

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИМЕРОВ**

***A. Н. Любимов, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы,  
А. В. Грибачева, А. Ф. Вареник***

Для исследования строения и свойств полимеров в последние годы все шире используется метод ядерного магнитного резонанса (я. м. р.) [1, 2, 3].

Этот метод позволяет изучить релаксационные свойства молекул полимеров в зависимости от состава и способа получения полимера, от температуры, степени набухания, вулканизации и т. д. [4, 5, 6]. В ряде работ он использовался для исследования влияния конформации и химического строения полимерных цепей на их подвижность в стеклообразном и вязкотекучем состоянии и для определения степени кристалличности полимера. Можно отметить также исследования с помощью этого метода влияния степени фторирования полиэтилена на подвижность молекулярных цепей при температурах от  $-200^{\circ}$  до  $+150^{\circ}$  [7, 8].

Несмотря на то что почти все выполненные до настоящего времени работы по применению я. м. р. для исследования полимеров носят разведывательный характер, есть все основания полагать, что систематическое изучение полимеров методом я. м. р. будет весьма благотворным для понимания механизма движения полимерных молекул, особенно при сочетании этого метода с другими физико-химическими и физическими методами исследования.

Целью настоящей работы было изучение температурной зависимости ширины линии ядерного резонанса и второго момента в ряде фторсодержащих каучукоподобных полимеров, отличающихся различными эластическими свойствами.

Объектами исследования были следующие сополимеры: I) трифторхлорэтилена и фтористого винилидена; II) гексафторпропилена и фтористого винилидена; III) трифторхлорэтилена, фтористого винилидена и перфторметоксисперфторпропилакрилата; IV) гомополимер перфторметоксисперфторпропилакрилата; V) полигексафторпентамиленадипат.

Для записи линий ядерного резонанса использовался разработанный нами я. м. р. спектрометр обычного типа с линейной разверткой и синусоидальной модуляцией поляризующего поля и автодиновым датчиком ядерных сигналов. Поляризующее поле ( $1500 \text{ Гц}$ ) спектрометра создавалось высокоомным электромагнитом со стабилизацией питания по напряжению и по току, обеспечивающей стабильность поля около  $10^{-5}$ .

Измеренная по разрешению химических сдвигов резонанса  $F^{19}$  однородность поля составляла  $10^{-5}$  в объеме  $0,5 \text{ см}^3$ .

Для линейной развертки поляризующего поля в спектрометре применялась схема электронного интегратора, обеспечивающая линейность с точностью до 1%.

Нагревание и охлаждение образцов в интервале температур от  $-110^{\circ}$  до  $+120^{\circ}$  осуществлялось контактным методом и контролировалось с помощью термопары.

При амплитуде модуляции, значительно меньшей ширины линии ядерного резонанса и при синфазном детектировании такой спектрометр регистрирует приближенно первые производные линий поглощения по поляризующему полю.

Известно, что параметром, характеризующим внутримолекулярное движение в жидкости, является ширина линии ядерного резонанса, а в твердых и относительно малоподвижных структурах — ее второй момент. Поэтому для всех исследованных

полимеров были записаны производные линий поглощения резонанса протонов и фтора при различных температурах от  $-150^\circ$  до  $+120^\circ$ .

Для проверки правильности градуировки спектрометра перед началом работы был записан сигнал резонанса  $F^{19}$  для тетрафторэтилена. По данным Слихтера [8], значения второго момента для этого полимера при  $-70^\circ$  лежат между 11 и 12  $gc^2$  для различных типов политетрафторэтилена, отличающихся молекулярным весом и степенью кристалличности. Полученное нами значение составляет 12  $gc^2$ , что совпадает с данными Слихтера и свидетельствует о правильной градуировке прибора.

Методом графического интегрирования вычислены вторые моменты и построены зависимости их от температуры.

Сужение резонансных линий при повышении температуры свидетельствует об увеличении интенсивности молекулярного движения в полимере, которое приводит к тому, что при температурах выше  $+90^\circ$  ширина линий резонанса протонов и фтора во всех полимерах определяется только неоднородностью поляризующего поля, а подвижность цепей эквивалентна подвижности молекул в жидкости. В одном из сополимеров (гексафторпропилена с фтористым винилиденом) при температуре  $+90^\circ$  была обнаружена тонкая структура резонанса фтора, обусловленная, вероятно, химическим сдвигом резонанса в группах  $CF_2$  и  $CF_3$ .

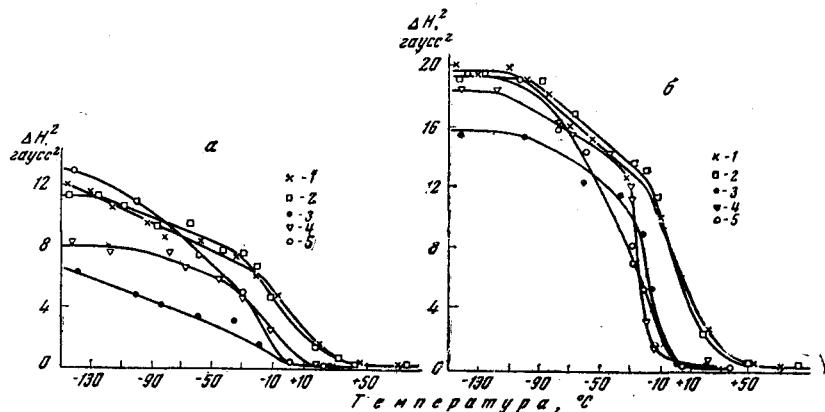


Рис.1. Изменение второго момента по фтору (а) и по водороду (б) в зависимости от температуры для сополимеров:

1 — фтористого винилидена и трифторхлорэтоксида; 2 — фтористого винилидена и гексафторпропилена; 3 — гомополимер метоксиперфторпропилакрилата; 4 — фтористого винилидена, трифторхлорэтоксида и перфторметоксиперфторпропилакрилата; 5 — полигексафторпентаметиленадипата

Следует отметить, что для сополимеров фтористого винилидена и гексафторпропилена и фтористого винилидена и трифторхлорэтоксида полное сужение резонансных линий и протонов и фтора наблюдается при более высоких температурах ( $+70$ — $+90^\circ$ ), чем для других полимеров ( $+10$ — $+30^\circ$ ). Это различие может быть, по-видимому, объяснено сильным межмолекулярным взаимодействием в этих полимерах.

На рисунках а и б показаны полученные зависимости вторых моментов линий резонанса протонов и фтора от температуры.

Из приведенных зависимостей видно, что при минимальной температуре  $-150^\circ$  для некоторых из исследованных полимеров, строго говоря, не обнаружено жесткой структуры. В то время как второй момент резонанса протонов при температурах ниже  $-110^\circ$  остается практически постоянным для всех полимеров, второй момент резонанса фтора продолжает еще увеличиваться с понижением температуры, что может указывать на существование слабого движения фторсодержащих групп.

Таким образом, можно считать, что измеренные величины вторых моментов резонанса протонов во всех полимерах при температурах ниже  $-110^\circ$  соответствуют моментам жестких структур. В этой области температур величины второго момента для протонов лежат в пределах от 16  $gc^2$  до 19,5  $gc^2$ .

Наибольшие значения второго момента наблюдаются у сополимеров фтористого винилидена с гексафторпропиленом и фтористого винилидена с трифторхлорэтоксида. В этих полимерах величины второго момента резонанса протонов одинаковы и равны 19,5  $gc^2$ . Интересно отметить, что

эта величина весьма близка к величине второго момента для протонов во фторпроизводных этилена типа  $(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n$ , экспериментально измеренной Слихтером [8].

Для сополимера трифторхлорэтилена и фтористого винилидена был произведен теоретический расчет второго момента по формуле Ван-Флека. При расчете предполагалось, что цепь полимера неподвижна, что связи С—С образуют плоскую зигзагообразную цепочку с тетраэдрическими углами, что связи С—Н и С—F лежат в плоскостях, перпендикулярных плоскости связей С—С и образуют между собой и со связями С—С тетраэдрические углы, и что полимеризация осуществляется исключительно посредством присоединения «головы» мономера к «хвосту» другого с последовательным чередованием мономеров фтористого винилидена и трифторхлорэтилена. При этом длина связи С—С принята равной 1,42 Å, С—Н-связи — 1,094 Å и С—F-связи — 1,35 Å.

Если учитывать магнитное взаимодействие ядер фтора и водорода и ядер водорода между собой только в одной такой цепи и не принимать во внимание влияния соседних цепей, то величина второго момента для резонанса протонов при сделанных предположениях получается равной 15,7  $\text{g}^2$ . Расхождение с экспериментальным результатом на 3,8  $\text{g}^2$  может быть объяснено влиянием межмолекулярного взаимодействия, тем более, что оно почти точно совпадает с поправкой, вычисленной Слихтером для учета межмолекулярного взаимодействия в цепях  $(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n$ .

Характер изменения второго момента резонанса протонов от температуры тождествен для всех полимеров, за исключением (V).

Все соответствующие кривые могут быть разбиты на три участка: первый — постоянных значений второго момента, второй — относительно медленного его убывания и третий — относительно быстрого убывания второго момента. Конец первых и начало вторых участков практически совпадают для всех полимеров и лежат около  $-110^\circ$ .

Концы вторых участков и начало третьих для сополимеров фтористого винилидена с трифторхлорэтиленом и гексафторпропиленом лежат около температуры  $-20^\circ$ , для гомополимера (IV) и для тройного сополимера (III) — около  $-40^\circ$  и для полигексафторцентаметиленадипата (V) — около  $-60^\circ$ , хотя в последнем случае этот переход выражен не очень отчетливо.

Температуры  $-20$ ,  $-40$  и  $-60^\circ$  для этих сополимеров соответствуют температурам их стеклования, полученным путем измерения деформационных характеристик на динамометрических весах Каргина.

Таким образом, выше этих температур возникает подвижность сегментов молекулярных цепей, чем и объясняется увеличение наклона к оси абсцисс кривой изменения второго момента на следующих за этими температурами третьих участках кривых. Уменьшение второго момента на вторых участках объясняется, по-видимому, реориентацией метиленовых групп, имеющихся во всех полимерах.

Отсутствие ярко выраженного второго участка для полимера (V), полученного конденсацией фтористого диола и хлористого адипила, возможно, связано с тем, что цепи его из-за наличия в них сложноэфирных «шарнирных» групп ОСО более подвижны и начинают свои тепловые движения почти одновременно с началом реориентации групп  $\text{CH}_2$ .

Полученные данные, таким образом, позволяют сделать предположения о наличии в молекулярных цепях исследованных полимеров, помимо вращательных движений отдельных групп, также некоторых тепловых движений сегментов цепи.

Интересно отметить почти полное совпадение кривых протонного резонанса на рисунке б для сополимеров фтористого винилидена с трифторхлорэтиленом и гексафторпропиленом. Это совпадение можно объяснить тем, что второй момент по водороду в обоих полимерах создается в основном взаимодействием протонов в метиленовых группах, расположенных вдоль цепи.

ложенных в них почти одинаково. Вклады в этот момент от ядер фтора в группах  $\text{CF}_2$  фтористого винилидена также одинаковы. С другой стороны вклады в этот момент групп  $\text{CF}_2$  гексафторпропилена или трифторхлорэтилена могут быть различными в зависимости от того, как соединяются эти мономеры с мономером  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ . Однако эти последние невелики в сравнении с первыми.

Общий характер изменений второго момента по фтору от температуры аналогичен характеру изменений второго момента по водороду. Здесь также можно отметить наличие трех участков — участков постоянства второго момента, его относительно медленного и относительно быстрого изменения. Однако, как указывалось, в общем фторсодержащие группы исследовавшихся полимеров оказываются более подвижными, чем их метиленовые группы.

Для сополимеров фтористого винилидена с гексафторпропиленом и трифторхлорэтиленом вторые моменты по фтору практически совпадают при температурах выше  $-130^\circ$ . При температуре ниже  $-130^\circ$  второй момент первого полимера остается постоянным, а для второго полимера этот момент продолжает возрастать. Это обстоятельство трудно объяснить однозначно, но можно предположить, что «замораживание» внутримолекулярного движения первого полимера происходит при более высоких температурах за счет наличия групп  $\text{CF}_3$ , расположенных вдоль его цепи в виде ответвлений. Аналогичный эффект дают, по-видимому, группы  $\text{OCF}_3$  в полимерах III и IV.

Введение в состав сополимера фтористого винилидена и трифторхлорэтилена перфторметоксидигидроперфторпропилакрилатных групп приводит, во-первых, к уменьшению второго момента по фтору и, во-вторых, к снижению температуры, при которой возникают тепловые движения элементов цепи полимера. Первое является, по-видимому, следствием расчленения цепи  $-\text{CF}_2\text{CFClCH}_2\text{CF}_2-$  и уменьшения межмолекулярного взаимодействия за счет введения в цепь довольно больших «подвесок». Второе является, вероятно, следствием увеличения подвижности сегментов цепи за счет наличия упоминавшихся уже «шарнирных» групп  $\text{OCO}$ .

Величины вторых моментов по водороду и фтору для сополимеров фтористого диола с хлористым адипилом (V) и фтористого винилидена с гексафторпропиленом (II) в области температур  $-90$ — $-150^\circ$  близки друг к другу, однако уменьшение вторых моментов при повышении температуры выше  $-70^\circ$  идет у первого полимера значительно быстрей за счет наличия в его составе группы  $\text{OCO}$ .

Хотя для фтористого винилидена с трифторхлорэтиленом второй момент жесткой структуры по фтору, строго говоря, не мог быть измерен, так как «замораживание» наступает, по-видимому, при температуре ниже  $-150^\circ$ , все же ход зависимости  $\Delta H_{2F}^2 = f(T^\circ)$  показывает, что он вряд ли может быть больше  $12,5 \text{ g}^2$ .

Поэтому для этого сополимера был произведен теоретический расчет второго момента также и по фтору. При этом оказывается небезразличным, как соединяются друг с другом мономеры в цепи этого сополимера, т. е. имеет ли место структура  $-\text{CF}_2\text{CFClCH}_2\text{CF}_2-$  (1) или структура  $-\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2-$  (2).

При расчете второго момента по водороду для обеих структур получается практически одинаковый результат, поскольку, как указывалось выше, основные вклады в этот момент одинаковы для этих структур.

Теоретически значение второго момента по фтору для первой структуры составляет  $7,2 \text{ g}^2$ , а для второй —  $8,6 \text{ g}^2$ . Сравнение этих величин с экспериментальной ( $12,5 \text{ g}^2$ ) показывает, что для второй структуры разница  $3,9 \text{ g}^2$  лежит в пределах поправок Слихтера ( $3,1$ — $4,1 \text{ g}^2$ ) на межмолекулярное взаимодействие в цепях  $(\text{CH}_2 - \text{CHF})_n$ ,  $(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n$ ,  $(\text{CF}_2 - \text{CFH})_n$ .

Для первой структуры эта разница составляет  $5,3 \text{ g}^2$ .

Сказанное, конечно, не дает возможности однозначно решить вопрос о действительной структуре сополимера, но позволяет считать вторую структуру более вероятной.

Можно думать, что в других случаях, а также после повышения точности теоретических расчетов и чувствительности аппаратуры, метод я.м.р. может оказаться полезным при идентификации структур полимеров.

Авторы выражают признательность А. И. Китайгородскому за ряд ценных советов при обсуждении результатов работы.

### Выводы

1. Проведены исследования температурных зависимостей вторых моментов и ширины линий ядерного магнитного резонанса протонов и фтора в области температур от  $-150^{\circ}$  до  $+90^{\circ}$  для ряда фторсополимеров.

Показано уменьшение параметров ядерного магнитного резонанса при повышении температуры.

2. Подтверждено существование двух видов теплового движения в цепях сополимеров: вращений отдельных групп атомов и движений целых сегментов цепи.

3. Получены данные об увеличении подвижности полимерных цепей за счет влияния групп  $\text{OCO}$ .

4. На основании сравнения экспериментальных данных и теоретического расчета вторых моментов по водороду и фтору для сополимера фтористого винилидена с трифторхлорэтиленом при двух возможных способах соединения мономеров  $-\text{CF}_2 - \text{CFCl} -$  и  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2 -$  показано, что структура  $-\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{CH}_2 -$  является более вероятной, чем структура  $-\text{CF}_2\text{CFClCH}_2\text{CF}_2 -$ .

5. Обнаружен химический сдвиг резонанса фтора от групп  $\text{CF}_2$  и  $\text{CF}_3$  в сополимере фтористого винилидена и гексафторпропилена при температуре  $+90^{\circ}$ .

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
17 XI 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Holroyd, R. S. Codrington, B. A. Mrowca, E. Guth, J. Appl. Phys., 22, 696, 1951.
2. W. P. Slichter, J. Appl. Phys., 26, 1099, 1955.
3. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, А. И. Колыцов, А. С. А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 7, 1048, 1959.
4. V. R. Hoppnold, F. McCaffrey, B. A. Mrowca, J. Appl. Phys., 25, 1219, 1954.
5. A. Odajima, T. Nagay, Chem. High Polymers, 150, 512, 1957.
6. H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, J. Chem. Phys., 12, 2122, 1953.
7. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Polymer Sci., 10, 503, 1953.
8. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 106, 178, 1957.

### THE APPLICATION OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE TO STUDIES OF RUBBER-LIKE FLUORINE-CONTAINING POLYMERS

A. N. Lyubimov, A. S. Novikov, F. A. Galil-Ogly, A. V. Gribacheva,  
A. F. Varenik

### Summary

The temperature dependence of the second moments and of the width of the nuclear magnetic resonance lines of protons and fluorine have been determined for a number of various fluorine-containing copolymers over the range  $-150^{\circ}$  to  $90^{\circ}$  C. Temperature regions have been found where the motion of whole segments of the polymers and the rotation of separate functional groups may be observed. The incorporation of ester groups into the polymer leads to considerable augmentation of the mobility of the chain. Comparison of the theoretically calculated second moments with the experimental values allowed the structure to be established of the trifluorochloroethylene and vinylidene fluoride polymer.