

УДК 541.64:547.512

РАДИКАЛЬНАЯ И КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
1,1-ДИХЛОР-2-ВИНИЛЦИКЛОРПАНА  
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*A. P. Волчен, B. M. Жулин, A. С. Шашков,  
O. M. Недедов, A. A. Иващенко*

Радикальная полимеризация 1,1-дихлор-2-винилциклогепана (ДХВЦП), инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты при 80°, значительно ускоряется давлением. Полимер в интервале давлений 1—10 000  $\text{kG}/\text{cm}^2$  содержит лишь изомеризованную структуру:  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ . Катионная полимеризация ДХВЦП при 20°, инициированная хлорным оловом, происходит практически только при высоких давлениях. В полимерах имеются изомеризованные звенья и звенья с трехчленными циклами, причем содержание последних увеличивается с ростом давления.

Из данных по полимеризации винилциклогепанов с атомами галоида в цикле [1—8] известно, что по радикальному механизму образуются в основном изомеризованные структуры полимеров, а при ионном инициировании — структуры с циклами. Кроме того, катионная полимеризация 1,1-дихлор-2-винилциклогепана (ДХВЦП) при нормальном давлении не идет [2, 6]. Вероятно, сближение катиона с соответствующим атомом в мономере затруднено из-за электронных и стерических факторов. Электронные факторы связаны с электроноакцепторными свойствами атомов галоида, а стерические — с конформационными особенностями циклопропилкарбенильных катионов [6].

Применение высокого давления при полимеризации, во-первых, приводит в большинстве случаев к ускорению процесса [8, 9], во-вторых, позволяет получить сведения о механизме полимеризации и структуре переходного комплекса.

В данной работе исследована радикальная и катионная полимеризация ДХВЦП в интервале давлений 1—10 000  $\text{kG}/\text{cm}^2$ .

#### Экспериментальная часть

ДХВЦП синтезировали из дивинила, хлороформа и трет.бутилата калия [10]. После двукратной разгонки на колонке ДХВЦП имел следующие константы: т. кип. 124—125°/759  $\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4732 (лит. данные: т. кип. 122,5°/730  $\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4720). ИК-спектр мономера был идентичен спектру ДХВЦП, приведенному в [2].

Методики радикальной (динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)) и катионной полимеризации (возбудитель —  $\text{SnCl}_4$ ) описаны в [7, 8]. Выделение полимеров проводили путем отгонки растворителя на роторном испарителе в вакууме, как в работе [8].

Молекулярный вес полимеров определяли в растворе бензола криоскопическим методом.

ИК-спектры 5%-ных растворов полимеров в  $\text{CCl}_4$  получали на спектрометре UR-40.

Спектры ПМР снимали при 20° в  $\text{CCl}_4$  (10 вес.%) на приборе JNM-3 с рабочей частотой 40  $M\text{гц}$ . Внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан.

## Результаты и их обсуждение

**Кинетические данные.** Из таблицы видно, что скорость радикальной и катионной полимеризации ДХВЦП значительно возрастает с увеличением давления. Особенно резкое увеличение скорости наблюдается при катионной полимеризации. Учитывая небольшую скорость катионной полимеризации при атмосферном давлении (0,015 вес. %/час), можно сказать, что

Рис. 1. Зависимость логарифма отношения скорости радикальной (1) и катионной полимеризации ДХВЦП (2) при давлении  $p$  к скорости той же реакции при  $1 \text{ кГ/см}^2$  от давления

Рис. 2. Спектры ПМР полимеров, полученных по радикальному ( $a$ ) и катионному механизмам ( $b, e$ ) при  $6000$  ( $a, e$ ) и  $1 \text{ кГ/см}^2$  ( $b$ )

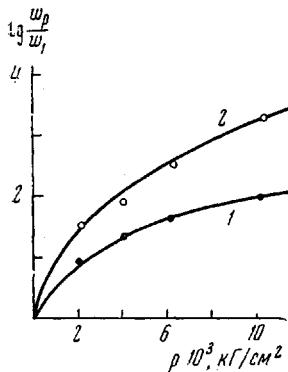


Рис. 1

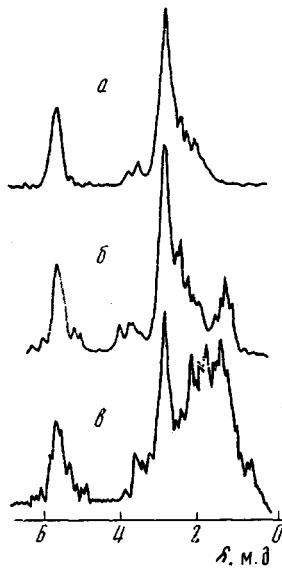


Рис. 2

полимер образуется практически только при высоких давлениях. Подобный эффект давления, хотя и несколько меньший, наблюдался при катионной полимеризации 1,1-дифтор-2-винилциклогептана [8].

Графическое дифференцирование зависимости  $\lg(w_p/w_i)$  от давления ( $w_p, w_i$  — скорости полимеризации под давлением и при атмосферном давлении соответственно) позволяет определить величины суммарных объем-

### Полимеризация ДХВЦП

Полимеризация	Давление, $\text{kГ/см}^2$	Время, часы	Выход, вес. %	Скорость полимеризации, вес. %/час	Средняя скорость $w$	$w_p/w_i$	Молекулярный вес
Радикальная *	1	18	9,0	0,70	0,43	1	900
	2000	4	13,4	3,35	3,5	8,1	1700
	4000	2	15,1	7,55	7,03	16,3	2000
	6000	2	25,2	12,6	12,8	30,0	2500
	10 000	1	34,0	34,0	34,0	79,0	3500
Катионная **	1	264	4,0	0,015	0,015	1	1500
	2000	5	3,4	0,68	0,60	41	2100
	4000	8	9,9	1,24	1,12	77	3000
	6000	2	12,5	6,2	6,60	460	3000
	10 000	1	44,0	44,0	44,0	3000	4100

\* 80°, ДАК =  $1,0 \pm 0,1$  вес. %.

\*\* 20°,  $[\text{SnCl}_4] = 3,2 \pm 0,2$  вес. %.

ных эффектов активации для радикальной и катионной полимеризации ДХВЦП при атмосферном давлении (рис. 1). Они равны  $-35$  и  $-52 \text{ см}^3/\text{моль}$  соответственно.

Столь большое расхождение в объемных эффектах активации для этих двух случаев, по-видимому, можно объяснить некоторыми различиями механизмов полимеризации [11] и теми сольватационными эффектами, которые играют большую роль в ионных процессах [9].

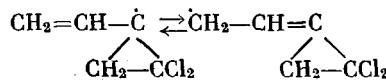
Приближенный расчет эффекта давления, приведенный в работе [8] для катионной полимеризации 1,1-дифтор-2-винилциклогепана, можно, очевидно, применить и для катионной полимеризации ДХВЦП. Тем более, что суммарный объемный эффект активации для ДХВЦП находится в области разумных значений  $\Delta \bar{V}_{\text{сум}}^{\neq}$  ( $-30 - -70 \text{ см}^3/\text{моль}$ ).

Молекулярный вес полимеров для обоих видов полимеризации сравнительно мало увеличивается с давлением. Низкая величина молекулярных весов полимеров ДХВЦП, полученных при радикальной полимеризации, и его сравнительно небольшое увеличение с давлением (в четыре раза в интервале  $1 - 10000 \text{ кГ/см}^2$ ) свидетельствует о том, что молекулярный вес контролируется преимущественно реакциями передачи цепи.

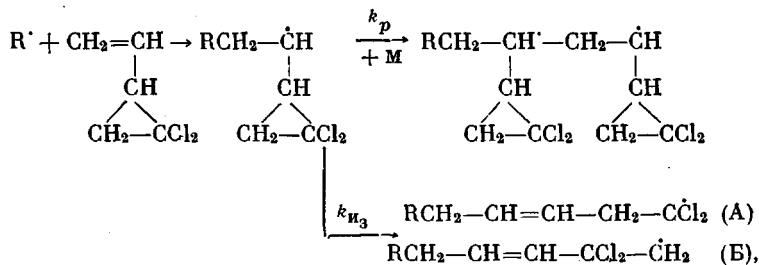
При решающей роли реакций передачи через одно вещество (в случае радикальной полимеризации ДХВЦП — через мономер) соблюдается равенство

$$1/\bar{P}_n = k_{\text{п}}/k_{\text{р}}$$

( $k_{\text{п}}$  и  $k_{\text{р}}$  — константы скорости передачи и роста цепи соответственно,  $\bar{P}_n$  — средняя степень полимеризации). Следовательно, по теории переходного состояния  $\Delta V_{\bar{P}_n}^{\neq} = \Delta V_{\text{п}}^{\neq} - \Delta V_{\text{р}}^{\neq}$ . Разность ( $\Delta V_{\text{п}}^{\neq} - \Delta V_{\text{р}}^{\neq}$ ), а значит и изменение молекулярного веса с давлением, зависит от того, через какой атом (водород или хлор) происходит передача цепи. Известно [12], что эта разность не превышает  $3 \text{ см}^3/\text{моль}$  при передаче цепи через атом хлора и принимает значение от  $3$  до  $15 \text{ см}^3/\text{моль}$  при передаче через водород. Величина ( $\Delta V_{\text{п}}^{\neq} - \Delta V_{\text{р}}^{\neq}$ ) для ДХВЦП, вычисленная графическим дифференцированием зависимости  $\lg (\bar{P}_n)_p / (\bar{P}_n)_i$  от давления, составляет  $10 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Значит, передача цепи при радикальной полимеризации ДХВЦП происходит через атом водорода и, по всей вероятности, с образованием стабильного третичного радикала аллильного типа



**Структура полимеров ДХВЦП.** Схему формирования полимерной цепи при радикальной полимеризации ДХВЦП можно представить в следующем виде:



где  $k_{\text{и3}}$  — константа скорости изомеризации, М — мономер.

В ИК-спектрах полимеров, полученных при различных давлениях, отсутствуют полосы, характерные для трехчленного цикла ( $1030, 3080 \text{ см}^{-1}$ ),

и появляются полосы  $975 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{с-н}}$  в транс-двойных связях),  $1630 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$ ) и  $3030 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$  при двойных связях) \*.

Спектры ПМР подтверждают данные ИК-спектров: интенсивные линии 3,0 и 5,82 м.д. принадлежат протонам  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH=}$  соответственно во фрагментах  $-\text{CH}_2-\text{CH=CH-CH}_2-\text{CCl}_2$  (рис. 2).

Следовательно, радикальная полимеризация ДХВЦП протекает по изомеризационному механизму. Повышение давления ведет к ускорению процесса роста (бимолекулярный процесс) и к замедлению процесса изомеризации (мономолекулярный процесс разрыва связи). Известно, что значение  $k_p / k_{iz}$  весьма мало [14], поэтому изменение давления в интервале  $1-10\,000 \text{ кГ/см}^2$  не может дать практического эффекта в смысле увеличения содержания циклопропановых звеньев в полимере.

Структура полимеров, полученных по катионному механизму, судя по данным ИК- и ПМР-спектров, несколько отличается от структуры полимеров, полученных при радикальной полимеризации.

Анализ ИК-спектров полимеров, полученных по катионному механизму, свидетельствует о наличии в структуре как изомеризованных звеньев (полосы  $975$ ,  $1630$ ,  $3030 \text{ см}^{-1}$ ), так и звеньев с трехчленными циклами ( $1030 \text{ см}^{-1}$  [5]) \*\*. Интенсивность последней полосы возрастает в интервале давлений  $1-10\,000 \text{ кГ/см}^2$ . Для сравнения были взяты соотношения оптических плотностей полос поглощения при  $1030$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$ , последняя обусловлена деформационными колебаниями группы  $\text{CH}_2$  (предполагается, что интенсивность ее не зависит от содержания звеньев с циклами). Указанное выше соотношение составляет  $1,0$ ;  $1,6$ ;  $1,8$  и  $2,1$  соответственно для образцов полимеров, полученных при  $1$ ,  $2000$ ,  $6000$  и  $10\,000 \text{ кГ/см}^2$ .

Данные спектров ПМР подтверждают наличие двух основных структур в цепи полимера и увеличение содержания звеньев с трехчленными циклами при повышении давления (рис. 2). Спектр ПМР полимеров, полученных по катионному механизму, отличается от спектров полимеров, полученных по радикальному механизму, наличием мультиплета в области  $1,2-2,1 \text{ м.д.}$  Данный мультиплет, несомненно, принадлежит трехчленному циклу [15, 16]. Количественное определение соотношения изомеризованных структур и структур с циклами затруднено из-за слабой разрешенности спектра и неоднозначности интерпретации некоторых линий. Приближенная оценка показывает, что содержание звеньев с трехчленными циклами в полимере увеличивается в три раза в интервале  $1-10\,000 \text{ кГ/см}^2$ .

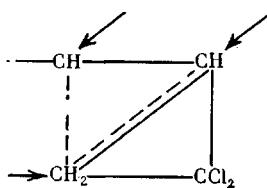
Ввиду сравнительно небольшого увеличения количества циклов в полимерах в интервале давлений  $1-10\,000 \text{ кГ/см}^2$  можно предположить существование равновесия между изомеризованными и неизомеризованными катионами, как это было в случае катионной полимеризации изопропенилциклопропана [17]. Необходимо добавить, что данный дихлорцикло-пропилкарбенильный катион стабильнее подобного ему радикала. Эта устойчивость объясняется, по всей вероятности, ассоциацией катиона с противоионом (образование ионной пары) или сольватацией молекулами полярного растворителя (мономера).

Однако это объяснение не исключает возможности изомеризации через «неклассический» бициклобутановый катион [3]. В этом случае вероятно образование, кроме изомеризованных звеньев и звеньев с трехчленными циклами, структур с четырехчленными циклами. Количественное соот-

\* В ИК-спектрах имеются полосы  $570$ ,  $600$  и  $650 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{Cl}$  в фрагментах  $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2$  [13].

\*\* В ИК-спектрах имеются полосы в области  $1700-1740 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся, вероятно, к продуктам окисления.

ношение этих трех структур зависит от величины констант скорости присоединения мономера по трем центрам «неклассического» катиона



Идентификация по ИК- и ПМР-спектрам эвеньев с четырехчленными циклами затруднена вследствие слабой интенсивности полос и отсутствия достаточно четкого их отнесения.

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

Поступила в редакцию  
20 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, Е. Ф. Федорова, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., 7, 966, 1965.
2. Т. Takahashi, J. Jamashita, T. Miyakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 131, 1964.
3. C. P. Pinazzi, A. P. Leurdeau, J. C. Brossé, Compt. rend., 266, 1032, 1968.
4. T. Takahashi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 403, 1968.
5. T. Takahashi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3327, 1968.
6. T. Takahashi, Bull. Govt. Ind. Inst. Osaka, 21, 23, 1970.
7. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, А. Р. Волчек, О. М. Нefедов, А. С. Шашков, Высокомолек. соед., A13, 2153, 1971.
8. А. Р. Волчек, В. М. Жулин, А. С. Шашков, О. М. Нefедов, А. А. Иваненко, Высокомолек. соед., A15, 579, 1973.
9. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, «Химия», 1969.
10. B. C. Woodworth, R. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2542, 1957.
11. П. Плеш, Катионная полимеризация, «Мир», 1966, стр. 109.
12. В. М. Жулин, Диссертация, 1971.
13. Р. Г. Гасанов, Диссертация, 1967.
14. И. С. Лишанский, А. Г. Зак, И. Д. Виноградова, А. М. Гулиев, О. С. Фомина, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., A10, 1866, 1968.
15. J. D. Graham, M. T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2248, 1962.
16. Дж. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 2, «Мир», 1969, стр. 425.
17. В. М. Жулин, А. Р. Волчек, М. Г. Гоникберг, А. С. Шашков, С. В. Зотова, Высокомолек. соед., A14, 1484, 1972.