

研究简报

乙烯和丙烯的等离子体聚合及聚合物结构的研究*

陈捷 刘学恕 叶牧 王世才 卢丽珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

文献[1—3]曾报导过应用等离子体聚合方法制备有机聚合物薄膜。为掌握等离子体聚合物的性能,进而扩展其用途,对其结构进行研究具有一定的意义。Kobayashi 等^[4]研究了用内部电极等离子体装置制备的聚乙烯的结构,并指出其为交联结构。他们^[5]用同样装置研究了单体流量对丙烯聚合膜淀积速率的影响。我们用较简单的外部电容耦合式聚合装置,研究了在辉光区中乙烯和丙烯的聚合规律,并应用元素分析、红外光谱和 X 射线衍射法研究了聚合物的结构。

实 验 部 分

乙烯系北京前进化工厂产品,纯度为 99.85%,丙烯系北京向阳化工厂产品,纯度为 99.99%,均未经提纯直接使用,实验装置如图 1 所示。发生器为 GP06-DL₃, 频率为 14 ± 2 MHz, 铁岭地区电子设备厂产品。聚合物淀积量是通过放置在反应器中不同位置上的基片,根据反应前后重量变化来测定的。主要反应条件:温度为室温,压力为 1×10^{-1} 托,功率为 60 瓦。元素分析样品是从反应器壁(0—25 厘米)上刮取的。X 射线衍射谱是应用日本理学电机的 2028 型 X 射线 (CuK_α) 衍射仪测定的。我们将乙烯和丙烯直接淀积在抛光的 NaCl 晶片上,测定红外光谱。

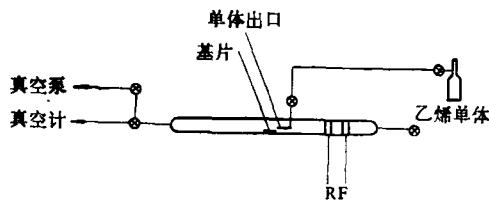


图 1 电容耦合式等离子体聚合装置示意图

结 果 和 讨 论

我们在不同功率下,测定了乙烯聚合膜的淀积分布,结果示于图 2。从图可知,在 0—4 厘米范围内聚乙烯的淀积速率出现高峰,五条曲线均有同一趋势,这表明在此范围内聚合膜的淀积速率较快。丙烯的规律类似于乙烯,但淀积速率的高峰在 -2.0—2.0 厘米之间。上述结果表明,功率在 20—100 瓦范围内对乙烯和丙烯的聚合膜淀积速率影响

* 曾在中国核学会辐射研究与辐射工学会第一届代表会议上宣读,1982 年 1 月 30 日收到。

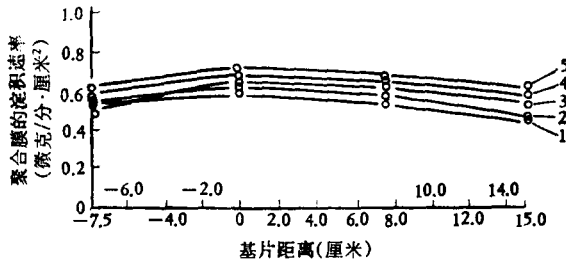


图 2 不同功率下基片距离对乙烯聚合膜沉积速率的影响
 时间: 60 分; 压力: 10^{-1} 毛 1—20(瓦); 2—40(瓦);
 3—60(瓦); 4—80(瓦); 5—100(瓦);

表 等离子体聚乙烯和聚丙烯中的 H/C 比

单 体	单体中的 H/C	聚合物中的 H/C	聚合物中的 H/C 单体中的 H/C
乙 烯	2.00	1.31	0.66
丙 烯	2.00	1.39	0.70

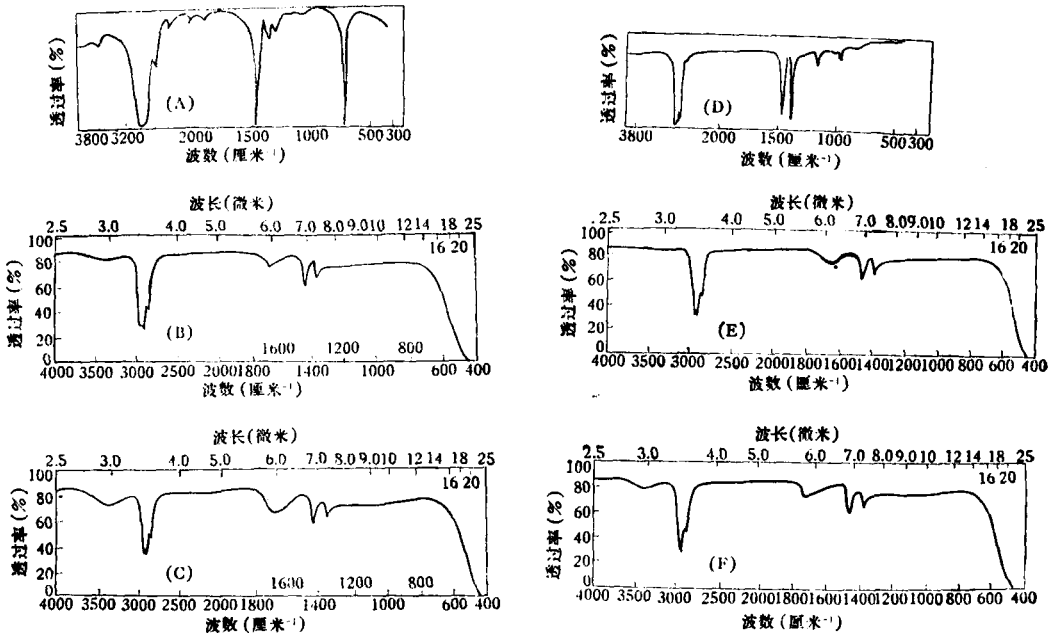


图 3 聚乙烯膜和聚丙烯膜的红外光谱图比较

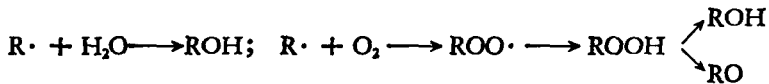
(A) 化学法聚乙烯膜^[2]; (B) 镀在 NaCl 晶片上的等离子体聚乙烯膜; (C) 将(B)在 80°C 空气中热处理 60 分钟; (D) 化学法聚丙烯膜^[2]; (E) 镀在 NaCl 晶片上的等离子体聚丙烯膜; (F) 将(E)在 100°C 空气中热处理 60 分钟

不大。但一般功率以 40—60 瓦最合适。

我们应用元素分析研究了等离子体聚乙烯和聚丙烯的组成变化, 结果如上表, 由表可知, 聚乙烯和聚丙烯中的 H/C 比分别由 2.00 降到 1.31 和 1.39。这说明, 聚合过程中有

氢的脱离,形成了活性中心,从而引起交联反应,形成交联结构。

另外,为了从基团变化引起结构变化的角度来考察等离子体聚乙烯和聚丙烯的结构,我们还测定了这两种等离子体聚合物膜的红外光谱,并与化学法制得的聚合物相比较,其结果示于图 3(A、B、C、D、E、F)中。从图 3(A)、(B)、(D)和(E)看出,等离子体聚乙烯和聚丙烯除了具有化学法聚乙烯和聚丙烯的 $3000-2850\text{cm}^{-1}$ 区的 CH_2 的伸展振动, 1460cm^{-1} 的 CH_2 弯曲振动和 1369cm^{-1} 的非平面摇摆振动外,其它谱带则有明显的差别。例如图 3(B)和 3(E)中,表征线性结构的聚乙烯次甲基的 730cm^{-1} 和 720cm^{-1} 吸收峰,和表征聚丙烯线性结构的 960cm^{-1} 和 1150cm^{-1} 吸收峰分别消失,这说明,这两种聚合物的线性结构起了变化,转变为交联结构。另一特征是在图 3(B)和 3(E)中,在 $3600-3200\text{cm}^{-1}$ 区, $1740-1540\text{cm}^{-1}$ 区分别出现 OH 基和 $\text{C}=\text{O}$ 基吸收峰。这是由于在聚合物中存在稳定的游离基^[4]与空气中氧和微量水作用形成 OH 和 $\text{C}=\text{O}$ 基所致。



将等离子体聚乙烯膜和聚丙烯膜在空气中于 100°C 热处理 60 分钟后,分别测定红外光谱,其结果示于图 3(C)和 3(F),从图可知,热处理后, OH 基和 $\text{C}=\text{O}$ 基谱带强度皆有所增加,这是因为热处理过程中,游离基与氧和微量水进一步反应所致的。

为了进一步探讨等离子体聚乙烯膜和聚丙烯膜的结构,我们测定了化学法聚乙烯和聚丙烯同等离子体聚乙烯膜和聚丙烯膜的 X 射线衍射谱,结果示于图 4(A)、(B)、(C)、(D)。

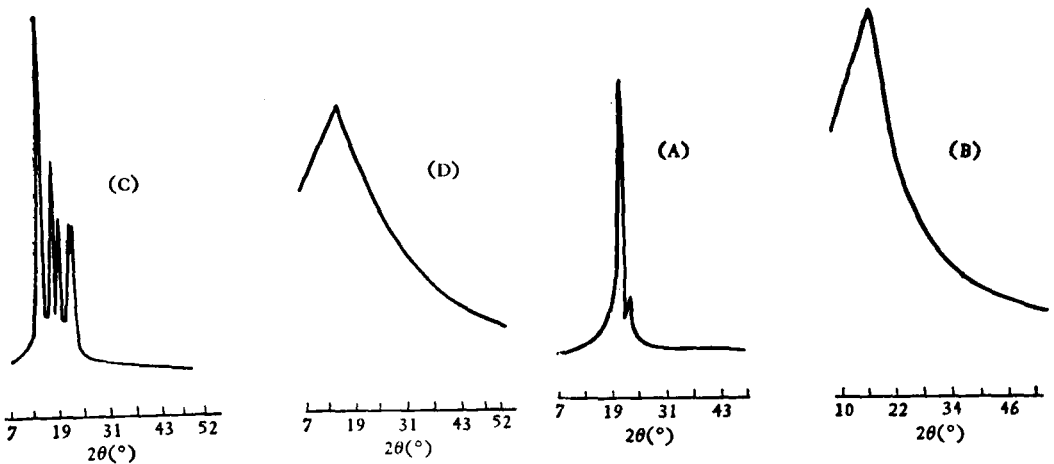


图 4 聚乙烯和聚丙烯的 X 射线 ($\text{CuK}\alpha$) 衍射谱

(A) 化学法聚乙烯; (B) 等离子体聚乙烯; (C) 化学聚丙烯; (D) 等离子体聚丙烯

从图 4 看出, 4(A) 和 4(C) 中的结晶峰,在 4(B) 和 4(D) 中分别消失,而且出现弥散峰,这是由于链的规整性被破坏,转变成非晶结构,因而有可能产生交联结构。

根据上述元素分析,红外光谱和 X 射线衍射谱等三方面的数据,可以认为在辉光区中

乙烯和丙烯的等离子体的聚合膜具有交联结构。

致谢 本所二十室测定红外光谱和 X 射线衍射谱;九室测定元素分析,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Колотыркин, В. М., Гильман, А. Б., Цапук, А. К., *Успехи химии*, **36**, 1380 (1967).
- [2] Mearns, A. M., *Thin Solid Films*, **3**, 201(1969).
- [3] Havens, M. R., Biolsi, M. E. and Mayhan, K. G., *J. Vac. Sci. Tech.*, **13**, 575(1976).
- [4] Kobayashi, H., Bell, A. T., Shen, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 885(1973).
- [5] Kobayashi, H., Bell, A. T., Shen, M., *Macromolecules*, **7**, 277(1974).
- [6] Atlas of Polymer and Plastics Analysis, Second, Completely Revised edition, Vol. 1, D. O. Hummel, New York (1978). p. 1, 7.

PLASMA HOMOPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPYLENE

Chen Jie Liu Xueshu Ye Mu Wang Shicai and Lu Lizhen
(*Chang Chun Institute of Applied, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The plasma homo polymerization of ethylene and propylene was carried out in a capacitive coupling external electrode apparatus.

The structure of the polymers was found to be highly cross linked through characterization by using elementary analysis, IR and X-ray diffraction methods.