

УДК 541.64:547.512

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,1-ДИФТОР-2-
ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 10 000 кГ/см²

*A. P. Волчек, В. М. Жулин, А. С. Шашков,
О. М. Недедов, А. А. Ивашенко*

Катионная полимеризация винильных соединений и сопряженных диенов с электроноакцепторными заместителями у кратной связи затруднена. Очевидно, что это имеет отношение и к производным винилциклоопропана, представляющим собой сопряженную систему [1], с атомами галоида в цикле.

Так, при применении катионных катализаторов не были получены полимеры 1,1-дихлор-2-винилциклоопропана [2] и 1,1-дихлор-2-метил-2-винилциклоопропана при -20° [3]. Однако повышение температуры до 80° при полимеризации последнего мономера привело к образованию полимера [4], что связано, вероятно, с положительным индукционным эффектом метильной группы.

Применение высокого давления при катионной полимеризации должно приводить к ускорению процесса присоединения катиона к мономеру [5]. В настоящей работе исследована катионная полимеризация 1,1-дифтор-2-винилциклоопропана (ФВЦП) в интервале давлений от 1 до 10 000 кГ/см².

Экспериментальная часть

Методики получения и очистки исходного ФВЦП приведены в [6]. Содержание влаги в мономере по Фишеру 0,02%.

Очистка, дозировка катализатора (SnCl_4) в ампулы и методика проведения опытов описаны в [7]. После опыта содержимое ампулы растворяли в ацетоне. Растворы полимера пропускали через стеклянный фильтр и ацетон отгоняли на роторном испарителе при 35° . Полимер сушили в вакууме до постоянного веса.

Характеристическую вязкость растворов полимеров в ацетоне определяли в вискозиметре Уббелоде при 25° .

ИК-спектры растворов полимеров в CCl_4 получали на спектрометре UR-10.

Спектры ЯМР полимеров в гексафторbenзоле (~ 20 вес.%) снимали при 50° на приборе «Хитачи — Перкин — Элмер» с рабочей частотой 60 $M\text{g}\mu$. Внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан.

Спектры ЯМР- F^{19} полимеров в гексафторbenзоле (20%) снимали при 50° на приборе JNM-3 с рабочей частотой 40 $M\text{g}\mu$. Химические сдвиги измеряли относительно C_6F_6 и пересчитывали к CFCl_3 .

Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы, с увеличением давления от атмосферного до 10 000 кГ/см² скорость полимеризации ФВЦП возрастает в 500 раз. Наиболее резкий скачок скорости (в 33 раза) происходит в интервале давлений 1—2000 кГ/см² (при радикальной полимеризации в этом же интервале — всего в 3 раза [6]). Таким образом, применение давления позволяет осуществить синтез полимера, поскольку скорость полимеризации w при атмосферном давлении очень мала — 0,095 вес.%/час.

Скорости полимеризации ФВЦП при радикальном и катионном процессах с ростом давления увеличиваются в следующей пропорции: $w_{2000} : w_{1000} : w_0 = 500 : 33 : 1$.

: w_{4000} : w_{6000} : $w_{10\ 000} = 1,0 : 1,8 : 4,2 : 15,1$ (радикальный) и $1,0 : 2,1 : 4,2 : 15,1$ (катионный). Сопоставление свидетельствует о том, что эти процессы выше давления 2000 кГ/см² ускоряются в одинаковой степени.

Следует отметить, что очень большой ускоряющий эффект давления в интервале от 1 до 2000 кГ/см² при полимеризации наблюдается впервые

Катионная полимеризация ФВЦП при 20°
([SnCl₄] = 3,2 ± 0,2 мол. %)

p , кГ/см ²	Время, часы	Выход, вес. %	Средняя скорость полимеризации, вес. %	$\frac{w_p^{**}}{w_1}$	[η], дЛ/г
Атмосферное	48	5,4	0,095	1	0,02
	66	7,0			
	95	8,1			
Атмосферное *	48	5,1	—	—	—
	120	12,1			
2000	1,5	5,2	3,1	33	0,11
	3	9,3			
	5	13,6			
4000	1	7,3	6,6	70	0,13
	2	13,0			
	3	18,0			
6000	0,5	7,1	13,3	140	0,145
	1	15,0			
	3	32,0			
10 000	0,5	22,0	47,0	500	0,18
	1	50,0			

* Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах (остальные опыты — в свинцовых).

** w_1 — скорость при атмосферном давлении, w_p — при давлении, указанном в первой графе.

(суммарный эффект активации при атмосферном давлении равен 45 см³/моль). Суммарный объемный эффект активации ($\Delta V_{\text{сумм}}^{\neq}$) для радикальной полимеризации винильных соединений составляет в среднем около 22 см³/моль [7]. Мало отличаются от него величины $\Delta V_{\text{сумм}}^{\neq}$, полученные до сих пор для ионной полимеризации. Так, в работе [8] указано, что полимеризация α -метилстирола, инициированная трихлоруксусной кислотой, ускоряется давлением так же как радикальная полимеризация. Близкие эффекты были получены при исследовании под давлением радикальной и катионной (в присутствии SnCl₄) полимеризации изопропенилциклогептана [9]. Ускорение давлением процесса полимеризации 2-метилоксациклобутана в присутствии триэтилалюминия почти равно ускорению при радикальной полимеризации винильных мономеров [10].

Суммарный объемный эффект активации при радикальной полимеризации складывается из следующих величин:

$$\Delta V_{\text{сумм}}^{\neq} = \Delta V_p^{\neq} + \frac{1}{2} \Delta V_{\text{ин}}^{\neq} - \frac{1}{2} \Delta V_o^{\neq},$$

где индексы «р», «ин» и «о» обозначают рост, инициирование и обрыв полимерных цепей соответственно. Все эти эффекты ($\Delta V_p^{\neq} \approx -16$, $\Delta V_{\text{ин}}^{\neq} \approx 8$ и $\Delta V_o^{\neq} \approx 20$ см³/моль [7]) характеризуют радикальные реакции, в которых отсутствуют явления сольватации. Положительное значение $\Delta V_{\text{ин}}^{\neq}$ обусловлено увеличением объема при образовании активированного состояния в результате распада молекулы на радикалы. Объемный эффект активации в реакции обрыва цепи путем взаимодействия

двух полимерных радикалов также положителен. Это объясняется протеканием реакции обрыва цепи в диффузационной области, и повышение давления приводит к уменьшению скорости реакции вследствие увеличения вязкости среды.

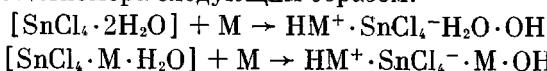
При ионной полимеризации существенный вклад в объемные эффекты активации может вносить сольватация (десольватация) переходного состояния. Рассмотрим возможное влияние высокого давления на различные стадии катионной полимеризации.

Авторы работы [5] показали, что при катионной полимеризации стирола в хлорбензоле рост цепи значительно ускоряется давлением, при чём $\Delta V_p^{\neq} = -25 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это значение на $9 \text{ см}^3/\text{моль}$ больше, чем соответствующая величина, характерная для радикальной полимеризации стирола.

Для реакции ограничения роста цепи предполагаются различные механизмы: путем захвата фрагмента противоиона растущей цепью или путем переноса на противоион или мономер*. В последнем случае в полимере должны содержаться структуры типа $\text{CH}=\text{CF}_2$. По данным ЯМР и ИК-спектров такая структура, возможно, содержится только в полимере, полученном при атмосферном давлении. В полимерах имеется структура $-\text{CF}_2\text{Cl}$ ($890, 1720 \text{ см}^{-1}$; мультиплет в области $50-60 \text{ м.д.}$), которая получается в результате обрыва цепи фрагментом противоиона $[\text{SnCl}_4 \cdot M \cdot OH]^-$ или $[\text{SnCl}_4 \cdot H_2O \cdot OH]^-$. Такой механизм обрыва приводит к исчезновению зарядов, т. е. к частичной десольватации при образовании переходного состояния. Десольватация приводит к увеличению объема системы и, следовательно, к замедлению процесса давлением. Порядок величины объемного эффекта активации в такого рода процессах составляет $15 \text{ см}^3/\text{моль}$ [11].

Примем теперь для ΔV_p^{\neq} при катионной полимеризации ФВЦП такое же значение, как при катионной полимеризации стирола [6]. Тогда для принятого механизма обрыва цепи в выражениях теории переходного состояния можно написать ** $\Delta V_{\text{сумм}}^{\neq} = \Delta V_p^{\neq} + \Delta V_{\text{ин}}^{\neq} - \Delta V_o^{\neq}$, отсюда $\Delta V_{\text{ин}}^{\neq} = -5 \text{ см}^3/\text{моль}$, т. е. эффективность катионного инициирования возрастает с повышением давления. Такого результата можно было ожидать на основании рассмотрения механизма инициирования.

Как предполагают [13], хлорное олово может образовывать два типа комплексов $[\text{SnCl}_4 \cdot 2H_2O]$ и $[\text{SnCl}_4 \cdot M \cdot H_2O]$. Реакция инициирования проходит с участием мономера следующим образом:



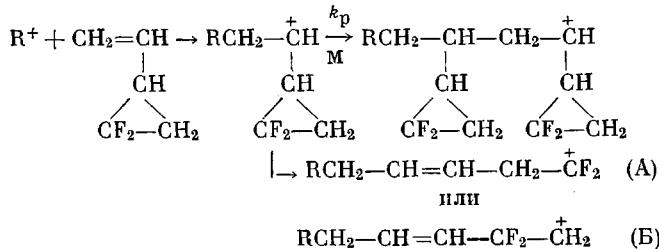
Образующиеся ионные пары являются инициаторами процесса. Такой бимолекулярный процесс инициирования, сопровождающийся образованием ионных пар, должен ускоряться давлением [11]. Небоходимо заметить, что проведенная выше оценка эффектов высокого давления в отдельных стадиях катионной полимеризации носит лишь качественный характер.

Молекулярный вес полимеров, полученных при катионной полимеризации, значительно меньше молекулярного веса полимеров, полученных при радикальных процессах (молекулярный вес полимера, полученного катионной полимеризацией при $10\,000 \text{ кГ/см}^2$, приблизительно равен молекулярному весу образца, полученного по радикальному механизму при атмосферном давлении). Можно так же отметить, что как при катионной полимеризации ФВЦП, так и при радикальной, чем выше давление и выход полимера, тем больше доля нерастворимого полимера (увеличение числа спивков полимера).

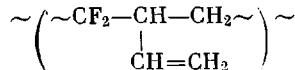
* Не исключается и перенос протона на полимер с образованием конечных групп $-\text{CF}_2\text{H}$.

** Выражение для скорости полимеризации в этом случае имеет вид [12] $w = w_{\text{ин}} \cdot k_p / k_o$.

Схему формирования полимерной цепи в случае ФВЦП можно представить в следующем виде:



Можно также предположить, что катион R^+ атакует и циклопропановое кольцо с образованием в полимере структур типа



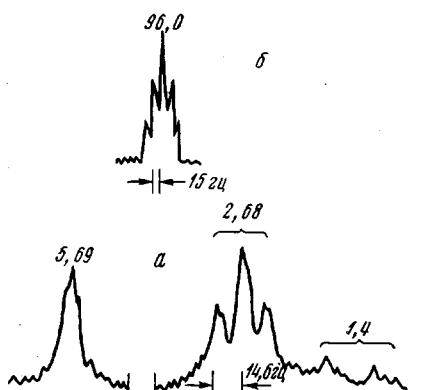
Известно [14], что при ионном гидрировании производных винилцикло-пропана сначала гидрируется двойная связь, причем реакция идет чрезвычайно быстро и полно. Однако при полимеризации нельзя исключить атаку катионом цикла. Катионная полимеризация ФВЦП 1,1-дифтор-2-фенилциклопропана при атмосферном давлении и 6000 кГ/см^2 показала возможность процесса с разрывом цикла (анализ ИК-спектров) под давлением 6000 кГ/см^2 , хотя скорость процесса достигла всего 1,5 вес. %/час.

Анализ ИК- и ЯМР-спектров полимеров ФВЦП не показал присутствия боковых винильных групп в структуре полимера (точность анализа $\sim 3\%$). Очевидно, при полимеризации ФВЦП практически не происходит присоединения R^+ по циклопропановому кольцу без раскрытия двойной связи.

В ИК-спектрах полимеров, полученных при различных давлениях, отсутствуют полосы, характерные для трехчленного цикла ($1020, 3080 \text{ см}^{-1}$), которые имеются в спектре мономера, и появляются полоса 975 см^{-1} (деформационные колебания C—H в *транс*-двойных связях) и слабая полоса 1680 см^{-1} (валентные колебания C=C). В ИК-спектрах имеются также полосы в области $1700-1740 \text{ см}^{-1}$, которые, очевидно, относятся к продуктам окисления. Полосы в области $700-800, 890$ и 1720 см^{-1} относятся к группам $-CF_2Cl$ [15], которые образуются при обрыве цепи.

Спектры ЯМР-Н¹ подтверждают данные ИК-спектров: мультиплет со сдвигом 5,69 м.д. относится к протонам при двойной связи (рисунок). Следовательно, катионная полимеризация ФВЦП протекает практически по изомеризационному механизму с образованием структуры А или Б (или той и другой вместе). Известно [6], что радикальная полимеризация ФВЦП протекает с образованием структур А и Б с преобладанием А.

В случае полимеров, полученных по катионному механизму, в ИК-спектрах отсутствует сильная полоса 1680 см^{-1} ($\nu_{C=C}$), которая связана со структурой Б. В спектрах ЯМР-Н¹ правильный триплет 1 : 2 : 1 с центром при 2,68 м.д. (рисунок) принадлежит протонам группы CH₂ с расщеплением 14,6 Гц, обычным для константы спин-спинового взаимодействия J_{H-F} во фрагментах $-CH_2-CF_2-$ [16].



Спектры ЯМР-Н¹ (а) и F¹⁹ (б) полимеров ФВЦП

существуют полосы, характерные для трехчленного цикла ($1020, 3080 \text{ см}^{-1}$), которые имеются в спектре мономера, и появляются полоса 975 см^{-1} (деформационные колебания C—H в *транс*-двойных связях) и слабая полоса 1680 см^{-1} (валентные колебания C=C). В ИК-спектрах имеются также полосы в области $1700-1740 \text{ см}^{-1}$, которые, очевидно, относятся к продуктам окисления. Полосы в области $700-800, 890$ и 1720 см^{-1} относятся к группам $-CF_2Cl$ [15], которые образуются при обрыве цепи.

Спектры ЯМР-Н¹ подтверждают данные ИК-спектров: мультиплет со сдвигом 5,69 м.д. относится к протонам при двойной связи (рисунок). Следовательно, катионная полимеризация ФВЦП протекает практически по изомеризационному механизму с образованием структуры А или Б (или той и другой вместе). Известно [6], что радикальная полимеризация ФВЦП протекает с образованием структур А и Б с преобладанием А.

В случае полимеров, полученных по катионному механизму, в ИК-спектрах отсутствует сильная полоса 1680 см^{-1} ($\nu_{C=C}$), которая связана со структурой Б. В спектрах ЯМР-Н¹ правильный триплет 1 : 2 : 1 с центром при 2,68 м.д. (рисунок) принадлежит протонам группы CH₂ с расщеплением 14,6 Гц, обычным для константы спин-спинового взаимодействия J_{H-F} во фрагментах $-CH_2-CF_2-$ [16].

В спектрах ЯМР- F^{19} имеются основной интенсивный пик (рисунок) в области 94,0 м.д. (у полимеров, полученных по радикальному механизму, два пика 94,1 и 90,5 м.д.) и слабый мультиплет в области 50–60 м.д., который можно отнести к электрофильным группам $-CF_2Cl$, образующимся в полимере при обрыве цепи. Основной пик при медленной скорости записи спектра расщепляется в квинтет ($J_{H-F} = 15 \text{ Гц}$). Это, несомненно, CF_2 в фрагментах $-CH_2 - CF_2 - CH_2$. Следовательно, данные спектров свидетельствуют о присутствии в полимере лишь структуры А. Образование этой структуры обязано относительной стабильности иона $-CH_2 - CF_2^+$ (по сравнению с ионом $-CF_2 - CH_2^+$), которая обусловлена делокализующим действием свободных электронных пар атомов фтора при положительном атоме углерода. При расчете содержания структуры А в полимерах, полученных при различных давлениях, вытекает вывод об увеличении содержания ее с ~85 до ~100% с ростом давления. Это, вероятно, связано с тем, что с увеличением молекулярного веса полимера происходит относительное уменьшение доли структур $-CF_2Cl$.

Выводы

1. Исследована катионная полимеризация 1,1-дифтор-2-винилцикло-пропана (ФВЦП) при 20°, инициированная хлорным оловом, в интервале давлений от 1 до 10 000 кГ/см². Показано, что полимеризация весьма существенно ускоряется давлением.

2. Катионная полимеризация ФВЦП проходит во всем интервале давлений по изомеризационному механизму с образованием лишь структур $\sim(\sim CH_2 - CH = CH - CH_2 - CF_2^-)$.

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

Поступила в редакцию
18 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ю. Лукина, Успехи химии, 31, 901, 1962.
2. Т. Takahashi, J. Jamashita, T. Miyakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 131, 1964.
3. T. Takahashi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 403, 1968.
4. C. P. Pinazzi, A. Pleurdeau, J. C. Brosse, Compt. rend., 266, 1032, 1968.
5. А. А. Жаров, В. В. Татаринцев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 1863, 1969.
6. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, А. Р. Волчек, О. М. Нefедов, А. С. Шашков, Высокомолек. соед., А13, 2153, 1971.
7. В. М. Жулин, Диссертация, 1971.
8. J. Kilgore, K. E. Weale, J. Chem. Soc., 1960, 3849.
9. В. М. Жулин, А. Р. Волчек, М. Г. Гоникберг, А. С. Шашков, С. В. Эотова, Высокомолек. соед., А14, 1484, 1973.
10. А. Ю. Альбина, В. М. Жулин, Т. Г. Шибря, В. А. Пономаренко, М. Г. Гоникберг, Высокомолек. соед., Б11, 331, 1969.
11. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, изд-во «Химия», 1969, стр. 220, 198.
12. П. Плеш, Катионная полимеризация, изд-во «Мир», 1966, стр. 109.
13. Б. Л. Ерусламский, Сб. Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 48.
14. З. Н. Парнес, Г. А. Хотимская, М. Ю. Лукина, Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР, 178, 620, 1968.
15. H. A. Smyrski, Infrared Band Hahlbook, Plenum Press, N. Y., 1963.
16. D. D. Elleman, L. C. Brown, D. J. Williams, J. Molec. Spect., 7, 322, 1961.

CATIONIC POLYMERIZATION OF 1,1-DIFLUORO-2-VINYLCYCLOPROPANE AT PRESSURES UP TO 10 000 kG/cm²

A. R. Volchek, V. M. Zhulin, A. S. Shashkov,
O. M. Nefedov, A. A. Ivashchenko
Summary

A study has been made of the cationic polymerization of 1,1-difluoro-2-vinylcyclopropane in the presence of stannic chloride at 20° in the pressure range 1–10 000 kG/cm². The polymerization is significantly accelerated by pressure and practically polymer is formed only at high pressures. The process follows the isomerization mechanism with formation of the structures $\sim(\sim CH_2 - CH = CH - CH_2 - CF_2^-)$.