

УДК 541.64 : 547.313

РАДИКАЛЬНАЯ И КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ
ДО 14 000 кГ/см²

**В. М. Жулин, А. Р. Волчек, | М. Г. Гоникберг |,
А. С. Шашков, С. В. Зотова**

В работе [1] было установлено, что при радикальной полимеризации 1,1-дифтор-2-винилциклоопропана при атмосферном и высоком давлениях образуются две структуры: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$. В полимерах, полученных даже при давлении 10 000 кГ/см², не было обнаружено структур с циклопропановым кольцом. Этот результат был объяснен тем, что скорость реакции изомеризации циклопропилкарбенильного радикала при полимеризации большинства производных винилициклоопропана [2] во много раз больше скорости их присоединения по двойной связи.

Известно [3], что при радикальной полимеризации изопропенилциклоопропана (ИЦП) при атмосферном давлении образуется полимер, почти полностью состоящий из изомеризованных звеньев $-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

При катионной полимеризации ИЦП с использованием SnCl_4 при -50° образуется полимер, имеющий только звенья с циклами [3].

В настоящей работе при исследовании радикальной и катионной полимеризации ИЦП удалось получить некоторые данные о характере изменения в полимерах доли звеньев, содержащих трехчленный цикл, при увеличении давления. Поскольку при радикальной полимеризации ИЦП при атмосферном давлении получаются только изомеризованные звенья, образование при высоком давлении звеньев с циклами могло бы служить доказательством промежуточного образования циклопропилкарбенильного радикала.

Экспериментальная часть

ИЦП был получен дегидратацией диметилциклоопропилкарбинола серной кислотой и имел следующие константы: т. кип. $70,5^\circ/760 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,4253$, по литературным данным [4] т. кип. $70,33^\circ/760 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4255$. Содержание влаги (по Фишеру) 0,02%.

Методика очистки инициатора радикальной полимеризации — динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), загрузки свинцовых ампул и проведения опытов даны в [5].

Хлорное олово, применявшееся для инициирования катионной полимеризации, перегоняли в вакууме в стеклянные ампулки (0,03—0,08 г в каждую). Стеклянную ампулку помещали в разрезанную на две части свинцовую ампулу, после чего эти части спаивали. Приготовленные таким путем ампулы заполняли мономером (1,0—1,5 г), дегазировали в вакууме (10^{-3} мм) и запаивали. Перед проведением опытов стеклянную ампулу со SnCl_4 , находящуюся внутри свинцовой, раздавливали в тисках, свинцовую ампулу встряхивали и помещали в реактор. Методика проведения опытов аналогична методике радикальной полимеризации.

После опытов содержимое ампул (при радикальной и катионной полимеризации) растворяли в бензole и пропускали через стеклянный фильтр. Затем непрореагировавший мономер и бензол отгоняли на роторном испарителе, а остаток сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Молекулярный вес полимеров определяли в растворе в бензоле криоскопическим методом.

ИК-спектры 5%-ных растворов полимеров в CCl_4 снимали на спектрометре UR-10. Для определения соотношения цис-транс-структур в полимерах использовали 1—2%-ный раствор (менее 70% поглощения) и снимали область 2800—3100 cm^{-1} .

ПМР-спектры 7—10%-ных растворов полимеров в CCl_4 снимали при 40° на приборах JNM-3 (частота 40 Mgц) и Вариан DA-60 (частота 60 Mgц). Химические сдвиги, измеренные относительно CHCl_3 как внутреннего эталона, пересчитывали на тетраметилсиликат.

Результаты и их обсуждение

Кинетические результаты. Из табл. 1 видно, что скорость радикальной и катионной полимеризации ИЦП существенно возрастает с повышением давления.

Графическое дифференцирование зависимости $\lg w_p/w_1$ от p , где w_p и w_1 скорости полимеризации при давлении p и 1 kG/cm^2 (рис. 1) дает величины суммарных объемных эффектов активации —23,0 и —15,0 $\text{cm}^3/\text{моль}$ для радикальной и катионной полимеризации соответственно. Различия $\Delta V_{\text{сум}}^{\neq}$ для этих видов полимеризации могут быть объяснены, по крайней мере, качественно, изменением температуры полимеризации [6].

Таблица 1

Полимеризация ИЦП

| Давление, kG/cm^2 | Время, часы | Выход, вес. % | Средняя скорость, вес. %/час | Средняя величина w_p/w_1 | Мол. вес |
|--|----------------|------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------|
| 1 вес. % ДАК, 70° | | | | | |
| Атмосферное | 36 | 8,1 | 0,22 | 1 | 1000 |
| | 60 | 9,7 | 0,15 | | |
| | 96 | 13,2 | 0,13 | | |
| 2000 | 4 | 4,2 | 1,05 | 5,5 | 2600 |
| | 10 | 8,3 | 0,83 | | |
| | 12 | 10,5 | 0,88 | | |
| 4000 | 4 | 6,8 | 1,7 | 10,5 | |
| | 5 | 11,2 | 2,24 | | |
| | 10 | 14,2 | 1,42 | | |
| 6000 | 4 | 11,0 | 2,75 | 15 | |
| | 5,5 | 14,5 | 2,65 | | |
| | 8 | 16,0 | 2,00 | | |
| 10 000 | 3 | 12,3 | 4,1 | 24 | |
| 14 000 | 2 | 14,7 | 7,3 | 52 | |
| | 3 | 30,7 | 10,2 | | |
| $4 \pm 0,3$ мол. % SnCl_4 , 20° | | | | | |
| Атмосферное | 62 | 9,5 | 0,15 | 1 | 800 |
| | 114 | 23,0 | 0,16 | | |
| 2000 | 12 | 6,9 | 0,57 | 4 | |
| 4000 | 8 | 6,0 | 0,75 | 5 | |
| 6000 | 3,5 | 3,4 | 0,97 | 7 | |
| | 6,0 | 6,6 | 1,1 | | |
| 8000 | 4 | 17,0 | 4,4 | 28 | |
| 14 000 | 1,5 | 16,5 | 11,0 | 74 | 1600 |
| | 4 | 73,4 | 18,3 | | |

Таким образом можно утверждать, что качественного различия в эффектах давления при катионной и радикальной полимеризации ИЦП не существует. В связи с этим уместно указать на работу [7], в которой сделан аналогичный вывод о радикальной и ионной полимеризации α -метилстиrola.

Величина молекулярного веса и его изменение с давлением для радикальной и катионной полимеризации примерно те же.

Далее можно отметить, что как при катионной полимеризации ИЦП, так и при радикальной, чем выше давление и выход полимера, тем больше доля нерастворимого полимера (увеличение числа спивок в полимере).

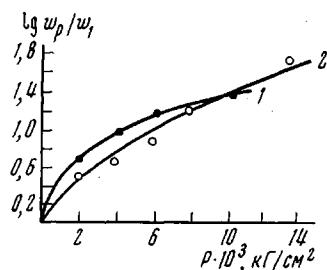
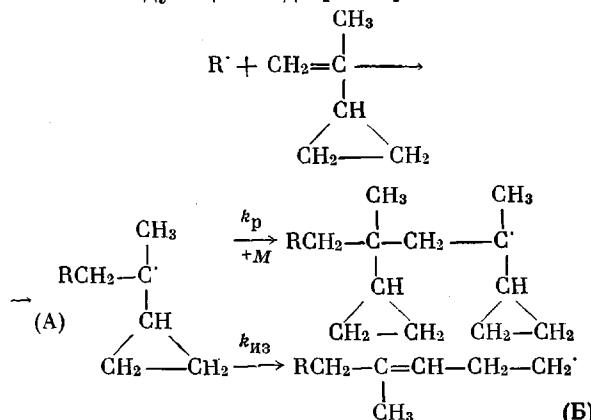


Рис. 1. Зависимость логарифма отношения скорости полимеризации ИЦП при давлении p к скорости той же реакции при 1 кГ/см^2 от давления при радикальной (1) и катионной полимеризации (2)

Структура полимеров, полученных при радикальной полимеризации. Схему формирования полимерной цепи ИЦП можно представить в следующем виде [1-3]:



Известно, что при атмосферном давлении радикальная полимеризация ИЦП приводит к образованию полимера, не содержащего циклопропановых структур [3]. Об этом свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии и ПМР, полученные в настоящей работе.

В ИК-спектре полимера, полученного при атмосферном давлении (рис. 2), отсутствуют полосы 1020 cm^{-1} (скелетные колебания трехчленного цикла) и 3080 cm^{-1} (валентные колебания CH_2 в цикле) и присутствует полоса 1665 cm^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{C}$). Кроме того, спектр почти идентичен спектру *транс*-полиизопрена (гуттаперчи) [8]. Метод расчета, основанный на измерении соотношения интенсивности полос 2965 и 2936 cm^{-1} дал возможность оценить, что в полимере наряду с *транс*-формой имеется и *цикло*-форма (не более 25 %) *.

Полосы 1020 и 3080 см^{-1} возникают в ИК-спектре полимера при проведении полимеризации под давлением 14 000 $\text{kG}/\text{см}^2$ (рис. 2). Спектры ПМР также подтверждают наличие в этом полимере наряду с двойной связью (триплет в области 5,0—6,0 м. д.) циклопропановых группировок (мультиплет в области 0,0—1,0 м. д.). Долю изомеризованных звеньев $-\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ в полимере рассчитывали по формуле

$n = 10a/B$, где a — площадь под пиком, соответствующим резонансу групп $-\text{CH}_2-$, B — интегральная интенсивность всего спектра. Значение

* Этот вывод относится к полимерам, полученным при всех изученных давлениях.

n для полимера, полученного при $14\ 000\ \text{kG/cm}^2$, оказалось равным $0,88 \pm 0,03$ *.

Соотношение изомеризованных и неизомеризованных звеньев в полимере можно выразить следующей зависимостью [9]:

$$\frac{1-n}{n} = \frac{k_p}{k_{iz}} [\text{M}] \quad (1)$$

В соответствии с теорией переходного состояния можно написать, ис-

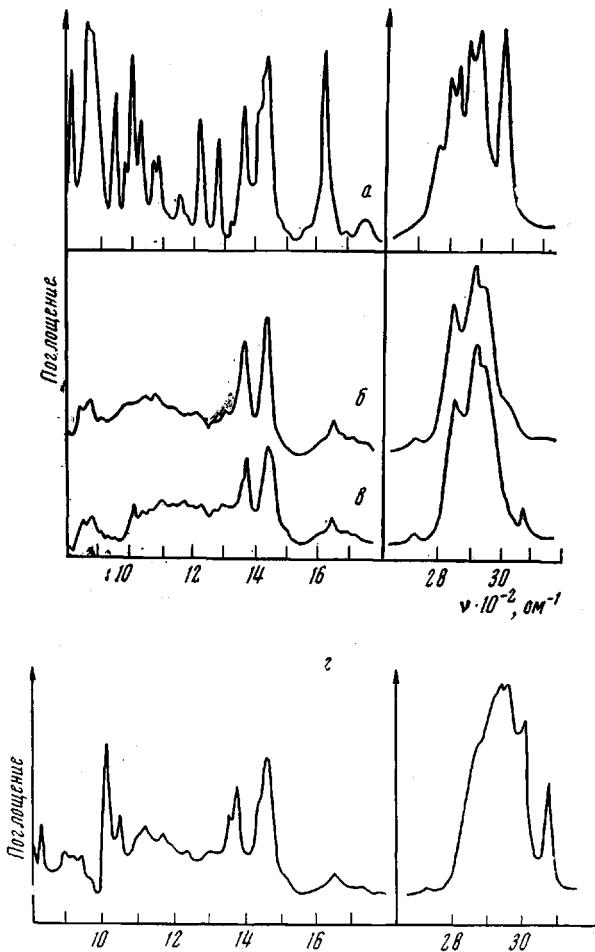


Рис. 2. ИК-спектры: а — ИЦП; б, в — полимеров, полученных по радикальному механизму при атмосферном давлении (б) и при $14\ 000\ \text{kG/cm}^2$ (в); г — полимера, полученного при атмосферном давлении по катионному механизму

ходя из уравнения (1) и пренебрегая изменением $[\text{M}]$,

$$RT \left(\frac{\partial \ln \frac{1-n}{n}}{\partial p} \right)_T = \Delta V_{iz}^\neq - \Delta V_p^\neq$$

Как известно ΔV_p^\neq (объемный эффект активации в реакции роста цепи), представляет собой отрицательную величину, равную при полимеризации стирола — $16\ \text{cm}^3/\text{моль}$ [10]. Примем, что последнее значение

* В пределах чувствительности метода ИК-спектроскопии и ПМР в полимерах не было обнаружено других звеньев, кроме изомеризованных и звеньев с циклами.

близко к $\Delta V_p \neq$ при полимеризации ИЦП. Что касается величины $\Delta V_{iz} \neq$ (объемный эффект в реакции изомеризации), то она должна быть небольшой положительной величиной. Последнюю можно приближенно оценить, сравнивая мольные объемы ИЦП (модель начального состояния) и 2-метилпентена-2 (модель конечного состояния). Изменение мольного объема при переходе от первого ко второму составляет $3 \text{ см}^3/\text{моль}$ [11]. Следовательно, $3 > \Delta V_{iz} \neq > 0$. Примем $\Delta V_{iz} \neq = 3 \text{ см}^3/\text{моль}$, тогда $\Delta V_{iz} \neq - \Delta V_p \neq = 19 \text{ см}^3/\text{моль}$. Зная эту величину, можно по корреляционному уравнению [12] приближенно определить величину $(1-n)/n$ или, что то же самое, k_p/k_{iz} при атмосферном давлении, а затем и при других давлениях.

В корреляционном уравнении

$$\lg \frac{k_p}{k_i} = -\frac{\Delta V_1 \neq}{T} \cdot \Phi, \quad (2)$$

где k_p — константа скорости при давлении p , k_i — константа скорости при атмосферном давлении, $\Delta V_1 \neq$ — объемный эффект активации при атмосферном давлении. Величины Φ даны в работе [12]. Уравнение (2) соблюдается и для соотношения констант скоростей; в этом случае вместо $\Delta V_1 \neq$ в уравнение входит разность объемных эффектов активации.

При 14000 кГ/см^2 величина $(1-n)/n$ определена экспериментально и равна 0,136. Расчет для атмосферного давления при $\Delta V_{iz} \neq - \Delta V_p \neq = 19 \text{ см}^3/\text{моль}$ дает содержание звеньев с циклопропановыми кольцами,

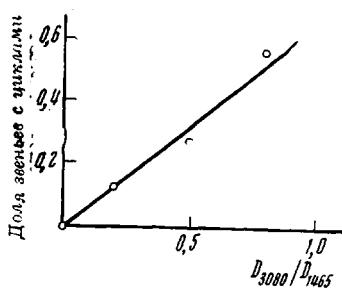
равное 0,25 %, а для 6000 кГ/см^2 — 3,3 %. Эти цифры показывают, что методы ИК-спектроскопии и ПМР не могут обнаружить циклопропановые звенья в интервале давлений до 6000 кГ/см^2 , так как их содержание находится в пределах точности измерений.

Структура полимеров, полученных катионной полимеризацией. ИК-спектр полимера, полученного при атмосферном давлении (рис. 2, 2), четко обнаруживает полосы, характерные для циклопропановой группировки: 1020 см^{-1} — скелетные колебания кольца и 3080 см^{-1} — валентные колебания CH_2 в кольце (для изомеризованных звеньев: 1665 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) и 3010 см^{-1} ($\nu_{\text{CH=}}$)). Таким образом, в отличие от радикальной полимеризации, звенья, содержащие циклы, образуются уже при атмосферном давлении. Это подтверждается спектрами ПМР. Так, в области $5,0-6,0 \text{ м. д.}$ имеется триплет, однозначно интерпретируемый как сигнал $-\text{CH}=$, а в области $0,0-1,0 \text{ м. д.}$ — сложный мультиплет, характеризующий циклопропановые кольца.

Рис. 3. Зависимость D_{3080}/D_{1465} от содержания в полимере звеньев с циклами (по данным ПМР)

С повышением давления при полимеризации доля звеньев с трехчленными циклами в полимере возрастает. Это можно показать количественно следующим образом. Заметим, что оптические плотности D полос 1020 и 3080 см^{-1} пропорциональны содержанию звеньев с циклами в полимере. Для того чтобы отнести эти полосы к единичной концентрации полимера, возьмем в качестве стандартных полосы $1385 (\delta_{\text{CH}_3})$ и $1465 \text{ см}^{-1} (\delta_{\text{CH}_2} + \delta_{\text{CH}_3})$. Как было показано специальными опытами, коэффициент поглощения этих полос незначительно изменяется с изменением в полимере доли звеньев с циклами от 0 до 50% .

Для определения связи между отношениями оптических плотностей поглощения соответствующих полос и содержанием звеньев с циклами в полимере (определенным методом ПМР, табл. 2), первые величины откладывали против вторых на графике (один из них на рис. 3) и через точки проводили прямую линию. Данные, полученные с помощью таких



Связь между отношениями оптических плотностей поглощения соответствующих полос и содержанием звеньев с циклами в полимере (определенным методом ПМР, табл. 2), первые величины откладывали против вторых на графике (один из них на рис. 3) и через точки проводили прямую линию. Данные, полученные с помощью таких

графиков, приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, все четыре соотношения оптических плотностей полос поглощения возрастают с повышением давления, что свидетельствует об увеличении доли звеньев с циклами в полимере.

Анализ ИК-спектров показал, что в полимерах содержатся звенья с *транс*- и *цикло*-структурой, причем вычисленная по методу [8] доля *цикло*-звеньев равна 60—70% (у полимеров, полученных по радикальному механизму, не более 25%).

Таблица 2

Влияние давления на соотношение изомеризованных и неизомеризованных звеньев в полимерах по данным ИК- и ПМР-спектров

| Давление, kG/cm^2 | Вид полимеризации | D_{1020}/D_{1385} | D_{1020}/D_{1465} | D_{3080}/D_{1385} | D_{3080}/D_{1465} | $(1-n)$ по спектрам ПМР | $(1-n)$ по графикам |
|-----------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| Атмосферное 14 000 | Радикальная | | | Неизомеризованные звенья отсутствуют | | | |
| | » | 0,36 | 0,28 | 0,26 | 0,20 | $0,12 \pm 0,03$ | 0,12 |
| Атмосферное 2000 | Кационная | 1,19 | 0,82 | 0,73 | 0,81 | $0,24 \pm 0,05$ | 0,35 |
| | » | 1,13 | 0,87 | 0,79 | 0,60 | — | 0,37 |
| 6000 14 000 | » | 1,35 | 0,95 | 0,97 | 0,64 | — | 0,42 |
| | » | 1,62 | 1,15 | 1,04 | 0,81 | $0,56 \pm 0,05$ | 0,49 |

Представим себе, что механизм формирования полимерной цепи при кационной полимеризации аналогичен механизму формирования цепи при радикальной полимеризации. В этом случае соотношение неизомеризованных и изомеризованных звеньев в полимере можно выразить уравнением (1).

Предположим, что сольватационные эффекты в реакциях роста цепи при кационной полимеризации невелики. Тогда отношение $(1-n)/n$ с увеличением давления, как при аналогичных радикальных реакциях, должно быть в ~ 50 раз больше, чем при атмосферном давлении. Однако по данным табл. 2 в том же интервале давления величина $(1-n)/n$ возрастает всего в 2 раза. Столь небольшое увеличение отношения $(1-n)/n$ с повышением давления указывает на то, что механизм формирования структуры полимерной цепи отличается от рассмотренного выше.

Полученные данные, по-видимому, наиболее правильно объяснить исходя из предположения о равновесии ионов типа А и Б. Это значит, что скорость образования ионов А из Б и Б из А много больше скоростей всех других реакций образования и исчезновения ионов А и Б, т. е. соотношение неизомеризованных и изомеризованных звеньев в полимере определяется выражением

$$\frac{(1-n)}{n} = \frac{k_p}{k_p'} \cdot \frac{k_{\text{из}}'}{k_{\text{из}}},$$

где $k_{\text{из}}'$ — константа скорости реакции образования иона А из Б, $k_{\text{из}}$ — константа скорости обратной реакции, k_p — константа скорости присоединения иона А к мономеру, k_p' — константа скорости присоединения иона Б к мономеру.

Величины k_p/k_p' и $k_{\text{из}}'/k_{\text{из}}$ как соотношения констант скоростей однотипных реакций не могут значительно изменяться с повышением давления, что соответствует полученным экспериментальным данным: $(1-n)/n$ возрастает всего в два раза в интервале давлений $1-14\,000 \text{ kG}/\text{cm}^2$.

Выводы

1. Ускоряющие эффекты давления при радикальной (70° , динитрил-азоизомасляной кислоты) и катионной (20° , SnCl_4) полимеризациях изопропенилциклоопропана близки друг к другу.

2. Полимеры, образующиеся при радикальной полимеризации в интервале давлений $1\text{--}6000 \text{ кГ/см}^2$, в пределах ошибки измерений методами ИК-спектроскопии и ПМР состоят только из звеньев $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$. В полимере, полученном при $14\,000 \text{ кГ/см}^2$, содержится $\sim 12\%$ звеньев с циклопропановым кольцом.

3. При катионной полимеризации изопропенилциклоопропана, при атмосферном давлении в полимере образуется $\sim 25\%$ звеньев, содержащих трехчленные циклы. При давлении $14\,000 \text{ кГ/см}^2$ число таких звеньев возрастает до $\sim 50\%$.

4. Показано, что высокое давление можно применять для доказательства образования кинетически независимых частиц циклопропилкарбенильных радикалов (по крайней мере при изомеризационной полимеризации винилциклоопропанов).

5. Неизомеризованные и изомеризованные ионы при катионной полимеризации находятся в равновесии друг с другом.

6. Звенья $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в полимерах, полученных при различных давлениях по радикальному и катионному механизмам, представляют собой смесь транс- и цис-форм, причем содержание цис-форм при переходе от радикальной полимеризации к катионной возрастает с 25 до 70%.

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

Поступила в редакцию
8 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, А. Р. Волчек, О. М. Недедов, А. С. Шашков, Высокомолек. соед., А13, 2153, 1971.
2. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. И. Жеребецкая, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., А9, 1895, 1967.
3. T. Takahashi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 403, 1968.
4. V. A. Slabey, R. H. Wise, L. C. Gibbons, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1518, 1949.
5. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбанина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 716.
6. H. Asai, T. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, 85, 152, 1964.
7. J. Kilgore, K. E. Weale, J. Chem. Soc., 1960, 3849.
8. К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 86.
9. В. М. Жулин, А. П. Супрун, Г. П. Лопатина, Т. А. Соболева, А. С. Шашков и др., Высокомолек. соед., А13, 2518, 1971.
10. В. М. Жулин, Диссертация, 1971.
11. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, 1963.
12. Б. С. Эльянов, М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1044.

RADICAL AND CATIONIC POLYMERIZATION OF ISOPROPENYL CYCLOPROPANE UNDER PRESSURES UP TO $14\,000 \text{ kg/cm}^2$

V. M. Zhulin, A. R. Volchek, [M. G. Gonikberg],
A. S. Shashkov, S. V. Zotova

Summary

The accelerating effects of pressure in radical (azo-*bis*-isobutyronitrile, 70°) and cationic (SnCl_4 , 20°) polymerization of isopropenylcyclopropane have been found to be similar. As is evident from the IR-spectroscopy and PMR, the polymers formed in radical polymerization under pressures $1\text{--}6000 \text{ kg/cm}^2$ are composed only of the units $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$. The polymer prepared at $14\,000 \text{ kg/cm}^2$ contains about 12% ring-containing units. About 25% units of the polymer prepared by cationic polymerization at atmospheric pressure contain three-membered cycles. At $14\,000 \text{ kg/cm}^2$ the number of such units rises up to $\sim 50\%$. The isomerized and non-isomerized cations are supposed to be in equilibrium.