

研究简报

等离子体聚四氟乙烯的 ESCA 表征*

陈占勋 陈捷

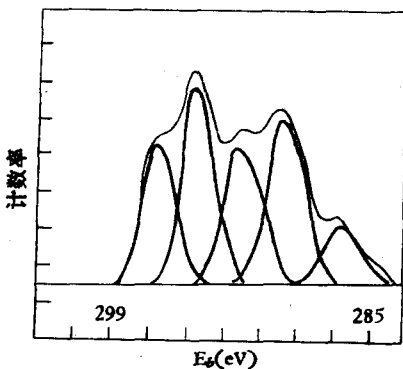
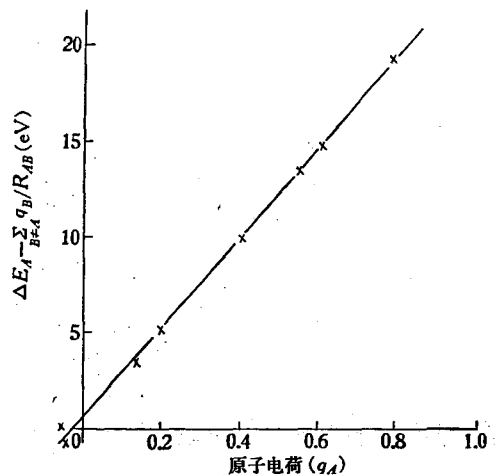
王志中

(中国科学院长春应用化学研究所) (吉林大学理论化学研究所)

研究碳氟化合物的等离子体聚合膜结构,对开拓新的应用领域及等离子体化学的基础研究均有实际意义。Pender 和 Nakajima 用内极装置合成了全氟化合物的等离子体聚合膜^[1,2],但在 C_{1s} 区的 ESCA 谱的归属方面存在分歧。本文采用外部电容耦合式装置合成了等离子体聚四氟乙烯 (PPTFE) 膜,应用 ESCA 表征了 PPTFE 的结构,并运用模型化合物的理论计算结果,总结出计算结合能位移的经验式,为 C_{1s} 区的 ESCA 谱的归属提出了本工作的根据。通过辉光区的 PPTFE 膜结构表征结果,建议了 PPTFE 的结构模型。

有关实验部分见文献[3]。ESCA 谱在岛津 ESCA-650B 型 X 光电子能谱仪上获得。以 $Au_{4f_{7/2}}$ (83.8 eV) 为基准,校准样品的表面荷电。并用 PAC-660 型计算机和曲线解析器,解析 C_{1s} 谱。其典型 ESCA 谱示于图 1。其谱呈现一个包络峰,被解析成五个峰。这表明 PPTFE 膜有五类碳原子基团,它们所处化学环境不同, C_{1s} 结合能位移也不同。为了对上述五个峰进行归属,首先进行了理论计算。依电荷电位模型^[4],其数学表达式为:

$$\Delta E_A = K_c q_A + \sum_{B \neq A} q_B / R_{AB} + b \quad (1)$$

图1 C_{1s} 区的 ESCA 谱图2 用电荷电位模型确定的 K_c 和 b
 $K = 23.25$; $b = 0.65$

式中 q_A 是原子 A 的电荷, R_{AB} 是原子 A 与 B 间距, K_c 和 b 是经验参数. 本工作用 TQ-16 机 CNDO 程序^[5], 通过做图法确定 K_c 和 b 值(见图 2).

再运用上式即可计算出模型化合物中某些含碳基团的 C_{1s} 结合能位移. 为此设计了有代表性的五类十三种模型化合物, 其 C_{1s} 结合能位移的计算结果列于表 1. 由表中数据看出, 同一种基团在不同结构环境中, 其 C_{1s} 结合能位移是不同的; 不含碳基团在相同的结构环境中, 其 C_{1s} 结合能位移也不同.

从表 1 的 1—9 号碳链中(1)、(4)、(6)位置上的 C_{1s} 结合能位移变化, 归纳出如下规

表 1 理论计算模型化合物中 C_{1s} 结合能位移

碳链号	C_{1s} 的结合能位移 (eV)	F/C	碳链号	C_{1s} 的结合能位移 (eV)	F/C
1	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (1) (4) (6)* 1.01 0.93 0.53	0	8	$\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_3$ (1) (4) (6) 6.03 7.71 9.11	2.20
2	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHF—CH}_2\text{—CH}_3$ 3.30 1.21 0.73	0.20	9	$\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_3$ 8.18 7.96 9.30	2.40
3	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ 5.45 1.50 0.92	0.40	10	$\text{CHF}_2\text{—C(CHF}_2)_2\text{—CHF}_2$ 3.77 7.00	1.60
4	$\text{CH}_2\text{F—CHF—CH}_2\text{—CHF—CH}_2\text{F}$ 2.02 3.94 3.60	0.80	11	$\text{CHF}_2\text{—C(CHF}_2)_2\text{—CF}_2\text{—CHF}_2$ 3.86 6.94 7.40 6.71	1.67
5	$\text{CH}_2\text{F—CHF—CHF—CHF—CH}_2\text{F}$ 4.37 4.23 3.82	1.00	12	$\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_3$ 3.28 7.13 8.78	1.67
6	$\text{CH}_2\text{F—CHF—CF}_2\text{—CHF—CH}_2\text{F}$ 6.52 4.50 4.00	1.20	13	$\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_3$ 2.81 3.00 7.04 8.99	1.43
7	$\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_3$ 3.72 7.46 8.92	2.00			

* 1—9*碳链上(1)、(4)、(6)位置系 CNDO 程序中编号

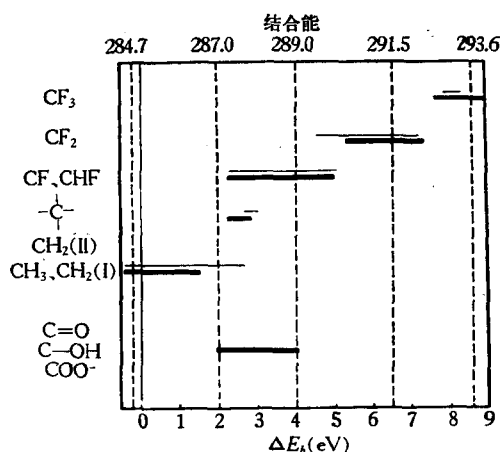


图 3 某些选择性基团的 C_{1s} 结合能位移的实验值与计算值

自低至高的编号为 1*—5* 峰

— 文献实验值; — 本文计算值

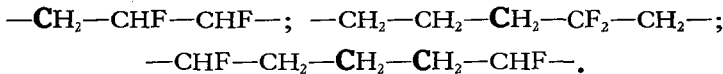
律。若 F 原子为取代基, 分别取代碳链上的 α 、 β 、 γ 位碳上的一个 H 原子, 则分别可使 α 位碳上的 $1s$ 结合能增值, 被称作 α 、 β 、 γ 取代效应, 总效应的经验式可表达为:

$$\Delta E_b = a\alpha + b\beta + c\gamma \quad (2)$$

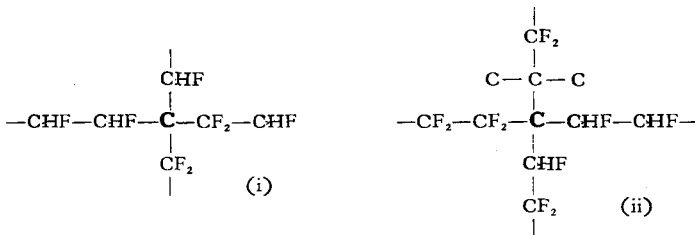
式中 a 、 b 、 c 分别为相应碳原子上取代基 F 的个数; α 、 β 、 γ 值分别为 2.23 ± 0.08 、 0.27 ± 0.02 和 0.20 ± 0.02 eV。应用该经验式可估算出结合能位移。

一些选择性基团上 C_{1s} 的 ΔE_b 实验值与计算值示于图 3。从图可以看出, 每种基团在 C_{1s} 上的 ΔE_b 值变化范围均较宽。定性地表明, 当给定某碳链的碳原子后, 其 ΔE_b 值不仅与成键原子有关, 也受相邻和次相邻碳上的取代基的影响。 α 、 β 、 γ 取代效应可半定量地表示出这种影响。图 3 表明 $4^{\#}$ 与 $5^{\#}$ 峰位高, ΔE_b 值分别为 6.5 和 8.6 eV, 由上述取代效应经验式可知, 反映出强的取代效应, 即 α 碳上的 F 原子是 2 或 3, 并有较强的 β 、 γ 取代效应。因此 $4^{\#}$ 与 $5^{\#}$ 峰归属为 CF_2 、 CF_3 基团是无疑的。

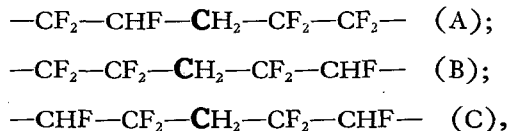
ESCA 测定的 $1^{\#}$ 峰位是 284.7 ± 0.4 eV, 峰面积 5% 左右。如所周知, 聚乙烯的 C_{1s} 结合能为 284.6 eV, 可见 $1^{\#}$ 峰应归属于 CH_2 、 CH_3 烃类基团, 它主要来自聚合体系及 ESCA 实验中的污染。图中 $1^{\#}$ 峰的基团标作 $CH_2(I)$, 因其仅有 β 、 γ 取代效应, 故 ΔE_b 值不大于 0.5 eV, 依此, $CH_2(I)$ 链段可推测有:



$2^{\#}$ 峰位在 287.0 ± 0.3 eV, 峰面积 20%。主要应归属为季碳原子。且季碳所处链段可能为:

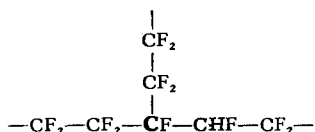


用(2)式计算, (i) 类季碳的 ΔE_b 为 2.8, 结合能为 287.8 eV; (ii) 类季碳的 ΔE_b 是 2.5 eV, 结合能为 287.5 eV。可见 $2^{\#}$ 峰属于此类型链段的季碳基较为合适。此外, 通过理论推算, $2^{\#}$ 峰也可能包括少量的 $CH_2(II)$ 基团。 $CH_2(II)$ 所处的结构有:



用(2)式同样可计算出 A、B、C 三类 $CH_2(II)$ 基团的 C_{1s} 结合能分别为 286.6、286.7 和 286.5 eV。

$3^{\#}$ 峰在 289.0 ± 0.2 eV, 峰面积 22%。可归属为 CF 基和少量 CHF 基。CF 基的可能链段为:



则 ΔE_b 为 4.8eV, 结合能 289.8eV. CHF 基可能链段为 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, 则 $\Delta E_b = 1\alpha + 4(\beta + \gamma)$, 结合能为 289.1eV. 从文献测定值的对比中, 还可以进一步说明这一点. 例如 $-(\text{CHF}-\text{CHF})-$ 链段的 C_{1s} 结合能为 288.4 eV, 这是 CHF 基的 C_{1s} 结合能值比本实验的 3[#] 峰位低 0.6eV, 显然是该碳链中的 β 、 γ 位碳未被全氟化. 而 PPTFE 膜中测得 CF_2 与 CF_3 基团的相对含量为 50% 左右.

PPTFE 在辉光区中 C_{1s} 的五个峰归属, 归纳为表 2, 由表 2 数据看到, 端基 CF_3 相对含量为 21%, 支化交联型基团 $-\text{C}-$ 和 $-\text{CF}-$ 约占 42% (包括少量线型基团 $\text{CH}_2(\text{II})$ 、CHF), 此外还测得辉光区 PPTFE 的 F/C 比为 1.42. 这充分说明, 辉光区中形成的 PPTFE 是高度支化交联的.

表 2 C_{1s} 区五个峰位的归属

峰 号	1	2	3	4	5
峰位 (eV)	284.7±0.3	287.0±0.3	289.0±0.2	291.5±0.2	293.6±0.1
归属	$\text{CH}_2(\text{I})$	$-\text{C}-, \text{CH}_2(\text{II})$	CF, CHF	CF_2	CF_3
相对含量 (%)	5	20	22	32	21

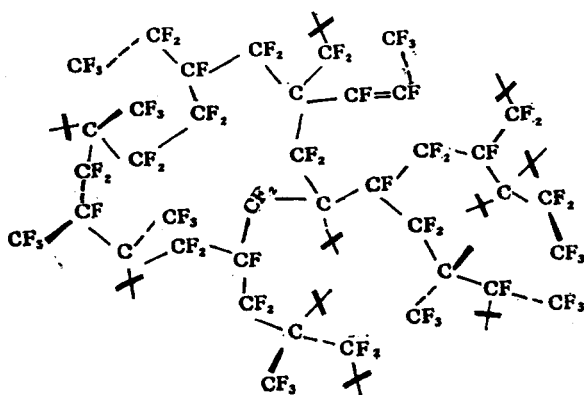


图 4 辉光区中形成 PPTFE 膜的结构模型

基于上述讨论, 现将辉光区中形成的 PPTFE 膜结构模型, 示于图 4.

参 考 文 献

- [1] Nakajima. K. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, 23, 2627.
- [2] Pender, M. R., et al., *ACS Symposium Series*, **1979**, 108, 147.
- [3] 陈 捷等, 中国科学院长春应用化学研究所集刊, **1982**, 第 19 集, 75.

[4] Siegbahn, K. et al., "ESCA Applied to Free Molecules", 1969.

[5] 沈尔中、郭纯孝、王志中, "TQ-16 计算机 ALGOL 语言 CNDO 程序", 1980.

A STUDY ON MECHANISM AND PRODUCT STRUCTURE OF POLYMERIZATION REACTION OF TETRAFLUOROETHYLENE IN THE GLOW DISCHARGE ESCA CHARACTERIZATION OF PLASMA-POLYMERIZED TETRAFLUOROETHYLENE (I)

CHEN Zhanxun and CHEN Jie

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

WANG Zhizhong

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

PPTFE has been synthesized using a RF external capacitively coupled discharge apparatus. The binding energy shifts of C_{1s} in the PPTFE was calculated by means of both Siegbahn's charge potential model through CNDO/2 method and Pauling's valence model. The results have proved that there exist $CH_2(I)$, $-\overset{|}{C}-(CH_2(II))$, $CF(CHF)$, CF_2 and CF_3 groups in the polymer. From the calculated results of the model compounds. An empirical formula of calculating energy shifts: $\Delta E_i = a\alpha + b\beta + c\gamma$, was deduced. In addition, on the basis of characterization of the structures of the products formed in glow discharge a structural model of the PPTFE is proposed.