第13卷 第6期 化学物理学报 Vol. 13, No. 6
2000年12月 CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Dec. 2000

1003-7713/2000/06-0649-05

全氟丙烯在高温下的热稳定性*

崔季平， 何宇中**， 范秉诚， 王 苏
（中国科学院力学研究所高温气体动力学开放研究实验室 LHD，北京 100080）

摘 要： 用单脉冲激波管研究了全氟丙烯 C_3F_6 的分解。使用 H_2 作为清扫剂。产物包括 CH_4、C_2F_4、CF_3H 和 C_2F_3H，作为对断键反应过程的指示。C_3F_6 的断键反应为

$$C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3 \tag{1}$$

得到其速率常数表达式为

$$k(C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3) = 10^{(17.4\pm0.2)}\exp\left(-\frac{355300 \pm 8360}{RT}\right) s^{-1}$$

温度范围为 1090 K < T < 1190 K。全氟丙烯上，乙烯基 C－CF_3 键的解离能为 355.3 kJ/mol。C_3F_6 生成焓值为 －1078.4 kJ/mol。

关键词： 全氟丙烯；分解；激波管
中图分类号： O613.41 **文献标识码：** A

1 引 言

本文是关于氟碳化合物在高温下化学动力学性质的系列研究之四。在文献[1]中我们研究了聚四氟乙烯的解聚动力学，测定了高温下解聚的表观速率常数，分析了聚合态中单体的扩散及由有限扩散速率导致的逆向聚合效应。在相继的文章[2]中研究了关于全氟甲烷 CF_4 的高温反应，包括 H 原子攻击 CF_4 及 CF_3 对 H_2 的提取反应。在文章[3]中报导了关于全氟乙烯 C_2F_4 的高温稳定性及全氟甲烯基与氢的反应。目前，本文将报导关于全氟丙烯 C_3F_6 的高温裂解动力学的研究结果。

Dalby 研究过 C_3F_6 的闪光光解[4]，认为反应通道为：

$$C_3F_6 + h\nu \rightarrow CF_2 + CFCF_3 \tag{2}$$

终产物为 C_2F_4 与 C_4F_8。这是因为光致引发的机制对于光照条件下，固然 C＝C 双键键能大于 C－C 单键，但 C－C 上发生 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁比之 C＝C 上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收光波短，且吸光系数 ε 小很多，因而光照条件下，应该是 C＝C 双键激发。C_3F_6 的热裂解的研究未见报导。对应的碳氢化物丙烯 C_3H_6 的热裂解有许多工作，已经得知 C_3H_6 热裂解是自加速的，反应产物有 CH_4、C_2H_4、C_3H_8 以及 C_4 烯烃及少量高碳数碳氢化物。Laidler 和 Louck 认为初始反应是[5]：

$$C_3H_6 \rightarrow CH_3 + C_2H_3 \tag{3}$$

而 Simon 与 Back 认为起始反应为双分子反应[6]：

---

* 国家自然科学基金(29070150)、中国科学院"八五"重点项目'燃烧基础问题研究'及中国空气动力研究与发展中心支持项目。

** 通讯联系人，Email：yuzhong@mail.imech.ac.cn

收稿日期：2000－05－08；修回日期：2000－08－21。

$$2C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 + C_3H_7 \tag{4}$$

对于全氟丙烯 C_3F_6，由于氟的强大的电负性可能与 C_3H_6 有重大不同，特别是氟出现在邻近于双键的碳上时，由于共振 C－F 键的性质有重大变化，乃至影响整个分子的反应能力。在高温下全氟丙烯的稳定性如何，以及初始失稳反应通道，都要认真考虑。本文目的是考虑 C_3F_6 分子的稳定性，特别涉及在高温下分子失稳的初始裂解通道的研究。

2 实 验

实验是在单脉冲激波管上进行的[7]、激波管整体加热恒温于80℃，以减少样品在管壁上的吸附。反射区高温实验时间 $\tau = 1$ ms。采用4-甲基环己烯(4-methyl－1－cyclohexene，$CH_3C_6H_7$，以下简称4-MCH)作为内部标准物，用其在高温下的开环反应作为对比速率[8]，速率常数 k_c 已知，为

$$k_c(\text{4-MCH} \rightarrow C_3H_6 + 1,3C_4H_6) = 10^{15.3}\exp(-33400/T)\,\text{s}^{-1} \tag{5}$$

测定产物[C_3H_6]和[1,3 C_4H_6]，可定出 k_c 值来，

$$\lg k_c = \lg\left\{-\ln\left[1 - \frac{(7/3)[C_3H_6] + (7/4)[1,3C_4H_6]}{[\text{4-MCH}]_0}\right]\right\} - \lg\tau \tag{6}$$

实验气体用商用纯氩和商用纯氢，纯度为99.8%；全氟丙烯由上海有机氟材料研究所提供，纯度为99.99%；4-甲基环己烯纯度为99%；实验中使用了两种配样：样品 i：1.04 mmol/L C_3F_6 +1.24% H_2 +0.20 mmol/L 4-MCH + Ar；样品 ii：1.40 mmol/L C_3F_6 + 2% H_2 + 0.20 mmol/L 4-MCH + Ar。实验样品与经过激波加热后的终产物均由气相色谱进行分析，色谱柱为长2 m的 GDX－103 填充柱，载气为氮气，使用离子火焰鉴定器。色谱峰由色谱－质谱联用仪进行定性鉴定，谱峰流出顺序为 $CH_4 < C_2F_4 < C_2F_2H_2 < CF_3H < C_2F_3H < C_3F_6 < C_3H_6 < 1,3C_4H_6$，其中最后两个是4—MCH 开环反应的产物。在 C_3H_6 与 $1,3C_4H_6$ 之间有两个含量较低的峰，估计是含碳数为3的氟氢烯烃，我们对此未做详细认证。

3 结 果

按照气相色谱分析所得产物的分布，与 C_3F_6 热裂解断键初始的可能通道相关联的反应模式可以分析如下：根据我们已有的工作[2,3]，我们以氢气作为清扫剂，做了部分定性实验工作，从产物分布来看，推测主要反应通道为全氟甲基－全氟乙烯基的键断裂：

$$C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3$$

由于 H_2 的存在，产生以下的三部分反应过程。第一部分为：

$$CF_3 + H_2 \rightarrow CF_3H + H \tag{7}$$

$$CF_3 + H \rightarrow CF_3H^* \rightarrow CF_2 + HF \tag{8}$$

$$CF_2 + H_2 \rightarrow CF_2H_2^* \rightarrow CFH + HF \tag{9}$$

$$CFH + H_2 \rightarrow CFH_3^* \rightarrow CH_2 + HF \tag{10}$$

$$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H \tag{11}$$

$$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H \tag{12}$$

以及慢反应

$$CF_3H \rightarrow CF_2 + HF \tag{13}$$

其中，* 为振动态高度激发的“热分子”，最后被检测到还有产物 C_2F_4

$$CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4 \tag{14}$$

第二部分的反应包括

$$C_2F_3 + H_2 \rightarrow C_2F_3H + H \tag{15}$$

$$C_2F_3 + H \rightarrow C_2F_3H \tag{16}$$

第三部分则涉及到由以上两部分产生的氢原子与原始物料 C_3F_6 的反应

$$C_3F_6 + H \rightarrow C_3F_5 + HF \tag{17}$$

$$C_3F_5 + H_2 \rightarrow C_3F_5H + H \tag{18}$$

$$H + H + Ar \rightarrow H_2 + Ar \tag{19}$$

其中反应(17)中氢攻击的位置在端部 CF_3 功能团的 F 原子上，与双键有关联的 F 原子活性已被降低了，比起前者来几率小得多。

按以上分析第一部分的产物 CH_4、C_2F_4 与 CF_3H 的生成代表着初产物 CF_3 的消耗，即

$$[CF_3] = [CF_4] + 2[C_2F_4] + [CF_3H] \tag{20}$$

而第二部分的产物 C_2F_3H 则完全代表着反应(1)的初产物 C_2F_3，

$$[C_2F_3] = [C_2F_3H] \tag{21}$$

而第三部分则与本实验的主要目标，反应(1)，无直接关系，它只能在现有的 3 个碳原子的骨架上产生变化。只要通过所有反应后初始物料的总量消耗不大就不会对本实验结果产生大的影响。

(20)和(21)是用作反应(1)的测量。通过测定产物 CH_4、CF_3H 和 C_2F_4 的浓度，将对比速率的结果定量表达为：

$$\lg k(C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3) = 1.25 \lg k_c(4\text{-MCH} \rightarrow C_3H_6 + 1,3C_4H_6) - 1.85 \tag{22}$$

将(5)式代入(22)，用产物 CH_4、CF_3H 和 C_2F_4 的浓度如图 1，得

$$k(C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3) = 10^{17.3}\exp(-346940/RT)\ s^{-1} \tag{23}$$

用 C_2F_3H 的浓度如图 2 所示，得到对比速率关系为

$$\lg k(C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3) = 1.31 \lg k_c(4\text{-MCH} \rightarrow C_3H_6 + 1,3C_4H_6) - 2.52 \tag{24}$$

得到

$$k(C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3) = 10^{17.5}\exp(-363660/RT)\ s^{-1} \tag{25}$$

平均结果为

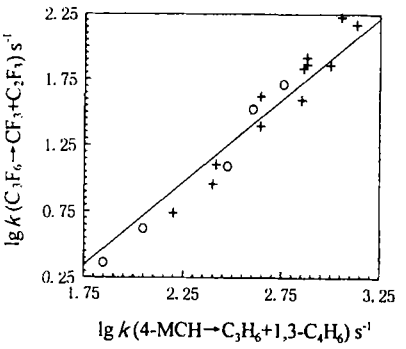

图 1　以 4-MCH 为内标的 C_3F_6 分解对比速率关系(按 CF_3 碳守恒计算)

Fig. 1　Comparative rate studies on the decomposition of C_3F_6 with 4-MCH as internal standard

Data are based on the carbon balance of CF_3.

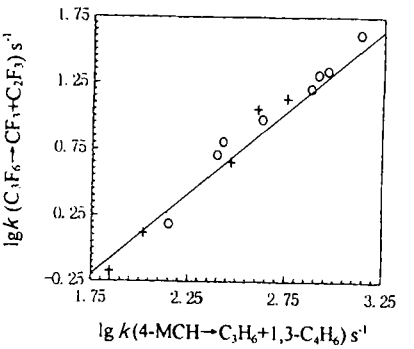

图 2　以 4-MCH 为内标的 C_3F_6 分解对比速率关系(按 C_2F_3 碳守恒计算)

Fig. 2　Comparative rate studies on the decomposition of C_3F_6 with 4-MCH as internal standard

Data are based on the carbon balance of C_2F_3.

$$k(C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3) = 10^{(17.4\pm0.2)} \times \exp\left(-\frac{355300 \pm 8360}{RT}\right)s^{-1} \tag{26}$$

4 讨 论

全氟丙烯在高温下不稳定,通过键断裂生成自由基与氢原子结合为稳定产物的检测,我们可以认为,在 C_3F_6 裂解中的关键步是由于 $CF_3-C_2F_3$ 的碳键断裂所引起的。这个断键能测得为 $BDE(CF_3-C_2F_3)=355.3$ kJ/mol。我们现在从热化学角度来证明这个结果的正确性。

在本项研究中作为一个因素的分析是不可能有 C—F 键的断键发生的。C-F 键强在 C_2F_4 中是 526.7 kJ/mol,而在 C_2F_6 中是 530 kJ/mol。在 C_3F_6 结构中的 C-F 键强值将不会与它们有太大的不同。C-F 键能不论在 C_3F_6 的双甲叉键(C=C-)键上,还是在甲基键上,应该会比已经确定的活化能 355.3 kJ/mol 更大。可能的通道仅需考虑为双键 C=C 的键断裂或者是 C-C 键的断裂。乙烯基(Vinyl) C=C 键能在 C_2F_4 中是 317.5 kJ/mol,此值比在 C_2H_4 中的乙烯基 C=C 键能小得多,$BDE(CH_2=CH_2)=719$ kJ/mol。这可认为是 Pauling 讨论过的共振现象由于未配对的 F 原子与双键 C=C 的共轭效应[9]。由于这个作用,C-F 键呈一定程度的双键特性而强化了。同时,C=C 键被减弱了。

现在,我们来估计从 1~4 个 F 原子替换乙烯在 C=C 上的键强的变化。在氟乙烯上,初始乙烯基 C-F 键的反应的解离能

$$C_2H_{4-n}F_n \rightarrow C_2H_{4-n}F_{n-1} + F \tag{27}$$

表达为

$$BDE(C_2H_{4-n}F_n \rightarrow C_2H_{4-n}F_{n-1} + F) = \Delta H_f^0(C_2H_{4-n}F_{n-1}) + \Delta H_f^0(F) - \Delta H_f^0(C_2H_{4-n}F_n) \tag{28}$$
$$n = 1, 2, 3, 4$$

在此 ΔH_f^0 是括号中所代表物的生成焓。

对于氟乙烯生成焓的值,从手册[10]中查到:$\Delta H_f^0(C_2F_4) = -706.4$ kJ/mol, $\Delta H_f^0(C_2F_3H) = -489$ kJ/mol, $\Delta H_f^0(C_2FH_3) = -138.8$ kJ/mol, $\Delta H_f^0(C_2H_4) = 52.2$ kJ/mol, $\Delta H_f^0(F) = 76.9$ kJ/mol, $\Delta H_f^0(H) = 217.4$ kJ/mol,由(28)式取 $n=4$ 和 3,可以有 $BDE(C_2F_3H \rightarrow C_2F_3 + H) - BDE(C_2F_4 \rightarrow C_2F_3 + F) = \Delta H_f^0(C_2F_4) - \Delta H_f^0(C_2F_3H) + \Delta H_f^0(H) - \Delta H_f^0(F)$。代入这些生成焓值,计算这两个不同情况的 BDE 的差别等于 76.9 kJ/mol。已知 $BDE(C_2F_3H \rightarrow C_2F_3 + H)$ 是 451.4 kJ/mol。然而,$BDE(C_2F_4 \rightarrow C_2F_3 + F)$ 是 526.7 kJ/mol,对比(28)式中 $n=0$ 和 1,有 $BDE(C_2H_3F \rightarrow C_2H_3 + F) - BDE(C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H) = 49.7$ kJ/mol。$BDE(C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H)$ 现在尚未十分的确定。如果采用在丙烯上一个乙烯基双键(Vinyl)与 H 的键是 459.8 kJ/mol,那么 $BDE(C_2H_3F \rightarrow C_2H_3 + F)$ 就应该有 510.0 kJ/mol。这个粗略的估计表明 Vinylic 双键的 C 与 F 相连的键能对于用 1~4 个氟原子替换乙烯并没有多少改变。说明在氟乙烯中部分形成双键特性的氟原子之间不存在竞争。

由于氟原子数从 1~4 的变化在氟乙烯中 C-F 键的双键特性维持不变,我们可期望在氟乙烯上 C=C 键能由于每一个 H 原子被一个 F 原子替换,可以有平均值 100.3 kJ/mol 的降低。这就导致 C=C 键能在三氟乙烯中具有:$BDE(C_2F_3H \rightarrow CF_2 + CFH) = 719 - (719 - 317.7)/4 \times 3 = 418$ kJ/mol。通过使用自由基生成焓的数据 $\Delta H_f^0(CF_2) = -192.3$ kJ/mol, $\Delta H_f^0(CFH) = 108.7$ kJ/mol,可以得到 $BDE(C_2F_3H \rightarrow CF_2 + CFH) = 405.5$ kJ/mol。继之,我们将讨论在 C_2F_3H 中的一个 H 原子被一个氟甲基替换的情形。C-C 键在丙烯 C_3H_6 中是 397 kJ/mol,比乙烷 C_2H_6 的 C-C 键强 8 kJ/mol,C-C 键在氟丙烯中由于超共轭效应,将比在丙烯中小。

从另一角度来讲，C－C 键在全氟丙烯中的键强也比丙烯中小。如果一个全氟甲基是与 Vinylic 双甲叉基碳相连结，按超共轭效应在 C－F 键上存在一定程度上的双键和部分电负性。CF_3 自由基便是稳定的，而导致 C－C 键减低几个 kJ/mol。全氟丙烯裂解的活化能确定值为 355.3 kJ/mol 是与预期是一致的。根据此值以及 C_2F_3 和 CF_3 的生成焓值，C_3F_6 的生成焓 $\Delta H_f^0(C_3F_6) = -1078.4$ kJ/mol 就确定了。

参 考 文 献

[1] He Yuzhong(何宇中), Fan Bingcheng(范秉诚), Cui Jiping(崔季平). *Chin. J. Chem. Phys*.(化学物理学报), 1993, **6**: 199

[2] He Yuzhong(何宇中), Fan Bingcheng(范秉诚), Cui Jiping(崔季平). *Chin. J. Chem. Phys*.(化学物理学报), 1995, **8**: 193

[3] He Yuzhong(何宇中), Fan Bingcheng(范秉诚), Cui Jiping(崔季平). *Chin. J. Chem. Phys*.(化学物理学报), 1998, **11**: 87

[4] Dalby F W. *J. Chem. Phys*., 1964, **41**: 2297

[5] Laidler K J, Loucks L F. In Comprehensive Chemical Kinetics, Ed Bamford C H, Tipper C F H. Elsevier, 1972, **5**: 1

[6] Simon M, Back M H. *Can. J. Chem*., 1973, **51**: 2934

[7] He Yuzhong(何宇中), Fan Bingcheng(范秉诚), Cui Jiping(崔季平). *Chin. J. Chem. Phys*.(化学物理学报), 1992, **5**(5): 374

[8] Tsang W. In Shock Waves in Chemistry ed. Lifshitz A. Dekker Inc. 1981: 19

[9] Pauling L. The Nature of the Chemical Band Cornell Univ. Press, 1960 Chap. 8

[10] Lide D R. Handbook of Chem. and Phys. Section 5. CRC Press Bock Raton Anuprbor London Jokyo

On the Stability of Perfluoropropylene at High Temperature*

Cui Jiping, He Yuzhong**, Fan Bingcheng, Wang Su

(*Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics Academia Sinica, Beijing* 100080)

Abstract Perfluoropropylene C_3F_6 has been decomposed in presence of scavenger H_2 in single pulse shock tube. The products CH_4, C_2F_4, CF_3H and C_2F_3H are obtained and used as a measure of the rate of the cleavage of the vingl－methyl C－C bond in C_3F_6

$$C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3$$

The rate expression for this reaction has been found to be

$$k(C_3F_6 \rightarrow CF_3 + C_2F_3) = 10^{(17.4\pm0.2)}\exp\left(-\frac{355300 \pm 8360}{RT}\right)s^{-1} \qquad (1090K < T < 1190K)$$

The results are consistent with a bond dissociation energy for primary vinyl C－CF_3 bond in perfluoropropylene of 355.3 kJ/mol. The formation enthalpy of C_3F_6, $\Delta H_f^0(C_3F_6) = -1078.4$ kJ/mol is obtained.

Key words Perfluoropropylene, Decomposition, Shock tube

* This work is supported by the National Science Foundation of China (29070150), the key project Foundamental problems on combustion of Academia Sinica and China Aerodynamics Research and Development Center.

** Correspondence author. Email address: yuzhong@ mail. imech. ac. cn