

5. В. В. Тарасов, Ж. физ. химии, 26, 111, 1950.
6. P. R. Swan, J. Polymer Sci., 56, 403, 1962.
7. R. J. Conruccini, J. J. Gnierek, Thermal Expansion of Technical Solids at Low Temperatures, Monograph, 29, 1961.
8. E. A. Cole, D. R. Holmes, J. Polymer Sci., 46, 147, 1960.
9. Т. Н. К. Баррон, Phil. Mag., 46, 720, 1955.
10. J. Scurada, T. Ito, K. Nakamae, J. Polymer Sci., C15, 75, 1966.
11. A. Odajima, T. Maeda, J. Polymer Sci., C15, 55, 1966.
12. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 6, 507, 1961.
13. Ли Ли-Шен, Н. С. Андреева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.
14. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
15. J. R. Tucker, W. Reese, J. Chem. Phys., 46, 1388, 1967.
16. F. Bueche, J. Chem. Phys., 36, 2940, 1962.

УДК 541.64:543.422.23

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВОДОРОДА И ФТОРА ПОЛИТРИФТОРЭТИЛЕНА

Э. Г. Зотиков, В. Н. Калабин, В. Л. Максимов

Спектры ЯМР фторсодержащих полимеров осложнены спин-спиновым взаимодействием (ССВ) между ядрами фтора и водорода. Устранение ССВ методом двойного ядерного резонанса значительно облегчает интерпретацию спектров. В настоящей работе делается попытка, используя

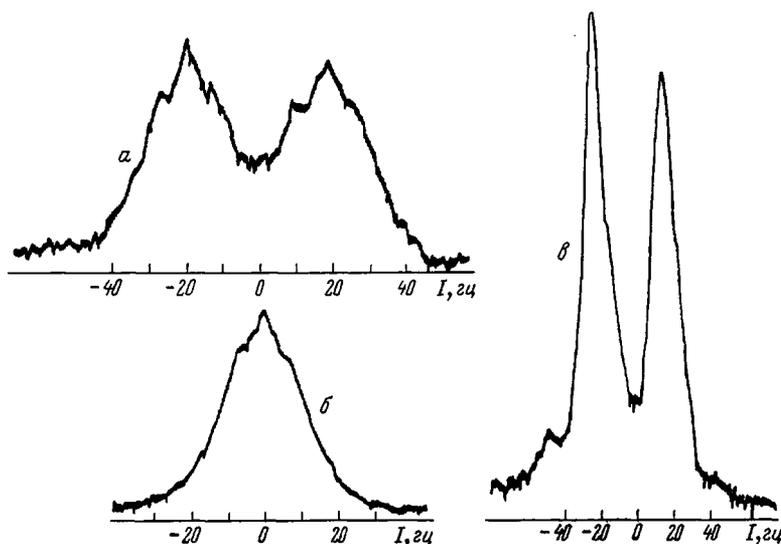


Рис. 1. Спектр ЯМР H^1 (40 Мгц) раствора ПТФЭ в ГФБ (100 мг/мл) без подавления ССВ с ядрами F^{19} (а); устранено взаимодействие с фтором CF - (б) и CF_2 -групп (в) (видны сателлиты от вращения образца)

этот метод, объяснить спектр политрифторэтилена (ПТФЭ). Работа выполнена на усовершенствованном спектрометре ЯМР-535 [1] с использованием аппаратуры собственной конструкции авторов для двойного протон-фторного и фтор-протонного резонанса.

Спектр ЯМР H^1 искомого образца ПТФЭ (рис. 1, а), растворенного в гексафторбензоле (ГФБ), представляет собой дублет с расщеплением $I_{H-F} = 41,7$ гц из-за взаимодействия протона с фтором CF -группы.

Каждая линия дублета расщеплена в квинтет взаимодействием с четырьмя фторами соседних CF_2 -групп с константой ССВ $I_{\text{H-C-F}} = 7,7$ гц. Такая интерпретация подтверждается спектрами двойного резонанса, приведенными на рис. 1, б, в. Протонные спектры на частоте 40,0 Мгц не дают информации о структуре полимерной цепи.

Спектр CF_2 -области раствора ПТФЭ в ацетоне (рис. 2, а) содержит три линии с химическими сдвигами $\delta = -46,5; -43,9; -41,9$ м.д. относительно ГФБ. Первые две линии можно приписать CF_2 -группам в мезо- (*dd* и *il*) и рацемических (*dl* и *ld*) звеньях соответственно, как это сделано на основании сравнения со спектрами модельных соединений для CF_2 -области политрифторхлорэтилена (ПТФХЭ) [2]. Широкая линия при $\delta = -41,9$ м.д. с интенсивностью 0,2 от интенсивности спектра всей CF_2 -области обусловлена, по-видимому, аномальными присоединениями типа «голова — голова». В ПТФХЭ такие структуры не реализуются из-за больших размеров атома хлора, и соответствующая линия в спектре ЯМР отсутствует. При использовании в качестве растворителя ГФБ происходит изменение спектра (рис. 2, б), в результате чего линия, соответствующая мезо- CF_2 -группам, лучше разрешена. Ее относительная интенсивность равна 0,27. Дополнительная линия при $\delta = -44,9$ м.д. с интенсивностью 0,06, возможно, обусловлена низкомолекулярными примесями, влиянием концевых групп или окисленными группами. Если из спектра CF_2 -области вычесть линию, отнесенную к аномальным присоединениям и составляющую 0,20, и дополнительную линию, составляющую 0,06, а оставшуюся часть спектра принять за единицу, тогда интенсивности линий мезо- и рацемических CF_2 -групп будут равны 0,36 и 0,64 соответственно. Если стереохимическая конфигурация цепи определяется одним параметром σ , представляющим собой вероятность присоединения к концу растущей цепи звена той же конфигурации, что и концевое, тогда, согласно Бови и Тирсу [3] $P_m = \sigma = 0,36; P_p = (1 - \sigma) = 0,64$, где P_m и P_p — вероятности образования мезо- (изотактические диады) и рацемических звеньев (синдиотактические диады) соответственно. В этом случае вероятности образования изо-, синдио- и гетеротактических триад P_i, P_s и P_r должны быть равны [3]: $P_i = \sigma^2 = 0,13; P_s = (1 - \sigma^2) = 0,41; P_r = 2(\sigma - \sigma^2) = 0,46$.

В спектре CF -области раствора ПТФЭ в ацетоне (рис. 2, в) интенсивная линия при $\delta = 53,4$ м.д., по-видимому, соответствует нормальным соединениям звеньев типа «голова — хвост», а слабая линия при $\delta = 59,4$ м.д. аномальным типа «хвост — хвост». Относительная интенсивность 0,16 близка к интенсивности линии в CF_2 -области, отнесенной к аномальным присоединениям типа «голова — голова». В ГФБ (рис. 2, г) линия при $\delta = 53,4$ м.д. расщепляется на три дублета с центрами при $\delta = 52,0; 54,4; 55,4$ м.д., расстояние

Положения и относительные интенсивности линий в спектре ПТФЭ

Линия	δ , м.д.	Интенсивность
A	52,0	0,30
B	54,6	0,36
C	56,1	0,10
D	57,3	0,06
E	59,4	0,18
Всего		1,0

между компонентами которых равно 40 гц, что соответствует приведенному выше значению константы ССВ $I_{\text{H-C-F}}$ (крайние компоненты дублетов при $\delta = 54,4$ и $55,4$ м.д. перекрываются). При подавлении ССВ с водородом отчетливо видны три линии. На рис. 2, д показан результат графического разделения линий в предположении, что линии спектра симметричны. Относительные интенсивности и положение линий в спектре приведены в таблице. Если из спектра вычесть линию E, обусловленную аномальными присоединениями, и линию D обусловленную, вероятно, примесями, а оставшуюся часть спектра CF -области принять за единицу, то относительные интенсивности линий A, B и C будут равны 0,40; 0,47; 0,13 соответственно, что хорошо согласуется с интенсив-

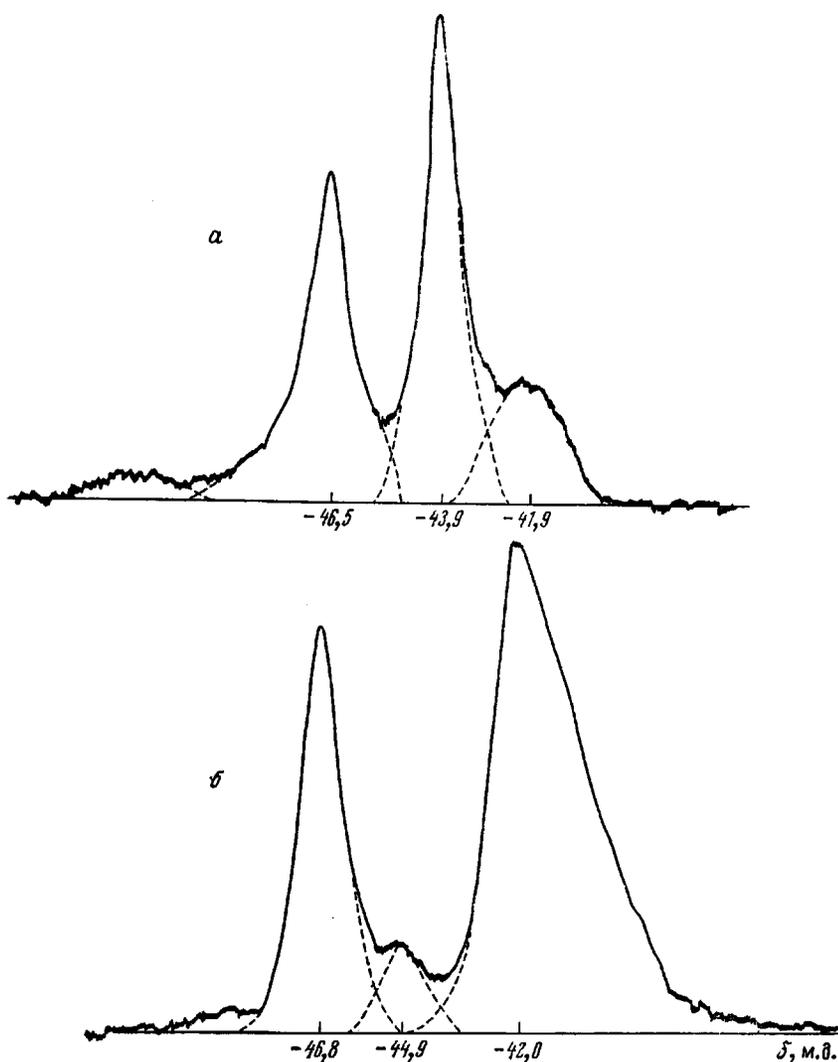


Рис. 2. Спектр ЯМР F^{19} (37,6 Мгц) ПТФЭ в CF_2 (а, б) и SF -областях (в—д): а, в — раствор в ацетоне (100 мг/мл); б, г — в ГФБ; д — в ГФБ при подавлении взаимодействия с ядрами водорода. Химические сдвиги даны относительно ГФБ

ностями линий синдио-, гетеро- и изотриад, вычисленных выше. Поэтому можно отнести линию *A* к синдиотактическим, линию *B* к гетеротактическим и линию *C* к изотактическим триадам. Приведенная интерпретация спектров показывает, что стереохимическая конфигурация молекул ПТФЭ определяется одним параметром σ и является преимущественно синдиотактической, как и у ПТФХЭ [2].

Если на конце растущей цепи преимущественно оказывается SF_2 -группа, как это имеет место в поливинилиденфториде и его сополимерах с тетрафторэтиленом [4], и после аномального присоединения «голова — голова» сразу следует присоединение «хвост — хвост», то число перевернутых звеньев в ПТФЭ, как это следует из интенсивности линий $\delta = -41,9$ и $\delta = 59,4$ м.д., достигает 10%.

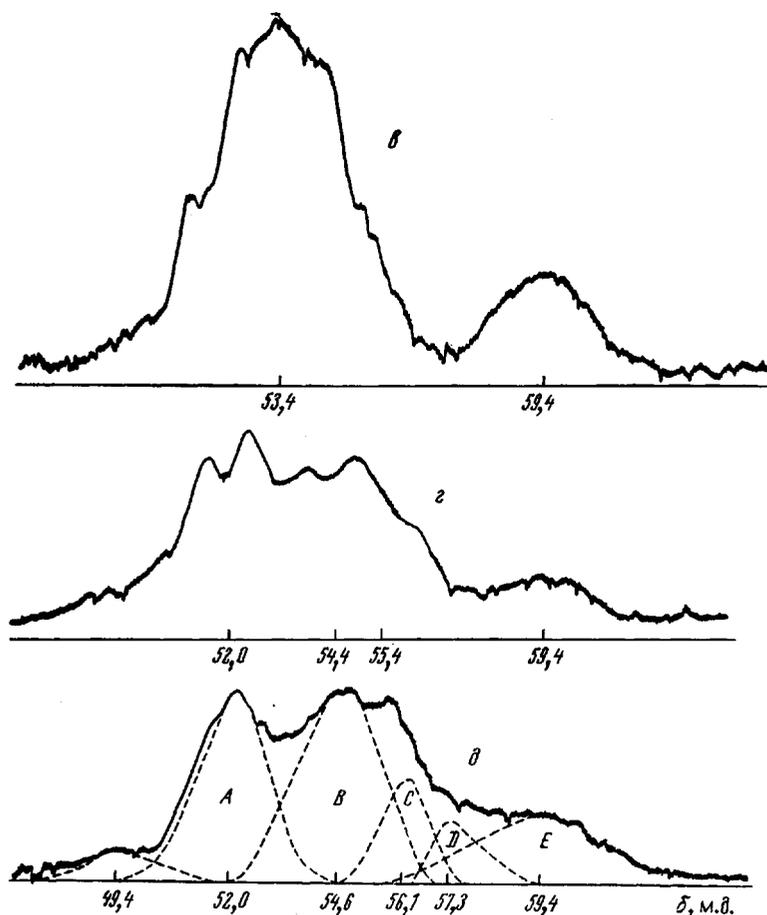


Рис. 2а, в, д

Выводы

1. На частотах 40,0 и 37,6 Мгц получены спектры ЯМР H^1 и F^{19} политрифторэтилена (ПТФЭ) при подавлении спин-спинового взаимодействия между ядрами H^1 и F^{19} .

2. Предложена интерпретация спектров, из которой следует, что стереохимическая конфигурация молекул ПТФЭ определяется одним значением параметра σ и является преимущественно синдиотактической.

Молекулы ПТФЭ содержат $\sim 10\%$ аномальных звеньев, присоединенных по принципу «голова — голова».

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
4 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Зотиков, В. Л. Максимов, Приборы и техника эксперим., 1969, 222.
2. G. V. D. Tiers, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., A1, 833, 1963.
3. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci., 44, 173, 1960.
4. В. Л. Максимов, Э. Г. Зотиков, Высокомолек. соед., Б11, 818, 1969.