

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА ПО КАТИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

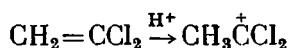
*A. E. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Пинчук,
Н. А. Окладнов*

Ранее [1] было показано, что в присутствии хлористого алюминия при низкой температуре (-40°) винилиденхлорид (ВДХ) олигомеризуется по катионному механизму с образованием димера — 1,1,3,3-тетрахлорбутена-1 и тримера — 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклогексана. Димерное соединение дает с хлористым алюминием устойчивый комплекс, который выводится из зоны реакции, что затрудняет дальнейший рост карбокатиона. Образование тримерного циклического продукта 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклогексана окончательно обрывает реакционную цепь полимеризации ВДХ в этих условиях. При температуре выше -40° ВДХ и его димер под действием AlCl_3 подвергается межмолекулярному дегидрохлорированию, что приводит к получению полимерного продукта черного цвета с цепью конъюгированных двойных связей, состоящего в основном из звеньев — $(\text{CH}=\text{CCl})$. Представляло интерес изучить полимеризацию ВДХ в присутствии хлористого цинка, который не обладает столь сильным дегидрохлорирующим действием и не является таким сильным комплексообразователем, как хлористый алюминий.

При встряхивании в ампуле очищенного от перекисных соединений ВДХ с ZnCl_2 , взятых в мольном соотношении 10 : 1, при 40° были получены 1,1,3,3-тетрахлорбутен-1 и поливинилиденхлорид (ПВДХ). Как видно из таблицы, при увеличении продолжительности полимеризации выходы обоих продуктов растут и через 75 час. достигают 14 и 10% соответственно. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции, а также повышение температуры полимеризации до $50-60^{\circ}$ или увеличение концентрации катализатора приводят к заметному дегидрохлорированию ПВДХ (содержание Cl 58—65%). Понижение температуры полимеризации до 20° и уменьшение содержания ZnCl_2 значительно понижают выход димера и полимера.

В тех же условиях был проведен параллельный опыт по полимеризации ВДХ в отсутствие ZnCl_2 . В этом случае получили только 0,5% ПВДХ, который, очевидно, образуется в результате термической полимеризации. Кроме того, в одну из двух соединенных между собой ампул помещали ZnCl_2 , а в другую — ВДХ. Систему выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 75 час. По окончании указанного времени ВДХ переводили в ампулу, содержащую ZnCl_2 , и проводили полимеризацию в описанных выше условиях. В результате были получены димер и полимер с такими же выходами и свойствами, как и в опытах, в которых ВДХ предварительно не выдерживали в темноте. Таким образом, в условиях наших опытов какие-либо примеси в ВДХ не могут быть ответственны за протекание полимеризации и ее механизм не может быть радикальным или радикально-комплексным (в результате совместного действия инициаторов радикального типа и кислот Льюиса [2]), а лишь ионным.

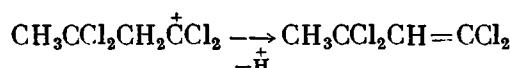
Как и под действием AlCl_3 , реакция на ZnCl_2 инициируется ионом водорода, который имеется в реакционной смеси вследствие влажности катализатора, с образованием иона карбония:



Рост карбокатиона происходит за счет последовательного присоединения к нему молекул ВДХ:



Образование димерного продукта — 1,1,3,3-тетрахлорбутена-1 можно объяснить стабилизацией димерного катиона $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{CCl}}_2$, идущей с отщеплением протона:



В отличие от хлористого алюминия ZnCl_2 не дает устойчивого комплекса с тетрахлорбутеном, вследствие чего появляется возможность дальнейшего роста цепи. Этому способствует также то обстоятельство, что в присутствии

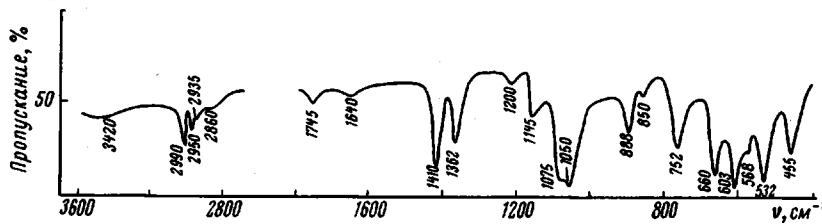
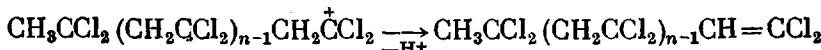


Рис. 1. ИК-спектр ПВДХ, полученного в присутствии ZnCl_2 при 40°

ZnCl_2 не образуются циклические продукты, которые обрывали бы цепь полимеризации.

Обрыв цепи растущего макромолекулярного карбокатиона происходит, как и в случае образования димера, в результате отщепления протона в β -положении по отношению к положительно заряженному атому углерода:



Образующаяся полимерная молекула содержит концевую двойную связь, которая проявляется в ИК-спектре полимера (рис. 1) полосой поглощения 1640 см^{-1} . Наличие этой полосы свидетельствует также о том, что получаемый ПВДХ имеет сравнительно небольшой молекулярный вес, поскольку при наличии достаточно большой длины цепи двойная связь в ИК-спектре не обнаруживалась бы.

По данным рентгеноструктурного анализа степень кристалличности полученного ПВДХ составляет 45% (у ПВДХ, образующегося по ради칼льному механизму, она колеблется в пределах 38—42%). Повышение

Полимеризация ВДХ в присутствии хлористого цинка

температура, °С	Условия полимеризации		Выход продуктов, %	
	мольное соотношение ВДХ: ZnCl_2	продолжительность опыта, часы	1,1,3,3-тетрахлорбутен-1	ПВДХ
20	10:1	75	—	Следы
40	10:1	25	—	3,1
40	10:1	50	6,0	7,2
40	10:1	75	13,9	9,8
40	5:1	25	4,0	4,5
60	10:1	8	—	3,9

кристалличности может быть связано с тем, что на ионных катализаторах образуются полимеры с более упорядоченной структурой. Не менее вероятно, что более высокая кристалличность полученного нами ПВДХ обусловлена его сравнительно низким молекулярным весом, благодаря чему при образовании этого полимера имеет место преимущественное

появление конформаций, ответственных за высокую кристалличность. Для более высокомолекулярных полимеров подобные конформационные изменения затруднены.

ПВДХ, полученный в присутствии $ZnCl_2$, исследовали методом дифференциально-термического анализа. Из термограмм (рис. 2) видно, что во время полимеризации ВДХ образуются как совершенные кристаллы,

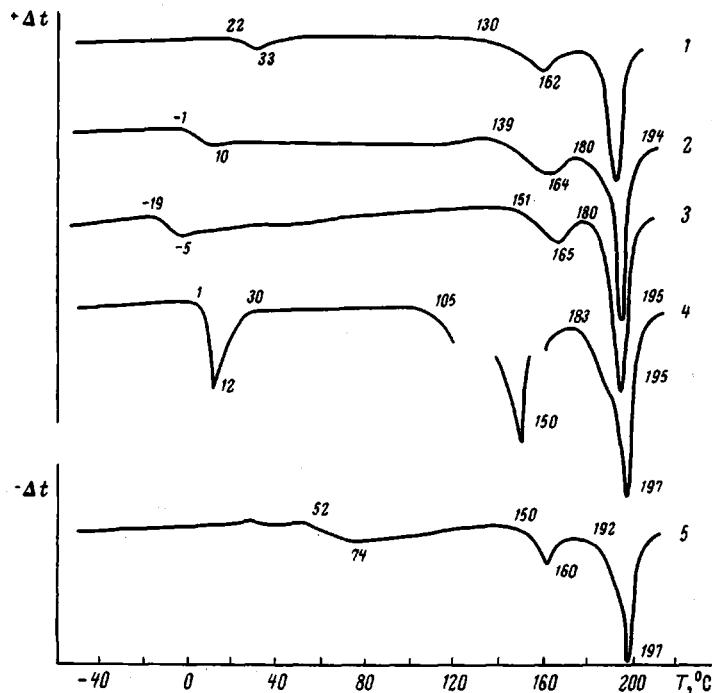


Рис. 2. Термограммы ПВДХ, полученного: 1 — в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты сuspензионным методом; 2, 3, 4 — в присутствии $ZnCl_2$ в течение 25, 50, 75 час. соответственно; 5 — термической полимеризацией (25—30°) в течение 75 час.

плавающиеся в интервале 180—200°, так и менее совершенные, плавающиеся при более низких температурах. Увеличение продолжительности полимеризации практически не влияет на температуру плавления основной фракции полимера, тогда как величина эндотермического эффекта предплавления (при 105—150°) растет. Это, по-видимому, связано с накоплением низкомолекулярных фракций в полимере при увеличении продолжительности полимеризации. Данные таблицы указывают, что при этом соотношение димер : полимер действительно изменяется в пользу димера. Наличие эндотермического эффекта предплавления может быть связано также с различной морфологией надмолекулярной структуры ПВДХ [3].

Экспериментальная часть

В работе использовали предварительно прокаленный хлористый цинк, соответствующий ГОСТ 4529-48, и свежеперегнанный ВДХ, в котором иодометрически перекисные соединения не обнаруживались, с константами, соответствующими литературным. ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Дифференциальный термический анализ проводили на установке, собранной из стандартной измерительной и регистрирующей аппаратуры [4]. В качестве эталона была выбрана изофталевая кислота.

Степень кристалличности определялась по методике, описанной в [5]. Полимеризацию ВДХ осуществляли в запаянных ампулах. Загрузку компонентов (60 г ВДХ и 8,4 г $ZnCl_2$) проводили в азотном шкафу. Для удаления следов воздуха ампулы вакуумировали с многократным перемораживанием в жидким азоте и запаивали. Подготовленные таким образом ампулы помещали в качающийся термостат и выдерживали

при 40°. Полимеризацию прерывали, выливая реакционную массу в 10-кратное количество ледяной воды. Выпавший полимер отфильтровывали, промывали метанолом и водой до удаления ионов хлора в промывной воде и сушили в вакууме.

Найдено, %: С 24,63; Н 2,13; Cl 73,52, $(C_2H_2Cl_2)_n$. Вычислено, %: С 24,74; Н 2,06; Cl 73,20.

Полученный ПВДХ слабо растворим в кипящих хлорбензоле и циклогексаноне. Водный фильтрат экстрагировали серным эфиром, промывали экстракт водой до удаления ионов хлора в промывной воде, сушили прокаленным сернокислым натрием и разгоняли в вакууме. При этом выделяли 1,1,3,3-тетрахлорбутен-1 с константами, соответствующими литературным данным [1].

Выражаем благодарность Л. А. Царевой за снятие и участие в обсуждении ИК-спектров и М. Н. Шлыковой за исследование полимера методом рентгеноструктурного анализа.

Выводы

Изучена полимеризация винилиденхлорида в присутствии хлористого цинка, протекающая по катионному механизму. Показано, что в отличие от реакции в присутствии хлористого алюминия на хлористом цинке процесс протекает гладко с образованием димера (1,1,3,3-тетрахлорбутена-1) и поливинилиденхлорида.

Поступила в редакцию
28 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Н. М. Пинчук, Ж. органич. химии, 4, 1899, 1968.
2. В. Ф. Кулакова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 299, 1967.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 147.
4. Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман. Высокомолек. соед., 8, 1190, 1966.
5. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А9, 495, 1967.

УДК 66.095.26

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

О. Н. Бабкина, Ф. С. Дьячковский

Метод электродиализа позволяет выяснить ионный состав катализитических систем, определить катализитическую активность и состав отдельных ионов [1–3]. В предыдущих работах [2, 3] метод электродиализа был использован для исследования катализаторов координационной и катионной полимеризации.

В настоящей работе мы применили этот метод для изучения катализитических систем анионного типа: C_2H_5Li , $C_{10}H_8Li$ и «живой» полистирол ($RLi + C_6H_6$). Опыты проводили в двух- и трехкамерном диализаторе с целлофановыми мембранными. Катализатор помещали в катодную камеру. Стирол находился в центральной камере диализатора. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран. Противоионами служили катионы Li^+ , NR_4^+ , NH_4^+ , $CN_3H_6^+$. Все реагенты были тщательно очищены от следов влаги [4]. Опыты по электродиализу проводили при 20° в атмосфере аргона в специальном боксе, либо в вакуумной установке.