

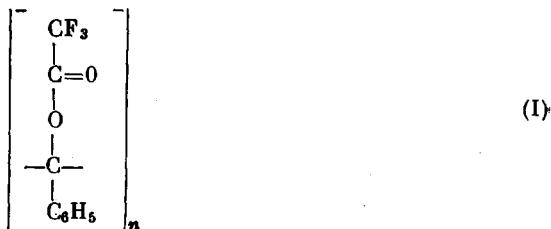
678.71

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА,
ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИРЕКОМБИНАЦИЕЙ БЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА
ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

*B. B. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева,
Е. М. Морозова*

При изучении поведения различных соединений в реакции полирекомбинации было найдено, что из бензилового эфира уксусной кислоты получается, в обычных для этой реакции условиях с перекисью трет. бутила как растворимый полимер с небольшим молекулярным весом, так и нерастворимый полимер [1]. Образование нерастворимого полимера, по-видимому, происходит в результате спивок по метильной группе исходного эфира. Естественно было предположить, что если в качестве исходного мономера вместо бензилового эфира уксусной кислоты использовать бензиловый эфир трифтормуксусной кислоты, то получится только линейный полимер, поскольку возможность спивки по трифторметильной группе гораздо менее вероятна, чем по метильной. Действительно, из бензилового эфира трифтормуксусной кислоты был получен по обычной для полирекомбинации методике [1] при 170° растворимый в бензоле полимер в виде темноокрашенного порошка с молекулярным весом до 22 000. Одной из интересных особенностей этого полимера является наличие площадки эластичности и сохранение эластических свойств в широком интервале температур, от 220 до 550° и выше как это видно из прилагаемых термомеханических кривых (рис. 1).

Однако казавшаяся наиболее вероятной структура (I) полимера из бензилового эфира трифтормуксусной кислоты не подтверждается данными элементарного анализа.



В полимере, обладающем структурой I, должно быть 53,48% углерода и 28,20% фтора. Фактически в полученных полимерах при различных соотношениях мономера и перекиси трет. бутила содержание углерода колебалось от 79 до 87%, а фтора от 2 до 7%. Таким образом, в процессе полирекомбинации значительная часть фтора элиминируется.

При радиоспектроскопическом исследовании полимера был получен интенсивный сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), что связано с наличием в полимере неспаренных электронов. Спектр ЭПР этого полимера имеет узкий сигнал, его полуширина $\delta H = 5$ эрстед, число парамагнитных центров в 1 г $N = 6 \cdot 10^{17}$. Из того факта, что сигнал дает как сам полимер в твердом состоянии, так и его бензольные растворы, сле-

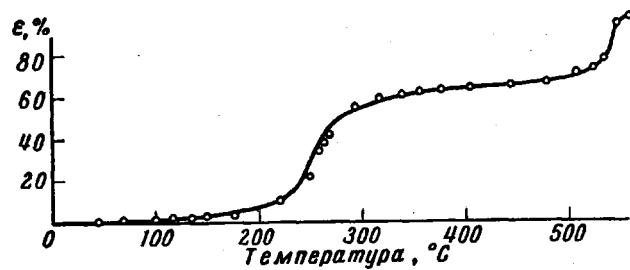


Рис. 1. Термомеханические кривые полимера (мол. вес 8500), полученного полирекомбинацией бензилового эфира трифторуксусной кислоты

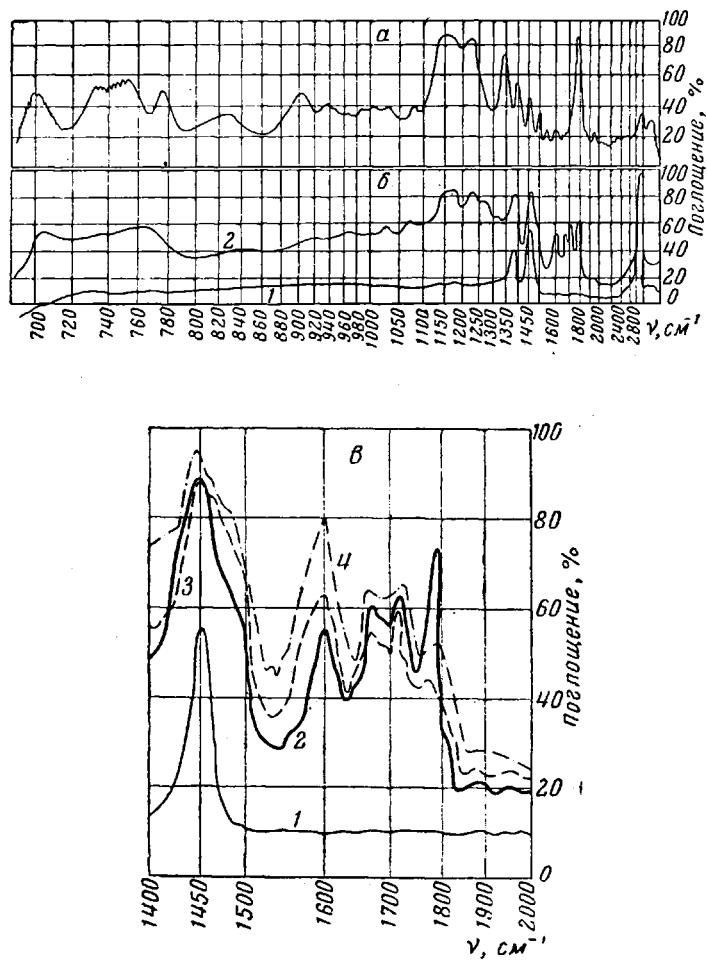


Рис. 2. ИК-спектры: а — бензилового эфира трифторуксусной кислоты; б — полимера из него; в — полимеров различных молекулярных весов, полученных полирекомбинацией бензилового эфира трифторуксусной кислоты;

б и в: 1 — спектры вазелинового масла, 2, 3, 4 — спектры полимеров, полученных из бензилового эфира трифторуксусной кислоты

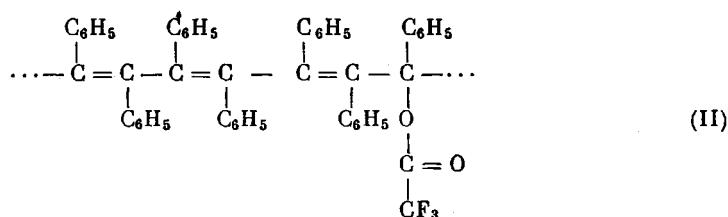
дует, что электроны делокализованы внутри молекул. Спектры ЭПР бензольных растворов полимера не дают сверхтонкой структуры.

Из приведенных результатов радиоспектроскопического исследования следует, что сигнал ЭПР вызван наличием сопряжения в полимерной цепи. Наличие сопряженных связей в цепи данного полимера подтверждается ИК-спектрами. На ИК-спектре мономера (бензилового эфира трифторуксусной кислоты) виден четкий максимум 1800 см^{-1} , характерный для карбонильной группы во фторсодержащем сложном эфире [2, 3]. Этот же максимум, но менее интенсивный, сохраняется и в полимере, полученном из бензилового эфира трифторуксусной кислоты (рис. 2, а, б).

Таким образом, можно заключить, что в полимере, полученном из бензилового эфира трифторуксусной кислоты, как и в самом мономере, фтор содержится в сложноэфирной группировке, хотя общее содержание фтора в полимере намного ниже теоретического количества (от 2 до 7% вместо 28,2%). Кроме того, в ИК-спектрах полимера имеются три максимума поглощения — 1600 , 1680 и 1720 см^{-1} , которые можно приписать сопряженным связям $-\text{C}=\text{C}-$, так как известно [4], что система сопряженных связей поглощает в области 1600 см^{-1} ; при сопряжении двойной связи с ароматическим кольцом имеет место поглощение в области 1625 см^{-1} [4].

При наличии сложноэфирной группировки, находящейся даже далеко от двойных связей, максимум поглощения сопряженных $-\text{C}=\text{C}-$ -связей сдвигается к 1670 см^{-1} [4], а наличие фтора в молекуле приводит к смещению этого максимума в сторону еще больших частот [5].

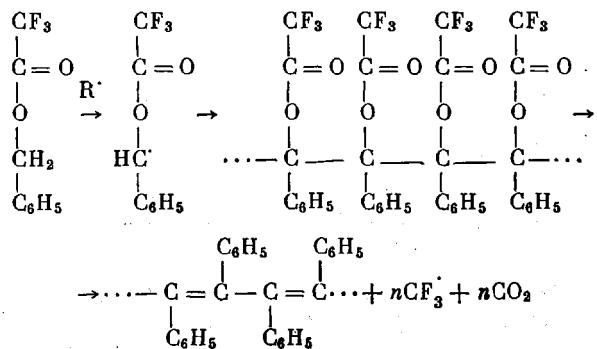
Таким образом, в соответствии с данными ИК-спектров, спектра ЭПР и данными элементарного анализа строение полимерной цепи может быть представлено следующим образом (структура II):



где группа CF_3COO повторяется через 3—4 сопряженных связи.

Из расчета следует, что в полимере II для звена с тремя сопряженными связями на одну эфирную группу приходится (%): С 83,00, F 7,73, а для звена с четырьмя сопряженными связями на одну эфирную группу (%): С 86,00, F 6,20.

В полученном полимере найдено (%): С от 79 до 87, F от 2 до 7. Такой полимер образуется, по-видимому, путем отщепления большей части неустойчивых и разлагающихся при отщеплении трифторацетатных групп от растущей цепи полимера в процессе реакции полирекомбинации:



Дефторирование полимера согласно этой схеме происходит в результате одновременного элиминирования трифторметильных радикалов и двуокиси углерода.

Такое направление распада характерно для декарбоксилирования эфиров [10] и солей [11] как трифтормуксусной кислоты, так и других кислот [12], содержащих трифторметильную группу.

В газообразных продуктах реакции нами обнаружены двуокись углерода и фтористый водород, образующийся, по-видимому, в результате дальнейших превращений трифторметильного радикала [10]. Отсутствие сопряжения по всей длине полимерной молекулы и приблизительно одинаковое число сопряжений на одно полимерное звено становится очевидным из данных, полученных при исследовании полимера методом ЭПР. Сигналы ЭПР для полимеров с молекулярным весом от 1300 до 22 000 оставались почти одинаковыми. Из этого следует, что навеска любого из этих полимеров содержит одно и то же количество полимерных звеньев, с приблизительно постоянным числом сопряжений на одно звено. Это означает, что сигналы ЭПР обусловлены делокализацией электронов не по всей длине полимерной цепи, а лишь внутри этих звеньев, причем цепь сопряжения прерывается атомами углерода, связанными с оставшимися трифторметильными группами.

Из ИК-спектров полимеров, полученных из бензилового эфира трифтормуксусной кислоты в различных опытах, с разными молярными соотношениями исходного мономера и перекиси видно, что высоты максимумов поглощения в области 1600—1800 cm^{-1} непостоянны относительно друг друга (см. рис. 2, *в*). В каждом отдельном случае меняется соотношение высот

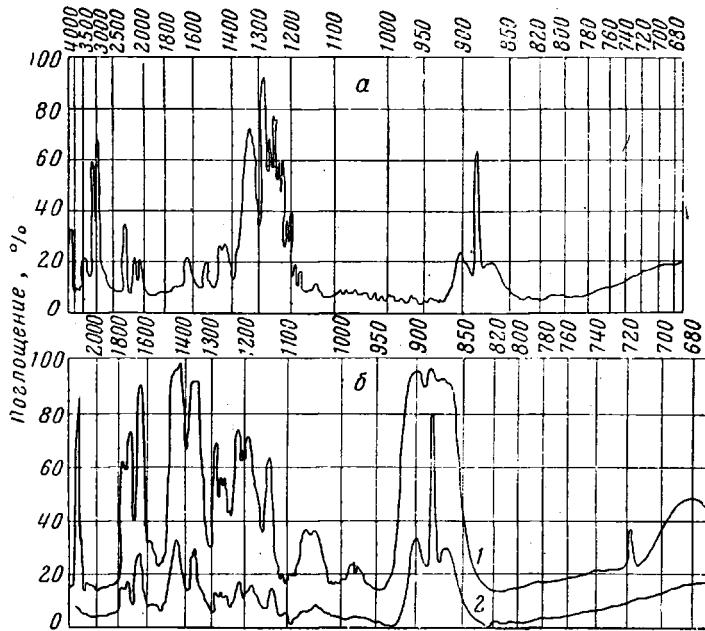


Рис. 3. ИК-спектры: *а* — газообразных продуктов реакции, *б* — легколетучих продуктов реакции;
1 — высокая концентрация; 2 — низкая концентрация

между максимумом 1800 cm^{-1} , отвечающим карбонильной группе во фторзамещенном сложном эфире, и тремя максимумами в области 1600—1700 cm^{-1} , отвечающими сопряженным связям $-\text{C}=\text{C}-$. Отсюда следует,

что число сопряжений в полимере на одну группу $\text{CF}_3\text{COO} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$

не является строго постоянным и составляет в среднем, как указано выше, 3—4 сопряженных двойных связи на одну такую группу.

При исследовании низкокипящих продуктов реакций было установлено, что легколетучие продукты реакции, собранные в ловушку, охлаждаемую смесью ацетона с твердой углекислотой, содержат до 11% фтора. При пропускании их через воду значительная часть продукта поглощалась, причем температура кипения этого водного раствора была 103—110°. Исследование этого раствора показало, что в нем содержится водород и фтор, но нет углерода, т. е. что это водный раствор фтористого водорода. Видимо, значительная часть фтористого водорода теряется, что видно по помутнению стеклянной аппаратуры, в которой ведется опыт.

Среди газообразных продуктов реакции методом термической газовой хроматографии был обнаружен метан, наряду с небольшим количеством этана. Образование метана происходит путем отрыва атомов водорода от исходного соединения метильными свободными радикалами, возникающими при распаде перекиси трет. бутила, как это было описано нами ранее [6].

Метан, как основной компонент газообразных продуктов реакции, был идентифицирован по ИК-спектру этих продуктов реакции (полученный спектр полностью совпадает со спектром CH_4 , по данным Пирсона [13]).

ИК-спектр газообразных продуктов показал (рис. 3, а), что, кроме метана и этана, в них содержатся окись углерода и двуокись углерода, образование которой, по-видимому, обусловлено разложением трифторацетатного остатка.

В более значительных количествах двуокись углерода была обнаружена также (рис. 3, б) по данным ИК-спектроскопии в легколетучих продуктах реакции (собранных в ловушке, охлаждаемой смесью ацетона с твердой углекислотой).

Экспериментальная часть

Бензиловый эфир трифторуксусной кислоты получали по известной методике [7] из трифторуксусной кислоты [8]. Т. кип. полученного эфира 178—179°, 70°/10 мм и совпадает с литературными данными [7]. Полирекомбинацию бензилового эфира трифторуксусной кислоты проводили по обычной методике [6, 9] действием перекиси трет. бутила.

Исследование продуктов реакции проводили следующим образом.

В процессе полирекомбинации бензилового эфира трифторуксусной кислоты, которую вели при 170°, отгонялись все низкокипящие продукты реакции и собирались в последовательную систему ловушек. Первая ловушка, охлаждавшаяся льдом с солью, служила для конденсации ацетона и трет. бутилового спирта, выделяющихся в результате распада перекиси трет. бутила. Вторая ловушка, охлаждавшаяся смесью ацетона с твердой углекислотой, служила для конденсации продуктов с температурой кипения выше —70°, а третья ловушкой был газометр для сбора газообразных продуктов реакции. В реакционной колбе оставался к концу реакции лишь не вступивший в реакцию мономер и продукты его полирекомбинации. Непрореагировавший мономер отгоняли в вакууме, а полимер высаживали из раствора в бензоле петролейным эфиром. После отгонки маточных растворов выделялась низкомолекулярная часть, которую также пересаждали. Результаты опытов по полирекомбинации бензилового эфира трифторуксусной кислоты сведены в таблицу. Молекулярный вес полимеров определяли эбулиоскопически. Образцы полимеров исследовали методом ИК-спектроскопии и радиоспектроскопии. Была определена зависимость деформации образцов от температуры (термомеханические кривые).

Анализ легколетучих и газообразных продуктов. Легколетучие продукты реакции с температурой кипения выше —70°, собранные в ловушку, охлаждаемую смесью ацетона с твердой углекислотой, содержали по элементарному анализу до 11% фтора. При пропускании через воду легколетучие продукты частично поглощались.

ИК-спектр легколетучих продуктов реакции содержит полосы поглощения, характерные для CO_2 (см. рис. 3, б) [13]. Среди газообразных продуктов полирекомбинации, собранных в газометр, обнаружен метан и этан методом термической газовой хроматографии на газовом хроматографе ХТ-2М.

Полимеры из бензилового эфира трифторуксусной кислоты
(Температура реакции 170°)

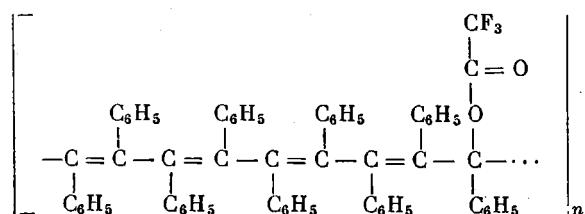
Молярное соотношение перекиси:моно-мер*	Полимер			Низкомолекулярная часть			Возвращение мономера, %	Элементарный состав полимера, %		
	выход, % от вступившего в реакцию мономера	т. размягчения, °C	мол. вес	выход, % от вступившего в реакцию мономера	т. плавления, °C	мол. вес		C	H	F
1,41 : 1	2,5	95—110**	538	—	—	—	65,2	81,5 81,37	3,38 3,4	3,21 3,5
2,15 : 1	7,05	198—220*	1020	6,0	90—110	637	33,6	83,45 83,72	5,36 5,28	3,84 4,13
2,75 : 1	21,9	580***	1352	2,18	120—121	874	14,5	84,27 84,40	5,41 5,53	4,94 5,03
3,15 : 1	26,9	520***	8540	47,5	150—180	1000	26,2	85,36 85,17	5,84 5,90	2,88 2,43
3,05 : 1	31,6	360**	14200	25,1	99—104	680	7,0	88,16 88,41	6,23 6,02	1,30 1,60
3,05 : 1	31,4	520***	22000	37,3	95—105	609	7,56	86,87 85,45	5,97 6,28	4,70 4,63
3,33 : 1	24,7	610***	—	3,96	128—138	900	13,8	—	—	—

* С учетом возврата исходного эфира. ** Определена в капилляре. *** По термомеханическим кривым.

ИК-спектр газообразных продуктов реакции (см. рис. 3, а) подтвердил наличие метана, который является основной составной частью газообразных продуктов реакции, наряду с CO и CO₂ [13]. Наличие CO₂ подтверждается пробой с баритовой водой.

Выходы

- Установлено, что в результате реакции полирекомбинации бензилового эфира трифторуксусной кислоты при 170° происходит образование полимера, сопровождающееся элиминированием фтора.
- Полученный полимер отличается наличием эластических свойств в широком интервале температур от 220 до 550° и выше и узким сигналом электронного парамагнитного резонанса ($\delta H = 5$ эрстэд).
- Структура элементарного звена этого полимера может быть представлена в виде цепи углеродных атомов с сопряженными двойными связями, причем у каждого углеродного атома имеется фенильный заместитель и у каждого седьмого или девятого атома углерода имеется еще трифторацетатный остаток, т. е.



Такой полимер, по-видимому, образуется путем отщепления большей части неустойчивых и разлагающихся далее трифторацетатных групп от растущей цепи полимера.

Институт элементоорганических соединений АН ССР

Поступила в редакцию
9 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

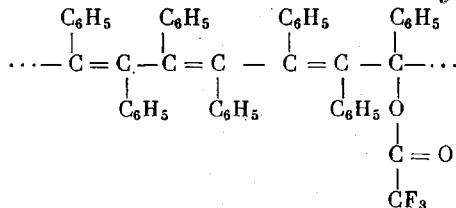
1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 45.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957, стр. 215.
3. Фтор и его соединения, Изд. ин. лит., 1956, т. II, стр. 436.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957, стр. 47—49.
5. Там же, стр. 378.
6. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, 132, 360, 1960.
7. V. Tol'verlo, E. Sawicki, J. Organ. Chem., 20, 363, 1955.
8. F. Swartz, Bull. Acad. Belgique [5], 8, 357, 1922.
9. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолек. соед., 1, 937, 1959.
10. E. Bergman, J. Organ. Chem., 23, 476, 1958.
11. J. Anerbach, F. Verhock et al., J. Amer. Chem. Soc., 72, 299, 1950.
12. И. Л. Кунянц, Ю. А. Чебурков, Ю. В. Макаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1471.
13. R. H. Pierson, A. N. Fleteher, E. St. Clair Gantz, Analyt. Chem., 28, 1218, 1956.

THE STRUCTURE OF THE POLYMER OBTAINED ON POLYRECOMBINATION OF BENZYL TRIFLUOROACETATE

V. V. Korshak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva, E. M. Morozova

Summary

The synthesis, properties and structure of a polymer obtained by polyrecombination of benzyl trifluoroacetate have been described. The polyrecombination reaction is accompanied by elimination of the major portion of fluorine. The polymer is a dark-colored powder of molecular weight up to 22000. It is characterized by the existence of an elasticity plateau and maintenance of the elastic properties over a temperature range as large as from 220 to 550° and higher, as well as by the manifestation of an EPR signal, bearing witness to the existence of conjugated bonds. In accordance with the IR and EPR spectra and elementary analysis the polymer chain may be represented as follows:



the CF_3COO grouping appearing after each 3—4 conjugated bonds.