

研究简报

六氟丙烯等离子体聚合机理研究*

刘学恕 朱育芬 王潭影 刘卫 刘桂珍 陈捷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

在以前的工作中,我们曾应用色谱-质谱(GC-MS)及顺磁共振(ESR)等方法研究了四氟乙烯^[1]和三氟氯乙烯^[2]等离子体聚合过程中气体冷凝物的组成及结构,提出自由基引发聚合反应机理。本文用类似方法研究六氟丙烯(HFP)等离子体气体冷凝物的组成与结构和冷凝物的 ESR 信号及其从低温到高温的变化规律,证实了自由基的稳定性并提出气相聚合反应机理。

等离子体聚合条件为功率 30 瓦,单体压力 1×10^{-1} 托,反应时间 4 小时。GC-MS 测定是在日本 JMS-D100-JMA2000GC-MS 仪上完成的。色谱使用硅胶柱和 Prorapak-Q 柱进行分离。质谱条件同[2]。ESR 测定是在日本 JES-FE3AX 型 ESR 仪上完成的。

在 Prorapak-Q 柱上进行 GC-MS 分析的总离子流图示于图 1。其高沸点组份注入硅胶柱的总离子流图示于图 2。图中各色谱峰定性结果分别列于表 1 和表 2 中。

表 1 和表 2 结果表明,气体冷凝物中至少含有 20 种组份,其中有直链的,有环状的。说明 HFP 等离子体聚合气相组份相当复杂。

我们从 -160°C 到 $+150^{\circ}\text{C}$ 逐步升温条件下,测定了冷凝物的 ESR 波谱,其结果示于图 3。由图 3 可知,在 -70°C 以前 ESR 信号为一条宽的反对称的吸收线, g 值为 2.0020;当温度升至 -60°C 时,开始劈裂成 20 条反对称的吸收线;随温度上升,除谱线

表 1 HFP 等离子体聚合气体冷凝物在 Prorapak-Q 柱上定性结果

峰 号	分子量	结 构	峰 号	分子量	结 构
1	88	CF_3^*	9	288	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3^*$
2	138	CF_3CF_3^*	10	300	$\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*$
3	100	$\text{CF}_2=\text{CF}_2^*$	11	338	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3^*$
4	188	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3^*$	12	350	$\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2 \rangle \text{CF}_2^*$
5	150	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2^*$	13	388	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3^*$
6	238	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3^*$	14	362	$\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2^{**}$
7	200	$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \end{array} \text{ 或 } \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_2-\text{C}=\text{CF}_2^* \end{array}$	15	400	$\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*$
8	250	$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \end{array} \rangle \text{CF}_2^*$			$\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$

* 与标准图相同; ** 由质谱碎片推导的结构。

* 1983 年 8 月 20 日收到。

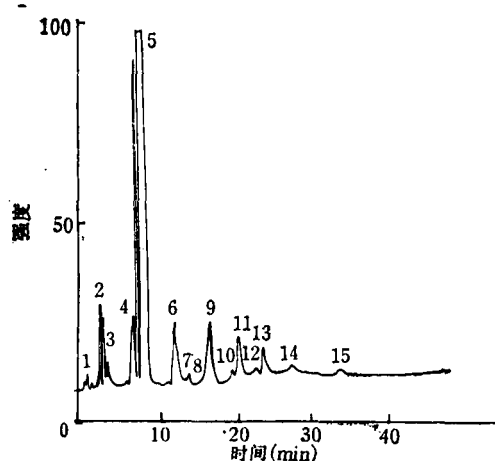


图 1 HFP 等离子体聚合气体冷凝物在 Poropak-Q 柱上总离子流图

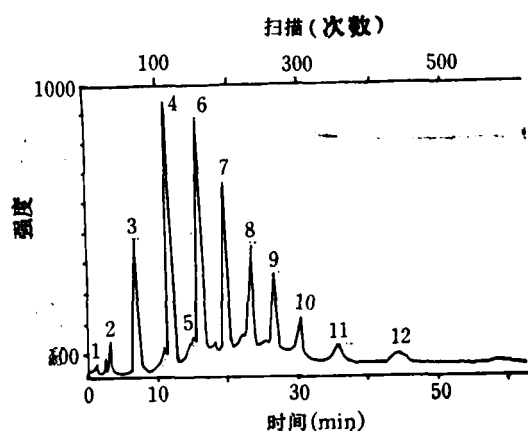


图 2 HFP 等离子体聚合气体冷凝物高沸点组份在硅胶柱上的总离子流图

表 2 HFP 等离子体聚合气体冷凝物高沸点组份在硅胶柱上定性结果

峰 号	分子量	结 构	峰 号	分子量	结 构
1	188	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3^*$	7	438	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3^{**}$
2	238	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3^*$	8	488	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3^{**}$
3	288	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3^*$	9	538	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3^{**}$
4	338	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3^*$	10	588	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3^{**}$
5	350	$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3 \end{array} \text{CF}_2^*$	11	638	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CF}_3^{**}$
6	388	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3^*$			

* 和 ** 意义同表 1.

相对强度有些改变外,谱线数目基本不变;90℃以上,谱线数目减少到12条;150℃以下仍然出现明显的 ESR 信号。冷凝物在室温下在空气中放置三个多月,其 ESR 信号仍未消失,证明冷凝物中存在非常稳定的自由基。

用全氟煤油稀释冷凝物,在-100℃—+40℃下得到如图4所示的 ESR 波谱。从图4可知,在-90℃以下,ESR 信号基本为一条宽的吸收线;当温度从-20℃升到-60℃时,谱线稍有劈裂;在-20℃左右则劈裂成具有20条超精细结构谱线;温度升到室温时,劈裂成具有70条超精细结构的复杂谱线。

以上事实表明:(1) HFP 等离子体聚合过程中气体冷凝物中存在自由基,有些自由基在室温甚至高温下仍相当稳定,给 HFP 等离子体聚合自由基反应历程提供有力证据。(2)在低温下由于冷凝成固体,自旋之间耦合作用强,因此为一条线。当温度升高时,由固相变成液相,自旋耦合作用减弱,因此,出现超精细分裂。当温度进一步升高时,部分不稳定自由基重合,因而谱线减少。表明冷凝物中至少含有二种以上自由基。(3)在相同温度下,冷凝物溶在全氟煤油中的 ESR 谱线数目比纯冷凝物的多,这是由于溶剂的

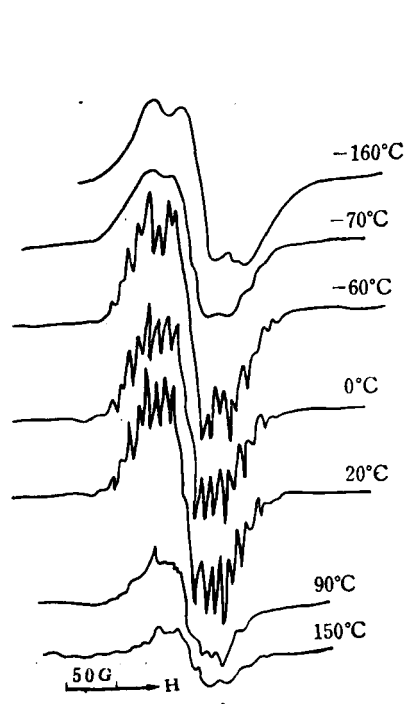


图3 气体冷凝物在变温条件下的 ESR 信号

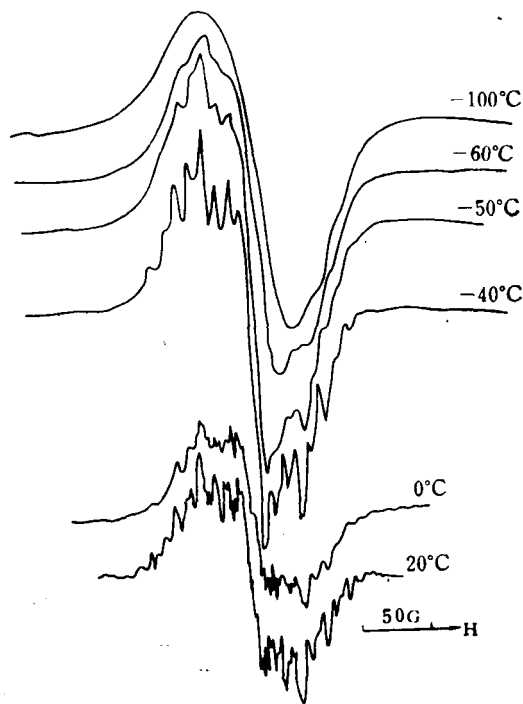
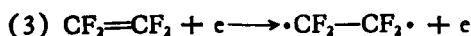


图4 气体冷凝物在全氟煤油中变温条件下的 ESR 信号

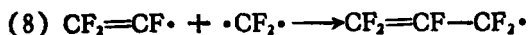
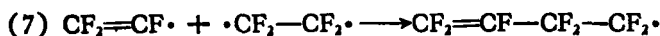
稀释作用。(4)由 GC-MS 定性的结果难于解释图 3 和图 4 的谱线。有待进一步研究。

根据质谱和 ESR 结果,提出 HFP 等离子体聚合过程中气相反应机理如下:

(A) 引发



(B) 增长



.....

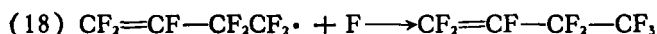
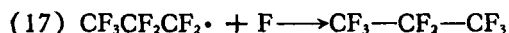
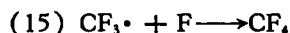
(C) 终止

(i) 双基终止

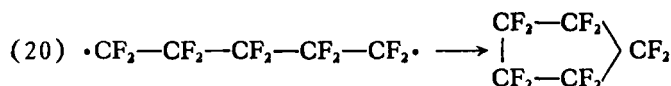
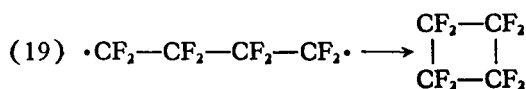




(ii) 与氟原子作用



(iii) 环化



质谱所确认化合物与所提历程相一致,证明所提反应机理是合理的。

参 考 文 献

- [1] 宋瑞芳、岳世泰、刘 军、陈 捷、陈占勋、刘学恕 高等学校化学学报, 1983, 1, 139.
[2] 刘学恕、朱育芬、杨振华、刘 芸、刘 卫、陈 捷 分析化学, 1984, 8, 708.

THE MECHANISM OF THE PLASMA POLYMERIZATION OF HEXAFLUOROPROPYLENE

LIU Xueshu, ZHU Yufen, WANG Tanying, LIU Wei,
LIU Guizhen and CHEN Jie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun)

ABSTRACT

The gaseous condensates in the process of plasma polymerization of hexafluoropropylene were analysed by means of ESR and GC-MS, ESR signal with a hyperfine structure of 20 splitted lines was observed at room temperature. The variation of the ESR with temperature from -160°C to 150°C was also studied. The existance of very stable free radicals in the gaseous condensate is indicated by the fact that the ESR signal still persist even after the condensates has been exposed to the air at ambient temperature for three months. From the results of the GC-MS and ESR data, free radical reaction mechanism was deduced for the plasma polymerization of hexafluoropropylene.