

УДК 541.64:547 (321+38)

**СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА  
С ГЕКСАФТОРАЦЕТОНОМ**

***В. Л. Максимов, Л. И. Тарутина, Н. А. Дрейман,  
Ц. С. Дунаевская, Л. Н. Пирожная***

Получены спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  высокого разрешения и ИК-спектры поглощения сополимеров винилиденфторида (ВФ) с гексафторацетоном (ГФА), содержащих до 31 мол. % ГФА. Показано, что полимеризация идет за счет раскрытия двойной связи карбонила. Небольшая часть ГФА присоединяется к концам полимерной цепи с сохранением карбонильной группы. Звенья ГФА преимущественно присоединены атомом кислорода к  $\text{CF}_2$ -группе ВФ, а группой  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$  — к группе  $\text{CH}_2$ . Установлено, что в молекулах сополимера отсутствуют блоки ГФА. Блоки ВФ и участки чередования звеньев сополимеров построены преимущественно по типу «голова — хвост». Показано существование конформационного перехода в блоках ВФ и перехода, связанного с поворотом звеньев ГФА. Рассмотрены условия их осуществления. Выведено соотношение для определения состава сополимера. Показано, что распределение мономерных звеньев в молекулах сополимеров подчиняется статистике цепей Маркова первого порядка. Определены константы процесса сополимеризации.

Сополимеры винилиденфторида (ВФ) с гексафторацетоном (ГФА) методом ЯМР- и ИК-спектроскопии ранее не исследовались. Цель данной работы — анализ спектров этих сополимеров и определение строения их молекул.

Методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  высокого разрешения исследованы сополимеры низкой конверсии, содержащие 2; 12 и 31 мол. % ГФА. Спектры растворов сополимеров в ацетоне с концентрацией 0,2—0,4 г/см<sup>3</sup> снимали при комнатной температуре на частоте 80  $M\text{g}\mu$  на спектрометре типа BS-487B фирмы «Тесла». Величины химических сдвигов измеряли по отношению к линии трихлорфторметана как внутреннего эталона.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  сополимеров ВФ с ГФА (рис. 1) содержат до 16 линий, характеризующихся различными величинами химических сдвигов  $\delta$ . Отнесение линий приведено в таблице.

Отнесение линий  $G, K, O, P$  основано на сравнении спектров сополимеров со спектром ПВФ [1]. В спектре сополимера с малым содержанием ГФА (2 мол. %) (рис. 1) кроме линий  $G, K, O, P$ , характерных для ПВФ, наблюдаются также линии  $B, F, H, I$ . Интенсивности линий  $B, H, I$  (под интенсивностью здесь и далее понимается интегральная интенсивность) равны, интенсивность линии  $F$  втрое превосходит интенсивность каждой из этих линий. Линии  $H, I$  по химическому сдвигу близки к линии  $G$ , характерной для ПВФ. Из этих фактов следует отнесение линий  $B, F, H, I$ , приведенное в таблице. Линия  $F$  представляет собой квинтиплет, интенсивности компонентов которого относятся как 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Это обусловлено одинаковым спин-спиновым взаимодействием ядер фтора групп  $\text{CF}_3$  с ядрами фтора соседних групп  $\text{CF}_2\text{O}$  и протонами групп  $\text{CH}_2$  (константа взаимодействия  $j=8,0 \text{ гц}$ ).

Линии  $A, C, D, E, J, L, M, N$  для исследованных образцов сополимеров слабее большинства остальных линий спектра и наблюдаются только в спектрах сополимеров, содержащих 12 и 30 мол. % ГФА.

Отнесение линий *A*, *J* основано на следующих фактах: линия *A* близка по химическому сдвигу к линии *B*, а линия *J* — к линиям *H*, *I*; сумма интенсивностей линий *A* и *B* втройе меньше интенсивности линии *F*, а сумма интенсивностей линий *J* и *I* (или *H*) близка к интенсивности линии *B*; отношение интенсивностей линий *A* и *B*, а также линий *J* и *I* (или *H*) растет с увеличением содержания ГФА в сополимере.

При отнесении линий *C*, *D*, *E*, *L*, *M*, *N* учитывали следующие обстоятельства. Линии *M*, *N* находятся в той же области химических сдвигов, что и линии *G*, *H*, *I*, *J*, *K*, *O*, *P*; интенсивности линий *C* и *D* одинаковы, их отношение к интенсивности линии *F* не зависит от состава сополимера;

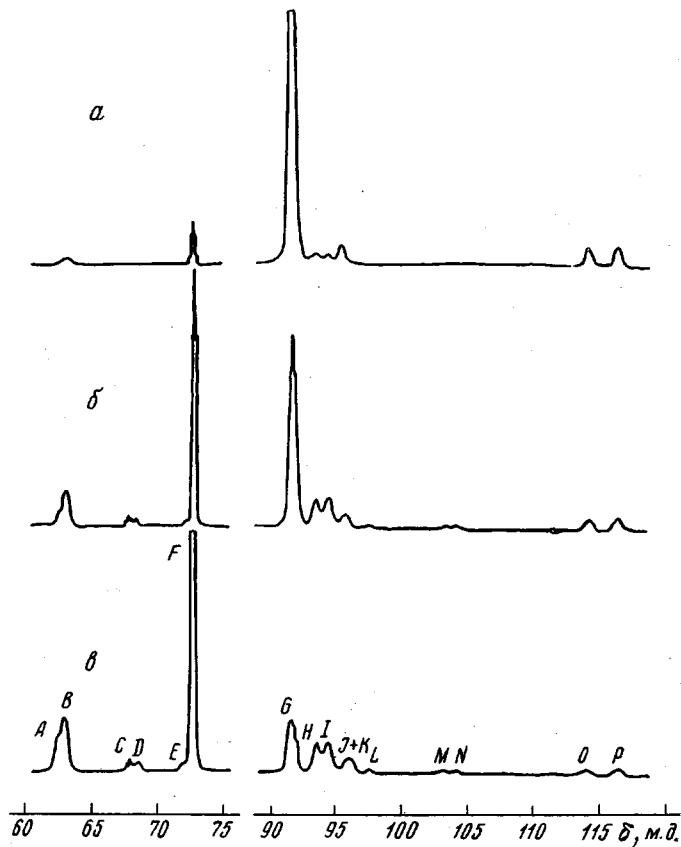


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  сополимеров ВФ с ГФА, содержащих 2 (*α*), 12 (*β*) и 31 мол.% ГФА (*γ*)

интенсивности линий *L*, *M*, *N* близки друг к другу, они втройе меньше интенсивностей линий *C*, *D*. Определить различие в структурах, отвечающих линиям *C* и *D*, а также линиям *M* и *N* позволяют следующие факты: линия *C* представляет собой триплет, интенсивности компонентов которого относятся как 1 : 2 : 1 ( $J=12,0 \text{ Гц}$ ); триплетное расщепление линии *C* исчезает при действии на образец высокочастотного насыщающего поля с частотой линии *M*.

Из отнесения линий, приведенного в таблице, следует, что в молекулах исследованных сополимеров ВФ с ГФА, содержащих до 31 мол.% ГФА, отсутствуют блоки ГФА. Звенья ВФ соединены друг с другом преимущественно по типу «голова к хвосту» (линии *G*, *H*, *I*, *J*). Интенсивности линий *O*, *P*, относящихся к соединениям «голова к голове», во всех спектрах одинаковы и составляют  $\sim 5\%$  суммарной интенсивности линий *G*, *H*, *I*, *J*, *K*,

*O*, *P*. Следовательно, как и молекулы ПВФ [1], блоки сополимеров ВФ содержат ~5% «перевернутых» звеньев.

Одиночные звенья ГФА в сополимерной цепи в подавляющем большинстве присоединены атомом кислорода к группе  $\text{CF}_2$  ВФ, а группой  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$  — к группе  $\text{CH}_2$ . Такое присоединение, аналогичное соединениям звеньев ВФ друг с другом, можно назвать присоединением по типу «голова к хвосту». Если считать, что при росте полимерной цепи звенья ВФ присоединяются к концу цепи преимущественно группой  $\text{CH}_2$  [2], можно сделать вывод, что звенья ГФА присоединяются преимущественно атомом кислорода.

#### Отнесение линий в спектрах ЯМР<sup>19</sup> F \* сополимеров ВФ с ГФА

Линия	$\delta$ , м. д.	Структура	Последовательность звеньев **
<i>A</i>	62,7	$\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{OC}(\text{CF}_3)_2$	101
<i>B</i>	63,1	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{OC}(\text{CF}_3)_2$	001
<i>C</i>	68,0	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}_2\text{CF}_2$	
<i>D</i>	68,5	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	
<i>E</i>	72,4	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	
<i>F</i>	72,9	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CF}_2$	010
<i>G</i>	91,7	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	0000
<i>H</i>	93,6	$\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$	1000
<i>I</i>	94,5	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}$	0001
<i>J</i>	95,9	$\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}$	1001
<i>K</i>	95,7	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	
<i>L</i>	97,4	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{CH}_2\text{O}$	
<i>M</i>	103,3	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}_2\text{CF}_2$	
<i>N</i>	104,0	$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2^*\text{CH}_2$	
<i>O</i>	114,1	$\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{CF}_2\text{CH}_2$	
<i>P</i>	116,4	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^*\text{CF}_2\text{CH}_2$	

\* Звездочкой обозначены атомы фтора, дающие линию, соответствующую данной структуре. Через 0 обозначено звено ВФ, через 1 — звено ГФА.

\*\* Приведены последовательности, не содержащие перевернутых звеньев.

Присутствие в спектрах слабых линий *C*, *D*, *E*, *L*, *M*, *N* свидетельствует о том, что в молекулах сополимеров имеют место также соединения звеньев ГФА со звеньями ВФ «голова к голове» и «хвост к хвосту», т. е. в местах соединений звеньев ВФ со звеньями ГФА имеются «перевернутые» звенья ВФ и ГФА.

Соединения «голова к голове» образуют два типа структур, одна из которых соответствует линиям *C* и *M*, а другая линиям *D* и *N*. Структура, отвечающая линиям *C* и *M*, включает «перевернутые» звенья ГФА, а структура, отвечающая линиям *D* и *N* — «перевернутые» звенья ВФ (предполагается, что перевернутые звенья не образуют блоков).

Соединения «хвост к хвосту» также содержат как «перевернутые» звенья ГФА (линия *L*), так и «перевернутые» звенья ВФ (линия *E*). «Перевернутые» звенья ГФА в структуре, отвечающей линии *L*, очевидно, являются теми же, которые входят в структуру «голова к голове», отвечающую линии *M*, так как интенсивности линий *L* и *M* близки друг к другу. «Перевернутые» звенья ВФ в структуре, отвечающей линии *E*, по-видимому, входят в структуры «голова к голове» блоков ВФ.

Интенсивности линий *C* и *D*, относящихся к звеньям ГФА в соединениях «голова к голове», составляют ~2% суммарной интенсивности линий *C*, *D*, *E*, *F*, относящихся ко всем звеньям ГФА. Следовательно, участки чередования звеньев ВФ и ГФА в молекулах сополимеров содержат ~2% «перевернутых» звеньев ГФА и столько же «перевернутых» звеньев ВФ.

Исходя из отнесения линий, приведенного в таблице, можно определить состав сополимеров ВФ с ГФА по интенсивностям линий спектров следующим образом:

$$N_{\text{ГФА}} = \frac{1/3 \cdot I_{\text{ГФА}}}{I_s - 2/3 \cdot I_{\text{ГФА}}}; \quad N_{\text{ВФ}} = 1 - N_{\text{ГФА}}, \quad (1)$$

где  $N_{\text{ГФА}}$ ,  $N_{\text{ВФ}}$  — мольные доли ГФА и ВФ в сополимере соответственно.  $I_{\text{ГФА}}$ ,  $I_s$  — суммарная интенсивность линий *C*, *D*, *E*, *F*, относящихся к звеньям ГФА, и суммарная интенсивность всех линий спектра соответственно.

Из таблицы видно, что спектры сополимеров позволяют различать участки полимерной цепи, состоящие из трех и четырех мономерных звеньев. Это позволяет проанализировать распределение мономерных звеньев в молекулах сополимеров, так как интенсивности линий пропорциональны мольным долям последовательностей звеньев, отвечающих этим линиям.

Считая приближенно, что молекулы сополимеров не содержат «перевернутых» звеньев, т. е. состоят только из нормальных звеньев ВФ и ГФА, и используя статистическую теорию сополимеризации, разработанную Прайсом [3], можно получить следующее соотношение между интенсивностями линий, соответствующих нормальным последовательностям звеньев ВФ и ГФА

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{I_G}{I_H} = \frac{I_G + I_H + I_I + I_J}{I_A + I_B} = \frac{M_0 \cdot k_{00}}{M_1 \cdot k_{01}}, \quad (2)$$

где  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_G$ ,  $I_H$ ,  $I_I$ ,  $I_J$  — интенсивности линий *A*, *B*, *G*, *H*, *I*, *J* соответственно;  $M_0$ ,  $M_1$  — мольные доли ВФ и ГФА в смеси мономеров соответственно, из которой получен сополимер;  $k_{00}$ ,  $k_{01}$  — константы скоростей реакции присоединения звеньев ВФ и ГФА к цепи, кончающейся звеном ВФ, соответственно.

Соотношение (2) справедливо в том случае, если распределение звеньев в сополимере подчиняется статистике цепей Маркова первого порядка. Отношение  $k_{00}/k_{01}$  представляет собой одну из констант сополимеризации  $r_1$ , которые в этом случае характеризуют распределение звеньев.

Измерения интенсивностей линий в спектрах сополимеров показали, что для образца с содержанием ГФА 12 мол.% отношения интенсивностей, входящие в уравнение (2), равны 6,3; 6,7; 6,7, а для образца с содержанием ГФА 31 мол.% — 2,0; 1,9; 1,9 (воспроизводимость результатов измерения ~10%).

Таким образом, соотношение (2) выполняется, откуда можно заключить, что распределение звеньев ВФ и ГФА в молекулах исследованных сополимеров подчиняется статистике цепей Маркова первого порядка. Константа  $r_1$ , определенная на основании соотношения (2), равна  $2,6 \pm 0,1$ . Поскольку в молекулах сополимеров отсутствуют блоки ГФА,  $r_2=0$ .

ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре Н-800 с призмой NaCl. Исследование подвергали пленки сополимеров толщиной ~10 мкм с содержанием ГФА 2—31 мол.%. Пленки получали отливкой на пластинах из KBr из растворов в ДМФ, ацетоне, диоксане.

Введение в ПВФ малого количества звеньев ГФА вызывает заметное изменение контура перекрывающихся интенсивных полос поглощения в области 1100—1300 см<sup>-1</sup>, что связано с поглощением валентных колебаний C—O и C—F в группах CF<sub>3</sub> (рис. 2). В остальной области спектр подобен спектру ПВФ. При содержании ГФА в сополимере вплоть до 15—17 мол.% ВФ образует блоки, сохраняющие свойства цепи гомополимера. Это следует из спектров (рис. 2, кривые 3, 4), которые регистрируют конформацион-

ный переход, вызываемый прогревом сополимера при температуре плавления с последующим охлаждением. Конформационный переход наблюдается по появлению полос поглощения в области 765, 795, 855 и 975  $\text{см}^{-1}$  после прогревания сополимера. Для сравнения на рис. 2 (кривые 1, 2) представлены спектры ПВФ.

Исследование спектров сополимеров разного состава, а также данные ЯМР об отсутствии блоков ГФА, позволили сделать вывод, что для осуществления конформационного перехода в блоках ВФ необходимо присоединение подряд  $\sim 10$  мономерных звеньев. Конформационные превращения

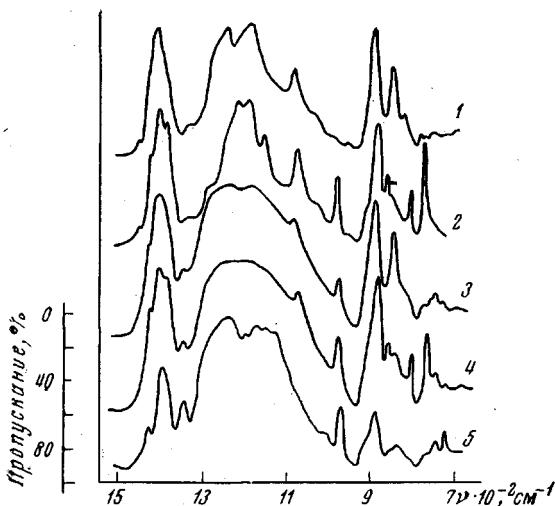


Рис. 2. ИК-спектры поглощения пленок ПВДФ (1, 2) и сополимеров ВФ с ГФА, содержащих 9 (3, 4) и 31 мол.% ГФА (5) до (1, 3, 5) и после прогревания при 200° (2, 4)

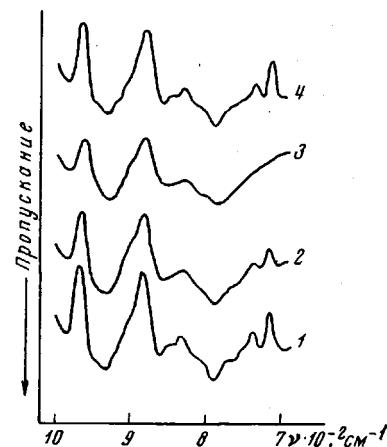


Рис. 3. ИК-спектры поглощения сополимера ВФ с ГФА при 20 (1), 95 (2), 200 (3) и 20° после нагревания (4)

блоков ВФ были также обнаружены в сополимерах ВФ с трифторхлорэтиленом [4]. Изменение формы макромолекулы ПВФ осуществляется как в результате температурного воздействия (плавление), так и в результате взаимодействия с молекулами растворителя в растворе [5]. В то же время в сополимерах конформационный переход наблюдается преимущественно при нагревании. Влияние растворителя обнаруживается лишь в случае сополимеров ВФ с малым содержанием звеньев второго мономера. Затрудненность конформационного перехода в сополимере ВФ с ГФА больше, чем в сополимере ВФ с ТФХЭ при одинаковом мольном соотношении мономеров, что связано с наличием громоздких звеньев ГФА, уменьшающих подвижность молекулярной цепи.

С увеличением содержания ГФА в сополимере исчезают блоки ВФ, при этом изменяется число полос, интенсивность и частота колебаний, связанных с группами  $\text{CH}_2$  ( $1350-1450$  и  $800-900 \text{ см}^{-1}$ ); увеличивается интенсивность полос поглощения при  $970$  и  $720 \text{ см}^{-1}$ . Эти изменения указывают на образование статистических сополимеров.

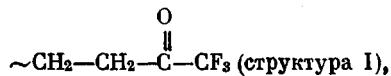
Полосу при  $970 \text{ см}^{-1}$  можно с уверенностью отнести к колебаниям с участием трифторметильных групп, что подтверждается спектрами сополимеров тетрафторэтилена с гексафтторпропиленом (ГФП), в которых найдена полоса в той же области.

При малом содержании ГФА в сополимере полоса при  $970 \text{ см}^{-1}$  маскируется полосой при  $975 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей одной из конформаций блоков ВФ, но отчетливо проявляется при изменении формы блоков.

Интенсивность полосы при  $720 \text{ см}^{-1}$  возрастает линейно с увеличением доли ГФА в сополимере. Появление полосы поглощения в той же области

(при  $750 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается и в спектре политетрафторэтилена при введении звеньев ГФП, т. е. при появлении групп  $\text{C}(=\text{O})\text{CF}_2\text{—CF}_3$ . Температурные съемки спектров сополимера ВФ с ГФА (рис. 3) обнаружили исчезновение полос в области  $720$  и  $740 \text{ см}^{-1}$  (интенсивность последней не зависит от состава сополимера) при нагревании образца до  $200^\circ$  и появление этих полос вновь после его охлаждения. Интегральная интенсивность остальных полос в спектре сополимера при этом практически не изменяется. Исчезновение полос при  $720$  и  $740 \text{ см}^{-1}$  при нагревании аморфного образца сополимера ВФ с ГФА можно трактовать как конформационный переход, связанный с поворотом групп  $\text{C}(=\text{O})\text{CF}_2\text{—CF}_3$  в звеньях ГФА относительно полимерной цепи. Соответствующие этим полосам колебания, очевидно, являются скелетными колебаниями, чувствительными к поворотной изомерии.

Как следует из рассмотренных выше спектров ЯМР, присоединение звеньев ГФА к растущей полимерной цепи происходит через раскрытие двойной связи карбонильной группы. ИК-спектры обнаруживают наличие малоинтенсивной полосы около  $1760 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к поглощению карбонильных групп. Присоединение ГФА с сохранением карбонильной группы наблюдалось при его сополимеризации с этиленом [6]. Кроме интенсивной полосы карбонильной группы при  $1725 \text{ см}^{-1}$



авторы указывают на присутствие полос поглощения гидроксильных групп. Напротив, сополимер ГФА с фтористым винилом не имеет заметного карбонильного поглощения, но наблюдаются полосы гидроксильных групп. Таким образом, природа сомономера определяет реакцию присоединения ГФА. Сдвиг полосы карбонила до  $1760 \text{ см}^{-1}$  в спектре сополимера ВФ с ГФА по сравнению со спектром сополимера этилена с ГФА можно объяс-

O  
||  
~CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—C(=O)—CF<sub>3</sub> (структуря I),

нить присоединением карбонила ГФА к группе CF<sub>2</sub> ВФ ~CH<sub>2</sub>—CF<sub>2</sub>—C(=O)—CF<sub>3</sub>. Полосы поглощения гидроксильных групп в спектрах сополимеров ВФ с ГФА не обнаружены.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
18 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. D. Tiers, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., A1, 833, 1963.
2. В. Л. Максимов, Э. Г. Зотиков, Высокомолек. соед., Б11, 818, 1969.
3. F. P. Price, J. Chem. Phys., 36, 209, 1962.
4. Т. Н. Зеленкова, Д. С. Дунаевская, Л. И. Таругина, Е. Л. Копылова, Н. А. Бырдина, Пласт. массы, 1973, № 5, 51.
5. Л. И. Таругина, Высокомолек. соед., Б12, 780, 1970.
6. E. G. Howard, P. B. Sargeant, J. Macromolec. Sci., A1, 1011, 1967.