

乙烯基三甲基硅烷等离子体聚合反应历程

林 晓 颜文革 季怡萍 陈 捷 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春130022)

摘要 应用色谱-质谱(GC-MS)及裂解色谱-质谱(PGC-MS)测定了乙烯基三甲基硅烷等离子体聚合反应中的气体冷凝物及聚合物, 研究推导了等离子体聚合反应历程。单体在气相中被电子撞击, 然后扩散到基底, 在基底发生链增长和链终止反应。

关键词 等离子体聚合, 乙烯基三甲基硅烷, 聚合机理, 色谱, 质谱

应用等离子体聚合方法可以制备用化学方法难以得到的具有优异性能的聚合物。然而, 由于等离子体聚合反应的复杂性, 等离子体聚合历程的阐明有一定困难。有机硅等离子体聚合已有许多报道^[1-4], 大多数研究者所关心的是等离子体聚合物的化学结构特征和一些特殊的性能, 从这些实验数据尚难解释气相反应和聚合历程。

Smolinsk 和 Vasile 曾报道以氩气为等离子体气体, 乙烯基三甲基硅烷(VTMS)辉光放电质谱分析结果^[5], 发现 VTMS 的一些碎片和少量碳氢化合物存在于辉光放电中, 然而还没有证据表明聚合物形成过程的较大分子量的齐聚物存在于气相之中。

本文通过色谱-质谱(GC-MS)方法分离和鉴定 VTMS 等离子体聚合过程中气体冷凝物的组成及结构, 裂解-气相色谱-质谱(PGC-MS)用于聚合物裂解碎片的分析, 推断聚合物链结构和组成, 研究 VTMS 等离子体聚合气相反应, 探索聚合反应历程。

实 验

单体 VTMS 为 Fluka AG, Chem. Fabrik 公司产品。等离子体聚合条件为功率 80 W, 单体压力 6.5 Pa, 反应时间 5 h, 用液氮冷却的特制收集器收集气体冷凝物。收集聚合物样品的聚合反应条件与收集气体冷凝物的条件相同。等离子体聚合装置及操作参阅文献[6]。色谱-质谱测定用日本产 JMS-D 100 型双聚焦质谱仪(带有 JMA-2000 数字系统)。裂解条件: 居里点裂解发生器, 裂解温度 980℃, 裂解时间 5s。色谱条件: SE-30 填充柱及 Prorapak-Q 柱, 汽化温度 270℃, 色谱炉温度从 50℃开始以 5℃/min 程序升温到 250℃。质谱条件: EI 源, 电离能量 23—70 eV, 离子化电源 300 μA, 电离室温度 200℃, 界面温度 280℃。

结 果 与 讨 论

VTMS 等离子体聚合气相冷凝物 GC-MS 分析总离子流图示于图 1, 质谱定性结果列于表 1。VTMS 等离子体聚合物裂解色谱总离子流图示于图 2, 质谱定性结果列于表 2。气相冷凝物由 9 个主要化合物组成。第 7、8、9 号化合物由于缺乏标准图谱, 未能确定其结构。裂解产物由 7 个主要化合物组成。

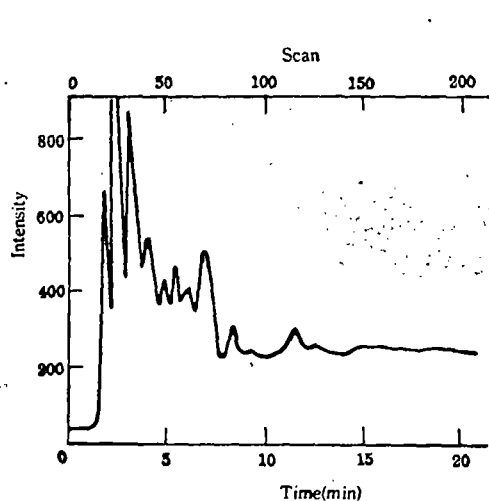


Fig 1. Gas chromatogram of the gaseous condensates in VTMS plasma polymerization using Prorapak-Q column

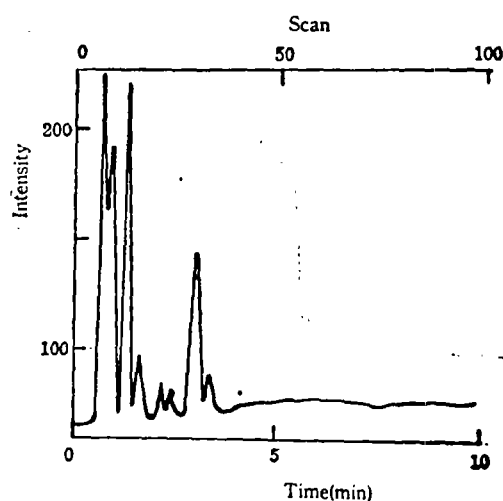


Fig 2. Gas chromatogram of the pyrolysis products of PPVTMS using SE-30 column

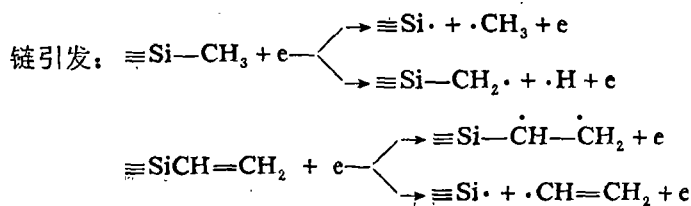
Tab 1. GC-MS results of the gaseous condensates in VTMS plasma polymerization

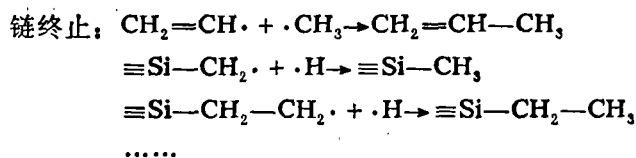
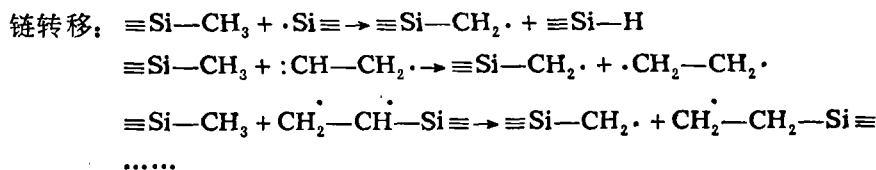
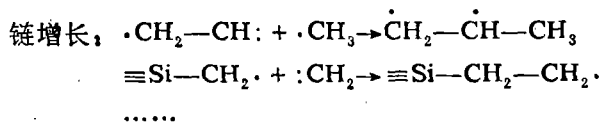
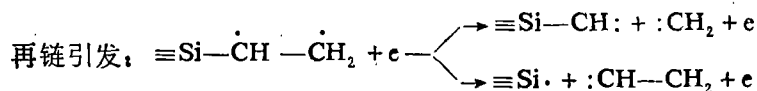
Number	Molecular weight	Formula	Compound
1	42	C_3H_6	Propene
2	74	$C_3H_{10}Si$	Trimethylsilane
3	74	$C_3H_{10}Si$	Methylethylsilane
4	88	$C_4H_{12}Si$	Tetramethylsilane
5	100	$C_5H_{12}Si$	Vinyltrimethylsilane
6	102	$C_5H_{14}Si$	Ethyltrimethylsilane
7	174	$C_8H_{22}Si_2$	
8	188	$C_9H_{24}Si_2$	
9	202	$C_{10}H_{26}Si_2$	

Tab 2. Pyrolysis GC-MS results of the plasma polymerized VTMS

Number	Molecular weight	Formula	Compound
1	42	C_3H_6	Propene
2	74	$C_3H_{10}Si$	Trimethylsilane
3	74	$C_3H_{10}Si$	Methylethylsilane
4	86	$C_4H_{10}Si$	Vinyldimethylsilane
5	88	$C_4H_{12}Si$	Ethyldimethylsilane
6	100	$C_5H_{12}Si$	Vinyltrimethylsilane
7	102	$C_5H_{14}Si$	Ethyltrimethylsilane

由 GC-MS 分析结果, VTMS 等离子体气相反应可能的历程如下:





由表1可知, 气相冷凝物分子量最大不超过单体分子量一倍, 而且气相冷凝物质谱定性结果和聚合物裂解产物质谱定性结果非常相似, 由此可以推断气相反应产物就是聚合物链结构的“重复”单元。在气相中高能电子与单体分子碰撞, 产生自由基, 气相自由基与基质碰撞, 并被吸附于固相表面, 在固相表面产生自由基链增长和链终止反应, 最终形成聚合物。

气相自由基被吸附在固相表面, 还可能进一步受离子、电子和光子等的轰击, 产生新的自由基。另一方面, 所得聚合物里还应包含有自由基, 这已被 ESR 测试所证实。

参 考 文 献

- 1 Inagaki N, Koyame M, Igaki H. J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 1984, 22(8): 2083
- 2 Osada Y, Takase M. J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 1985, 23(9): 2425
- 3 Sakata J, Yamamoto M, Hirai M. J. Appl. Polym. Sci., 1986, 31(7): 1999
- 4 王世才, 陈捷等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1987, 5(1): 27
- 5 Smolinsky G, Vasile M J. Int. J. Mass. Spectrum. Ion Phys., 1974, 12: 147
- 6 陈捷. 中国科学院长春应用化学研究所集刊, 1982, 19: 72

(稿件收到日期: 1991年7月25日)

THE MECHANISM OF THE PLASMA POLYMERIZATION OF VINYLTRIMETHYLSILANE

Lin Xiao Yan Wenge Ji Yiping Chen Jie Xu Jiping.
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT The gas condensates and polymers from plasma polymerization of VTMS in glow discharge were analyzed by means of GC-MS and PGC-MS, respectively. From the experimental results the reaction mechanism of polymerization of VTMS was deduced. Monomers were activated in the gas phase by electron bombardment and subsequently diffused to the substrate where they propagated and terminated.

KEYWORDS Plasma polymerization, Vinyltrimethylsilane, Polymerization mechanism, Chromatography, Mass spectrography