

研究简报

四氟乙烯等离子体聚合的研究

II. 四氟乙烯等离子体聚合的反应历程*

陈占勋 陈捷 刘学恕

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

在前报^[1], 已应用 ESCA 等方法研究了辉光区和非辉光区等离子体聚四氟乙烯 (PPTFE) 淀积膜的结构。鉴于等离子体聚合反应的复杂性, 前人对等离子体聚合反应机理争论较大, 争论焦点集中在反应的活性种是离子还是自由基以及反应的地点这两个问题上^[2-6]。本工作在前报工作的基础上, 进一步应用 ESR 检测出等离子体气体流出物的冷凝物中含有大量自由基, 为证实等离子体聚合的自由基反应历程提供了新依据; 还采用 GC-MS 表征了气体冷凝物的结构。比仅用 MS 分析气相产物有较大优点^[5,6]。综合这些实验结果, 为推测四氟乙烯等离子体聚合反应历程奠定了一定的基础。

实验装置及操作见前报^[1]。气体冷凝物系反应过程中在液氮冷阱上的冷凝物, 收集后在液氮中保存待用。电子自旋共振仪为 JES-P₁₀B 型, 色谱-质谱仪为 JMSD-100 型。

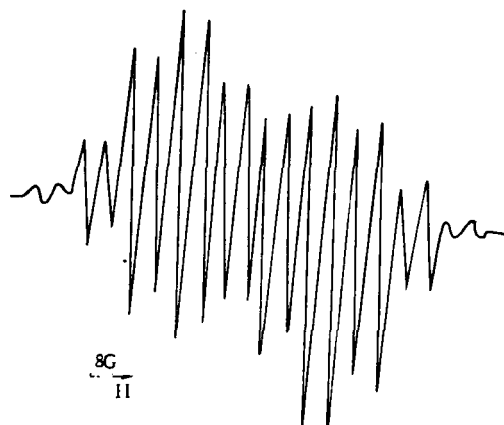


图1 气体冷凝物丙酮溶液的 ESR 谱

图1是气体冷凝物丙酮溶液的 ESR 谱, 它由20条精细结构谱线组成, 自由基浓度较高。实验中还得到了高浓度的液态气体冷凝物, 其 ESR 谱示于图2。它有反对称的20组谱线, 而每组又由于未偶电子与较远碳上的氟核 ($I = \frac{1}{2}$) 超精细相互作用进一步分

* 1984年3月19日收到。

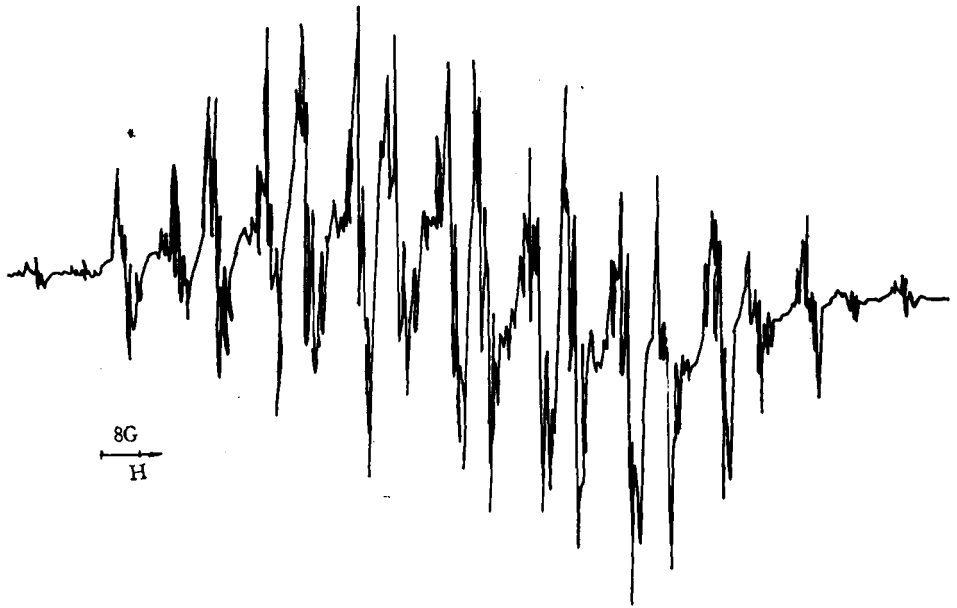
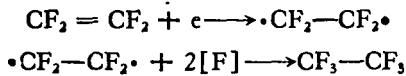


图 2 气体冷凝物的 ESR 谱。

裂成近 160 条超精细结构分裂线。由气体冷凝物中直接检测出高浓度自由基的实验结果, 表明四氟乙烯的等离子体聚合反应主要是按自由基历程进行的。

根据质谱分析结果, 低沸点气体产物中主要含全氟乙烷和全氟丙烷, 由此推出下列反应:



双自由基 $\cdot\text{CF}_2 - \overset{\sigma}{\text{C}} - \overset{\sigma}{\text{C}} - \text{CF}_2 \cdot$ 的 C—C 键均裂可产生二氟卡宾: CF_2 , 这解释了奇数碳氟化合物的形成:

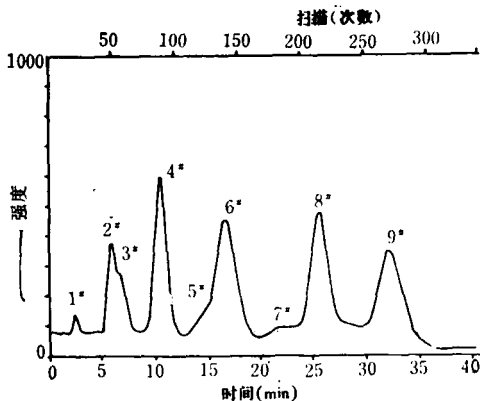
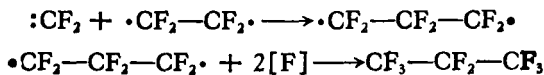


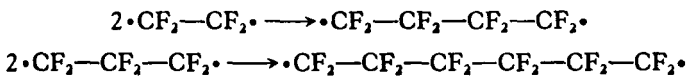
图 3 气体产物在 GC 上的总离子流图

推测二氟卡宾的产生,这点与文献上的推测是一致的^[5,6]。

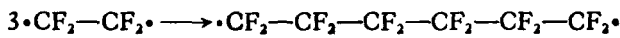
表 1 质谱分析结果

总离子流峰号	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*
归属	全氟丙烷	全氟正丁烷	全氟环丁烷	全氟正戊烷	全氟环戊烷	全氟正己烷	全氟环己烷	全氟正庚烷	全氟环辛烷
分子式	C ₃ F ₈	C ₄ F ₁₀	C ₄ F ₈	C ₅ F ₁₂	C ₅ F ₁₀	C ₆ F ₁₄	C ₆ F ₁₂	C ₇ F ₁₆	C ₈ F ₁₆

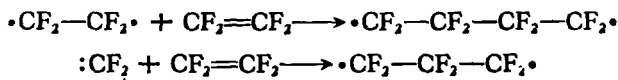
气体冷凝物中较高沸点产物经色质谱分析是几种有规整结构的齐聚物。经色谱分离后的总离子流图示于图 3。图中有九个峰,分别对应九种组分,将每一组分的质谱图进行归属后,确定如表 1 所示的产物。根据表中气相产物的结构特征,可以进一步探讨四氟乙烯的等离子体聚合反应历程。表中所列全氟化合物仅有两种结构类型,一种是直链饱和和全氟化合物,另一种是全氟环状化合物。这样,推出气相链增长的方式如下。若按自由基复合方式:



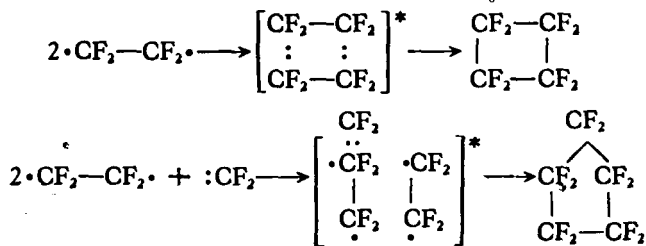
或



若按诱导聚合历程:



若是成环反应:



由气相产物检测出全氟齐聚物,这直接证实了气相已发生链增长反应。但没检测出高于 C₈ 的齐聚物,可能由于较长碳链因重力沉积在反应器的表面上。处于等离子体系中的淀积物又继续发生链增长及支化、交联反应。由 ESCA 的表征结果可推测^[1],脱氟反应主要发生在靠近热极的辉光区中淀积膜的高分子链段上。距热极越近,等离子体的能量越高,产生刻蚀的作用越大。在热极附近的 PPTFE 是高度支化交联的,其 F/C 为 1.52,

—C— 与 —CF— 基团占 45% 左右;而远离热极的非辉光区中 PPTFE 基本是线型的,

其 F/C 为 2.09,无 —C—、—CF— 基团。从 GC-MS 分析气相齐聚物的结构看,也未有

$\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} | \\ -CF \\ | \end{array}$ 基团, 表明 TFE 单体并未被“击碎”或脱 F。这与非辉光区中 PPTFE 的线型结构的实验结果是一致的。Dilks 等仅用 MS 分析气体流出物中有脱 F 的产物^[6], 可能是因为使用内极装置有关。

致谢 ESR 谱由吉林大学理化所顺磁组测定, GC-MS 谱由本所杨振华、朱育芬等协助测定, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 陈占勋, 陈捷, 王志中, 应用化学, 1983, (1), 94.
- [2] Smolinsky, G., Vasile, M. J., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1976, 10, 473.
- [3] Lam, D. K., *Polym. Prepr.*, 1975, 16(1), 50.
- [4] Shen, M., Bell, A. T., *ACS Symposium Series*, 1979, 108, 37.
- [5] Vasile, M. J., Smolinsky, G., *J. Phys. Chem.*, 1977, 81(26), 2605.
- [6] Dilks, A., Kay, E., *Macromolecules.*, 1981, 14(3), 835.

A STUDY ON THE MECHANISM AND STRUCTURE OF TETRAFLUOROETHYLENE POLYMERIZATION IN GLOW DISCHARGE

II. Mechanism of Tetrafluoroethylene Plasma Polymerization

CHEN Zhanxun, CHEN Jie and LIU Xueshu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The gas condensates from polymerization of TFE in glow discharge have been investigated by means of ESR and GC-MS, and the mechanism of plasma polymerization is proposed herefrom. ESR signal with a hyperfine structure of about 160 splitted lines was observed for the gas condensates. It has also been found that the gas condensates contain some linear chain and low molecular weight perfluoroalkanes and perfluorocycloalkanes.