

На основании полученных нами данных можно предположить, что химическая структура бисфенолов в рассмотренных нами случаях не оказывает существенного влияния на начало термического разложения полиарилатов, и начало их разложения определяется наличием сложноэфирной связи.

Выводы

Исследование термостойкости полиарилатов фенолфталеина с ароматическими дикарбоновыми кислотами, а также терефталевой кислоты с бисфенолами различного химического строения методом ТГА в инертной атмосфере показало, что все рассматриваемые полиарилаты имеют температуру начала потери веса 350—360° и интенсивного разложения 460—470°.

Установлено, что в полиарилатах ароматических дикарбоновых кислот и бисфенолов различного химического строения структура бисфенола влияет только на величину коксового остатка при 900°.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салацкин. Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.
2. В. В. Родз, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Высокомолек. соед., 7, 1614, 1965.
3. И. В. Журавлева, В. В. Родз, Высокомолек. соед., А10, 569, 1968.
4. В. В. Родз, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., А10, 1362, 1968.
5. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1813, 1965.

УДК 678.13:53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДОРОД И ФТОР, МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ШИРОКИХ ЛИНИЙ

Б. С. Романов

В последнее время состав многих сополимеров успешно определяется методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения [1—3]. При этом используется то обстоятельство, что резонирующие ядра (обычно H^1 или F^{19}), входящие в разные химические группы или группы, имеющие неодинаковое окружение, дают несовпадающие линии ЯМР, интенсивность которых пропорциональна количеству содержащихся в группе резонирующих ядер. По соотношению интенсивностей этих линий можно определить состав сополимера с точностью до 1% [4]. К сожалению, при измерениях этим методом полимер должен находиться в жидкофазном состоянии — в растворе или расплаве, так как в твердом состоянии полимеры дают, как правило, одну широкую линию ЯМР вследствие сильного магнитного дипольного взаимодействия ближайших ядер. По этой причине применение метода ЯМР высокого разрешения для определения состава фторсодержащих сополимеров, часто плохо растворимых и обладающих высокой температурой плавления, встречает значительные трудности. В работе Максимова и Ботинова [5] предложен быстрый метод определения состава водород- и фторсодержащих сополимеров с помощью ЯМР широких линий без разрушения образца или перевода его в жидкофазное состояние. Метод заключается в последовательной записи сигналов ЯМР как водорода, так и фтора от одного и того же образца при неизменных условиях эксперимента. При этом постоянное магнитное поле переключа-

ется с величиной, удовлетворяющей условию резонанса одного типа ядер, например $H^1 : H_{01} = 2\pi f_0 / \gamma_H$ (f_0 — частота генератора), до величины, удовлетворяющей условию резонанса другого типа ядер ($H_{02} = 2\pi f_0 / \gamma_F$). Интегральные интенсивности S линий ЯМР H^1 и F^{19} , как показано в [5], связаны при этом условием:

$$0,886 \cdot S_H / S_F = N_H / N_F \equiv \beta, \quad (1)$$

где N_H и N_F — полное число соответствующих ядер в образце, а множитель 0,886 равен квадрату отношения магнитных моментов ядер фтора и водорода. В принципе, для перехода с резонанса H^1 на резонанс F^{19} поле можно оставить постоянным, а менять частоту, но при этом неизбежна ошибка из-за непостоянства на разных частотах усиления радиочастотного тракта, а также высокочастотной мощности. Ниже выводится общая формула для определения состава сополимеров данным методом и проводится экспериментальное сравнение этого метода с определением состава по спектрам ЯМР высокого разрешения.

Пусть у нас имеется двойной сополимер, причем в звеньях первого типа n_H' ядер водорода и n_F' ядер фтора, а в звеньях второго типа n_H'' ядер водорода и n_F'' ядер фтора. Если пренебречь влиянием концевых групп и точек ветвления, то справедливо соотношение

$$\frac{n_H'x + n_H''(1-x)}{n_F'x + n_F''(1-x)} = \frac{N_H}{N_F}, \quad (2)$$

где x — мольная доля звеньев первого типа.

Из этого выражения, используя (1), получим:

$$x = \frac{\beta n_F'' - n_H''}{n_H' - n_H'' - \beta(n_F' - n_F'')} \quad (3)$$

Таким образом, измерив S_H / S_F , при известных числах ядер водорода и фтора в звене каждого типа по формуле (3) можно определить x .

Для тройных сополимеров уже недостаточно иметь линии ЯМР только двух типов ядер, так как в этом случае выражение, подобное (2), будет включать помимо x также второе неизвестное — долю звеньев второго типа. В этом случае для определения состава необходима линия ЯМР каких-то третьих ядер, но линии ЯМР всех остальных ядер, кроме H^1 и F^{19} , наблюдать в полимерах практически невозможно вследствие их слабости.

Результаты и их обсуждение

Определение состава сополимеров описываемым методом возможно с помощью любого ЯМР-спектрометра, который позволяет записывать широкие линии как H^1 , так и F^{19} . Как обычно, амплитуда высокочастотного поля H_1 должна быть выбрана так, чтобы не было насыщения ни при резонансе H^1 , ни при резонансе F^{19} . Постоянная RC -фильтра τ после синхронного детектора не должна приводить кискажению сигналов ЯМР при выбранной скорости прохождения. Напротив, амплитуда синусоидальной модуляции h_m может быть любой [6]. Измерения проводятся при комнатной температуре.

После прогрева спектрометра и выбора режима регистрации записываются сигналы ЯМР одного типа ядер, затем магнитное поле переключается на резонанс других ядер, и записываются сигналы этого типа ядер при неизменном режиме измерительной части спектрометра (H_1 , h_m , τ , усиление, фаза опорного напряжения). Полезно заранее снять зависимость амплитуды сигнала ЯМР от времени после включения спектрометра и в дальнейшем работать после достижения постоянного режима, или же вводить соответствующую поправку. Интегральные интенсивности линий

ЯМР находятся графическим интегрированием по формуле:

$$S = \sum_{k=1} g_k', \quad (4)$$

где k — номер точки по оси абсцисс ($k = 0$ в центре сигнала), g_k' — ордината производной сигнала ЯМР-поглощения. Шаг разбиения сигналов как резонанса H^1 , так и резонанса F^{19} должен быть одинаков. Поправки на модуляцию не требуется. Пустой датчик не должен давать никаких сигналов ЯМР, в противном случае интенсивности этих сигналов нужно вычитать из интенсивностей сигналов датчика с образцом, что снижает точность измерений.

По этой методике на ЯМР-спектрометре, описанном в [7], был измерен состав следующих сополимеров: этилен — тетрафторэтилен ($\text{Э} - \text{TФЭ}$), этилен — трифторхлорэтилен ($\text{Э} - \text{TФХЭ}$), винилиденфторид — гексафторпропилен ($\text{ВДФ} - \text{ГФП}$), винилиденфторид — трифторхлорэтилен ($\text{ВДФ} - \text{TФХЭ}$).

Результаты измерения состава сополимеров

Сополимер, №	Мономеры		Мольное отношение мономеров в сополимере	Ожидаемое значение x , мол. %	Экспериментальные значения x , мол. %			
					ЯМР			
	1	2			широких линий	высокого разрешения		
1	Э	ТФЭ	1 : 1	50	$46,2 \pm 1,0$	—		
2	Э	ТФХЭ	1 : 1	50	$46,6 \pm 0,9$	—		
3	ВДФ	ГФП	3 : 1	75	72,2; 75,5	$79,3 \pm 0,4$		
4	ВДФ	ТФХЭ	2 : 1	67	62,3; 61,6	$64,0 \pm 0,3$		
5	ВДФ	ТФХЭ	1 : 1	50	44,0; 44,3	$55,4 \pm 0,4$		

ТФХЭ). Состав задавали мольной концентрацией мономеров в исходной смеси. Ожидаемые данные по составу сополимеров приведены в таблице.

Состав сополимеров ВДФ — ГФП, ВДФ — ТФХЭ, хорошо растворимых в ацетоне, определяли также методом ЯМР высокого разрешения. Спектры ЯМР F^{19} снимали в 40%-ных (по весу) растворах при комнатной температуре на спектрометре JNM-4H-100. Спектр сополимера ВДФ — ГФП был аналогичен спектру, полученному в [4]. Состав определяли по формуле

$$x_{\text{ВДФ}} = \frac{3S_{\text{CF}_2} - 2S_{\text{CF}_3}}{3S_{\text{CF}_2}} \cdot 100 \text{ мол. \%} \quad [4] \quad (5)$$

Спектры сополимеров ВДФ — ТФХЭ состояли из трех частично расщепленных сильных линий на расстоянии около 15, 32 и 44 м.д. относительно сигнала от трифторуксусной кислоты и ряда слабых линий. Эти линии отнесены Шашковым и др. [8] к последовательностям $-\text{CH}_2\text{CF}_2*\text{CH}_2-$ (A), $-\text{CH}_2\text{CF}_2*\text{CF}_2-$ (B), $-\text{CH}_2\text{CF}_2*\text{CFCl}-$ (C) соответственно. Слабые линии в интервале 32—44 м.д. на основании [9] можно отнести к последовательностям B, имеющим различные типы примыкающих групп. Слабая размытая линия около 50 м.д. отнесена, согласно [10], к линиям от $-\text{CFCl}-$, имеющим различное окружение. Состав этих сополимеров определяли по формулам:

$$x_{\text{ВДФ}} = \frac{S_A + S_C}{S_A + 2S_B} \cdot 100 \text{ мол. \%} \quad (6)$$

$$x_{\text{ВДФ}} = \frac{S_A + S_B}{S_A + S_B + S_C} \cdot 100 \text{ мол. \%} \quad (7)$$

Обе формулы дают близкие величины.

Результаты измерений обоими методами представлены в таблице. Из таблицы видно, что величины x , полученные методом ЯМР широких линий, находятся в хорошем согласии с ожидаемыми.

Видно также, что в двух случаях они хорошо соответствуют данным метода ЯМР высокого разрешения. Для сополимера 5 с равными количествами звеньев ВДФ и ТФХЭ метод ЯМР высокого разрешения дает большую величину содержания ВДФ. Это, по-видимому, объясняется наличием в таком сополимере последовательностей $-CFCl - CF_2 - CFCl -$, CF_2 -группа которых должна давать линию в районе 30–32 м.д. [9], т. е. там, где есть сигнал от последовательностей $-CH_2CF_2^*CF_2 -$. В этом случае формулы (6) и (7), по которым производилось вычисление, уже неверны. Можно было бы определять состав, используя линию от групп $-CFCl -$, но точность при этом была бы очень малой, ввиду слабости этой линии.

Среднеквадратичная ошибка измерения интенсивностей широких линий ЯМР при синхронном детектировании и записи не менее четырех сигналов, как правило, не превышает 3 %. Следовательно, ошибка определения отношения S_H / S_F будет порядка 4 %, а ошибка определения x , например для сополимера Э – ТФЭ и $\beta = 1$, будет равна 2 %, т. е. получится значение $x_\beta = 50,0 \pm 1,0$. При увеличении β ошибка определения x уменьшается. Анализ величины dx / x показывает, что во многих случаях, в том числе и для исследовавшихся нами сополимеров, dx / x не превышает величины $d\beta / \beta$ при любых β . Таким образом, погрешность определения состава методом ЯМР широких линий несколько больше, чем в методе ЯМР высокого разрешения (см. таблицу). Видно, что случайная ошибка в методе ЯМР высокого разрешения меньше 1 %, тогда как ошибка в методе ЯМР широких линий около 2 %. Систематические же ошибки в первом методе, по-видимому, более вероятны.

В заключение автор выражает благодарность А. В. Кессениху за предоставление возможности снятия спектров ЯМР высокого разрешения.

Выходы

1. Выведена общая формула для вычисления состава водород- и фторсодержащих сополимеров на основании измерения интенсивностей широких линий ЯМР водорода и фтора.

2. Методом ЯМР широких линий определен состав пяти сополимеров, содержащих водород и фтор. Состав трех из них определялся также методом ЯМР высокого разрешения.

3. Показано, что по сравнению с методом ЯМР высокого разрешения метод ЯМР широких линий несколько менее точен, но имеет то преимущество, что образец не надо растворять или расплавлять.

Поступила в редакцию
9 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966, стр. 310.
2. В. Л. Максимов, И. М. Долгопольский, М. П. Вотинов, Р. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 8, 620, 1966.
3. V. D. Mochel, Rubber Chem. and Technol., 40, 1200, 1967.
4. R. C. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2416, 1960.
5. В. Л. Максимов, М. П. Вотинов, Ж. аналит. химии, 22, 458, 1967.
6. D. W. McCall, J. Appl. Phys., 29, 739, 1958.
7. Б. С. Романов, Сб. Применение пластмасс в кабельной промышленности, изд-во ВНИИЭМ, 1964, стр. 58.
8. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., 8, 267, 1966.
9. C. W. Wilson, E. R. Santee, J. Polymer Sci., C8, 97, 1965.
10. R. E. Naylor, S. W. Lasoski, J. Polymer Sci., 44, 1, 1960.