

УДК 541.64 : 542.952/954 : 547.413

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3,3-ФТОРДИХЛОРПРОПЕНА-1, 3,3,3-ДИ-
ФТОРХЛОРПРОПЕНА-1 И 3-ХЛОРПРОПЕНА-1 ПРИ ВЫСOKИХ
ДАВЛЕНИЯХ

*B. M. Жулин, A. П. Супрун, Г. П. Лопатина,
T. A. Соболева, A. C. Шашков, | М. Г. Гоникберг |,
Г. П. Шаховской*

В настоящее время известно, что в некоторых реакциях полимеризации происходит изомеризация радикалов. В результате этого химическая структура полимера существенно отличается от структуры «нормального» полимера, образование которого можно было ожидать, если бы не протекала реакция изомеризации.

Как показали исследования последних лет, изомеризация радикалов представляет собой нередкое явление [1]. Из рассмотрения реакций изомеризационной полимеризации можно было сделать вывод, что их исследование при высоком давлении приведет к расширению и уточнению представлений о механизме этих процессов и структуре активированного комплекса в реакциях изомеризации.

Можно было ожидать также, что в определенных процессах изомеризационной полимеризации применение высокого давления позволит получить полимеры, химическая структура которых существенно отличается от структуры полимеров, образующихся при атмосферном давлении.

В настоящей работе исследована радикальная полимеризация 3,3,3-фтордихлорпропена-1 (ФДХП), которая протекает при атмосферном давлении с образованием полимера, содержащего почти исключительно перегруппированные звенья.

Изучена также полимеризация 3,3,3-дифторхлорпропена-1 (ДФХП) и 3-хлорпропена-1 (ХП) и получены данные о структуре поли-3,3-дихлорпропена-1 (ПДХП), синтезированного при давлении $14\ 000\ kG/cm^2$.

Экспериментальная часть

Методика загрузки свинцовых ампул (емкостью $\sim 5\ ml$) исходными веществами, а также методика проведения опытов и схема установки высокого давления (до $6000\ kG/cm^2$) приведены в работе [2].

Мультиплликатор, применяющийся при проведении опытов (рис. 1), состоит из двух цилиндров: низкого (1) и высокого (2) давления, в которых перемещаются два поршня (3, 4), связанные между собой штоком (5). В верхней части цилиндра высокого давления расположен электроввод (6) с манганниковым манометром (7). Этот цилиндр состоит из двух деталей — конуса и втулки. Насадка втулки на конус осуществляется при помощи гидравлического пресса при сборке цилиндра. От выдавливания из втулки конус удерживается гайкой (8). Мультиплликатор изготовлен из стали марки 30ХГСНА. Для создания необходимой температуры весь мультиплликатор помещается в терmostат (9). Мультиплликатор рассчитан на давления до $15\ 000\ kG/cm^2$ при температуре до 130° . Точность измерения давления — $\pm 50\ atm$; точность поддержания температуры — $\pm 0,1^\circ$.

В качестве инициатора полимеризации применяли дициклогексилпероксидкарбонат (ДЦПК), который очищали путем кристаллизации из гексана.

ФДХП и ДФХП синтезировали по методикам [3] и [4]; ФДХП имел т. кип. 58—59°, n_D^{20} 1,4018, d_4^{20} 1,2410.

ДФХП — т. кип. 19—20°, n_D^{20} 1,3363, d_4^{18} 1,1441.

ХП дважды перегоняли и сушили над CaCl_2 , т. кип. 46°, n_D^{20} 1,4151.

После опыта свинцовые ампулы вскрывали и их содержимое помещали в избыток метанола; полимер отделяли от метанола фильтрованием и растворяли в подходящем растворителе: поли-3,3,3-фтордихлорпропен-1 (ПФДХП) и поли-3-хлорпропен-1 (ПХП) в бензоле, поли-3,3,3-дифторхлорпропен-1 (ПДФХП) — в ацетоне. После этого полимеры осаждали метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

В указанных выше растворителях определяли также характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров при 25°.

Полимер 3,3-дихлорпропена-1 (ДХП) был получен при 14 000 kG/cm^2 (40°, 0,065 мол. % ДЦПК, 1 час, выход 23%, $[\eta] = 0,26$) и осажден метанолом из тетрагидрофурана, в растворе которого была определена также $[\eta]$ при 25°.

Спектры ЯМР на ядрах F^{19} и спектры ПМР снимали на приборе JNM-3 на частоте 40 $\text{Mg}\cdot\text{s}^{-1}$. Внешним эталоном служила трифтормуксусная кислота.

ИК-спектры полимеров в виде таблеток с KBr снимали на приборе UR-10.

Результаты опытов

В табл. 1 приведены результаты опытов по полимеризации трех мономеров. Этих данных недостаточно для определения кинетических параметров процессов, однако из их рассмотрения сделан ряд определенных выводов. Так, можно сказать, что давление ускоряет полимеризацию всех изученных пропенов, но это ускорение меньше, чем, например, при полимеризации стирола. Повышение давления от 2000 до 6000 kG/cm^2 увеличивает скорость полимеризации пропенов в два—три раза, а при полимеризации стирола скорость возрастает в 2,2—3,4 раза в меньшем интервале давлений (2000—4000 kG/cm^2) [5].

Из трех исследованных пропенов меньше всего ускоряется полимеризация ФДХП: например, при 14 000 kG/cm^2 скорость полимеризации этого мономера не более, чем в 4,5 раза больше скорости полимеризации при 6000 kG/cm^2 , а скорость полимеризации двух других мономеров возрастает в том же интервале давления в десять раз.

Молекулярный вес полимеров также по разному изменяется с повышением давления полимеризации. Величина $[\eta]$ ПДФХП, полученного при атмосферном давлении, составляет всего 0,05 dl/g , т. е. молекулярный вес вещества пенелик. Высокомолекулярный полимер получается лишь при давлениях в несколько тысяч kG/cm^2 : при 6000 kG/cm^2 $[\eta] = 0,30$ и при 14 000 $\text{kG}/\text{cm}^2 = 0,55$, что соответствует молекулярному весу 143 000*.

При полимеризации ФДХП под давлением 14 000 kG/cm^2 образуется полимер с характеристикской вязкостью 0,27, которая лишь немного превышает соответствующую величину для полимера, полученного при атмосферном давлении (0,20). Молекулярный вес последнего, измеренный эбулиоскопическим методом, равен 33 000.

Полимеризация ХП при атмосферном давлении дает вязкое вещество, при высоком давлении (14 000 kG/cm^2) образуется твердый полимер с характеристикской вязкостью 0,15.

* Измерен на ультрацентрифуге методом Арчибальда.

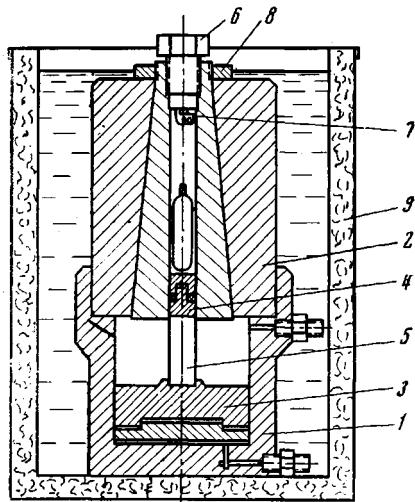


Рис. 1. Схема мультипликатора для проведения опытов при давлениях до 15 000 kG/cm^2

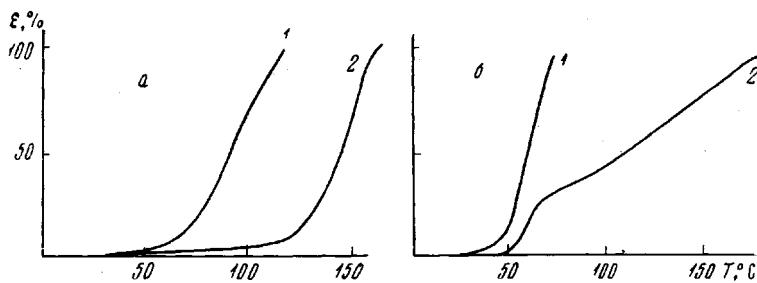


Рис. 2. Термомеханические кривые поли-3,3,3-фтордихлорпропена-1 (а) и поли-3,3,3-дифторхлорпропена-1 (б), полученных при атмосферном давлении (1) и при давлении $14\ 000\ kG/cm^2$ (2)

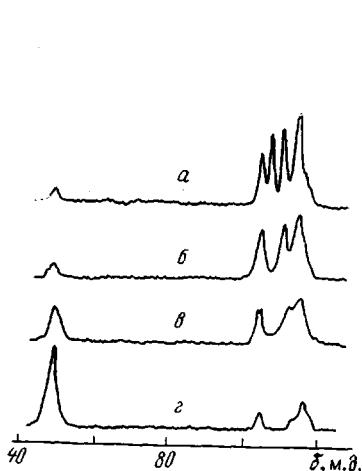


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЯМР (F^{19}) поли-3,3,3-фтордихлорпропена-1, полученного при давлениях 2000 (а), 4000 (б), 6000 (в), $14\ 000\ kG/cm^2$ (г)

Рис. 4. ИК-спектры поли-3,3,3-фтордихлорпропена-1, полученного при 2000 (а) и $14\ 000\ kG/cm^2$ (б)

Термомеханические кривые (рис. 2, а) свидетельствуют о том, что ПФДХП, полученный при $14\ 000\ kG/cm^2$, течет при значительно более высокой температуре, чем полимер, полученный при атмосферном давлении.

ДФХП при $14\ 000\ kG/cm^2$ полимеризуется с образованием полимера, который может находиться в высокоэластическом состоянии (рис. 2, б).

По рентгенографическим данным все полимеры аморфны.

ПДХП, полученный при давлениях $1000-6000\ kG/cm^2$, содержит звенья только перегруппированной структуры — $CH_2 - CHCl - CHCl -$ [6]. То же можно сказать о полимере, полученном при $14\ 000\ kG/cm^2$.

ПФДХП, образующийся при радикальной полимеризации в обычных условиях, также имеет перегруппированную химическую структуру (более чем на 90%) — $CH_2 - CHCl - CFCI -$, что было показано в [7]. В этой же работе отмечается, что химическая структура наиболее четко определяется по спектрам ЯМР на ядрах F^{19} .

Спектр полимера состоит из хорошо разрешенного квадруплета в области $106-117\ ^*$ и слабого пика в области 49 м.д. (рис. 3, а). При сравнении со спектрами перегруппированного и неперегруппированного ди-

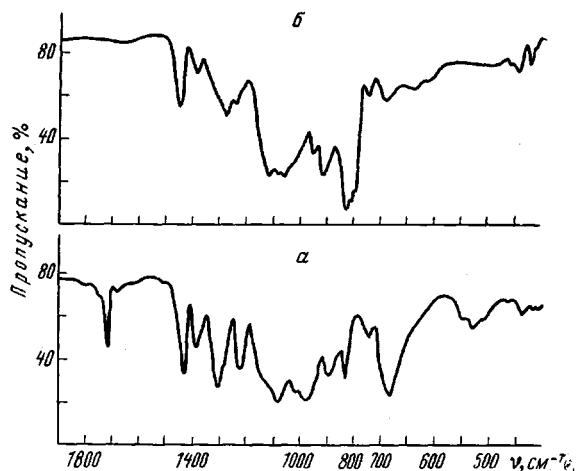


Рис. 4

* Химические сдвиги даны в пересчете на $CFCl_3$ как эталон.

Таблица 1

**Полимеризация 3,3,3-Фтордихлорпропена-1
(0,47 мол. % ДЦПК), 3,3,3-Дифторхлорпропена-1
(0,49 моль % ДЦПК) и 3-хлорпропена-1 (0,64 мол. % ДЦПК)
при 30° и высоких давлениях**

$p, \text{ кГ/см}^2$	Время, часы	Выход полимера, вес. %	Средняя скорость полимеризации w , вес. %/час
3,3,3-Фтордихлорпропен-1			
2000	30,0	36,5	1,2
4000	24,0	50,5	2,1
6000	5,0	9,2	1,8
6000	12,0	43,3	3,6
14 000	0,5	4,4	8,8
14 000	1,0	8,2	8,2
14 000	3,0	22,4	7,5
3,3,3-Дифторхлорпропен-1			
2000	30,0	8,9	0,30
6000	5,0	2,8	0,56
6000	18,0	11,8	0,66
10 000	6,75	11,7	1,7
14 000	5,0	35,4	7,1
14 000	7,0	45,3	6,5
14 000	9,0	42,0	4,7
3-Хлорпропен-1			
1	30,0	11,2	0,37
4000	12,0	6,6	0,55
6000	6,0	6,1	1,0
14 000	3,0	31,4	10,4
14 000	3,0	31,6	10,5

меров эти пики относятся к $-\text{CFCl}$ -группе в различном окружении (106—117 м.д.) и группе $-\text{CFCl}_2$ (49 м.д.).

С повышением давления при полимеризации химическая структура полимера изменяется: происходит существенное увеличение доли неперегруппированных звеньев $-\text{CH}_2 - \text{CH} -$ (рис. 3, б—г). В табл. 2 при-



ведены количественные данные, полученные путем сравнения интегральных интенсивностей пиков.

Как показывают данные табл. 2, повышение давления до 14 000 kG/cm^2 приводит к увеличению содержания в полимере неперегруппированных звеньев от 6 до 70%, т. е. химическая структура полимера изменяется почти полностью. ИК-спектры также обнаруживают существенные изменения (рис. 4).

ПДФХП, полученный при высоком давлении, по своей химической структуре не отличается от полимера, образующегося при атмосферном давлении. Известно, что в обычных условиях радикальной полимеризации ДФХП (при атмосферном давлении) перегруппировка не происходит [7]. В спектрах ЯМР (F^{19}) полимера, полученного при 14 000 kG/cm^2 , имеется единственная интенсивная

Таблица 2
Химическая структура поли-3,3,3-Фтордихлорпропена-1, образующегося при полимеризации при 30° и различных давлениях в присутствии 0,47 мол. % ДЦПК

$p, \text{ кГ/см}^2$	Доля * перегруппированных звеньев m	Отношение неперегруппированных и перегруппированных звеньев n/m
1	0,94	0,064
2000	0,93	0,074
4000	0,90	0,11
6000	0,72	0,39
14 000	0,30	2,33

* Ошибка измерения относительной интегральной интенсивности полос составляет $\pm 0,01$, кроме последней строки (14 000 kG/cm^2), где она равна $\pm 0,03$.

линия при 54 м.д., а в спектре ПМР не наблюдается резонансного поглощения в области 4,7 м.д., соответствующего CHCl -группам, которые могли бы образоваться при перегруппировке.

Спектр ПХП, полученного при атмосферном давлении (20%-ный раствор в хлорбензоле), состоит из двух широких линий со сдвигами 1,5—1,6 и 3,4—3,6 м.д. с соотношением площадей 3 : 2, что соответствует нормальной цепи вида $(-\text{CH}_2 - \overset{|}{\text{CH}} -)_n$. Спектры ПХП, полученного при 4000



и 6000 kG/cm^2 , не отличаются от спектра полимера, образующегося при атмосферном давлении.

Обсуждение результатов

При обсуждении влияния давления на скорость и степень полимеризации изученных галоидпропенов целесообразно сравнить полученные результаты с влиянием давления на скорость радикальной полимеризации стирола и ДХП. При полимеризации стирола в «инертном» растворителе, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, передачей цепи через который можно пренебречь, давление существенно увеличивает как скорость, так и среднюю степень полимеризации. Увеличение давления от атмосферного до 4000 kG/cm^2 приводит при полимеризации стирола в парабутиральдегиде к увеличению скорости в 18, а молекулярного веса — в 33 раза [5], что соответствует увеличению характеристической вязкости в 13 раз. Такое большое повышение молекулярного веса и скорости полимеризации обусловлено тем, что молекулы полимера при полимеризации стирола образуются соединением полимерных радикалов, которое замедляется давлением, а рост цепи ускоряется.

Большое увеличение скорости полимеризации ФДХП и молекулярного веса полимеров с повышением давления можно объяснить тем, что этот мономер полимеризуется по механизму полимеризации стирола в отсутствие передатчиков цепи.

Если при полимеризации стирола добавить достаточное количество CCl_4 , так чтобы полимер получался, главным образом, в результате передачи цепи путем отрыва радикалом атома хлора от CCl_4 , то молекулярный вес будет очень мало возрастать с повышением давления (в 1,2 раза в том же интервале), так как реакция передачи цепи в данном случае ускоряется давлением почти так же, как и рост цепи [8].

Выше указано, что молекулярный вес полимера ФДХП изменяется незначительно даже при повышении давления до 14 000 kG/cm^2 ; отсюда можно сделать вывод, что величина молекулярного веса определяется соотношением скоростей роста и передачи цепи через мономер, которые почти одинаково возрастают с давлением.

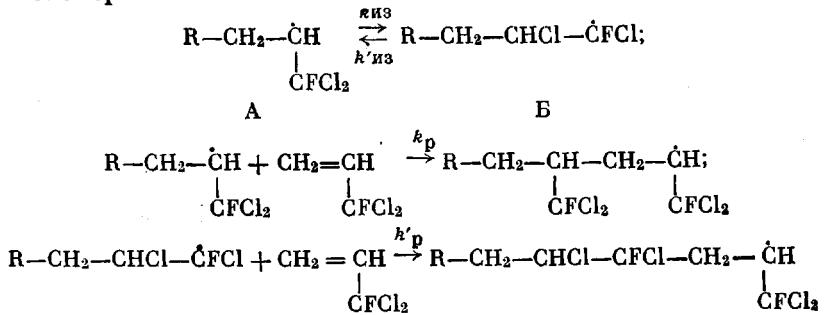
Небольшой рост скорости полимеризации ФДХП с увеличением давления связан, по-видимому, с наличием деградационной передачи цепи. В этом случае можно ожидать сравнительно небольшого влияния давления, если учесть, в особенности, что соотношение констант скоростей роста и передачи цепи остается почти постоянным (ср. с полимеризацией ДХП [6]).

Проведенное выше рассмотрение полученных данных о влиянии давления на скорость и молекулярный вес полимеров галоидпропенов свидетельствует о том, что механизмы полимеризации ДХП, ДФХП и ФДХП заметно различаются. Достаточных данных для суждения о механизме полимеризации ХП не имеется.

Перейдем теперь к обсуждению данных о структуре полимеров при различных давлениях. Рассмотрим возможную схему реакций радикалов, с помощью которых происходит формирование полимерной цепи на примере ФДХП.

Радикал А, получающийся в результате присоединения к мономеру любого радикала, может либо изомеризоваться в Б, а затем присоединить следующую молекулу мономера, либо сразу присоединиться по двойной

связи мономера



Скорости образования в полимере неперегруппированных n и перегруппированных m звеньев равны

$$\frac{dn}{dt} = k_p[\text{A}][\text{M}] \quad (1)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_p'[\text{B}][\text{M}] \quad (2)$$

Уравнения стационарности для радикалов А и Б можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 w_{\text{ин}} + k_p'[\text{B}][\text{M}] + k_{\text{из}}'[\text{B}] &= k_{\text{из}}[\text{A}] + k_o^{\text{AB}}[\text{A}][\text{B}] + k_o^{\text{A}}[\text{A}]^2 \\
 k_{\text{из}}[\text{A}] &= k_p'[\text{B}][\text{M}] + k_{\text{из}}'[\text{B}] + k_o^{\text{AB}}[\text{A}][\text{B}] + K_o^{\text{B}}[\text{B}]^2,
 \end{aligned}$$

где $w_{\text{ин}}$ — скорость инициирования, k_o^{A} и k_o^{B} — константы скорости обрыва цепи путем взаимодействия соответственно двух радикалов А или двух радикалов Б, k_o^{AB} — константа скорости обрыва путем взаимодействия А с Б, $[\text{M}]$ — концентрация мономера.

При многократных превращениях А в Б и Б в А путем реакции присоединения по двойной связи и изомеризации в уравнениях стационарности можно пренебречь скоростями инициирования и обрыва и написать

$$k_{\text{из}}[\text{A}] = (k_p'[\text{M}] + k_{\text{из}}')[\text{B}] \quad (3)$$

Разделив уравнение (1) на (2) и учитя (3), получаем

$$\frac{dn}{dm} = \frac{n}{m} = \frac{k_p(k_p'[\text{M}] + k_{\text{из}}')}{k_p' \cdot k_{\text{из}}} \quad (4)$$

При полимеризации ФДХП образуется главным образом перегруппированный полимер, поэтому при атмосферном давлении $k_{\text{из}}' \ll k_p'[\text{M}]$. При высоких давлениях отношение $k_{\text{из}}'/k_p'[\text{M}]$ становится еще меньше (см. ниже). На этом основании уравнение (4) можно переписать в виде (для небольших изменений $[\text{M}]$)

$$\frac{n}{m} = \frac{k_p}{k_{\text{из}}} [\text{M}] \quad (5)$$

В соответствии с теорией переходного состояния логарифмирование и последующее дифференцирование уравнения (5) дает *

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \ln n/m}{\partial p} \right)_T = \Delta V_{p \neq} - \Delta V_{\text{из} \neq}, \quad (6)$$

где $\Delta V_{p \neq}$ и $\Delta V_{\text{из} \neq}$ — соответствующие объемные эффекты активации в реакции присоединения по двойной связи мономера (роста цепи) и в реакции изомеризации радикала.

* Изменением $[\text{M}]$ с давлением пренебрегаем.

На рис. 5, по данным табл. 2, приводится зависимость $\lg n / m$ — давление p . Из наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки, в соответствии с уравнением (6), $\Delta V_p \neq -\Delta V_{iz} \neq -7,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Объемный эффект активации в реакции роста цепи $\Delta V_p \neq$ представляет собой значительную отрицательную величину. Так, например, при полимеризации стирола $\Delta V_p \neq = -11 \text{ см}^3/\text{моль}$ при давлениях 1000—4000 $\text{kG}/\text{см}^2$ [8]. Значение $\Delta V_{iz} \neq$ также должно быть отрицательным, если абсолютная величина $\Delta V_p \neq$ больше $7,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, т. е. реакция изомеризации радикала А ускоряется давлением.

Процесс изомеризации можно представить следующим образом [1]:

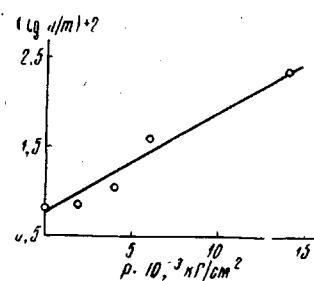
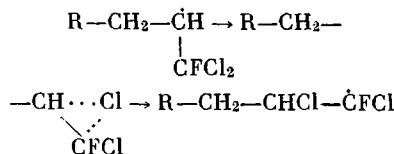


Рис. 5. Зависимость логарифма отношения n / m от давления в поли-3,3,3-фтордихлорпропене-1

Образование переходного состояния в этом случае должно сопровождаться уменьшением объема. Это уменьшение можно приближенно оценить, сравнивая мольные объемы, например, этилциклогексана и различных пентенов или пентанов. Мольный объем этилциклогексана меньше мольного объема любого из названных соединений на $3-12 \text{ см}^3/\text{моль}$, т. е. в среднем на $8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Если принять $\Delta V_{iz} \neq = -8 \text{ см}^3/\text{моль}$, то $\Delta V_p \neq \approx -15 \text{ см}^3/\text{моль}$, что представляет собой приемлемую величину.

Таким образом, изменение химической структуры ПФДХП с повышением давления обусловлено большим ускоряющим влиянием давления на реакцию роста цепи, чем на реакцию изомеризации радикалов.

Заключение о том, что химическая структура рассматриваемых полимеров определяется соотношением скоростей присоединения радикала по двойной связи и прямой изомеризации радикала дает возможность объяснить неизменность химической структуры ПДХП при изменении давления полимеризации. Как отмечалось, при атмосферном давлении образуется ПДХП, содержащий только перегруппированные звенья. В данном случае, естественно, $k_{iz} \gg k_p$. Поэтому, несмотря на то, что давление значительно больше увеличивает скорость роста цепи, соотношение $(k_p / k_{iz}) [M]$ остается малым даже при давлении $14\,000 \text{ кГ}/\text{см}^2$.

При полимеризации ДФХП и ХП образуются неперегруппированные полимеры. Это является результатом незначительной скорости изомеризации радикалов ($k_{iz} \ll k_p$) и, естественно, что при высоком давлении соотношение $(k_p / k_{iz}) [M]$ становится еще больше.

Выводы

- Исследована полимеризация 3,3,3-фтордихлорпропена-1, (ФДХП), 3,3,3-дифторхлорпропена-1 (ДФХП) и 3-хлорпропена-1 (ХП), инициированная дициклогексилпероксидикарбонатом, при 30° и давлениях до $14\,000 \text{ кГ}/\text{см}^2$. Данные о влиянии давления на скорость и среднюю степень полимеризации показывают, что механизмы полимеризации исследованных галоидпропенов в некоторых отнопсениях различаются.

- При полимеризации ДФХП и ХП как при атмосферном, так и при высоком давлениях образуются полимеры, содержащие неперегруппированные звенья, причем высокомолекулярные продукты получаются только при высоких давлениях.

- Повышение давления при полимеризации ФДХП приводит к увеличению доли неперегруппированных звеньев в полимере, причем при

давлении $14\,000 \text{ кг}/\text{см}^2$ количество их в полимере становится преобладающим (70%); при атмосферном давлении образуется полимер с преобладающим числом перегруппированных звеньев (94%).

4. По данным о влиянии давления на структуру полимера ФДХП оценена разность объемных эффектов активации в реакциях роста цепи и изомеризации, которая составляет $-7,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Сделан вывод о том, что изомеризация радикалов ускоряется давлением, но в меньшей степени, чем реакция присоединения по двойной связи (рост цепи). Это согласуется с существующим представлением о трехчленной циклической структуре переходного состояния при 1—2-миграции атомов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, Г. Н. Williams, *Advances in Free-Radical Chemistry*, I, London, 1965; Т. Оцу, С. Аоки, А. Симидзу, *Кагаку*, 21, 464, 1966.
2. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбанина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 716.
3. Т. Т. Васильева, Диссертация, 1963.
4. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 447.
5. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбанина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 997.
6. В. М. Жулин, Н. В. Климентова, М. Г. Гоникберг, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Высокомолек. соед., A11, 101, 1969.
7. А. П. Супрун, А. С. Шапков, Т. А. Соболева, Г. К. Семин, Т. Т. Васильева, Г. П. Лопатина, Т. А. Бабушкина, Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР, 173, 1356, 1967.
8. C. Walling, J. Pellan, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4776, 1957.

POLYMERIZATION OF 3,3,3-FLUORODICHLOROPROPENE-1, 3,3,3-DIFLUOROCHLOROPROPENE-1 AND 3-CHLOROPROPENE-1 AT HIGH PRESSURES

V. M. Zhulin, A. P. Suprun, G. P. Lopatina,
T. A. Soboleva, A. S. Shashkov, | M. G. Gonikberg |,
G. P. Shakhevskoi

Summary

Polymerization of 3,3,3-fluorodichloropropene-1 (I), 3,3,3-difluorochloropropene-1 (II) and 3-chloropropene-1 (III) initiated by dicyclohexylperoxydicarbonate ($\sim 0,5 \text{ mol. \%}$) at 30° and pressures up to $14\,000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ has been investigated. The data on the effect of high pressure on the rate and mean degree of polymerization show that the polymerization mechanism of I, II and III is in some respects different. Polymerization of II and III does not involve isomerization of radicals, high molecular products being formed only under high pressures. Polymerization of I at atmospheric pressure gives a polymer containing 94% of the structure $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CFCl}-$ (IV) and 6% of $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ (V). Increase in pressure diminishes the fraction of IV (increases that

CFCl_2 , of V). For example, at $14\,000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ the fraction of V in the polymer equals 70%. The data on the polymer structures at different pressures allow to calculate the difference in the activation volume effects in the reactions of chain propagation and radical isomerization. The difference is about $-7 \text{ cm}^3/\text{mole}$. A conclusion is drawn that radical isomerization is accelerated by pressure, but in lesser degree than chain propagation. This is in agreement with the three-membered cyclic structure of the activated state in radical isomerization.