

等离子体聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯结构的研究*

陈捷 刘学恕 刘玉珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

应用元素分析、红外光谱和X射线衍射法研究了由外部电容式聚合装置制备的等离子体聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯的结构,结果表明,在辉光区中所制得的二种等离子体聚合物的结构中,—CF₂—基的浓度减少,从而生成交联的产物。另外,应用红外光谱研究了二种等离子体聚合膜的某些光学性质,在4000—200cm⁻¹范围内只出现一个明显的吸收峰,聚合膜在较广的光谱波段有不同的增透作用,聚合膜具有较好的热稳定性。

碳氟化合物的等离子体聚合膜具有优异的光学特性、疏水性、耐高温和无针孔等性能,近年来颇受重视。Hollahan等^[1]应用内极式聚合装置研究了四氟乙烯(TFE)和三氟氯乙烯(CTFE)等含氟单体的聚合,推测聚合膜具有交联结构;Yasuda等^[2]应用感应耦合式聚合装置研究了TFE的等离子体聚合规律并对聚合膜进行了ESCA的定性表征。我们用外部电容耦合式聚合装置制备了PTFE和PCTFE膜,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及其某些光学性质。

实 验 部 分

TFE为锦州化工一厂产品,CTFE为上海曙光化工厂产品,纯度为聚合规格,经硅胶脱阻聚剂后直接使用。氩气为抚顺市氧气厂产品,纯度是99.99%。

聚合时,TFE应用GP-O6-DL₃型(频率为14±2MHz)和CTFE应用GP-200-1型(频率为13.50MHz)高频等离子体发生器为射频源。主要聚合条件是:功率60瓦;反应体系的真空度为1×10⁻¹托;电极方式为两侧式;聚合温度为室温。

红外光谱将TFE或CTFE直接淀积在已抛光好的NaCl晶片上测定的。

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。

结 果 和 讨 论

等离子体聚合物的最大特征是具有高度交联的网络结构。为了研究该聚合膜的结构,我们首先进行了等离子体PTFE和PCTFE的元素分析,结果列于表1。

* 曾在1980年全国第二次有机氟化学会议上宣读,本刊于1981年12月4日收到。

表 1 等离子体 PTFE 和 PCTFE 的元素分析结果

单 体	单体中的 F/C 比 (Cl/C 比)	聚合物中的 F/C 比 (Cl/C 比)	聚合物中的 F/C	聚合物中的 Cl/C
			单体中的 F/C	单体中的 Cl/C
四氟乙烯	2.00	1.24	0.62	—
三氟氯乙烯	1.50(0.50)	1.08(0.41)	0.72	0.82

从表 1 看出, F/C 比从理论值的 2.00 减少为 1.24(PTFE)和从 1.50 降至 1.08(PCTFE), 聚三氟氯乙烯中的 Cl/C 比从 0.50 降至 0.41, 这表示氟和氯的含量明显减少。据粗略估计, 在 PTFE 和 PCTFE 中每一个重复单元脱去一个氟原子, 在 PCTFE 中每五个重复单元脱去一个氯原子。这表明在等离子体聚合过程中产生氟和氯的脱离, 形成活性中心, 从而引起交联反应。另外, 对化学法 PTFE、PCTFE 膜与等离子体 PTFE 和 PCTFE 膜的红外光谱进行了比较, 如图 1 和图 2 所示。从图 1 和图 2 的各自对比中可见, 在 (B) 中表征线性链段 $-(CF_2-CH_2)_n-$ 的 $562cm^{-1}$ 吸收峰消失, 即表示等离子体 PTFE 和 PCTFE 的结构中线性链段的消失, 这与元素分析结果中的 F/C 比降低, 即在聚合物结构中 F 明显减少是一致的。

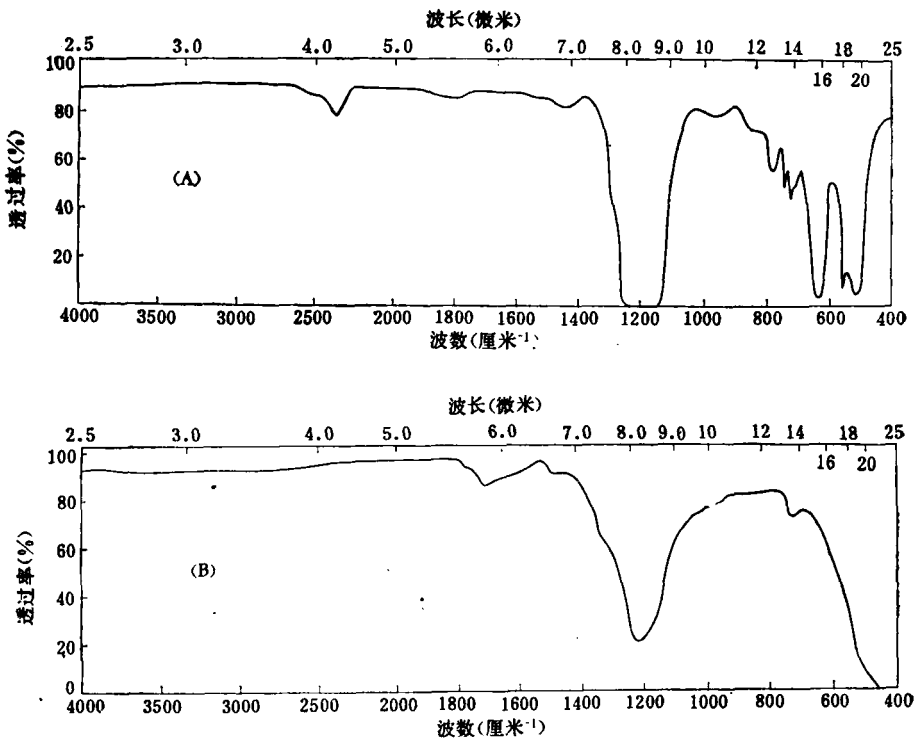


图 1 聚四氟乙烯膜的红外光谱图比较

(A) 化学法聚四氟乙烯膜; (B) 等离子体聚四氟乙烯膜

为了进一步探讨等离子体 PTFE 和 PCTFE 的结构, 我们还从聚合物结晶状态变化角度对比了化学法 PTFE、PCTFE 和等离子体 PTFE、PCTFE 的 X 射线衍射谱, 分别示于

图 3 和图 4.

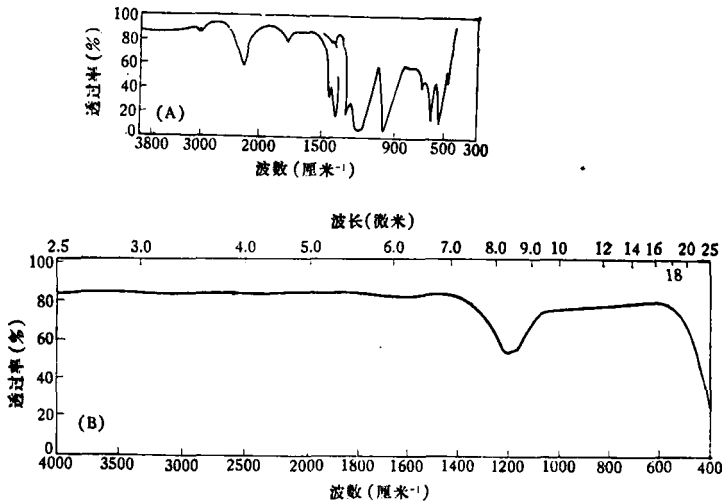
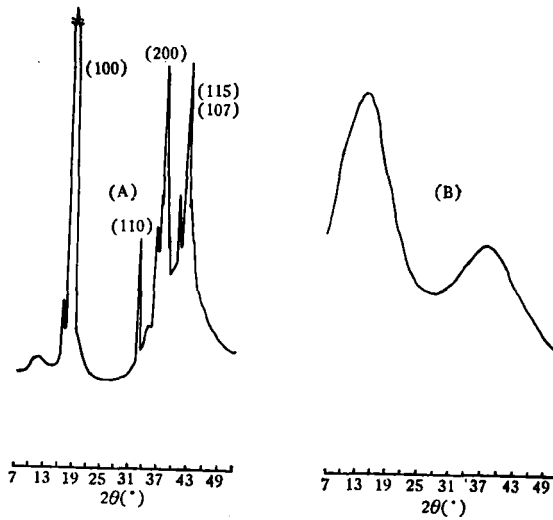


图 2 聚三氟氯乙烯膜的红外光谱图比较

(A) 化学法聚三氟氯乙烯膜*; (B) 等离子体聚三氟氯乙烯膜

* Hummel, D.O. "Atlas of Polymer and Plastics Analysis" Vol. 1, 1978, p.318.

图 3 聚四氟乙烯的X射线 (CuK α) 衍射谱比较

(A) 未处理的化学法聚四氟乙烯粉; (B) 等离子体聚四氟乙烯

从图 3 和图 4 的分别对比中可知, 化学法 PTFE 和 PCTFE 的结晶峰在二者的等离子体聚合物中均未出现, 而被明显的非晶的弥散峰所取代。一般来说, PTFE 的结晶结构主要是由 $-(CF_2)_n-$ 链段所组成, 因此可以认为, 由于在聚合过程中 $-CF_2-$ 基上的 F 大量脱离, 所以等离子体 PTFE 中的 $-(CF_2)_n-$ 链段的规整性被破坏, 因而由结晶结构转变为非晶结构。

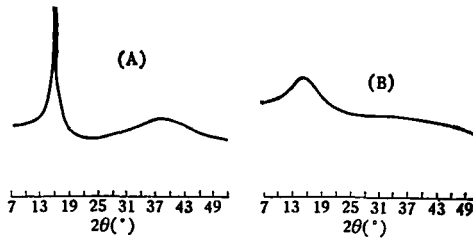


图 4 聚三氟氯乙烯的 X 射线 (CuK_α) 衍射谱比较
(A) 化学法聚三氟氯乙烯; (B) 等离子体聚三氟氯乙烯

上述元素分析、红外光谱和 X 射线衍射谱等三方面的数据表明,在辉光区中所形成的等离子体 PTFE 和 PCTFE 具有交联结构。此外,为了充分发挥碳氟聚合物膜的优异的光学特性和防潮性,我们应用等离子体聚合法将 TFE 或 CTFE 镀在碱金属卤化物晶片

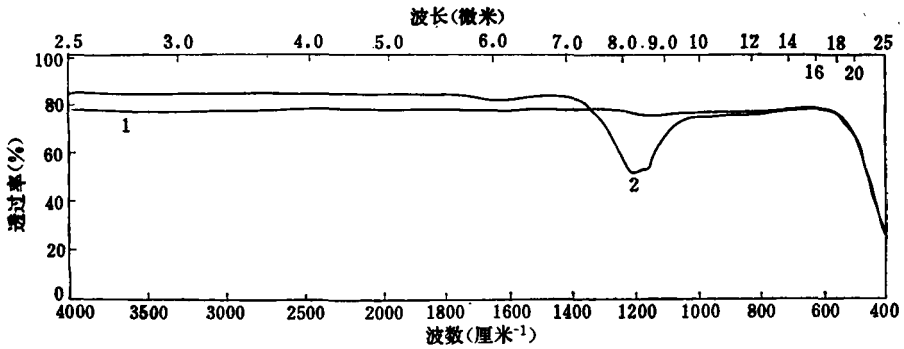


图 5 未镀膜和镀三氟氯乙烯膜的 NaCl 晶片的红外光谱图
1. 未镀膜; 2. 镀三氟氯乙烯膜

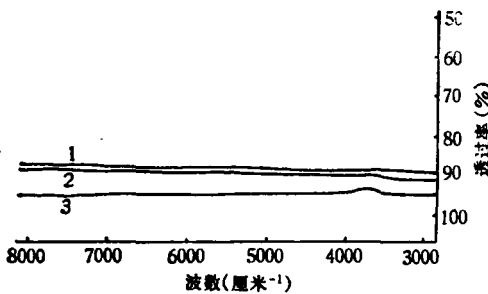


图 6 未镀膜和镀三氟氯乙烯膜的 NaCl 晶片和 KBr 晶片的近红外光谱图
1. 未镀膜; 2. 镀三氟氯乙烯膜的 KBr 晶片; 3. 镀三氟氯乙烯膜的 NaCl 晶片

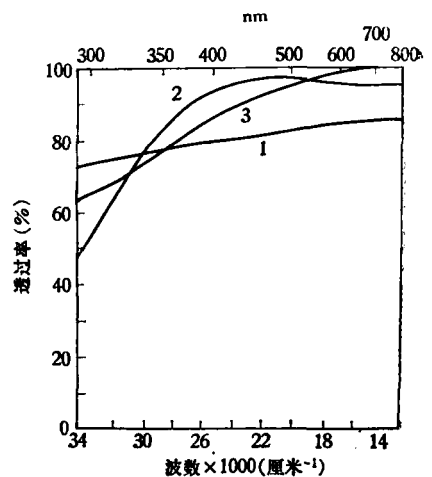


图 7 未镀膜和镀三氟氯乙烯膜的 NaCl 晶片的可见光谱图
1. 未镀膜; 2. 镀三氟氯乙烯膜的 NaCl 晶片 (210 分); 3. 镀三氟氯乙烯膜的 NaCl 晶片 (60 分)

(如 NaCl、KCl 和 KBr 等)上, 并研究了聚合膜的某些光学性质, 对光学器件的防护膜来说, 增透作用是很重要的, 为此我们将 CTFE 镀在 NaCl 和 KBr 晶片上并研究了其在红外, 近红外和可见光谱区的增透作用, 分别示于图 5、6 和 7。

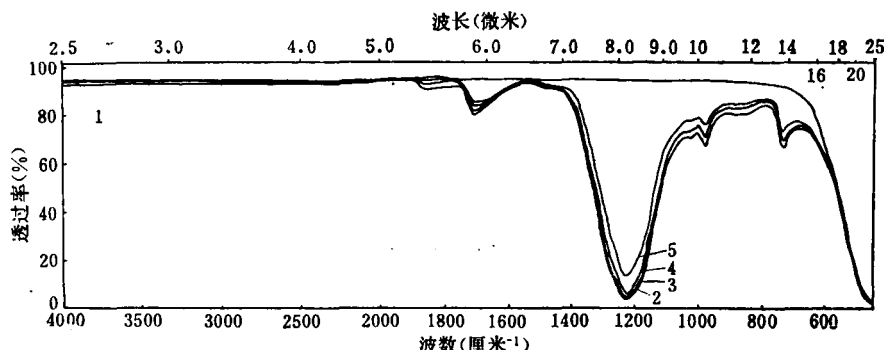


图 8 等离子体聚四氟乙烯膜的红外光谱图

1. 未镀膜的 NaCl 晶片; 2. 镀四氟乙烯膜的 NaCl 晶片(聚合后立即测定);
3. 将(2)在 150°C 空气中热处理 60 分; 4. 将(3)在 170°C 空气中热处理 60 分;
5. 将(4)在 200°C 空气中热处理 60 分

从图可知, 这种防护膜在较宽的光谱波段范围内均有增透作用, 如在红外区约增透 3—5%, 近红外区约增透 10%, 可见区亦有较大的增透作用。从图 5、6 和 7 还可看出, 除在红外区 1220cm^{-1} 处出现一个明显的吸收峰外, 在近红外和可见光区均未出现吸收峰。从图 8 看出, 等离子体 PTFE 膜的透过率约增加 4%, 只有在 1220cm^{-1} 处出现一个较强的吸收峰。

为了观察碳氟化合物的等离子体聚合膜的热稳定性及其与基片的粘附性, 我们将镀 TFE 膜的 NaCl 晶片分别在 150°、170° 和 200°C 的空气中热处理 60 分钟, 然后测定红外光谱示于图 8。从图 8 可知, 在本实验温度范围内, 热处理前后, 膜的透过率改变不大。另外, 我们对在 200°C (PTFE 膜) 和 186°C (PCTFE 膜) 分别热处理后的防护膜进行观察, 其结果是: 膜外观完好透明、无龟裂和脱落现象产生。这表明, 两种防护膜在高温下具有较好的热稳定性和一定的粘附性。我们应用这种等离子体镀膜技术, 将 TFE 或 CTFE 镀在 NaCl、KCl 和 KBr 等晶片上, 达到了防潮增透目的。

致谢: 本所二十室测定 X 射线衍射谱; 九室测定元素分析, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Hollahan, J. R., Wydeven, T., Johnson, C. C., *Appl. Opt.*, 1974, 13, 1844.
[2] Yasuda, H., Morosoff, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1003.

STUDY ON THE STRUCTURE OF PLASMA POLYMERIZED POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND POLY- CHLOROTRIFLUOROETHYLENE

Chen Jie Liu Xueshu and Liu Yuzhen

(Chang Chun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Plasma polymerization of tetrafluoroethylene and chlorotrifluoroethylene was conducted in a capacitive coupling external electrode apparatus. Results from IR, X-ray diffraction and elementary analysis show the polymer formed in the glowing region of plasma has a lower concentration of $-\text{CF}_2-$ groups and therefore it becomes a cross-linked product. IR spectroscopy was used to study some of the optical properties of plasma polymerized films. The films have a better transmittance over a wide spectral range and have good thermostability.