

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 2

УДК 678.01:53+678.743

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ФТОРИСТОГО ВИНИЛИДЕНА
И ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА

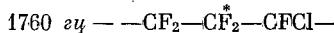
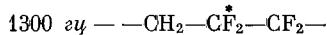
A. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков

В последние годы в промышленности нашли широкое применение полимеры и сополимеры на основе фторированных олефинов. В этом смысле особый интерес представляют сополимеры винилиденфторида (ВФ) и трифторхлорэтилена (ТФХЭ), известные в качестве химически стойких пластиков и каучуков типа Кель-Ф или СКФ-32.

Для изучения процессов вулканизации, деструкции, окисления и стабилизации этих сополимеров желательно знать строение полимерной цепи и ее конфигурацию. Как известно, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения на ядрах F¹⁹ дает исчерпывающие сведения о характере соединения мономерных звеньев в цепи фторированных полимеров [1—3]. С другой стороны, исследование пленок ориентированных полимеров методом ЯМР (широкие линии) в ряде случаев позволяет выбрать из нескольких возможных конфигураций полимерной цепи наиболее вероятную. Нами были использованы оба этих метода для выяснения характера соединения мономерных звеньев в цепи сополимеров ВФ и ТФХЭ и для определения наиболее вероятной конфигурации цепи сополимеров.

Спектры высокого разрешения на ядрах F¹⁹ были сняты для двух образцов сополимеров с содержанием звеньев ВФ 89% (кристаллический образец) и 67% (аморфный каучукоподобный образец). Образцы исследовали в набухшем состоянии: первый в диметилформамиде (содержание полимера 25%), второй — в ацетоне (содержание полимера 50%). Спектры снимали на частоте 40 мгц на приборе GNM-3. В качестве внутреннего эталона для определения положения пиков применяли трифторуксусную кислоту.

На спектрах высокого разрешения, снятых при комнатной температуре (рис. 1), наблюдаются три резонансных пика на частотах 625, 1300 и 1750 гц от трифторуксусной кислоты. Для аморфного полимера соотношения площадей под пиками составляют 33 : 28 : 39 соответственно. В хорошем согласии с данными Нейлора и Лазоски [1], Фергюсона [2] и Вильсона [3] пики были идентифицированы следующим образом:



Спектр для кристаллического полимера имеет ту же структуру, однако линия при 625 гц значительно интенсивнее двух остальных, что совершенно естественно, если учесть значительное возрастание доли винилиденфторида в сополимере. Соотношение пиков для кристаллического сополимера составляет соответственно: 76 : 10 : 14. Для тех же сополимеров в блоке сняты спектры широких линий на приборе GNM-3 в широком интервале температур — от температуры жидкого азота до комнатной. Исследовалась также зависимость ширины и второго момента линии поглощения полимеров при азотной температуре от угла поворота предварительно ориентированного полимера в магнитном поле.

Кристаллический сополимер ориентировали двумя способами: одноосным растяжением пленок и вальцеванием на лабораторных вальцах при 60° . В последнем случае использовали известный каландровый эффект: в шкурке полимера возникает преимущественная молекулярная ориентация вдоль направления вальцевания. После растяжения или вальцевания полимер быстро замораживали в жидким азоте, затем при комнатной температуре в предельно короткий срок готовили образец для ЯМР-спектроскопического исследования. Вслед за этим образец вновь быстро охлаждали до температуры жидкого азота уже в датчике ЯМР-спектрографа. Таким образом, удалось почти полностью избежать релаксационных явлений в ориентированных образцах.

Аморфный сополимер ориентировали только на вальцах, так как при растяжении при комнатной температуре пленки его «текут». Однако, как в дальнейшем показало сравнение результатов, полученных для вальцовых и растянутых образцов кристаллического сополимера, оба эти способа ориентации равнозначны.

На рис. 2 представлен ход кривой зависимости второго момента линии поглощения на ядрах H^1 для двух сополимеров — ВФ и ТФХЭ. Как видно из рисунка, температура стеклования для этих сополимеров лежит около -30° , а рост второго момента при дальнейшем падении температуры замедляется, что говорит о постепенном торможении движения сегментов цепи и отдельных молекулярных групп.

На рис. 3 представлена зависимость второго момента линии поглощения при -196° от угла поворота ориентированных полимеров в магнитном поле. Угол отсчитывали между направлением магнитного поля и осью растяжения или вальцевания. В обоих случаях обнаруживается значительное изменение второго момента с углом поворота образца в магнитном поле. Характер зависимости для кристаллического и аморфного образцов одинаков; кривые имеют один минимум при угле поворота $40-50^\circ$.

Рис. 1. Спектр ЯМР высокого разрешения на ядрах F^{19} для сополимеров ВФ и ТФХЭ:

а — аморфный сополимер с отношением мономеров 2 : 1 (50%-ный раствор в ацетоне); б — кристаллический сополимер с отношением мономеров 7 : 1 (25%-ный раствор в диметилформамиде)

На основании данных ЯМР высокого разрешения на ядрах F^{19} можно заключить, что наиболее вероятная структура полимерной цепи является следующей:



Ядрами фтора в позиции I отвечает резонансный пик при 625 гц , в позиции II — пик при 1300 гц и в позиции III — 1760 гц . Не исключена возможность соединения звеньев винилиденфторида по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту», однако эта возможность мала [3], и в наших условиях мы не наблюдали соответствующих пиков. Возможно также присоединение звена трифторметилена иным образом, чем указано выше, а именно:



При таком соединении звеньев в цепи появляются ядра F в позиции IV. Согласно Фергюсону [2], ядра F в этой позиции должны давать резонансный пик при частоте 1040 гц. Однако в наших спектрах этот пик не проявляется, что, очевидно, говорит о малой вероятности соединения

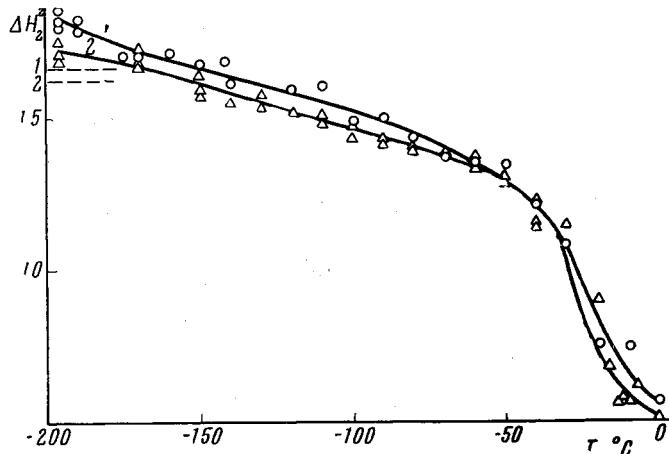


Рис. 2. Зависимость второго момента линии поглощения ПМР сополимеров ВФ и ТФХЭ от температуры:

1 — кристаллический сополимер с отношением мономеров 7 : 1,
2 — аморфный сополимер с отношением мономеров 2 : 1. Пунктиром показаны рассчитанные значения второго момента для «замороженной» структуры

звеньев по типу 2. К аналогичному выводу приходит и Фергюсон [2], исследовавший сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена. На основании спектров ЯМР Фергюсон нашел, что присоединение $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}-$ в тринаадцать раз более вероятно, чем $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. Очевидно, преиму-

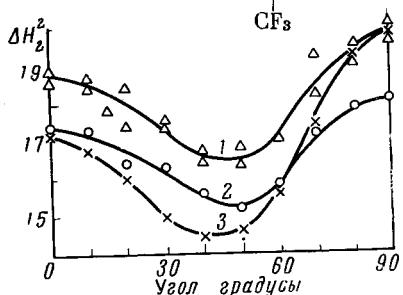


Рис. 3. Зависимость второго момента линии поглощения ПМР сополимеров ВФ и ТФХЭ, измеренного при -196°C , от угла между осью ориентации образца и направлением магнитного поля:

1 — кристаллический сополимер, 2 — аморфный сополимер, 3 — рассчитанное значение второго момента для «замороженной» структуры кристаллического сополимера

ной Фуллером [5] для поливинилиденхлорида, в которой нормальная плоская зигзагообразная углеродная цепочка слегка укорочена из-за частичных поворотов вокруг связей. При этом угол ССС полагался, как в политетрафторэтилене, равным $114^{\circ}36'$, угол поворота вокруг связей равен $16^{\circ}28'$ [6] (рис. 4, б); 2) структуру, аналогичную предложенной Рейнхардом [7] для поливинилиденхлорида, с углом ССС 120° (рис. 4, а).

Результаты расчета для поливинилиденфторида (ПВФ), кристалличе-

щественное присоединение по первому типу как в том, так и в другом сополимере связано с большим объемом группы CF_3 и атома Cl.

Зная характер соединения мономерных звеньев в цепи сополимеров, нетрудно рассчитать теоретические вторые моменты по формуле Ван-Флека [4]. При этом, как это обычно делается, когда неизвестна конфигурация цепи, последняя постулируется, для нее рассчитывается второй момент линии поглощения ЯМР и сравнивается с экспериментальным.

В нашем случае мы постулировали две возможные структуры, а именно: 1) структуру, аналогичную предложен-

ского и аморфного сополимеров винилиденфторида (ВФ) и трифторхлорэтилена (ТФХЭ) приведены в таблице. При расчете постулировалось, что все молекулярные движения заторможены. Теоретически вычисленные вторые моменты сравниваются с экспериментально полученными при -196° .

Поскольку данных о строении кристаллической решетки для кристаллического сополимера не имеется, предполагалось, что межмолекулярный

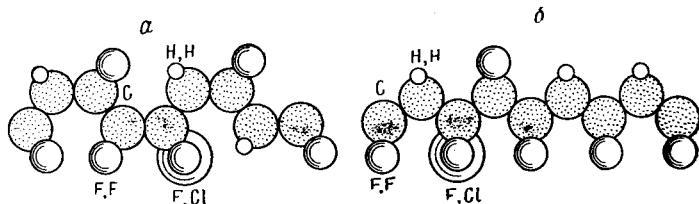


Рис. 4. Структуры сополимера ВФ и ТФХЭ, аналогичные предложенным Рейнхардом (а) и Фуллером (б) для поливиниденхлорида

вклад составляет 20% от вычисленного внутримолекулярного. Такая же поправка на межмолекулярное взаимодействие вводилась и для аморфного сополимера.

Как видно из приведенных результатов, расчет не позволяет отдать решительное предпочтение той или иной структуре из сравнения теоретического и экспериментального значений второго момента линии поглощения ЯМР. Лишь более точное совпадение расчетного и экспериментального значений второго момента для аморфного сополимера в какой-то степени говорит в пользу структуры типа Рейнхарда. Кроме того, структура

Сравнение расчетного и экспериментального вторых моментов для сополимеров ВФ и ТФХЭ

Образец	Расчетный второй момент		Экспериментальный второй момент (-196°)
	структура типа Фуллера	структура типа Рейнхарда	
ПВФ	17,7	17,2	18,9*
Сополимер ВФ + ТФХЭ — 7 : 1	16,6	16,6	18,2
Сополимер ВФ + ТФХЭ — 2 : 1	15,2	16,2	17,0

* По данным Слихтера [15].

ты по изменению ΔH_2^2 в зависимости от положения ориентированного образца в магнитном поле относятся к конфигурации типа Рейнхарда. Тем не менее здесь уместно отметить, что подобные расчеты для структуры типа Фуллера дают сходные результаты.

Для расчета изменений второго момента линии поглощения ЯМР растянутого кристаллического сополимера при повороте образца в магнитном поле можно воспользоваться функцией распределения структурных элементов, найденной Кратки [10] для случая растяжения изотропного образца целлюлозы в v раз:

$$\Psi = \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1) \sin^2 \omega]^{3/2}},$$

где ω — угол поворота i -й молекулы к оси ориентации. Используя функцию Кратки и рассматривая v как параметр, можно рассчитать ход второго момента в зависимости от угла поворота растянутого в v раз образца полимера [11]. Результаты расчета для значения параметра $v = 2$ (кри-

сталлическая форма) приведены в таблице. Как видно из таблицы, расчетные значения второго момента для сополимера ВФ + ТФХЭ — 7 : 1 и для сополимера ВФ + ТФХЭ — 2 : 1 в отличие от расчетных значений для ПВФ и сополимера ВФ + ТФХЭ — 7 : 1 близки к экспериментальным значениям. Однако для сополимера ВФ + ТФХЭ — 2 : 1 расчетное значение второго момента близко к экспериментальному значению для ПВФ. Поэтому все дальнейшие расчеты

предполагают, что сополимер ВФ + ТФХЭ — 2 : 1 имеет структуру типа Рейнхарда.

сталлический сополимер) показаны на рис. 3 (пунктирная линия) наряду с экспериментально найденной зависимостью для растянутого в два раза кристаллического полимера и для вальцованных аморфного полимера. Как видно из рисунка, в общих деталях ход вычисленной и экспериментальной зависимостей совпадает, однако первая более ярко выражена.

Расчет проводился в предположении, что ось вытяжки совпадает с осью преимущественной ориентации макромолекул. Совершенно иная картина получилась бы, если предположить, что вдоль оси вытяжки ориентируются складчатые надмолекулярные структуры типа лент [12]. В этом случае векторы Н—Н метиленовых групп преимущественно были бы ориентированы параллельно оси вытяжки, и в соответствии с этим изменился бы характер зависимости второго момента от угла поворота в магнитном поле. Значение второго момента при угле между осью вытяжки и магнитным полем, равном 0° , должно в этом случае быть значительно большим, чем при 90° [14]. Однако сказанное выше не исключает возможности присутствия ленточных структур в исходном каучукоподобном сополимере. Как было показано в работе Каргина с сотрудниками [12, 13], при растяжении тонких пленок каучука на 100—200% происходит почти полное разрушение лент с образованием пачек, ориентированных вдоль направления вытяжки.

Выводы

1. Сняты спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах F¹⁹ для набухших сополимеров винилиденфторида и трифторхлорэтилена. Найдено наиболее вероятное соединение звеньев мономеров в полимерной цепи.

2. Вычислен второй момент линии поглощения ЯМР на ядрах H¹ для тех же сополимеров и сравнен с экспериментально найденным. Вычислена зависимость второго момента линии поглощения от угла поворота ориентированных образцов в магнитном поле и сопоставлена с экспериментально найденной.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
10 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. F. Naylor, S. W. Lasosky, J. Polymer Sci., 44, 1, 1960.
2. R. C. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2416, 1960.
3. C. W. Wilson III, J. Polymer Sci., A1, 1305, 1963.
4. J. H. Van Vleck, Phys. Rev., 74, 1168, 1948.
5. C. S. Fuller, Chem. Revs., 26, 143, 1940.
6. M. Iwasaki, J. Polymer Sci., A1, 1099, 1963.
7. R. C. Reinhard, Industr. and Engng. Chem., 35, 422, 1943.
8. Л. И. Тарутина, Тез. докл. XVI Всес. совещ. по спектроскопии, М., 1965 г.
9. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитина, там же.
10. О. Кратку, Kolloid-Z., 64, 213, 1933.
11. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Ж. структ. химии, 4, 216, 1963.
12. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
13. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.
14. Д. Я. Цванкин, Э. И. Федин, Ж. структ. химии, 3, 101, 1962.
15. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 24, 173, 1957.

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (NMR) STUDY OF VINYLIDENE FLUORIDE AND TRIFLUOROCHLORETHYLENE COPOLYMERS

A. S. Shashkov, F. A. Galil-Ogly, A. S. Novikov

Summary

High resolution NMR spectra of F¹⁹ nuclei for swollen samples of vinylidene fluoride (VF) and trifluorochlorethylene (TFCE) copolymers were recorded. It was established that the probable chain structure is ... — CH₂ — CF₂ — CH₂ — CF₂ — CF₂ — CFCl —

The broad line NMR spectra of H¹ for previously oriented specimens of VF and TFCE copolymers were taken. The dependence of the second moment of adsorption curve on the angle between orientation axis and applied magnetic field direction was calculated for the frozen structure and compared with the experimental one at 77°K.