mechanismus, während im Niederfrequenzbereich ionische Mechanismen dominierten sollten [S. Morita, G. Sawa, M. Ieda, J. Macromol. Sci.-Chem. 10 (1976) 501].
- **Shen und Bell** benutzten eine bindungsenergetische Betrachtungsweise der organischen, zu polymerisierenden Substanzen und bezogen sich auf einen radikalischen Mechanismus mit der Begründung, dass in elektrischen Entladungen etwa um den Faktor  $10^4$  höhere Konzentrationen an Radikalen im Vergleich zu denen der Ionen gefunden werden [M. Shen, A. T. Bell, Plasma Polymerization, ACS Symp. Ser. 108 (1979) 1].

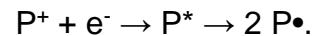


# Kinetics - Ion-Molecule Reactions

- Erste Modellvorstellungen auf Basis eines ionischen Mechanismus und der adsorbierten Moleküle auf der Substratoberfläche entwickelten **Williams und Hayes** 1966 [D. T. Williams, M. W. Hayes, *Nature* 209 (1966) 769]. Die Polymerisationsrate wurde mit  $m = \alpha \cdot I \cdot t$  beschrieben, wobei  $m$  die abgeschiedene Polymermasse pro Fläche ist,  $\alpha$  eine von der Adsorption abhängige Konstante,  $I$  die Stromdichte an der betrachteten Elektroden (Wechselstrom, kHz) und  $t$  die Abscheidezeit sind.
- 1970 vervollkommnete **Poll** dieses physikalische Modell durch Betrachtung der Transportrate der Ionen zur Oberfläche, die durch die ambipolare Diffusion und die elektrische Randschicht kontrolliert wird [H.-U. Poll, *Z. Angew. Phys.*, 4 (1970) 260]. Das Modell von Poll basiert auf einem ionischen Initiierungsschritt:



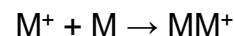
dem dann radikalische Schritte folgen. Zunächst sollen die positiven Ionen sehr schnell rekombinieren [H. Drost, *Plasmachemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1978*]:



Es folgt:  $dP^\bullet/dP = k_1 j^2$  ( $j$ -Stromdichte). Das Polymerwachstum ist das Produkt aus Radikal- und Monomerteilchenkonzentration. Unter Zugrundelegen des Langmuir-Adsorptionsmodells ergibt sich:  $dn/dt = \gamma \Phi (1 - n/n_0) - n/\tau$ , wobei sind:  $\gamma$ -Haftkoeffizient,  $\Phi$ -mittlere Stoßzahl der Wärmebewegung,  $n_0$ -Sättigungsbedeckung,  $\tau$ -mittlere Verweilzeit der Teilchen,  $\tau_0 \cdot 10^{-13}$  s,  $p$ -Gasdruck. Nach Berücksichtigung des Wirkungsquerschnittes der Teilchen bei der Polymerisation usw. ergibt sich das Wachstumsgesetz für  $P$ :

$P = \gamma \Phi (1 + Z_e \gamma \Phi / J_0 2 q n_\infty)^{-1}$  mit  $1/n_\infty = 1/n_0 + 1/\gamma \Phi Z$ . Dieser Mechanismus beachtet primär keine chemischen Mechanismen, was durchaus für die energiereichen, oft üblichen Plasmabedingungen zutrifft.

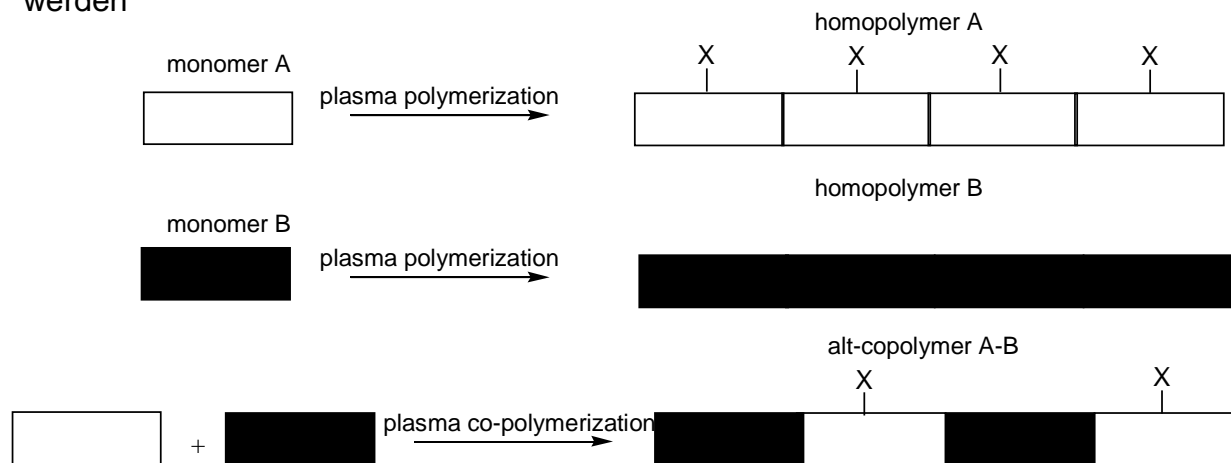
- **Westwood** betrachtete 1971 die ionische (kationische) Ketten-Fortpflanzung als entscheidenden Schritt für die Polymerbildung bei der Plasmapolymerisation von Vinylchlorid [A. R. Westwood, *Europ. Polym. J.* 7 (1971) 363].
- **Thompson und Mayhan** präsentieren 1972 ebenfalls einen kationischen Mechanismus, dem sie die größte Wahrscheinlichkeit beimaßen [L. F. Thompson, K. G. Mayhan, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 2317]. Diesen Schluß zogen sie aus Experimenten, bei denen Radikalfänger-Zugaben zum Plasma keine Auswirkung auf die Schichtwachstumsrate zeigten. Den Initiierungsschritt vermuteten sie im Zerfall eines angeregten Monomermoleküls  $M^*$  in bevorzugt  $M^+$ , aber auch in  $M^\cdot$ ,  $M^{\bullet+}$ ,  $M^\cdot$  oder in ein Ionenpaar  $P^+$  und  $Q^-$  (was aber relativ viel Energie benötigt). Diese Spezies sollten auch direkt durch einen unelastischen Elektronenstoß erzeugt werden können, wie beispielsweise  $M + e^- \rightarrow M^+ + e'^- + e''^-$ . Die Kettenfortpflanzung sollte dann nach einem kationischen Mechanismus erfolgen:



# Plasma and Chemical Copolymerization

Unter Annahme einer alternierenden Copolymerisation sollte das Dazwischenschieben nicht-funktionalgruppentragender Bausteine zur einer Vergrößerung des Abstandes zwischen zwei benachbarten funktionellen Gruppen führen, womit deren Dichte je nach Zusammensetzung des Comonomerengemisches beliebig variiert werden kann.

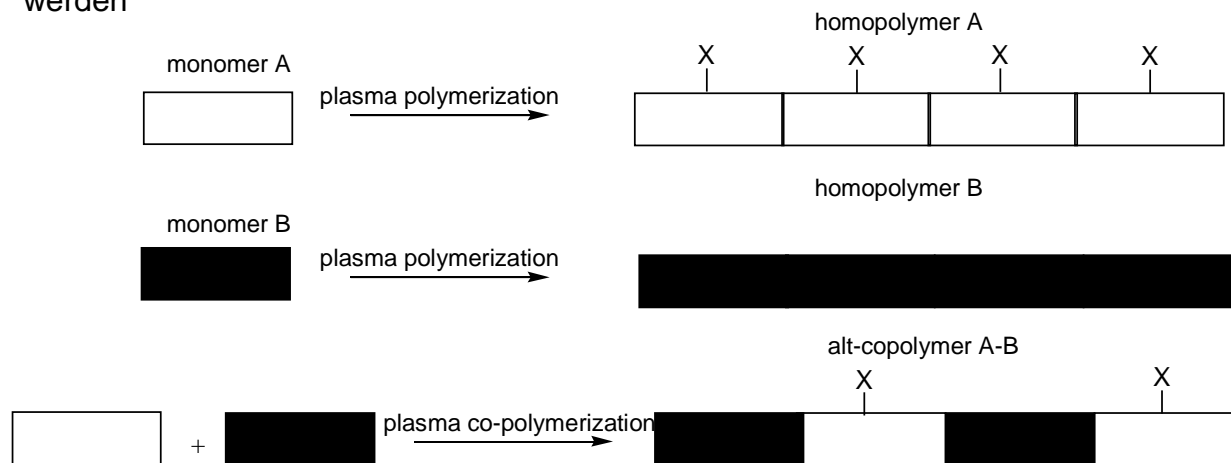
Die OH-Gruppendichte konnte beispielsweise bei Verwendung von Allylalkohol und Ethylen von 0 bis 30 OH/100 C beliebig variiert werden



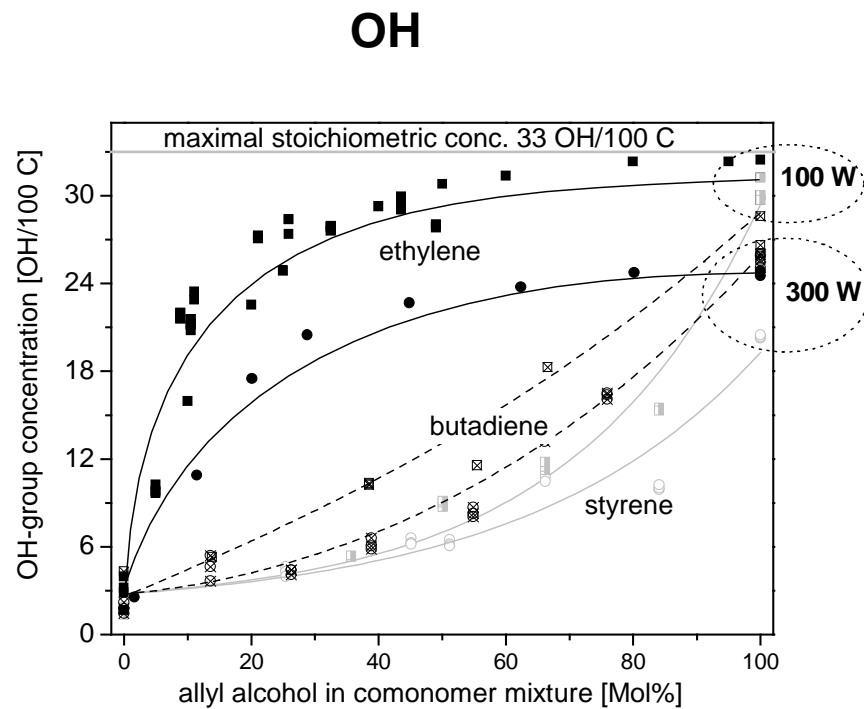
# Plasma and Chemical Copolymerization

Unter Annahme einer alternierenden Copolymerisation sollte das Dazwischenschieben nicht-funktionalgruppentragender Bausteine zur einer Vergrößerung des Abstandes zwischen zwei benachbarten funktionellen Gruppen führen, womit deren Dichte je nach Zusammensetzung des Comonomerengemisches beliebig variiert werden kann.

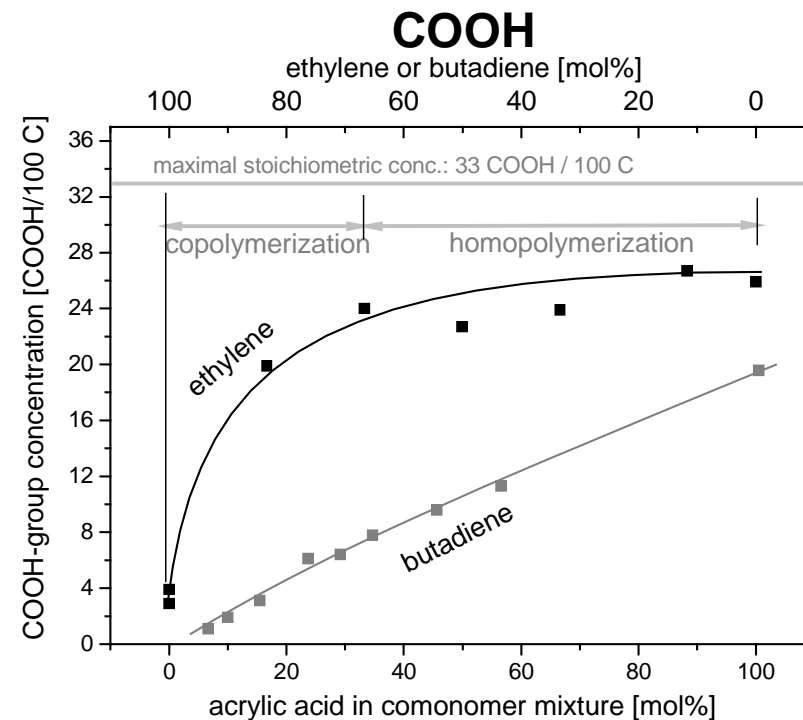
Die OH-Gruppendichte konnte beispielsweise bei Verwendung von Allylalkohol und Ethylen von 0 bis 30 OH/100 C beliebig variiert werden



# OH/COOH Retention vs. Mixing Ratio



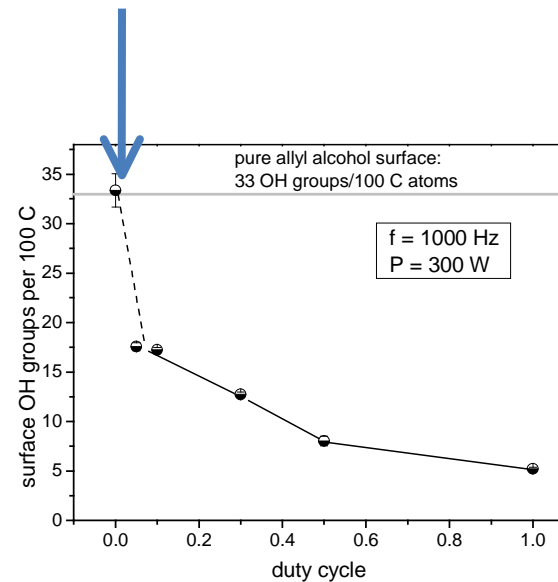
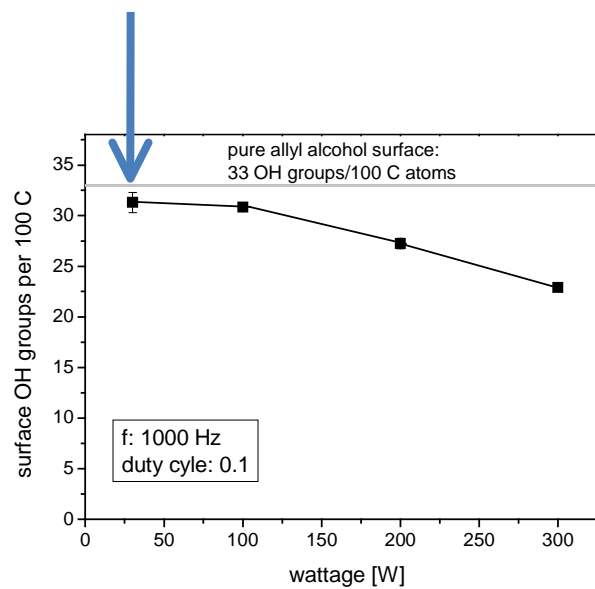
**Yield in OH groups for plasma-initiated copolymerization of allyl alcohol and butadiene, ethylene and styrene**



**Yield in COOH groups for plasma-initiated copolymerization of acrylic acid and butadiene, ethylene**

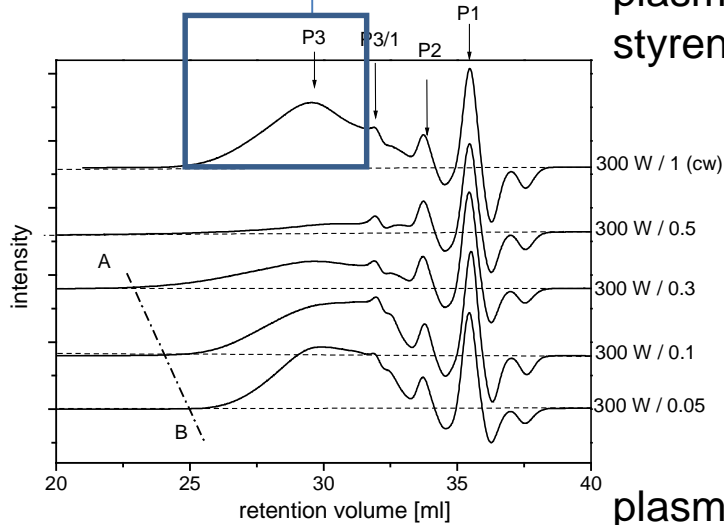
# OH-retention vs. Wattage/Duty Cycle for plasma-polymerized allyl alcohol

Nearly complete retention of all OH groups in the deposited plasma polymer; indication for preferred chemical reactions (?)



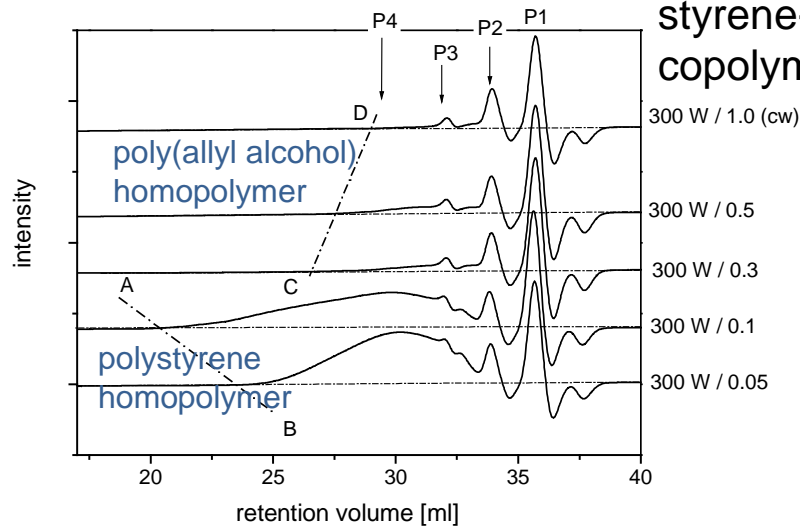
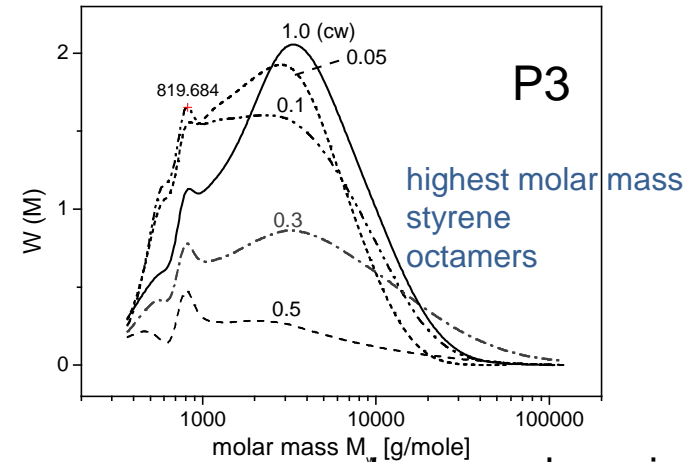
# SEC Analysis of PS, PAAIc, PS-PAAIc

Soluble fractions



plasma-polymerized styrene

plasma-polymerized styrene P3



plasma-polymerized styrene-poly(allyl alcohol) copolymer

plasma-polymerized poly(allyl alcohol)

