ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 5

УДК 541.64:543.422.23:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ПЕРФТОРАЛКИЛТРИФТОРВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ МЕТОДОМ ЯМР ^{19}F

В. П. Сасс, А. С. Шашков, А. И. Коншин, Р. Л. Рабинович, И. М. Долгопольский, С. В. Соколов

Изучены спектры ЯМР^{19}F сополимеров 1,1-дифторэтилена с 3-оксаперфторбутеном и 3,7-диоксаперфтор-1-октеном на частоте 84,67 *Мгц*. Обнаружены и отнесены новые сигналы дифторметиленовых групп в блоках, образованных молекулами 1,1-дифторэтилена. Разработана методика определения состава названных сополимеров по спектрам ЯМР^{19}F.

В связи с высокой химической и термической стабильностью фторсодержащих полимеров их анализ представляет собой весьма сложную задачу. Так как полное сжигание фторполимеров не всегда надежно, результаты элементного анализа этих соединений не дают достоверных сведений даже о составе сополимера, не говоря уже о его строении. Определение состава сополимера с помощью газожидкостной хроматографии не вошедших в реакцию мономеров осложнено возможной сорбцией мономеров образующимся полимером. Рядом авторов для изучения структуры фторсодержащих полимеров использовалась спектроскопия ЯМР ^{19}F [1—7]. В настоящей работе рассмотрены спектры ЯМР ^{19}F сополимеров 1,1-дифторэтилена с 3-оксаперфторбутеном (сополимер I) и 3,7-диоксаперфтор-1-октеном (сополимер II), а также разработана методика определения состава этих сополимеров по спектрам ЯМР ^{19}F.

Спектры ЯМР ^{19}F снимали на частоте 84,67 *Мгц* на приборе (Bruker Spectrospin) HX-90 при комнатной температуре с использованием индукционного датчика с приемной катушкой диаметром 10 *мм*. Использовали набухшие образцы полимеров в гексафторбензоле с концентрацией 5—10 вес.%. Гексафторбензол служил внутренним эталоном. Химические сдвиги относили к фтортрихлорметану (шкала Ф) по соотношению: $\Phi = \delta_{C_6F_6 внутр} + 162{,}9$ м.д.

На рис. 1 представлены спектры сополимеров I и II, полученных при загрузке мономеров в соотношении 1 : 3 (перфторалкилтрифторвиниловый эфир : винилиденфторид). В соответствии со спектрами ЯМР ^{19}F полифторированных простых эфиров [8—10] линии *b*, *h*, *i* в спектре сополимера I представляют собой сигналы групп CF_3O, CF_2 и CF соответственно во фрагменте $CF(OCF_3)CF_2$, а линии *m*, *n*, *p* в спектре сополимера II относятся к сигналам групп CF_2 фрагмента $CF_3OCF_2^mCF_2^pCF_2^nO$. Остальные сигналы относятся к дифторметиленовым группам в звеньях, образованных 1,1-дифторэтиленом. По сравнению с результатами, полученными при изучении спектров сополимера 1,1-дифторэтилена с гексафторпропеном [2], в структуре этих сигналов следует отметить новые детали, а именно раздвоение линий *c* и *e*.

Для того чтобы отнести новые линии *c'* и *e'*, необходимо рассмотреть последовательно возможные варианты сочленения мономерных звеньев,

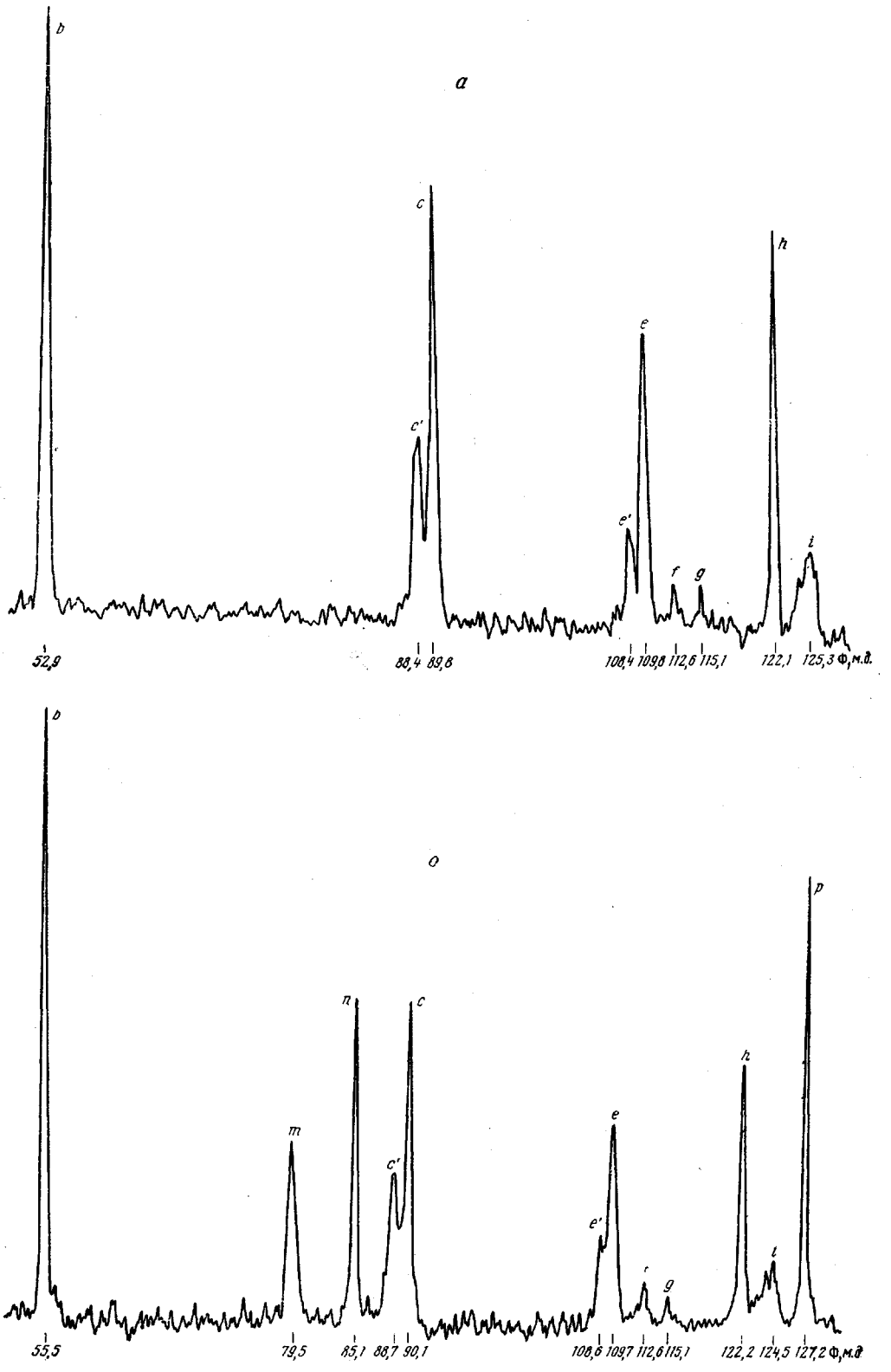
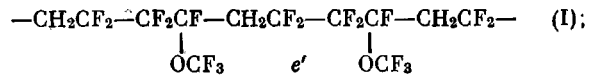


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{19}F сополимеров I (*а*) и II (*б*)

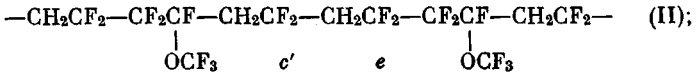
полагая вначале, что блоки образует только винилиденфторид. Для удобства назовем соединение звеньев, образованных молекулами винилиденфторида, по типу «голова к хвосту» — правильным, а значительно менее вероятное соединение этих звеньев «голова к голове» — неправильным. Теоретически возможно образование следующих структур при различном сочленении мономерных звеньев.

Правильное чередующееся соединение



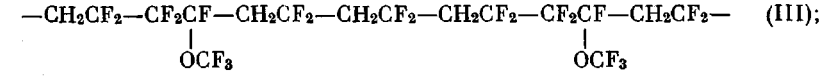
(I);

правильное диадное соединение



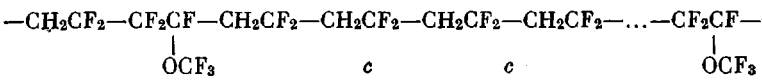
(II);

правильное триадное соединение



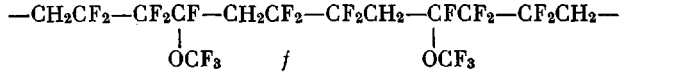
(III);

правильное соединение 1,1-дифторэтилена в блоках, более чем триадных



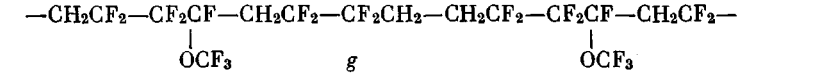
(IV);

неправильное соединение звеньев 1,1-дифторэтилена в диадах



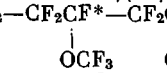
(V)

и неправильное соединение звеньев 1,1-дифторэтилена в триадах (и более)



(VI)

Структуры, содержащие сочлененные «голова к хвосту» звенья $-CH_2CF_2-CF(OCF_3)CF_2-CF_2CH_2-$ сомономеров, следует исключить, так как в спектрах отсутствует сигнал «одиночного» фтора, соответствующий такой группировке. За счет влияния группы CH_2 в предсоседнем положении [4], завышающей химический сдвиг рассматриваемой фторированной группы, этот сигнал должен наблюдаться на 2—3 м.д. в более сильном поле, чем сигналы одиночного фтора фрагмента $CF_3CF(OR_F)R_F$ (143 м.д.) в спектрах олигомеров окиси гексафторпропилена [9]. Интересно отметить, что в спектрах сополимеров 1,1-дифторэтилена с гексафторпропеном был обнаружен сигнал, соответствующий соединению сомономеров по типу «голова к хвосту» [2].

Слабый по интенсивности сигнал с химическим сдвигом 143 м.д. появляется в спектре сополимера I при загрузке мономеров в соотношении 50 : 50 и 60 : 40 (эфир : винилиденфторид), что свидетельствует о незначительном образовании хотя бы диадных блоков 2-оксаперфторбутена; в данном случае 

Согласно имеющимся данным [1, 2, 4], линия *c* есть сигнал дифторметиленовой группы в блоках, образованных 1,1-дифторэтиленом, при правиль-

ном соединении звеньев, а линия *e* — сигнал группы CF_2 звена, расположенного непосредственно перед звеном перфторированного сомономера. Из рассмотрения структур II и III можно видеть, что в случае диадного и триадного соединений звеньев 1,1-дифторэтилена сигналы дифторметиленовых групп, обозначенных *c′*, имеют в положениях γ и γ′ окружение, отличное от такового в гомополимере. А в случае более чем триадного соединения таких звеньев появляются группы CF_2, имеющие в положениях γ и γ′ метиленовые группы, как в гомополимере 1,1-дифторэтилена — линия *c*, отстоящая

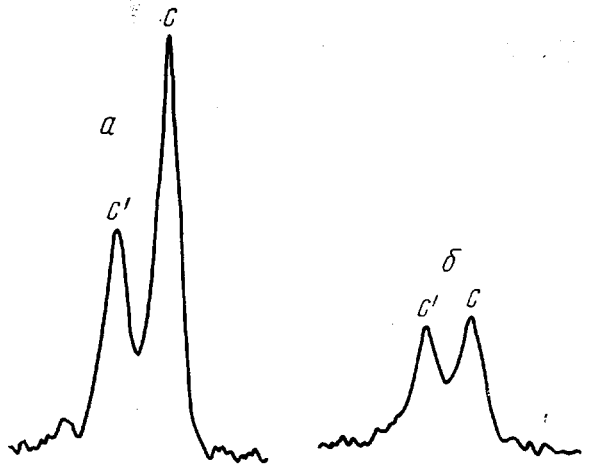


Рис. 2. Сигналы *c′* и *c* в спектре сополимера I при соотношении мономеров по загрузке 25 : 75 (*а*) и 40 : 60 (*б*)

от *c′* на 1,4 м.д. Однако при таком химическом сдвиге между этими сигналами трудно отнести один из них с полной достоверностью к гомополимеру 1,1-дифторэтилена по данным [1, 4]. Кроме того, очевидно, что относительная интенсивность сигнала *c′* должна увеличиваться при уменьшении количества 1,1-дифторэтилена в реакционной смеси, так как следует ожидать более коротких блоков этого мономера и, следовательно, относительно большего количества диад и триад. Действительно, если отношение интенсивностей сигналов *c′* и *c* при трехкратном избытке 1,1-дифторэтилена равно приблизительно 1 : 2, то при соотношении мономеров 40 : 60, а также 50 : 50 интенсивности рассматриваемых сигналов практически равны (рис. 2). Таким образом, сигнал, идентичный сигналу гомополимера 1,1-дифторэтилена, расположен в более сильном поле.

Окружение группы *e′* (структура I) отличается от окружения группы *e* так же, как для случая *c′* и *c*, поэтому сигнал *e′*, расположенный на 1,4 м.д. в более слабом поле, следует отнести к дифторметиленовой группе звена винилиденфторида при правильном чередовании сомономеров. Вклад этой структуры мало отличается у сополимеров разного состава. Относительные интенсивности линий *e′* и *e* при загрузке мономеров в соотношениях 25 : 75, 40 : 60 и 50 : 50 равны 1,0 : 3,2, 1,0 : 2,3, 1,0 : 2,7 соответственно.

Сигнал *f* следует приписать структуре V в случае неправильного соединения звеньев 1,1-дифторэтилена в диадах, а сигнал *g* с бóльшим химическим сдвигом — структуре VI в случае неправильного соединения звеньев 1,1-дифторэтилена в триадах и более. Соединение молекул 1,1-дифторэтилена в блоках, выражаемое структурой VI, обнаружено и подтверждено в работе [4]. В спектрах изученных сополимеров не обнаружен сигнал с химическим сдвигом 94,8 м.д., равный по интенсивности сигналам *f* и *g*, который был отмечен в спектре гомополимера винилиденфторида и приписан груп-

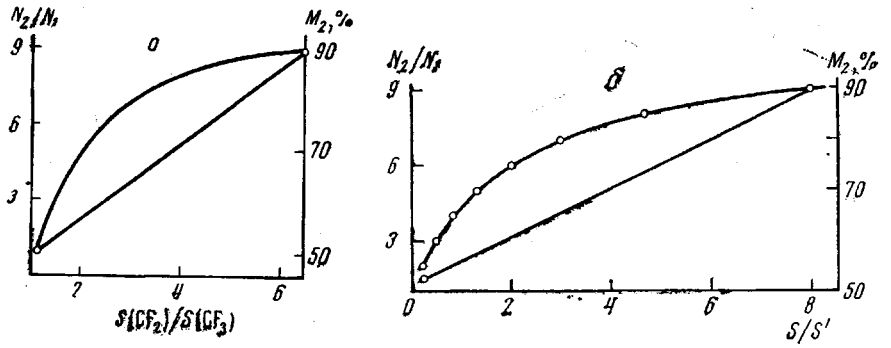


Рис. 3. Определение состава сополимеров I и II по формуле (1) (*а*) и (2) (*б*)

пировке $—CH_2CF_2—CF_2CH_2—CH_2CF_2^*—CH_2CF_2—$ [4] при сочленении звеньев «голова к голове». Отсутствие этого сигнала заставляет предполагать, что подобное соединение звеньев наблюдается в рассмотренных сополимерах только в диадных и триадных блоках структуры V и VI.

На основании проведенного анализа спектров ЯМР ^{19}F мы оценили количественный состав названных сополимеров по площадям соответствующих пиков.

Так как линии, имеющие аналитическое значение для обоих сополимеров, одинаковы, то приведенные далее соотношения также справедливы для обоих сополимеров. Сохраняя принятые обозначения, можно определить следующие величины: $(C+C'+E+E'+E+G)/2$ — площадь, соответствующая числу звеньев 1,1-дифторэтилена *; $(E+E')/2$ — площадь, соответствующая числу звеньев 1,1-дифторэтилена, соседних со звеном эфира (а также числу звеньев эфира при отсутствии блоков последнего); $B/3$ — площадь, соответствующая числу звеньев эфира.

В общем случае, учитывая возможность образования блоков эфирных звеньев, отношение звеньев 1,1-дифторэтилена и эфира N_2/N_1 или мольную долю 1,1-дифторэтилена в сополимере M_2 можно вычислить по формуле

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{1-M_2} = \frac{(C+C'+E+E'+F+G)/2}{B/3} \equiv \frac{S(CF_2)}{S(CF_3)} \cdot \frac{3}{2} \qquad (1)$$

Образование блоков перфторалкилтрифторвинилового эфира мало вероятно. Как указывалось ранее, образование таких блоков наблюдается только в случае сополимера I при равной или избыточной по эфиру загрузке мономеров. В отсутствие блочности эфира мольное соотношение мономеров может быть определено также по формуле, исключающей измерение площади B

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{1-M_2} = \frac{C+C'+F+G}{E+E'} + 1 \equiv \frac{S}{S'} + 1 \qquad (2)$$

Вычислив отношение площадей $S(CF_2)/S(CF_3)$ или S/S', с помощью зависимостей, приведенных на рис. 3, можно определить также отношение звеньев сомономеров или мольную долю одного из них.

Производилась многократная запись спектра при разных скоростях прохождения и при различном усилении. Относительная погрешность определения величины M_2 не превышает 2%, т. е. при регистрации спектров были найдены условия, достаточно далекие от насыщения сигналов, и спектры пригодны для количественной обработки результатов.

---

* Прописная буква обозначает площадь соответствующего пика.

Состав сополимеров I и II при различном соотношении мономеров в реакционной смеси

Количество 1,1-дифторэтилена по загрузке, мол.%	1,1-Дифторэтилен, мол.%			Количество 1,1-дифторэтилена по загрузке, мол.%	1,1-Дифторэтилен, мол.%		
	сополимер I		сополимер II		сополимер I		сополимер II
	по ГЖХ	по ЯМР	по ЯМР		по ГЖХ	по ЯМР	по ЯМР
80	—	—	74,4	60	60,8	60,6	60,8
75	71,5	75,5	—	50	61,4	57,3	58,3
70	—	—	69,0	40	51,2	47,4	59,0

В таблице представлены результаты определения состава сополимеров I и II, полученных при различном соотношении мономеров в реакционной смеси при прочих равных условиях. Состав сополимера I изучали также методом ГЖХ, путем анализа не вступивших в реакцию мономеров. Как видно из таблицы, содержание звеньев, образованных 1,1-дифторэтиленом, не меньше 50% для сополимера I и 60% для сополимера II и в том случае, когда содержание перфторалкилтрифторвинилового эфира в реакционной смеси больше, чем 1,1-дифторэтилена.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
23 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. E. 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., *56*, 16, 1962.
4. *C. W. Wilson* III, J. Polymer Sci., *A1*, 1305, 1963.
5. *C. W. Wilson* III, J. Polymer Sci., *C8*, 97, 1967.
6. *F. J. Weigert,* Organ. Magnet. Resonanse, *3*, 373, 1971.
7. *В. А. Максимов, И. М. Долгопольский, М. П. Войтинов, Р. Л. Рабинович,* Высокомолек. соед., *8*, 620, 1966.
8. *F. Ciampelli, M. Venturi, D. Sianesi,* OMR, *1*, 281, 1969.
9. *В. П. Сасс, В. А. Щербаков, С. В. Соколов,* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *17*, 471, 1972.
10. *В. П. Сасс, В. А. Щербаков, С. В. Соколов,* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *17*, 689, 1972.