

研究快报

等离子体聚四氟乙烯的 ESR 研究

宋瑞芳 岳世泰 刘 军 陈 捷 陈占勋 刘学恕

(吉林大学理论化学研究所)

(中国科学院长春应用化学研究所)

目前,对等离子体聚合机理,即自由基和离子聚合机理仍在争论之中^[1-6],ESR的研究对探讨等离子体聚四氟乙烯(PPTFE)聚合机理将是有价值的。

我们应用频率为13.56MHz,最大功率为300W的高频等离子体发生器,合成了等离子体聚四氟乙烯^[7]。用ESR测定了PPTFE聚合物膜和气体冷凝物的溶液,聚合物膜的ESR谱呈现出一条较宽的反对称吸收谱线,总宽度为175G, $g=2.0033$,自由基浓度约 5×10^{18} 自旋/克,半衰期为四个月。

气体冷凝物溶于丙酮、苯等有机溶剂,但它与吡啶反应信号消失。我们获得了高浓度桔黄色气体冷凝物,其ESR谱如图1所示。谱线基本上是反对称的20组线,而每组又由于未偶电子与较远碳上的氟核($I = \frac{1}{2}$)超精细相互作用进一步分裂成若干小的吸收谱线,总计近160条超精细结构分裂线,总宽度为170G。这一新颖的实验结果,至今尚未见有文献报导。

但由于谱线极其复杂,给谱的分析带来很大的困难。经初步分析,我们认为这种谱

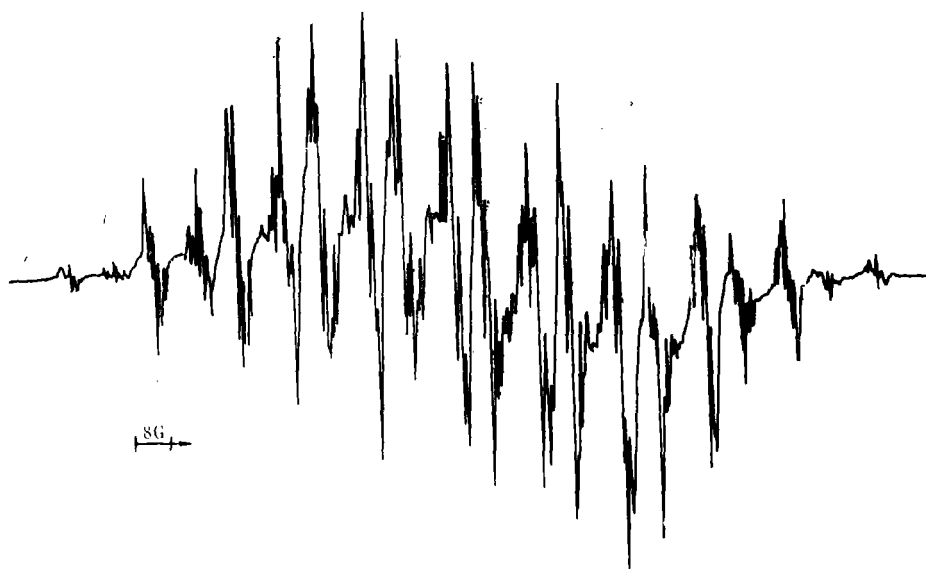


图1 气体冷凝物的 ESR 谱
磁场调制 2G

至少是两种或三种自由基的谱线叠加所构成的。由图明显可见是反对称的谱型,表明不是一种自由基所产生的共振吸收线;链状的含氟高分子聚合物,未偶电子与氟核相互作用引起的超精细结构分裂,一般最多只能观察到 γ -位碳上氟核引起的小的分裂线,同时,我们对未分辨开的20条线的ESR谱进行了升温衰减实验。发现它们的衰减速率不同,这也暗示出可能不是一种自由基所产生的谱。

从图中最强一组吸收线来看,推测这组共振吸收线是由 $(\text{CF}_2)_2\dot{\text{C}}\text{F}$ 自由基引起的。 $A_{\alpha\text{F}} = 45\text{G}$, $A_{\beta\text{F}} = 19\text{G}$, $g = 2.0033$, 自由基的具体种类有待进一步研究。

Denaro等^[5]依据在聚合膜中俘获高浓度的自由基,提出关于等离子体聚合的自由基机理。我们在PPTFE膜中也观察到高浓度的自由基,并且首次获得了气体冷凝物中含自由基的复杂ESR谱。因此,我们认为主要是自由基引起TFE的等离子体聚合,这与Morita^[3]指出的,在高频条件通过自由基中间体聚合的机理是一致的。

如果通过该谱解析,能判断出生成自由基的种类,对深入探讨TFE的等离子体聚合机理无疑是很有价值的。

参 考 文 献

- [1] Westwood, A. R., *Europ. Polym. J.*, 7, 363(1971).
- [2] Thomson, L. F., *et al.*, *J. Appl. polymer Sci.*, 16, 2317(1972).
- [3] Morita, S., *et al.*, *J. Macromol. Sci.*, 10, 501(1976).
- [4] Westenberg, A. A., *et al.*, *Science*, 164, 381(1969).
- [5] Denaro, A. R., *et al.*, *Europ. Polym. J.*, 4, 93(1969).
- [6] Keiichiro Hozumi, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 1392(1981).
- [7] 陈捷等, 应化集刊, (19), 75(1982).

ESR STUDIES OF PLASMA-POLYMERIZED TETRAFLUOROETHYLENE

Song Ruifang, Yue Shitai and Liu Jun

(*Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun*)

Chen Jie, Chen Zhanxun and Liu Xueshu

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun*)

ABSTRACT

In this paper the species and the properties of the free-radicals in synthesis reaction of the plasma-polymerized tetrafluoroethylene have been studies by means of the ESR. We first get about 160 hyperfine splitting lines of plasma-polymerized tetrafluoroethylene in gas condensates, and investigated the mechanism of the free-radicals in the plasma-polymerized tetrafluoroethylene.