

4. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, Л. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
 5. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
 6. A. Dondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., 129, 35, 1969.
 7. S. Krause, E. Gohn-Ginsberg, J. Phys. Chem., 67, 1479, 1963.
 8. G. Fox, Polymer, 3, 111, 1962.
 9. G. V. Schulz, R. Kirste, Z. phys. Chem., 30, 171, 1963.
 10. H. G. Elias, O. Etter, Makromolek. Chem., 89, 236, 1965.
 11. А. Вайсбергер, Э. Прокшаэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1963.
 12. W. M. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
 13. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
-

УДК 541.64:543.422.23:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРАЛКИЛТРИФТОРВНИЛЬНЫМИ ЭФИРАМИ МЕТОДОМ ЯМР ^{19}F

**В. А. Ловчиков, В. П. Сас, А. И. Коншин,
Н. М. Долгопольский, С. В. Соколов**

Современные достижения в изучении фторсодержащих полимеров в значительной степени связаны с применением ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на ядрах фтора. Если при исследовании водородсодержащих полимеров возможности ЯМР ^1H существенно ограничены большой шириной линий и трудностью выбора растворителей, то в случае фторированных полимеров разница химических сдвигов ^{19}F обычно превышает ширину линий поглощения. Этим методом исследованы главным образом полимеры, содержащие кроме фтора атомы хлора и водорода, а именно: поливинилфторид, политрифтотрэтилен, полифторхлорэтлен, поливинилиденфторид [1, 2] и сополимеры с винилиденфторидом [3–5].

Исследование структуры полностью фторированных полимеров на основе тетрафторэттилена (ТФЭ) с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения затруднено из-за чрезвычайно малой растворимости этих полимеров, поэтому для их изучения применялась спектроскопия широких линий [6, 7]. Однако описаны только спектры высокого разрешения сополимера ТФЭ с гексафторпропиленом без растворителя при 310° [8] и гомополимера перфторбутадиена, растворенного в гексафторбензоле [9].

В настоящей работе рассмотрены спектры ЯМР ^{19}F высокого разрешения сополимеров ТФЭ с 3-оксаперфторбутиленом ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$) и 3,7-диоксаперфтороктеном ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_3$) и предложена формула для определения состава этих сополимеров по спектрам ЯМР ^{19}F .

Сополимеры получены методом эмульсионной полимеризации и представляют собой эластомеры.

Спектры ЯМР ^{19}F снимали на частоте 84,67 Mgц на приборе Bruker Spectrospin с использованием накопителя. Исследуемые образцы представляли собой растворы полимера в гексафторбензоле с концентрацией 2–3 вес.%. Гексафторбензол служил внутренним эталоном. Химические сдвиги отнесены к фортрихлорметану по соотношению: $\Phi = \delta \text{C}_6\text{F}_6 + 162,9$ м.д.

Спектры сополимеров ТФЭ с 3-оксаперфторбутиленом (сополимер 1) и 3,7-диоксаперфтороктеном (сополимер 2) представлены на рис. 1. По аналогии со спектрами полифторированных простых эфиров [10–12] линия h есть сигнал группы CF_3O , а линии m , n и p в спектре сополимера

2 относятся к дифторметиленовым группам фрагмента $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$. Остальные сигналы, общие для обоих сополимеров, принадлежат группам CF_2 и CF цепи полимера и детально представлены на рис. 2, а соответствующие им химические сдвиги в зависимости от α - и β -окружения приведены в табл. 1.

Из-за невозможности наблюдения тонкой структуры линий отнесение в этом случае было проведено на основании установленных в работах

Таблица 1

Химические сдвиги фторированных групп цепей сополимеров ТФЭ с перфторвиниловыми эфирами

α -Окружение	β -Окружение	Φ , м.д.
$-\text{CF}_2-\overset{\text{OR}_f}{\underset{ }{\text{CF}}}^*-\text{CF}_2-$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}^*-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}^*-\text{CF}_2-\text{CF}-$ $-\text{CF}-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}^*-\text{CF}_2-\text{CF}-$ 	136,1; 134,2; 133,6
$-\text{CF}_2-\overset{\text{OR}_f}{\underset{ }{\text{CF}}}^*-\text{CF}-$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}^*-\text{CF}-\text{CF}_2-$ $-\text{CF}-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}^*-\text{CF}-\text{CF}_2-$ 	132,5; 131,7
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\text{CF}_2-$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}-$ $-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}-$ 	120,0; 119,0; 118,0
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\text{CF}-$ OR_f	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\text{CF}-\text{CF}_2-$ $-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\text{CF}-\text{CF}_2-$ $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}-\text{CF}-$ $-\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2^*-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}-\text{CF}-$ 	116,5; 115,5; 114,4; 113,2
$-\text{CF}-\text{CF}_2^*-\text{CF}-$ $\text{OR}_f \quad \text{OR}_f$	$-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2^*-\text{CF}-\text{CF}_2-$ $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2^*-\overset{\text{CF}}{\underset{ }{\text{CF}}}-\text{CF}-$ 	112,0; 111,2

[9–13] эмпирических закономерностей изменения химических сдвигов ^{19}F , которые сводятся к следующим двум положениям: 1) химический сдвиг фторированной группы в ряду перфторуглеродов и перфторэфиров линейно зависит от суммы электроотрицательностей заместителей; 2) из двух одинаковых фторированных групп резонансный сигнал в более слабом поле дает та, рядом с которой находится группа с большим химическим сдвигом. Рассмотрение α -окружения групп CF_2 и CF приводит к той последовательности уменьшения химических сдвигов, в которой они представлены в табл. 1. Более детального отнесения с учетом β -окружения рассматриваемых групп нами не произведено, так как полная достоверность такого отнесения без рассмотрения тонкой структуры линий не может быть гарантирована.

Соответствие числа пиков числу теоретически вероятных типов β -окружения указывает на то, что в рассматриваемых сополимерах наблюдаются в соизмеримых количествах все возможные типы соединения мономеров между собой и среди них те, которые указывают на образование блоков перфторалкилтрифторвинилового эфира.

В спектрах ЯМР ^{19}F сополимеров винилиденфторида с трифторвинильными производными [3–5] обнаружено незначительное образование блок-

ков этими производными только в случае с 3-оксаперфторбутином [4, 5]. Наличие заметной блочности перфторалкилтрифторметилового эфира в сополимерах с ТФЭ, точная количественная оценка которой затруднена из-за недостаточной разрешенности спектра, свидетельствует о меньшем различии в реакционной способности сомономеров по отношению к присоединению перфторированного радикала.

Приведенный анализ спектров позволяет рассчитать состав названных сополимеров по площадям соответствующих пиков. Аналитическое зна-

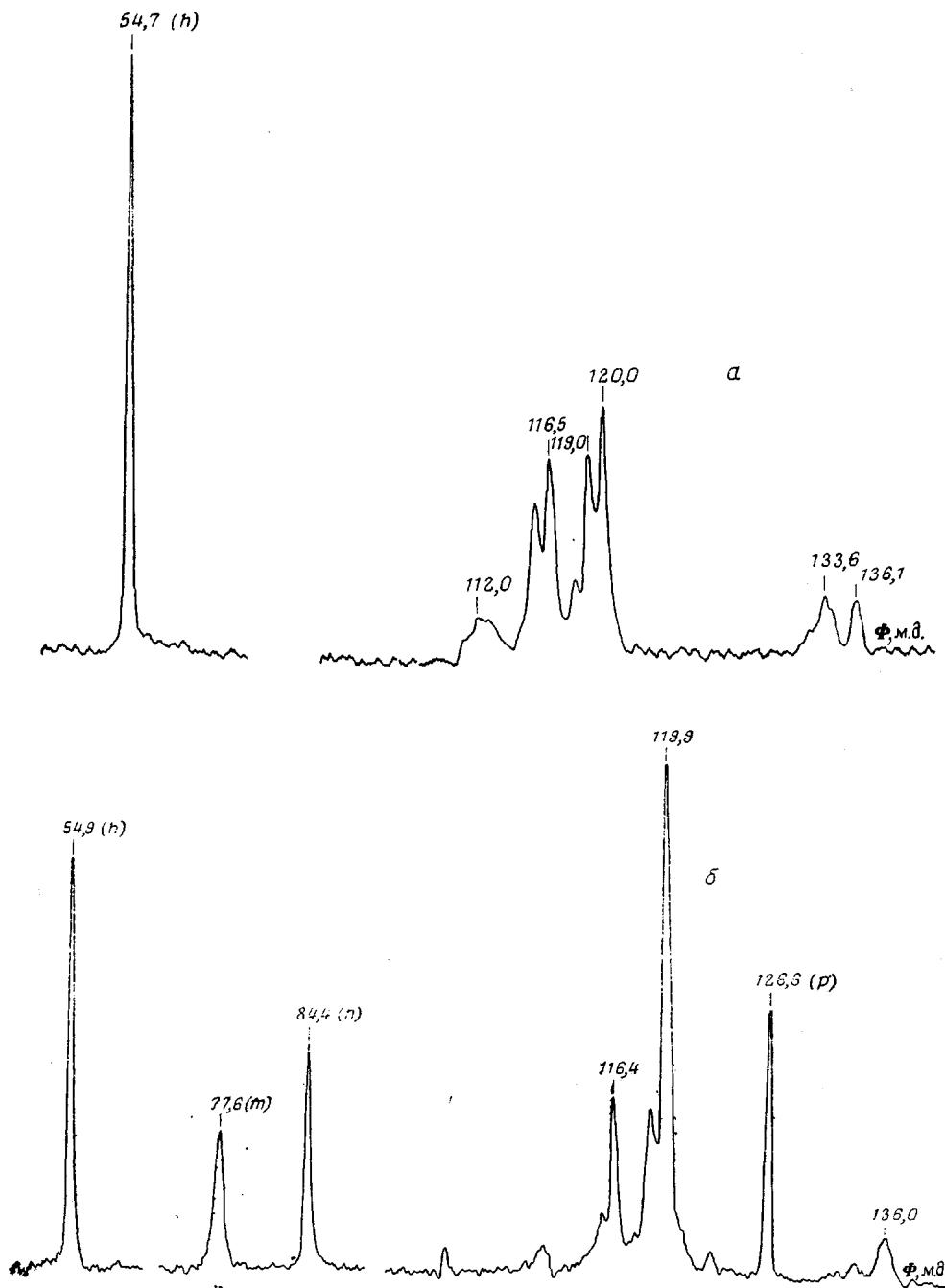


Рис. 1. Спектры сополимеров 1 (α) и 2 (β)

чение имеют все линии спектра, относящиеся к сигналам CF_2 (110–121 м.д.) и CF (131–137 м.д.) группы цепи сополимера.

Обозначим: S_1 — суммарная площадь пиков, относящихся к дифторметиленовым группам цепи, S_2 — то же, к фторметиновым группам цепи; X — мольная доля ТФЭ в сополимере; Y — мольная доля эфира в сополимере, т. е.

$$X+Y=1 \quad (1)$$

Тогда S_1-2S_2 — интенсивность сигналов в звеньях, образованных тетрафторэтиленом; $3S_2$ — интенсивность сигналов в звеньях, образованных эфирами.

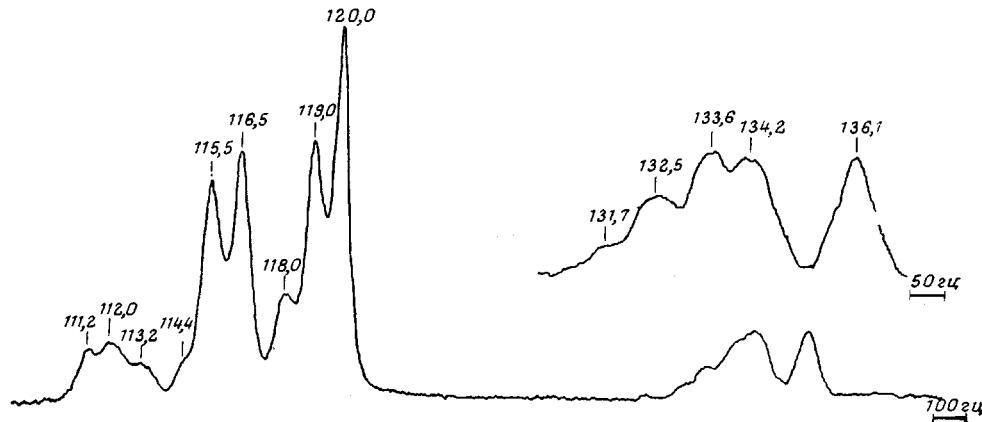


Рис. 2. Сигналы групп CF_2 и CF цепи сополимеров

С учетом различного содержания ядер фтора в звеньях цепи, образованных тем и другим мономерами, отношение последних имеет вид

$$\frac{X}{Y} = \frac{S_1-2S_2}{3S_2} \frac{3}{4} \quad (2)$$

Мольная доля ТФЭ определяется из выражения (1) и (2) в виде

$$X = \frac{S_1-2S_2}{S_1+2S_2} \quad (3)$$

Относительную погрешность определения состава оценивали при пятикратной регистрации спектров образцов, содержащих при загрузке 25

Таблица 2
Результаты определения состава сополимеров ТФЭ с перфторвиниловыми эфирами

Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %			
		ЯМР		ГЖХ	
Y	X	Y	X	Y	X
75	25	64,2	35,8	66,0	34,0
53	47	38,1	61,9	25,7	67,9
53	47	41,8	59,2	33,0	60,5
52	48	45,1	54,9		
52	48	41,1	59,9	27,4	69,3
52	48	41,6	58,4	34,7	62,0
52	48	34,5	65,5	26,6	67,5
50	50	41,7	59,8	39,4	60,6
50	50	48,7	51,3	43,3	56,7
50	50	38,4	61,6	36,6	64,4
46	54	27,2	72,8	26,3	73,7

и 50% ТФЭ. При определении площадей взвешиванием и вычислении по формуле (3) погрешность измерения составляет 2%.

Результаты определения состава различных сополимеров по спектрам ЯМР сопоставлены с результатами, полученными при ГЖХ-анализе не вошедших в реакцию мономеров (табл. 2). Метод ГЖХ во всех случаях дает завышенное содержание ТФЭ в сополимере. Это объясняется уменьшением относительного количества эфира в непрореагировавших продуктах из-за большей сорбции его сополимером. На ЯМР-анализ образцы сополимеров поступали после отгонки летучих продуктов в вакууме.

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

Поступила в редакцию
10 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Naylor, S. W. Lasoski, J. Polymer Sci., **44**, 1, 1960.
2. C. W. Wilson, E. R. Sanfee, J. Polymer Sci., **C 8**, 113, 1965.
3. R. C. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2416, 1960.
4. В. А. Максимов, И. М. Долгопольский, М. П. Войтинов, Р. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., **8**, 620, 1966.
5. В. П. Сасс, А. С. Шашков, А. И. Коншин, Р. Л. Рабинович, И. М. Долгопольский, С. В. Соколов, Высокомолек. соед., **A 17**, 1086, 1975.
6. K. Frigge, Z. phys. Chem., **224**, 430, 1963.
7. D. W. McCall, D. C. Donglass, D. R. Falcone, J. Phys. Chem., **71**, 998, 1967.
8. M. S. Toy, D. D. Lawson, J. Polymer Sci., **B6**, 639, 1968.
9. C. W. Wilson III, J. Polymer Sci., **56**, 16, 1962.
10. F. Ciampelli, M. Venturi, D. Sianesi, Organ. Magnet. Resonance, **1**, 281, 1969.
11. В. П. Сасс, В. А. Щербаков, С. В. Соколов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 471, 1972.
12. В. П. Сасс, В. А. Щербаков, С. В. Соколов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **17**, 689, 1972.
13. В. П. Сасс. Диссертация, 1973.

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИМИТИЛСИЛАЦИКЛОГЕКСИЛСИЛОКСАНОВ

К. А. Андринов, М. В. Соболевский, А. С. Шапатин,
П. Г. Тен, Ф. Н. Вишневский, М. Б. Лотарев,
Д. В. Назарова, А. М. Лазарева, Б. Н. Климентов

В настоящее время широко изучены синтез и свойства полидиметилсилоxсанов (ПД). Значительное внимание удалено также изменению свойств ПД за счет модификации их фенильными, винильными, этильными и другими группами при атомах кремния [1-4].

Представляло интерес исследовать влияние силациклогексилсилоxсизвеньев на процесс полимеризации органоцикlosилоxсанов и изучить свойства полимеров. Имеющиеся в литературе данные о свойствах и в том числе термической стабильности полидиметилсилациклоалkанилсилоxсанов крайне ограничены [5-8].

В настоящей работе осуществлен синтез диметилсилациклогексилсилоxсанов, полученных некоторыми из нас ранее [9], изучены полимеризация и свойства полученных продуктов. Исследована полимеризация гексаметилсилациклогексилсилоxсанов и октаметилди-(силацик-