

乙烯和丙烯等离子体聚合机理

刘学恕 朱育芬 陈晓波
高学琴 李兴林 陈捷

(中国科学院长春应用化学研究所)

〔摘要〕 本文应用色谱—质谱和顺磁共振方法,分析和鉴定了乙烯和丙烯等离子体聚合过程中气相冷凝物的组成。在OV-17, OV-101及FFAP毛细柱上色谱—质谱分析结果表明乙烯和丙烯等离子体聚合气相冷凝物分别由60多个和40多个组份组成。顺磁共振分析结果表明冷凝物中含有大量的稳定自由基。根据色谱—质谱和顺磁共振结果提出了乙烯和丙烯等离子体聚合反应机理。

等离子体聚合反应能制备具有优异光学特性,耐高温和无针孔性的高聚物薄膜^[1,2]。由于等离子体聚合反应的复杂性,至今尚未提出统一的反应机理。其争论焦点:反应是在气相还是在表面进行;反应活性中心是自由基还是离子。我们曾研究了一系列的含氟烯烃^[3,4], 硅氧烷^[6]在等离子体聚合过程中气体冷凝物及其固体膜的成份和结构,分别提出了其自由基引发聚合的反应机理。本文分别研究了乙烯和丙烯等离子体聚合过程中气体冷凝物的组成,从而探讨了其聚合反应机理。

实 验 方 法

聚合反应装置见以前报导^[7]。聚合条件的功率为60瓦。单体压力 1×10^{-1} 托,反应时间2小时。取样方法同前^[4]。

色谱—质谱测定是用日本JMS-D100型双聚焦质谱仪(带有JMA-2000数字系统)完成的。色谱条件:(1)OV-17毛细柱,45米 \times 0.2毫米,柱温50—180°C(5°C/分,70°C以前,1°C/分)。(2)FFAP毛细柱,40米 \times 0.2毫米,100—200°C(5°C/分)。(3)OV-101毛细柱,45米 \times 0.2毫米,50°C。质谱条件:电离电压23—75伏,离化电流300微安,电离室温度200°C,介面温度240°C。

顺磁共振(ESR)测定用日本JES-FE3AX型仪器。

结 果 和 讨 论

Kobayasi^[8]等曾将乙烯等离子体聚合气体组份直接引入离子源进行分析,确定了乙烯、乙炔等几个低分子化合物,为其聚合机理提供有限的信息。本文利用液氮冷凝和收集乙烯和

1986年5月12日收

丙烯等离子体聚合过程中的气体组份,并用色谱—质谱和顺磁共振方法分离和鉴定冷凝物的组成,从而为乙烯和丙烯等离子体聚合机理提供了直接的依据。

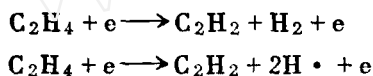
乙烯、丙烯等离子体聚合过程中气相冷凝物分别注入OV-17及FFAP毛细柱上进行色谱—质谱分析,其总离子流图分别示于图1—4。图中各色谱峰定性结果分别列于表1—4,在OV-101毛细柱上定性结果列于表5和6。

从表1、2和5结果表明,乙烯等离子体聚合过程中气体冷凝物的组份最少有60多个,其中有芳香化合物,饱和烃及不饱和烃(直链或环状)。表3,4和6的结果表明,丙烯等离子体聚合过程中气体冷凝物最少有40多个,其中也含芳香化合物,饱和烃和不饱和烃(直链或芳环)。气相组成的复杂性表明单体在等离子体作用下被激活而形成小分子或自由基,这些小分子或自由基进一步被激活或相互作用而形成新的化合物(或低聚物)。这些新化合物(或低聚物)在等离子体作用下进一步脱氢或断键,又形成新的分子或自由基。如此反复作用,形成了一系列新的化合物和聚合物。

含氟烯烃^[4,5]的等离子体聚合反应过程中,气体冷凝物组成中直链烃多于烯烃(或芳烃),而乙烯和丙烯等离子体聚合反应过程中气体冷凝物组成中芳烃和不饱和烃的组份多于直链饱和烃。这可能是由于C-H键键能(87.3千卡/摩)比C-F键键能(107.0千卡/摩)小^[6],易于碎裂形成乙炔,由乙炔再进行聚合的缘故。

乙烯、丙烯等离子体聚合过程中气相冷凝物的顺磁共振测定结果表明,它们分别具有一条强的反对称的顺磁共振信号。说明气相中存在大量的自由基,这为等离子体自由基引发聚合的反应历程提供了直接的依据。

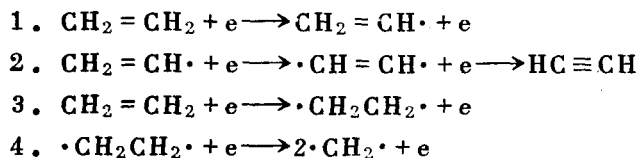
Kobayasi^[8]根据乙烯等离子体聚合过程气相中存在乙炔,认为聚合过程第一步生成乙炔,从乙炔开始聚合



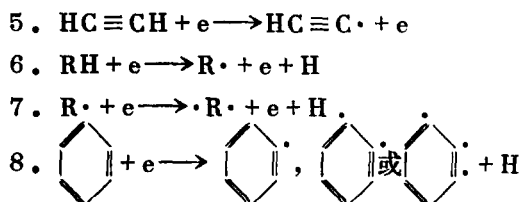
根据我们的分析结果,乙烯和丙烯等离子体气相冷凝物不仅含有乙炔,而且还有许多芳烃、烯烃及少量饱和烃,表明聚合反应在气相中就开始,其机理如下:

(一) 引发: 聚合反应通过乙炔开始聚合,但并非唯一的途径。这里可能包括初始引发和再引发的过程(以乙烯为例):

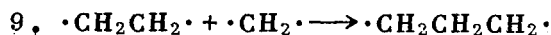
(A) 初始引发

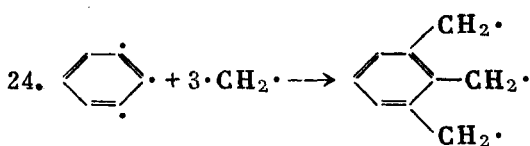
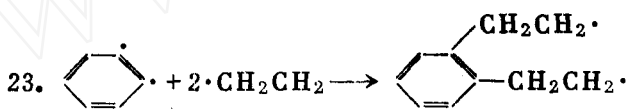
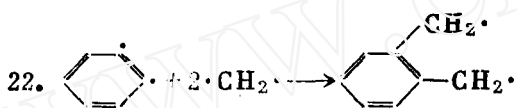
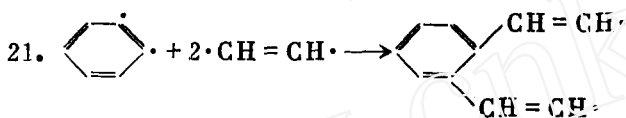
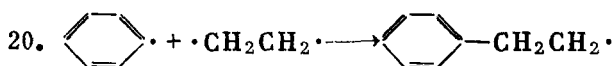
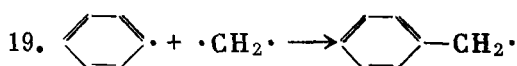
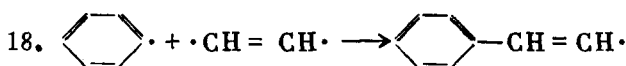
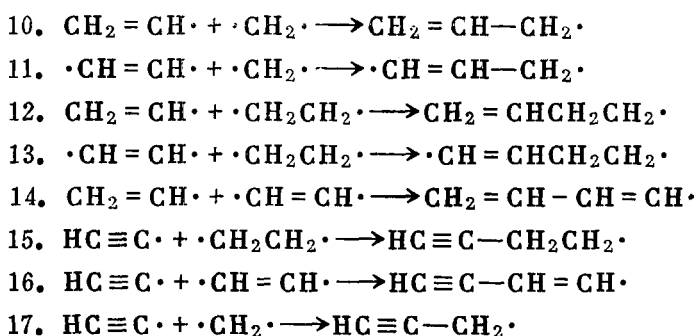


(B) 再引发: 形成的小分子在等离子体作用下去氢或断键形成自由基引发聚合。

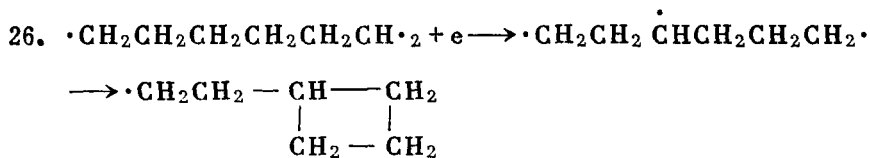
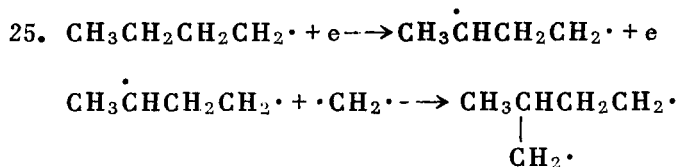


(二) 增长: 由于产生的自由基途径较多,从而引起等离子体聚合增长反应的复杂性。



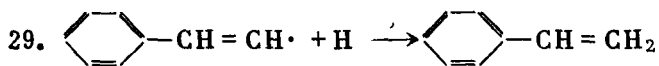
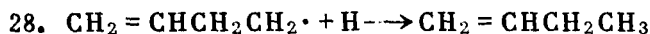
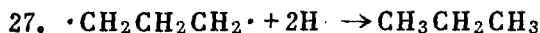


若R·在仲碳上脱氢形成双自由基，从而形成支链烃。

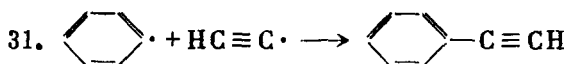
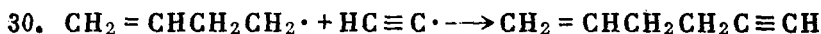


(三) 终止

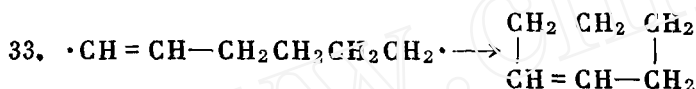
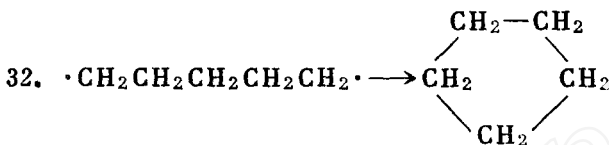
(A) 与H原子反应终止



(B) 双基终止



(C) 环化终止



丙烯等离子体聚合过程中产生乙炔，其聚合反应历程与乙烯相似，不再赘述。

以上所述反应历程与顺磁共振及色谱—质谱分析结果相符，说明所提历程是正确的。

结 论

1. 乙烯、丙烯等离子体聚合过程中气体冷凝物成份相当复杂，并含有大量自由基，表明其聚合反应为自由基反应历程。

2. 含氟烯烃等离子体作用下气体冷凝物的组成以直链烃为主，后者以芳烃为主。

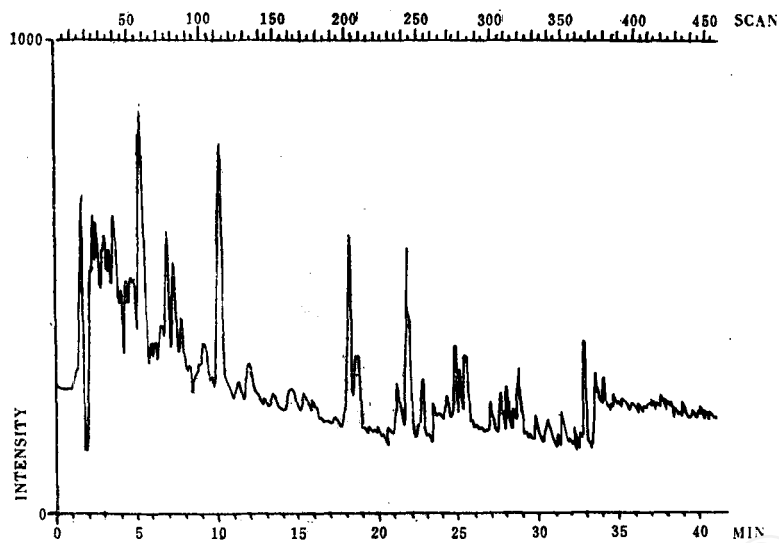


图1 乙烯等离子体聚合过程中气体冷凝物在OV-17柱上的总离子流

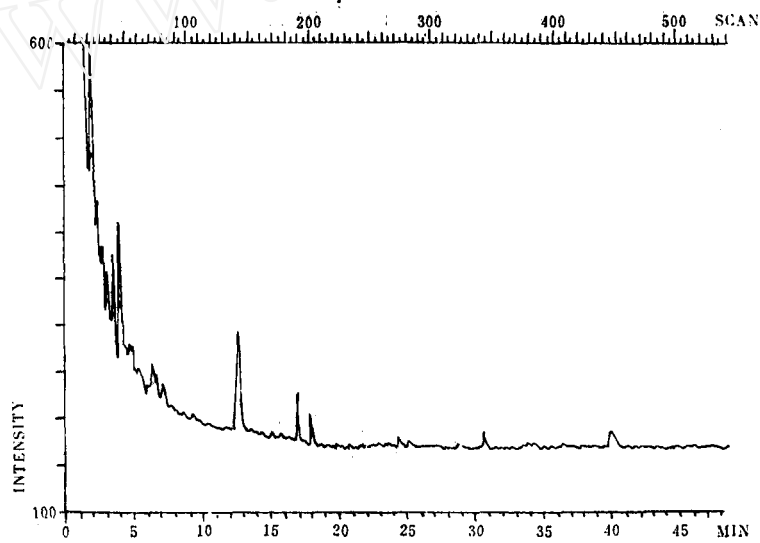


图2 乙烯等离子体聚合气体冷凝物在FFAP柱上的总离子流

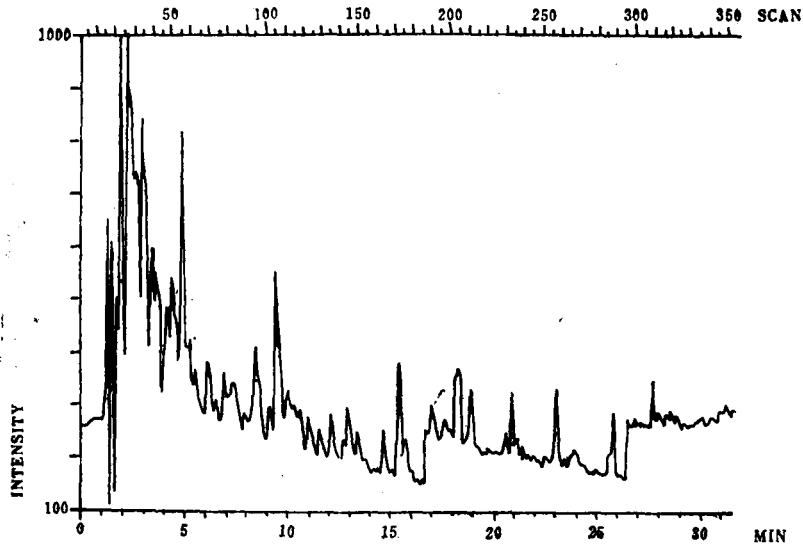


图3 丙烯等离子体聚合气体冷凝物在OV-17柱上的总离子流

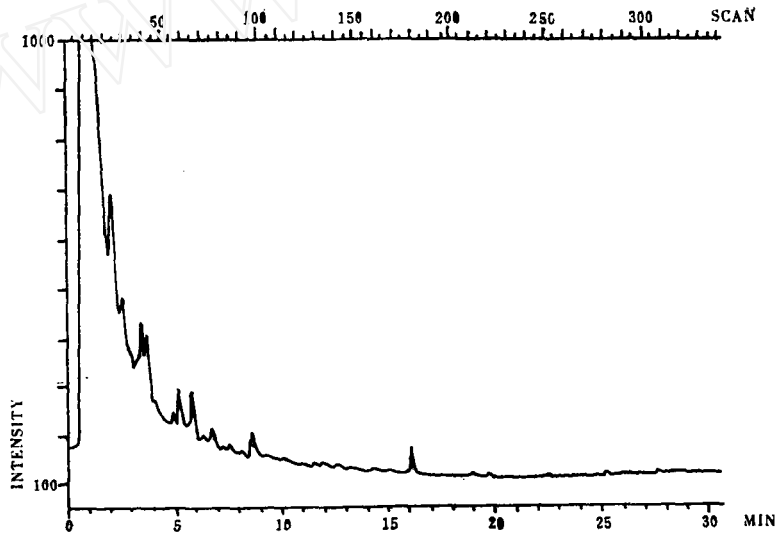




图4 丙烯等离子体聚合气体冷凝物在FFAP柱上的总离子流

表 1 乙烯等离子体聚合气体冷凝物在OV-17毛细柱上质谱定性结果

编号	扫描号	分子量	结 构	备注
1	17	52	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	
2	27	68	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
3	29	84	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	
4	33	82	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
5	38	100	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	
6	41	82	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
7	46	80	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CHCH}_2 \quad \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \text{或} \quad \quad \quad \text{或} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	
8	53	96	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
9	59	78	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 或 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	
10	74	94	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	
11	78	76	$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	
12	83	74	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	
13	88	78		
14	104	110	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	
15	109	110		
16	113	92	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_3$ 或 $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	
17	116	92		
18	128	124	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
19	135	90		
20	179	120	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$	
21	196	124	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	
22	200	106	$\text{CH}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	





续表 1

编号	扫描号	分子量	结构	备注
41	349	130		
42	351	118		
43	366	116		
44	374	132		
45	380	130		
46	388	130		

表 2 乙烯等离子体聚合气体冷凝物在FFAF毛细柱上质谱定性结果

编号	扫描号	分子量	结构	备注
1	23	102		
2	28	118		
3	33	132		
4	37	116		
5	41	116		
6	46	130		
7	74	130		
8	83	130		
9	91	128		
10	142	128		
11	191	142		
12	202	142		

表3 丙烯等离子体聚合气体冷凝物在OV-17毛细柱上质谱定性结果

编号	扫描号	分子量	结构	备注
1	16	56	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	
2	18	72	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	
3	21	70	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 或 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	
4	23	84	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	
5	27	82	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
6	32	82	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	
7	40	82	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	
8	42	80	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	
9	44	80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CHCH}_3 \end{array}$ 或 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	
10	51	82		
11	56	78		
12	60	114	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \end{array}$	
13	64	112	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	
14	71	108	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	
15	84	110	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \end{array}$	
16	107	92		
17	117	108	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	
18	131	124	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$	
19	137	106	 或 	

续表 3

编号	扫描号	分子量	结构	备注
20	147	124		
21	165	122		
22	173	106		
23	177	106		
24	180	122		
25	198	106		
26	205	104		
27	212	110	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \\ \text{CH}_3 \end{array} - \begin{array}{l} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	
28	234	118		
29	237	120		
30	252	120		
31	258	134		
32	262	134		
33	275	132		
34	278	118		
35	289	132		
36	300	148		

续表 3

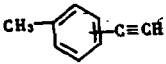

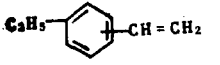
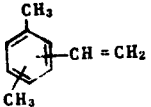
编号	扫描号	分子量	结 构	备注
37	310	116	 或 	
38	317	132	 或 	

表 4 丙烯等离子体聚合气体冷凝物在FFAP毛细柱上质谱定性结果

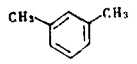

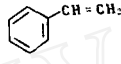
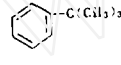
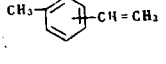
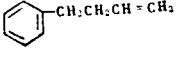
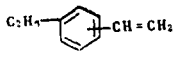
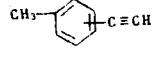
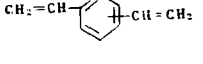
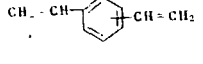
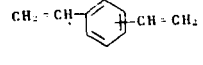

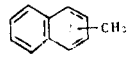
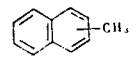
编号	扫描号	分子量	结 构	备注
1	24	106	 或 	
2	40	104		
3	42	134		
4	57	118		
5	66	132		
6	72	132		
7	99	116		
8	129	130		
9	134	130		
10	142	130		
11	181	128		
12	121	142		
13	220	142		

表5 乙烯等离子体聚合气体冷凝物在OV-101毛细柱上质谱定性结果

编号	扫描号	分子量	结构	备注
1	23	26	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	
2	24	44	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	
3	25	52	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	
4	27	70	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ $\text{或} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{或} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	
5	29	68	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
6	32	84	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
7	34	84	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \text{或} \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ $\quad \text{CH}_2-\text{CH}_2$	
8	36	82	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \text{或} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\quad \text{CH}_2-\text{CH}_2$	

表6 丙烯等离子体聚合气体冷凝物在OV-101毛细柱上质谱定性结果

编号	扫描号	分子量	结构	备注
1	15	28	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	
2	17	42	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	
3	20	70	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ $\quad \quad \quad \text{或} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\quad \text{CH}_2-\text{CH}_2$	
4	23	84	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ $\quad $ $\quad \text{CH}_3$	
5	25	82	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	
6	27	82	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ $\text{或} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{或} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	

参 考 文 献

- (1) A. R. Westwood, *Eur. Polym. J.*, 7, 353(1971).
- (2) A. R. Denaro et al, *Eur. Polym. J.*, 4, 93 (1968) .
- (3) 宋瑞芳等, 高等学校化学学报, 1, 139 (1983) .
- (4) 刘学恕等, 分析化学, 12 (8) , 708 (1984) .
- (5) 刘学恕等, 高分子通讯, (4) , 300 (1986)
- (6) 朱育芬等, 稀有金属, 1, 51 (1984) .
- (7) 陈 捷等, 应化集刊, 19, 75 (1982) .
- (8) H. Kobayashi et al, *Macromolecules*, 7, №3,277 (1974) .
- (9) C. K. Ingold, *Introduction to Structure Inorganic Chemistry*, London G. Bell and Sons Ltd. ,1956,p. 108.

Mechanism of the Plasma Polymerization of Ethylene and Propene

Liu Xueshu, Zhu Yufen, Chen Xiaohu, Gao Xueqin
Li Xinlin, Chen Jie

(Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academica Sinica)

Received 12, May 1986

Abstract

This paper reports the analysis and identification of gaseous condensates from plasma polymerization of ethylene and propene by means of GC, GC-MS and ESR. The GC-MS results of the condensates on OV-17, OV-101 and FF-AP capillary columns have indicated that the condensates consisted of more than 60 compounds and 40 compounds respectively. ESR results show that a lot of radical exist in the condensates. According to the GC-MS and ESR data the reaction mechanism was deduced for plasma polymerization of ethylene and propene.