

УДК 678.01:53+678.743+678.744

**СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ПЕРФТОР(МЕТИЛВИНИЛОВЫМ)ЭФИРОМ
ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА ИХ РАСТВОРОВ**

***В. Л. Максимов, И. М. Долгопольский, М. Н. Вотинов,
Р. Л. Рабинович***

Целью данной работы являлось установление строения макромолекул сополимеров винилиденфторида (ВФ) с перфтор(метилвиниловым) эфиrom (ПФМВЭ) методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения.

Методика экспериментов

Исследованы гомополимеры ВФ и ПФМВЭ, пять сополимеров ВФ с ПФМВЭ, содержащих меньше 50 мол.% ПФМВЭ (1-я серия), и два сополимера, содержащих больше 50 мол.% ПФМВЭ (2-я серия, см. таблицу). Состав сополимеров определяли на основании хроматографического анализа состава смеси мономеров, остающейся после окончания реакции полимеризации.

**Состав сополимеров ВФ с ПФМВЭ, определенный методом ЯМР и
на основании хроматографического анализа состава смеси мономеров,
остающейся после полимеризации**

Серия, №	Обра- зец, №	Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Состав сополимера, мол. %			
		ВФ	ПФМВЭ	хроматографический анализ смеси мономеров		ЯМР	
				ВФ	ПФМВЭ	ВФ	ПФМВЭ
1	I	90	10	91,5	8,5	90	10
	II	85	15	86,4	13,6	86	14
	III	75	25	79,6	20,4	80	20
	IV	55	45	61,0	39,0	66	34
	V	50	50	52,2	47,8	60	40
2	I	25	75	32,2	67,8	49	51
	II	10	90	15,0	85,0	38	62

В отличие от других полимеров, гомополимер ПФМВЭ был сравнительно низкомолекулярным продуктом и при комнатной температуре представлял собой вязкую жидкость.

Гомополимеры и сополимеры 1-й серии исследовали в растворах с концентрацией ~10 вес.%. Сополимеры растворяли в ацетоне, гомополимер ВФ — в диметилформамиде, гомополимер ПФМВЭ — в четыреххлористом углероде. Сополимеры 2-й серии из-за их нерастворимости в ацетоне исследовали в набухшем состоянии.

Измерения спектров ЯМР фтора, гомополимеров и сополимеров 1-й серии проводили на частотах 19 и 80 мгц, а сополимеров 2-й серии — на частоте 80 мгц. Радиоспектрометр, использованный для регистрации спектров, представлял собой

усовершенствованный вариант описанного ранее радиоспектрометра [1]. Детектором сигнала ЯМР служил регенерированный высокочастотный контур, напряжение на который подавалось со стабилизированного кварцем генератора. При измерениях на частоте 19 мгц относительная однородность магнитного поля была порядка 10^{-7} (объем образца 0,4 см³), а на частоте 80 мгц — порядка 10^{-6} (объем образца 0,03 см³). На частоте 19 мгц спектры ЯМР регистрировались на диаграммной ленте самопишущего потенциометра как в дифференциальной форме с частотой модуляции магнитного поля 30 гц, так и в интегральной форме методом боковых полос с частотой модуляции 900 гц. При регистрации спектров в дифференциальной форме чувствительность спектрометра была наибольшей, однако разрешающая способность при этом ограничивалась частотой модуляции. На частоте 80 мгц спектры регистрировались в интегральной форме на экране низкочастотного осциллографа.

Химический сдвиг линий в спектрах измеряли в миллионах долях приложенного поля (м.д.) по отношению к сигналу эталонного вещества — трифтормукусной кислоты. Затянутый капилляр с эталоном вводили непосредственно в ампулу с образцом. Калибровку спектров осуществляли методом боковых полос. Воспроизводимость результатов определения химических сдвигов составляла $\sim 5\%$.

Интенсивности линий определяли по площадям, ограниченным кривыми поглощения в спектрах, зарегистрированных в интегральной форме. Воспроизводимость результатов при определении отношения интенсивностей линий составляла $\sim 10\%$. Все измерения произведены при комнатной температуре.

Экспериментальные данные и их обсуждение

а) Спектр гомополимера ВФ состоит из двух линий (рис. 1) с химическими сдвигами 15 и 38 м.д. Аналогичный спектр этого полимера исследовался ранее [2] и был интерпретирован авторами. Установлено, что

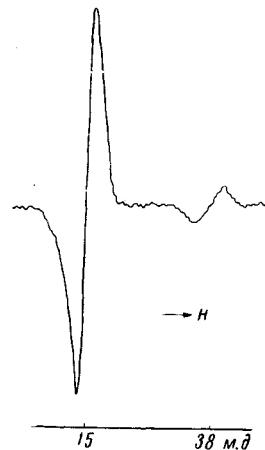


Рис. 1

Рис. 1. Дифференцированный спектр ЯМР фтора раствора гомополимера ВФ на частоте 19 мгц

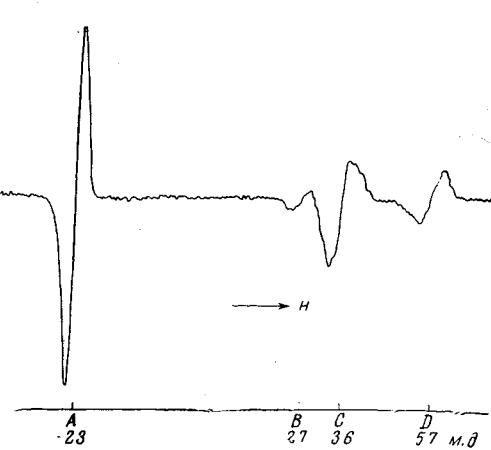


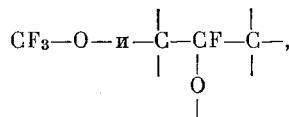
Рис. 2

Рис. 2. Дифференцированный спектр ЯМР фтора раствора гомополимера ПФМВЭ на частоте 19 мгц

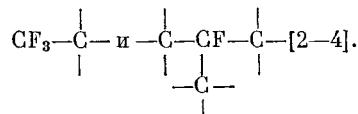
интенсивная линия с химическим сдвигом 15 м.д. соответствует ядрам фтора CF₂-групп в мономерных звеньях, соединенных в последовательности «голова к хвосту» (—CH₂—CF₂—CH₂—), а слабая линия с химическим сдвигом 38 м.д.— ядрам фтора CF₂-групп в мономерных звеньях, соединенных в последовательности «голова к голове» (—CH₂—CF₂—CF₂—CH₂—). Относительное число мономерных звеньев первого и второго типа может быть определено по отношению интенсивностей линий в спектре. Для исследованного полимера интенсивность линий с химическим сдвигом 38 м.д. составляет около $\sim 10\%$ суммарной интенсивности обеих линий. Таким образом, $\sim 10\%$ мономерных звеньев в молекулах полимера соединены в последовательности «голова к голове».

б) В спектре гомополимера ПФМВЭ (рис. 2) наблюдается четыре линии. Измерения на частотах 19 и 80 мгц показали, что расстояния между линиями меняются пропорционально напряженностям приложенного магнитного поля. Следовательно, наблюдаемая тонкая структура обусловлена только химическим сдвигом. Величины химических сдвигов линий указаны на рис. 2. Отнесение отдельных линий к ядрам фтора тех или иных фторсодержащих групп в молекулах полимера может быть произведено на основании сопоставления их интенсивностей. Суммарные интенсивности линий, соответствующих ядрам фтора CF_3 -, CF_2 - и CF -групп, должны относиться как 3 : 2 : 1. Отношение интенсивностей линий A, B, C, D равно $I_A : I_B : I_C : I_D = 3,2 : 0,4 : 1,8 : 1,0$. Поэтому можно считать, что линия A соответствует ядрам фтора CF_3 -групп, две близко расположенные линии B и C — ядрам фтора CF_2 -групп, а линия D — ядрам фтора CF -групп.

Величина химического сдвига линий ЯМР фтора в органических соединениях обычно возрастает с уменьшением суммарной электроотрицательности группы атомов, присоединенных к атому углерода, с которым связан рассматриваемый атом фтора [2—4]. Приведенное отнесение линий согласуется с этой зависимостью. Следует отметить, что линии в спектре гомополимера ПФМВЭ, соответствующие ядрам фтора в группах



сильно сдвинуты в сторону слабого поля по отношению к областям, в которых обычно наблюдаются линии от ядер фтора в группах



Это обусловлено влиянием электроотрицательного атома кислорода и подтверждает указанную выше зависимость.

Присутствие в спектре гомополимера ПФМВЭ двух линий, соответствующих ядрам фтора CF_2 -групп, указывает на наличие в молекулах полимера двух типов CF_2 -групп, в которых ядра фтора экранированы электронами по-разному. Это может быть обусловлено различной последовательностью соединения мономерных звеньев или различным пространственным расположением их друг относительно друга. Однако для конкретного отнесения этих линий имеющихся данных недостаточно.

в) На рис. 3 и 4 а, б приведены спектры сополимеров ВФ с ПФМВЭ 1-й серии образцов. В спектрах наблюдается семь линий, частично или полностью разрешенных. Измерения на частотах 19 и 80 мгц показывают, что, как и в случае гомополимера ПФМВЭ, наблюдаемая тонкая структура обусловлена только химическим сдвигом. Величины химических сдвигов линий приведены на рис. 3.

Отнесение некоторых линий может быть произведено путем сравнения спектров сополимеров с рассмотренными выше спектрами гомополимеров. Линия A может быть отнесена к ядрам фтора CF_3 -групп, линия B — к ядрам фтора CF_2 -групп в звеньях ВФ, соединенных друг с другом в последовательности «голова к хвосту» ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$), а линия D — к ядрам фтора CF_2 -групп в звеньях ВФ, соединенных в последовательности «голова к голове» ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$). Величины химических сдвигов этих линий и соответствующих линий в спектрах гомополимеров совпадают с точностью до величины ошибки измерения.

Следовательно, в молекулах сополимеров имеются участки, состоящие из соединенных друг с другом звеньев ВФ, причем наблюдаются соедине-

ния «голова к хвосту» и «голова к голове». Отношение интенсивностей линий *B* и *D* в пределах ошибки измерения не зависит от состава сополимера. В спектрах всех сополимеров интенсивность линии *D* составляет $\sim 10\%$ суммарной интенсивности линий *B* и *D*. Следовательно, в участках молекул сополимеров, состоящих из соединенных друг с другом звеньев ВФ, звенья соединены преимущественно в последовательности «голова к хвосту», около 10% звеньев соединены в последовательности «голова к голове».

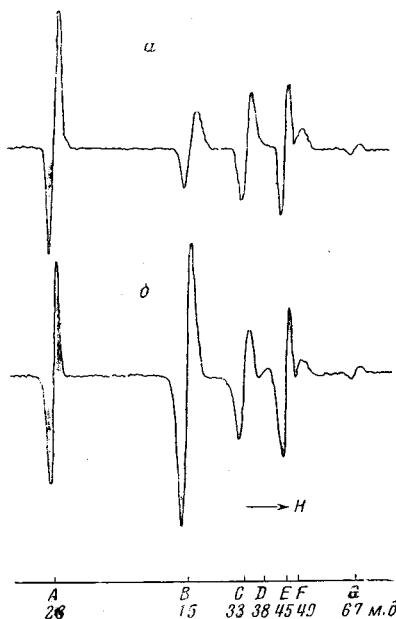


Рис. 3

Рис. 3. Дифференцированные спектры ЯМР фтора растворов сополимеров ВФ с ПФМВЭ на частоте 19 мгц

Сополимеры получены при полимеризации смеси мономеров, содержащей ПФМВЭ:
а — 45, б — 25 мол.-%

Рис. 4. Спектры ЯМР фтора растворов сополимеров ВФ с ПФМВЭ на частоте 80 мгц

Сополимеры получены при полимеризации смеси мономеров, содержащей ПФМВЭ:
а — 10; б — 50; в — 75; г — 90 мол.-%

Линии *C*, *E*, *F*, *G* не наблюдаются в спектрах гомополимеров и поэтому могут быть отнесены к ядрам фтора CF_2 - и CF-групп в чередующихся звеньях ВФ и ПФМВЭ. Это отнесение подтверждается также следующими фактами: 1) отношение суммарной интенсивности линий *C*, *E*, *F*, *G* к интенсивности линии *A* в спектрах всех сополимеров в пределах ошибки измерения одинаково и близко к 5 : 3; 2) отношение интенсивностей линий *A*, *C*, *E*, *F*, *G* в спектрах всех сополимеров в пределах ошибки измерения одинаково — $I_A : I_C : I_E : I_F : I_G = 3 : 2,3 : 1,8 : 0,8 : 0,2$.

По отношению к интенсивности линии *A*, которая принята равной 3, интенсивности линий *C* и *E* близки к 2, а интенсивность линии *F* к 1. На основании этого, а также учитывая указанную выше зависимость химического сдвига линий ЯМР фтора от электроотрицательности атомов фторуглеродной группы, можно отнести линии *C* и *E* к ядрам фтора CF_2 -

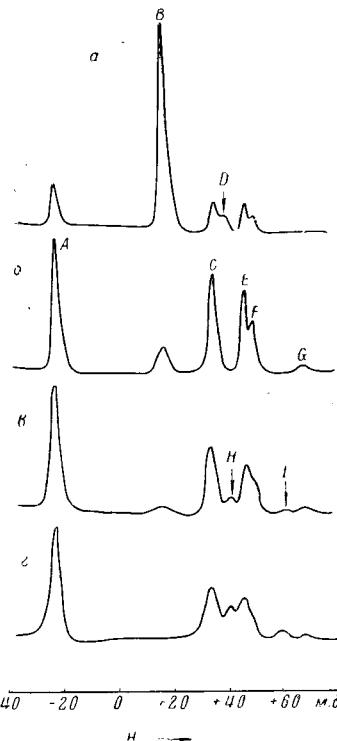


Рис. 4

групп, а линии *F* и *G* — к ядрам фтора CF-групп в чередующихся звеньях ВФ и ПФМВЭ.

При чередовании звеньев ВФ и ПФМВЭ возможны два типа соединений: 1) «голова к хвосту» ($-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$); 2) «голова к голове — хвост к хвосту» ($-\text{CF}-\text{CF}_2-\overset{|}{\text{CH}_2}-\overset{|}{\text{CF}}-\text{CF}-\text{CF}_2-$).

В первом случае группы CF_2 в звеньях ВФ и ПФМВЭ неэквивалентны, и ядра фтора CF-групп должны давать в спектре две линии равной интенсивности. Во втором случае эти группы эквивалентны, и в спектре должна наблюдаться одна линия удвоенной интенсивности. Учитывая характер наблюдаемого спектра, можно сделать вывод, что звенья ВФ и ПФМВЭ в молекулах сополимеров чередуются в основном в последовательности «голова к хвосту». Тогда линию *F* следует отнести к ядрам фтора CF-групп в звеньях ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$).

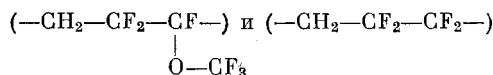
Увеличение суммарной электроотрицательности группы атомов, соседней с рассматриваемой фторуглеродной группой, обычно приводит к увеличению химического сдвига линии ФМР фтора [2—4]. На этом основании линия *C* может быть отнесена к ядрам фтора CF_2 -групп ВФ, а линия *E* — к ядрам фтора CF_2 -групп ПФМВЭ в звеньях ($-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
 $-\text{CH}_2-$).

Слабая линия *G* может быть отнесена к ядрам фтора CF-групп в звеньях ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$), которые появляются при соединении

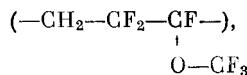
звеньев ВФ и ПФМВЭ в последовательности «голова к голове». В этом случае в спектрах должна наблюдаться также линия от ядер фтора CF_2 -групп в звеньях ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}-$). Эта линия (или близкая к ней по

величине химического сдвига) должна наблюдаться также, если в молекулах сополимеров имеются соединения звеньев ВФ и ПФМВЭ в последовательности «хвост к хвосту» ($-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$). Величина химиче-

ского сдвига этой линии, по-видимому, близка к величине химического сдвига линии *C*, так как суммарные электроотрицательности соседних с CF_2 -группой химических групп в звеньях



близки друг к другу. Поэтому можно предположить, что линия, соответствующая ядрам фтора CF_2 -групп в звеньях



при достигнутом разрешении сливаются с линией *C*. В этом случае, если наряду с соединениями «голова к голове» имеются соединения «хвост к хвосту», то интенсивность линии *C* должна быть больше интенсивности линии *E*. В частности, если на каждое соединение «голова к голове» приходится соединение «хвост к хвосту», то отношение интенсивностей этих линий может быть выражено следующим образом:

$$\frac{I_C}{I_E} = \frac{1 + 3(I_G/I_A)}{1 - 3(I_G/I_A)}.$$

Если же соединения «хвост к хвосту» отсутствуют, то интенсивности линий *C* и *E* должны быть равны.

Как видно из приведенного выше отношения интенсивностей линий, в спектрах всех сополимеров интенсивность линии *C* превышает интенсивность линии *E*. Поэтому можно полагать, что в участках молекул сополимеров, состоящих из чередующихся звеньев ВФ и ПФМВЭ, при нарушении последовательности чередования «голова к хвосту» появляются как соединения «голова к голове», так и соединения «хвост к хвосту».

Относительное число звеньев, соединенных в последовательности «голова к голове» при чередовании звеньев ВФ и ПФМВЭ, определенное по интенсивности линии *G*, составляет $\sim 20\%$ и в пределах ошибки измерений не зависит от состава сополимеров.

г) В спектрах сополимеров 2-й серии образцов, содержащих больше 50 мол.-% ПФМВЭ (рис. 4, в, г), появляются две новые линии *H* и *I* с химическими сдвигами соответственно 40 и 60 м.д., которые не наблюдались в спектрах сополимеров, содержащих меньше 50 мол.-% ПФМВЭ. Интенсивность этих линий возрастает при увеличении числа звеньев ПФМВЭ в молекулах сополимеров. Отношение интенсивностей линий *H* и *I* близко к 2 : 1. Все это позволяет отнести линии *H* и *I* соответственно к ядрам фтора CF_2 - и CF-групп в звеньях ПФМВЭ, соединенных друг с другом ($-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$). Обе линии сдвинуты в область сильного поля

| |
на 3 \div 4 м.д. по отношению к соответствующим линиям в спектре гомополимера ПФМВЭ.

Следовательно, при содержании ПФМВЭ 50 мол.% и выше в молекулах сополимеров, кроме участков, состоящих из соединенных друг с другом звеньев ВФ, и участков, состоящих из чередующихся звеньев ВФ и ПФМВЭ, появляются участки, состоящие из соединенных друг с другом звеньев ПФМВЭ. Число соединенных друг с другом звеньев ПФМВЭ увеличивается с увеличением содержания ПФМВЭ в сополимерах, в то время как число соединенных друг с другом звеньев ВФ уменьшается. В сополимере II 2-й серии (см. таблицу) соединенные друг с другом звенья ВФ отсутствуют, на что указывает исчезновение линии *B*, соответствующей ядрам фтора в этих звеньях. Молекулы этого сополимера состоят из соединенных друг с другом звеньев ПФМВЭ и чередующихся звеньев ВФ и ПФМВЭ. Поскольку в соединенных друг с другом звеньях ПФМВЭ ядра фтора как CF_2 , так и CF-групп дают в спектре одиночную линию, то можно предположить, что звенья ПФМВЭ соединяются друг с другом только в последовательности «голова к хвосту». Отношение интенсивностей линий, соответствующих ядрам фтора чередующихся звеньев ВФ и ПФМВЭ в спектрах сополимеров с содержанием ПФМВЭ больше 50 мол.%, такое же, как в спектрах сополимеров с содержанием ПФМВЭ меньше 50 мол.%. Звенья ВФ и ПФМВЭ чередуются в основном в последовательности «голова к хвосту», около 20% звеньев соединены в последовательности «голова к голове».

Состав молекул сополимеров, определенный по интенсивности линии *A*, пропорциональной количеству фтора в звеньях ПФМВЭ, и суммарной интенсивности всех линий спектра, пропорциональной общему количеству фтора в молекулах, приведен в таблице. Здесь приведены также состав исходных смесей мономеров, из которых получены сополимеры, и состав сополимеров, определенный на основании хроматографического анализа состава смеси мономеров, остающейся после полимеризации. Как видно из таблицы, для первых трех образцов сополимеров результаты определения состава двумя методами хорошо согласуются. Для других образцов содержание звеньев ВФ в молекулах, определенное по спектрам ЯМР, превышает содержание этих звеньев, определенное на основании хроматографического анализа состава смеси мономеров. Расхождение результатов, полученных двумя методами, возрастает с увеличением содержания звеньев ПФМВЭ в молекулах сополимера, которое приводит также к ухудшению растворимости полимеров. Причина такого расхож-

дения результатов пока не выяснена. Возможно, наблюдаемые спектры соответствуют не всему образцу сополимера, а лишь некоторой растворимой части, интенсивное молекулярное движение в которой приводит к сужению линий ЯМР, достаточному для наблюдения тонкой структуры. В то же время молекулярное движение в другой части недостаточно интенсивно, и спектр ее представляет собой широкую линию, которая не наблюдается в условиях, при которых наблюдается тонкая структура.

Выводы

1. В молекулах сополимеров ВФ и ПФМВЭ, содержащих меньше 50 мол.-% ПФМВЭ, имеются участки, состоящие из соединенных друг с другом звеньев ВФ, и участки, состоящие из чередующихся звеньев ВФ и ПФМВЭ.

В участках молекул, состоящих из соединенных друг с другом звеньев ВФ, звенья соединены преимущественно в последовательности «голова к хвосту»; 10% звеньев соединены в последовательности «голова к голове».

В участках молекул, состоящих из чередующихся звеньев ВФ и ПФМВЭ, звенья также соединены преимущественно в последовательности «голова к хвосту». При нарушении этой последовательности чередования в цепи появляются как соединения «голова к голове», так и соединения «хвост к хвосту». Относительное число звеньев, соединенных в последовательности «голова к голове», составляет ~20%.

2. В молекулах сополимеров ВФ с ПФМВЭ, содержащих ~50 мол.% и более ПФМВЭ, появляются участки, состоящие из соединенных друг с другом звеньев ПФМВЭ, которые не наблюдались в молекулах сополимеров, содержащих меньше 50 мол.% ПФМВЭ. Звенья ПФМВЭ соединяются друг с другом, по-видимому, только в последовательности «голова к хвосту».

Институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
6 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. А н ту фьев, М. П. В о т и н о в, Ю. Н. Т о л п а р о в, В. Л. М а к с и м о в, А. Г. С а в и н, А. В. С та ф е е в, Научн.-техн. информ. бюл. ЛПИ им. М. И. Ка-линина, 1961, № 1, 100.
2. R. E. Naylor, S. W. Lasoski, J. Polymer Sci., 44, 1, 1960.
3. Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного ре-зонанса высокого разрешения, Изд. иностран. лит., 1962.
4. П. М. Б о р о д и н, Ф. И. С к р и п о в, Изв. высшей школы, серия радиофизич., 1958, № 4, 69.

STRUCTURE OF MACROMOLECULES OF VINYLIDENEFLUORIDE AND PERFLUOROMETHYLVINYLETHER COPOLYMER AS STUDIED BY NMR METHOD IN SOLUTION

*V. L. Maximov, I. M. Dolgopol'skii, M. P. Votinov,
R. L. Rabinovitch*

Summary

On basis of fluorine NMR spectra of solutions of vinylidene fluoride and perfluoromethylvinyl ether copolymer at 19 and 80 mc it was established that in copolymer molecules with less than 50% of perfluoromethylvinyl ether units there were sequences of vinylidene fluoride units and ones of alternating vinylidene fluoride and perfluoromethylvinyl ether units. The vinylidene fluoride units are mainly joined in «head-to-tail» way with some 10% of «head-to-head» links. Vinylidene fluoride and perfluoromethylvinyl ether are also joined in «head-to-tail» way. As fails in this sequence there are «head-to-head» and «tail-to-tail» links. The relative amount of «head-to-head» links is some 20%. In copolymer molecules with about and more than 50% of perfluoromethylvinyl ether there are some ether-ether-links. These are apparently only «head-to-tail» ones.