

сталличности, изменение теплоемкости и температуры плавления. Показано, что соотношение кристаллических образований при изменении температуры кристаллизации меняется несколько необычно: с уменьшением температуры кристаллизации доля кристаллических образований, плавящихся при более высокой температуре, увеличивается. Высказано предположение, что это связано с особенностями строения полидиметилсилооксанов.

Институт органической
и физической химии им. А. Е. Арбузова
АН СССР

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Warrick, M. Hunter, A. Barky, Industr. and Engng Chem., **44**, 2196, 1952.
2. Р. М. Милс, Ф. М. Льюис, Силиконы, изд-во «Химия», 1964.
3. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., **A10**, 1264, 1968.
4. W. Cooper, D. Eaves, G. Vaughan, Polymer, **8**, 273, 1967.
5. M. Iaffé, B. Wunderlich, Kolloid-Z., **216—217**, 203, 1967.
6. Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Аношина, Успехи химии, **36**, 142, 1967.

УДК 678.01:53:678.743-13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПОСОБА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА К ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ И СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

В. Л. Максимов, Э. Г. Зотиков

При образовании молекул поливинилиденфторида (ПВДФ) мономерные звенья могут присоединяться к концу растущей полимерной цепи двумя способами: «головой» ($R-CF_2-CH_2-$) и «хвостом» ($R-CH_2-CF_2-$). В работах [1, 2] на основании анализа спектра ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ПВДФ показано, что присоединение звеньев винилиденфторида (ВДФ) к полимерной цепи происходит на 95% одним из двух способов. Однако анализ спектра ПВДФ не позволяет сделать выбора преимущественного способа присоединения. В данной работе показано, что анализ спектров ЯМР сополимеров ВДФ и тетрафторэтилена (ТФЭ) позволяет сделать такой выбор.

На рис. 1 приведены области спектров ЯМР фтора ПВДФ и сополимеров ВДФ и ТФЭ, соответствующие соединениям звеньев ВДФ «голова к хвосту» (линия *A* — 14,1 м.д. по отношению к $CFCOOH$) и «хвост к хвосту» (линия *B* — 16,8 м.д.). Спектры получены на частоте 37,6 $Mg\gamma$.

Линии *A* и *B*, как показано в работах [1, 2], могут быть отнесены соответственно к структурам $(-CF_2CH_2CF_2CH_2CF_2-)$ и $(-CF_2CH_2CF_2 \times \times CH_2CH_2-)$. Поскольку звенья ВДФ могут присоединяться к полимерной цепи двумя способами, сополимеры ВДФ и ТФЭ можно рассматривать как трехкомпонентные. Если обозначить звено ВДФ, присоединяющееся к полимерной цепи группой CH_2 («хвостом»), через 0, звено ВДФ, присоединяющееся группой CF_2 («головой»), через 1 и звено ТФЭ через 2, то можно сопоставить линии *A* и следующие последовательности из трех мономерных звеньев: 000, 200, 111, 112; линии *B* — и последовательности 100 и 110.

Анализ полных спектров сополимеров ВДФ и ТФЭ показывает, что, как и в случае ПВДФ, в случае сополимеров ВДФ и ТФЭ звенья ВДФ присоединяются к полимерной цепи преимущественно одним из двух возможных способов, т. е. одного из двух компонентов 0 и 1 в молекулах сополимеров много больше, чем второго.

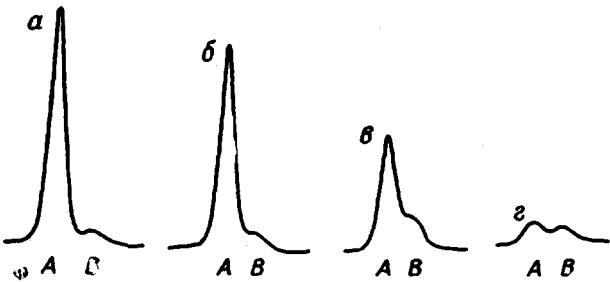


Рис. 1. Линии *A* и *B* в спектрах ЯМР фтора ПВДФ (a) и сополимеров ВДФ с ТФЭ, полученных при полимеризации смесей ВДФ и ТФЭ с мольным отношением 4 : 1 (b), 2 : 1 (c) и 1 : 1 (d)

В случае, если преобладает компонент 1, основной вклад в линию *A* дают последовательности 111 и 112, а в линию *B* — 110. Тогда, если использовать теоретическое рассмотрение сополимеризации, данное Прайсом [3], для случая, когда только строение концевого звена растущей цепи влияет на вероятность присоединения последующего звена, то можно выразить отношение интенсивностей линий *A* и *B* следующим образом:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{P_{111} + P_{112}}{P_{110}} = \frac{P_1 P_{\gamma_1} P_{\gamma_1} + P_1 P_{\gamma_1} P_{\gamma_2}}{P_1 P_{\gamma_1} P_{\gamma_0}} = \frac{P_{\gamma_1}}{P_{\gamma_0}} + \frac{P_{\gamma_2}}{P_{\gamma_0}} \quad (1)$$

Здесь P_r и P_{rst} ($r, s, t = 0, 1, 2$) — вероятности нахождения звена r и последовательности rst в цепи сополимера соответственно; $P_{r/s}$ — вероятность присоединения звена s к цепи, кончающейся звеном r . Вероятности $P_{r/s}$ могут быть выражены через мольные доли s -го компонента в полимеризующейся смеси мономеров M_s и константы скорости реакции присоединения звена s к цепи, кончающейся звеном r , $k_{r/s}$, следующим образом:

$$P_{r/s} = \frac{k_{r/s} M_s}{\sum_{s=0}^2 k_{r/s} M_s}, \quad r, s = 0, 1, 2 \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1) и учитывая, что всегда $M_0 = M_1$, получим:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{k_{1/1}}{k_{1/0}} + \frac{k_{1/2}}{k_{1/0}} \frac{M_2}{M_0} \quad (3)$$

Таким образом, если считать, что в молекулах сополимеров из двух компонентов 0 и 1 преобладает компонент 1 и что рост цепи определяется только строением концевого звена, то следует ожидать линейного возрастания отношения интенсивностей линий *A* и *B* с ростом мольного отношения ТФЭ и ВДФ в исходной смеси мономеров. Аналогичная зависимость получается и в случае, если учитывать также влияние предпоследнего звена на конце цепи на рост цепи. Действительно, в этом случае

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{P_{11} P_{\gamma_1} + P_{11} P_{\gamma_2}}{P_{11} P_{\gamma_0}} = \frac{k_{11/1}}{k_{11/0}} + \frac{k_{11/2}}{k_{11/0}} \frac{M_2}{M_0} \quad (4)$$

Здесь $P_{rs/t}$ ($r, s, t = 0, 1, 2$) — вероятность присоединения звена t к цепи, кончающейся последовательностью rs , причем

$$P_{rs/t} = \frac{k_{rs/t} M_t}{\sum_{t=0}^2 k_{rs/t} M_t}, \quad r, s, t = 0, 1, 2 \quad (5)$$

Как видно из рис. 1, отношение интенсивностей линий A и B с ростом мольной доли ТФЭ в исходной смеси мономеров не растет, а падает, т. е. наблюдается зависимость, обратная ожидаемой.

В случае, если из двух компонентов 0 и 1 преобладающим является компонент 0, основной вклад в линию A дают последовательности 000 и 200, а в линию B — 100. Тогда, при учете влияния только концевого звена на рост цепи,

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{P_{000} + P_{200}}{P_{100}} = \frac{P_0 P_{0/0} + P_2 P_{2/0}}{P_1 P_{1/0}} \quad (6)$$

Используя полученные в работе [3] выражения вероятностей P_0, P_1, P_2 через вероятности $P_{r/s}$ ($r, s = 0, 1, 2$), получим:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{(P_{2/0} P_{1/0} + P_{2/0} P_{1/2} + P_{2/1} P_{1/0}) P_{0/0} + (P_{0/1} P_{1/2} + P_{0/0} P_{0/2} + P_{1/0} P_{0/2}) P_{2/0}}{(P_{2/0} P_{0/1} + P_{2/1} P_{0/1} + P_{2/1} P_{0/2}) P_{1/0}} \quad (7)$$

Подставив (2) в (7), можно выразить отношение интенсивностей линий A и B через мольное отношение ТФЭ и ВДФ в смеси мономеров и константы сополимеризации

$$R_{rs} = \frac{k_r/r}{k_{r/s}}, \quad r, s = 0, 1, 2 \quad (8)$$

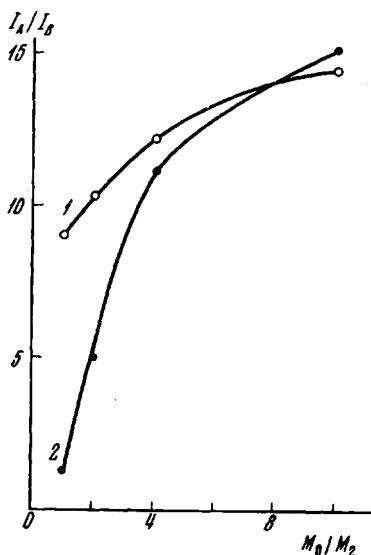


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей линий A и B в спектрах ЯМР сopolимеров ВДФ и ТФЭ от состава исходной смеси мономеров:

1 — рассчитанная по формуле (7);
2 — экспериментальная

концентраций ТФЭ, по-видимому, объясняется неточными значениями некоторых констант сополимеризации, а также влиянием строения предпоследнего звена на рост цепи при образовании последовательностей 100.

Выводы

На основании анализа спектров ЯМР показано, что при образовании молекул поливинилиденфторида и сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена звенья винилиденфторида присоединяются к полимерной цепи преимущественно «хвостом», т. е. по типу $R-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$.

Ленинградский научно-исследовательский
институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
10 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Wilson, J. Polymer Sci., A1, 1305, 1963.
2. C. W. Wilson, E. R. Santee, J. Polymer Sci., C8, 97, 1965.
3. F. P. Price, J. Chem. Phys., 36, 209, 1962.

УДК 678.01:54:678.743

СТРУКТУРА И ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*А. И. Маклаков, Э. А. Згадзай, В. В. Куренев,
Л. Ф. Лапука*

Обычно продукты пиролиза поливинилхлорида (ПВХ) относят к полимерам с сопряженными связями [1]. Однако детальные сведения о структуре их молекул практически отсутствуют. Цель данной работы — выяснить некоторые особенности этих структур с помощью магнитных методов.

Исследовали образцы, полученные в результате низкотемпературной термообработки ПВХ марки ПФ-4 в течение 1 часа [1] в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ мм. Температуры пиролиза — 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230°; соответственно образцы обозначаются: ПВХ-160, ПВХ-170 и т. п. Цвет образцов, в зависимости от температуры пиролиза, меняется от светло- до темно-коричневого. Измеренная по спектрам ЭПР концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) была максимальной для ПВХ-230 ($4 \cdot 10^{17}$ ПМЦ/г), для ПВХ-220 она составляла $\sim 2 \cdot 10^{17}$ ПМЦ/г, для остальных — ниже 10^{17} ПМЦ/г.

В интервале температур от -170° до 160° были сняты спектры ЯМР; при комнатной температуре измерены статическая магнитная восприимчивость χ в магнитном поле 5,5 кэ (метод Гуи) и время ядерной спин-репеточной релаксации (T_1) образцов. Последнюю величину измеряли на импульсном спектрометре на частоте 11,6 Мгц «нуль-методом» Карра — Парселла [2].

Линии поглощения ЯМР во всем температурном интервале для всех образцов однокомпонентны и резко сужаются в области $80-90^\circ$. Экспериментальные зависимости второго момента M_2 полимеров от температуры представлены на рис. 1. Кривые $M_2 = f(T)$ для исходного ПВХ и продуктов обработки при температурах от 160 до 190° включительно полностью совпадают; у остальных образцов они пологие, низкотемпературные части указанных кривых различаются, в области же резкого уменьшения M_2 совпадают. Зависимости χ и T_1 от температуры пиролиза, измеренные при комнатной температуре, приведены на рис. 2, а. Измеренная величина восприимчивости исходного ПВХ совпадает с рассчитанной по систематике Паскаля [3] и равна — 0,62 ед. CGSE.