

等离子体共聚合反应的初步探讨

王岱珂 陈捷

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文选用六氟丙烯(HFP)、乙烯(Et)和苯乙烯(St)为单体初步探讨了等离子体共聚合反应。通过IR和GC-MS分析发现, 虽然等离子体系中的高能粒子足以使一般的化学键断裂, 但等离子体条件下的共聚合反应在规律上也像一般的共聚合一样, 共聚单体的活性必须相近, 否则, 高活性单体优先聚合。

关键词 共聚反应, 等离子体。

引言

关于普通的自由基共聚反应规律, 或者说共聚单体的选择, 人们已绘出了Q-e图, 且有关这方面的文献报导也比较多^[1]。然而, 对于具有高能粒子的等离子体系, 是否也具备普通自由基共聚反应的特点, 是否任意两种单体都能共聚以及所得共聚物结构如何等问题, 至今未见文献报道。为此, 我们初步探讨了等离子体共聚反应。当然, 等离子体共聚概念应区别于普通的共聚概念。

实验部分

单体六氟丙烯和乙烯均为聚合纯; 苯乙烯为分析纯, 用前需除去阻聚剂。

IR测定用DGLAB FTS-20 E型富里哀变换红外光谱仪。样品的制备如下: 将NaCl粉末(粒度很小)薄薄地铺在玻璃片上, 放入反应器内进行镀膜, 反应完毕, 取出NaCl粉末直接压片进行IR测试。GC-MS测定用日本JMSD-10型色谱-质谱联用仪, 选用Prorapak-Q柱对气相冷凝物进行色谱测定, 色谱柱内径为2 mm, 长度2 m, 柱温50~120℃(5℃/min), 载气为氮气。

等离子体聚合装置及操作方法见文献^[2,3]。反应完毕, 在液氮温度下从冷阱芯上迅速刮下气相冷凝物入小试管中, 再将其置入液氮中待用。

结果与讨论

从一般自由基共聚反应的Q-e图中可以看出, 氟烯烃和乙烯都属低活性单体, 即具有低的Q值, 而苯乙烯是高活性单体。为此, 选这三种单体为代表。图1示出了C₃F₆均聚反应气相冷凝物的GC谱图, 其上的每一个峰都可通过质谱进行定性, 从而可求得GC谱图上每个峰所代表气相组份的组成和分子量, 标于图1中。由于气相组份全是由碳和氟组成, 所以, 从MS图上很容易算出组份的化学式。例如: 从图1中4*峰所代表气相组份的MS图(图2)中不难看出组份的化学式为C₄F₈。

图3示出了六氟丙烯与乙烯的等离子体共聚产物的IR谱图。其中位于2982 cm⁻¹的峰代表CH伸展振动; 1720 cm⁻¹为C=O伸展振动; 1650 cm⁻¹为-C=C-伸展振动; 1050-1250 cm⁻¹

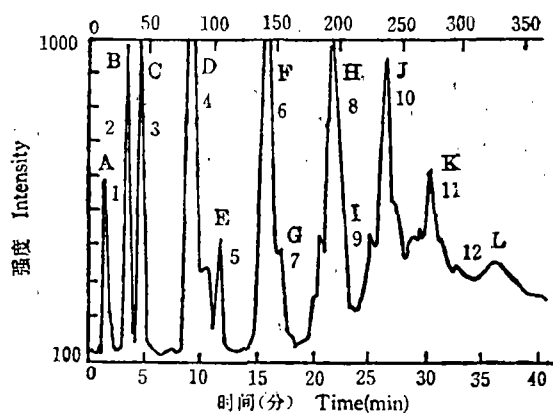


图1 C_3F_6 等离子体均聚反应气相冷凝物的 GC 图

Fig. 1 GC Spectrum of gas-phase condensed fluid for C_3F_6 plasma polymerization at 30 w, 13.33 Pa, $C_3F_6/He = 1:1$ and 6 h

A. C_2F_4 ; B. C_3F_6 ; C. C_3F_8 ; D. C_4F_8 ; E. C_4F_{10} ; F. C_5F_{10} ; G. C_5F_{12} ; H. C_6F_{12} ; I. C_7F_{14} ; J. C_7F_{16} ; K. C_8F_{16} ; L. C_8F_{18} .

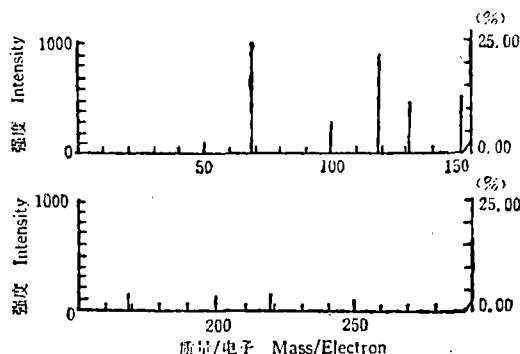


图2 GC 图中 4* 峰的 MS 谱图

Fig. 2 MS spectrum of 4* peak in GC spectrum.

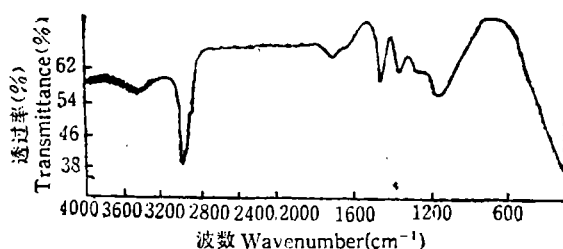


图3 六氟丙烯与乙烯等离子体共聚产物的 IR 谱

Fig. 3 IR spectrum of plasma copolymer of hexafluoropropene and ethylene at 60w, 13.33 Pa, $C_3F_6/C_2H_4 = 1:1$ and 40 min

为 CF_x ($x=1,2,3$) 伸展振动, 1460 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 分别为 CH_3 基团的非对称振动和变形振动。不难看出, 共聚产物的分子中确实是由 C、H 和 F 元素组成。然而, 产物是共聚物还是两种单体均聚物的混合物, 仅通过 IR 谱反映不出来。为此, 我们测定了共聚反应气相冷凝物的 GC-MS 谱(图4)。图4中的每一个峰也可用质谱进行定性, 仅取 8* 和 11* 峰所代表的共聚反应气相组份进行讨论, 其 MS 谱分别示于图5、6。可以看出, 它们的化学式都可写成 $C_nF_mH_x$ 。根据气相—表面聚合机理, 即聚合反应既在气相进行, 也在表面进行, 可以推断聚合物的结构式应为 $-(C_nF_mH_x)_p$, 其中 n, m, x 为变数。

另外, 通过改变聚合条件(功率从 20 w 变到 100 w), 对其共聚膜分别进行 IR 测试, 所得一系列的 IR 谱图上的刻蚀峰(750 cm^{-1})都非常弱, 甚至消失(与图3相似)。这一结果与 C_3F_6 均聚反应有很大差别。解释为聚合体系中有足够量的 $[H]$ 原子存在, 它与高功率下产生的大量 $[F]$ (刻蚀能力很强) 结合: $[H] + [F] \rightarrow HF$, 从而使刻蚀作用大大减弱, 以致使高、低功率的刻蚀峰都很弱, 甚至消失。

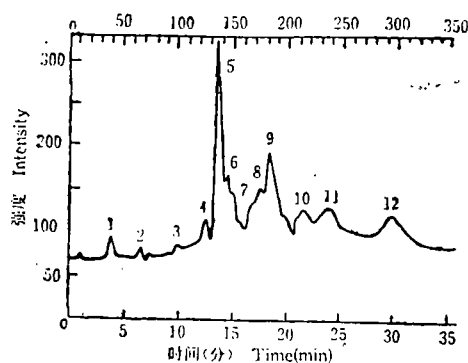


图4 C_3F_6/C_2H_4 等离子体共聚反应气相冷凝物的 GC 谱图

60 w, 13.33 Pa, $C_3F_6/C_2H_4 = 1:1$, 6 小时

Fig. 4 GC spectrum of gas-phase condensed fluid for C_3F_6/C_2H_4 plasma copolymerization at 60 w, 13.33 Pa, $C_3F_6/C_2H_4 = 1:1$ and 6 h

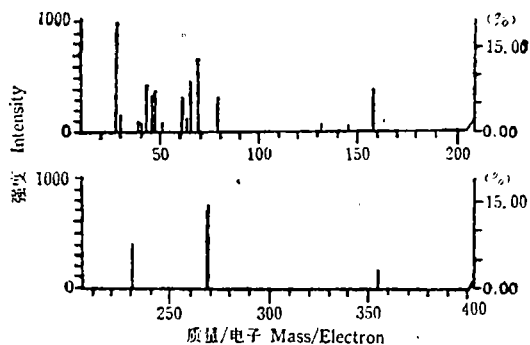


图5 图4中8*峰的质谱图

Fig. 5 MS spectrum of 8* peak in Fig. 4

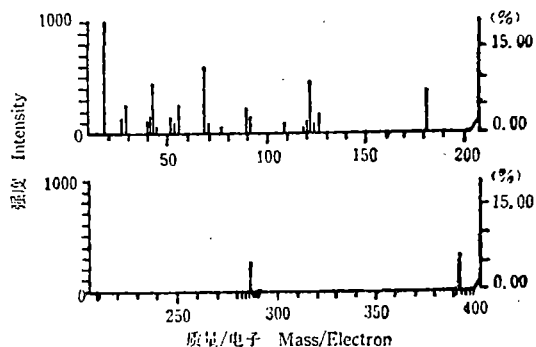


图6 图4中11*峰的质谱图

Fig. 6 MS spectrum of 11* peak in Fig. 4

综合上面的 IR 和 GC-MS 数据,可以说六氟丙烯与乙烯能发生等离子体共聚反应。然而,对于那些活性相差比较大的单体,如六氟丙烯与苯乙烯,在具有高能粒子的等离子体系中,是否也能共聚呢?通过测两者的等离子体共聚产物的 IR 发现:其红外谱图与一般化学法聚苯乙烯的 IR 谱几乎完全相似,无 CF 峰出现,改变几个聚合条件,IR 谱形基本不变。同时,元素分析的结果也表明聚合物中无 F 元素存在。这说明 C_3F_6 与 St 很难发生等离子体共聚反应,活性较高的苯乙烯优先聚合。

结 论

等离子体共聚是提高均聚物膜强度以及改变其透气性等各种性能的一个有效途径。初步研究表明,虽然等离子体系的电子能量较高,足以使一般的化学键断裂,但要使两单体发生等离子体共聚反应,也必须符合活性相近原则,否则,高活性单体优先聚合。

承蒙杨振华、叶牧、卢丽珍等同志的大力协助,特此致谢!

参 考 文 献

- [1] 林尚安,陆耘,梁兆熙,高分子化学,科学出版社,(1982).
- [2] 陈捷,刘学恕,刘玉珍,高分子通讯,1,9(1983).
- [3] 陈占勋,陈捷,王志中,应用化学,1,94(1983).

(稿件收到日期:1986年10月28日)

PRIMARY STUDY OF PLASMA COPOLYMERIZATION

Wang Daike Chen Jie

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT We made an primary investigation on the plasma copolymerization of hexafluoropropene, ethylene and styrene. Through measurement of IR and GC-MS we concluded that although electron energy of the plasma system was high enough to break common chemical bond, the plasma copolymerization just as usual radical copolymerization must follow that the activity of copolymerized monomers need approach each other, or else the high active monomer would polymerize to anticipate copolymerization.

KEY WORDS Copolymerization; Plasma.