

УДК 541.64:547.514.72:546.821

ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА*Сергеев Г. Б., Комаров В. С., Бехтерев В. Н.*

Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследована твердофазная полимеризация циклопентадиена в присутствии $TiCl_4$ в образце, полученным конденсацией реагентов на охлажденную до 77 К поверхность. Обнаружено, что полимеризация диена может протекать мгновенно при определенной толщине образца при 77 К, в результате чего образуется полимер, содержащий 1,2- и 1,4-фрагменты. Мгновенная полимеризация, по-видимому, обусловлена структурной реорганизацией образца. Обнаружено, что при нагревании полимера, полученного при 77 К, до 300 К в присутствии $TiCl_4$ происходит перемещение двойной связи в сторону основной цепи. При этом образуются участки полимерной цепи с сопряженными двойными связями. Установлено, что уменьшение толщины исходного образца либо уменьшение скорости конденсации реагентов приводит к тому, что полимеризация диена происходит постепенно при повышении температуры в стеклообразном образце до глубоких степеней превращения (90–100%).

Полимеризация в твердой фазе активно исследуется в настоящее время [1, 2]. Эти исследования перспективны с точки зрения расширения наших знаний о реакционной способности веществ и создания новых более эффективных способов синтеза полимеров. Исследования полимеризации циклопентадиена в жидкой фазе показали, что в зависимости от условий полимеризации этот диен может давать полимеры различной структуры: полимер, содержащий 1,2- и 1,4-фрагменты, олигомеры с сопряженными двойными связями в цепи [3–5], а также продукт, образующийся по типу диенового синтеза. Разнообразие механизмов роста полимерной цепи циклопентадиена делает этот мономер перспективным при изучении твердофазной полимеризации. Следует отметить также, что полимеризация циклопентадиена в твердой фазе до настоящего времени не изучена. В данной работе интересно было исследовать влияние условий эксперимента на полимеризацию диена в твердой фазе и на структуру образующегося полимера.

Использовали циклопентадиен, полученный перегонкой димера, мономер с n_D^{19} 1,4446 (по лит. данным [6] n_D^{19} 1,4444), четыреххлористый титан марки ч. Перед экспериментом последний освобождали от хлористого водорода на вакуумной установке. ИК-спектроскопический контроль чистоты четыреххлористого титана по полосе поглощения хлористого водорода 2850 см^{-1} показал, что в нем присутствует ~1% HCl.

Опыты проводили в криостате типа [7]. На одну из граней охлаждаемого жидким азотом медного полированного куба конденсировали в определенном соотношении при давлении 10^{-3} ГПа со скоростью $0,7 \cdot 10^{16} - 5,0 \cdot 10^{16}$ молекул/с·см² исследуемые вещества. При этом получали пленки образца толщиной от 1 до 10 мкм. Далее регистрировали прошедшее через пленку вещества и отраженное от зеркальной поверхности куба ИК-излучение. В работе использовали также методы низкотемпературной УФ-спектроскопии и оптической микроскопии. Колебательные спектры получали на ИК-спектрофотометре «Jasco» и «Specord-72 IR». Электронные спектры записывали на УФ-спектрофотометре «SP-800 Pye Unicam».

В работе исследовали образцы при мольном соотношении реагентов в исходной смеси от эквимольного до 50-кратного избытка циклопентадиена. На рис. 1, а приведен ИК-спектр образца, полученного при 10-кратном избытке циклопентадиена при его совместной конденсации с $TiCl_4$ на охлажденную до 77 К медную поверхность. На рис. 1, б и 1, в показаны ИК-спектры полицикlopентадиена, состоящего из 1,2- и 1,4-фрагментов [3], и чистого циклопентадиена. Из сравнения ИК-спектров (рис. 1а и б) видно,

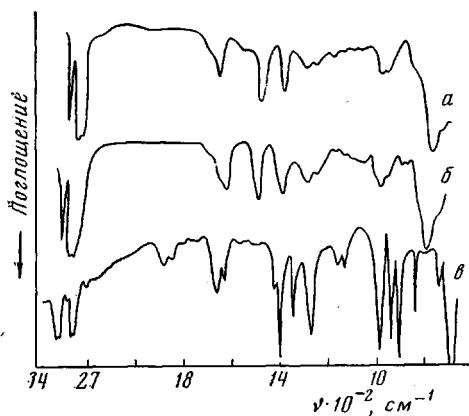


Рис. 1

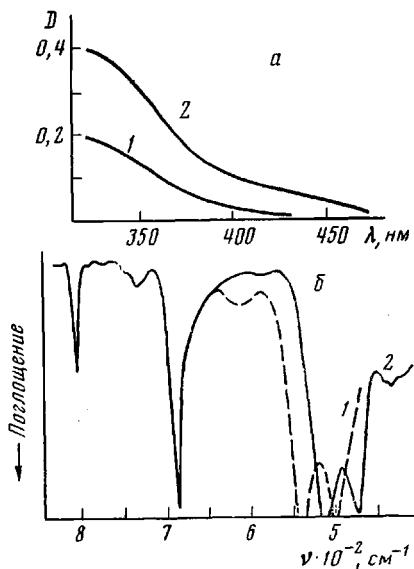


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры образца, полученного совместной конденсацией циклопентадиена и $TiCl_4$ (10 : 1) (а) и полимера циклопентадиена, содержащего 1,2- и 1,4-фрагменты [3] (б) и циклопентадиена (в)

Рис. 2. УФ- (а) и ИК-спектры (б) свободного $TiCl_4$ (1) и $TiCl_4$, находящегося в образце совместно с циклопентадиеном (1 : 1) при 77 К (2)

что при совместной конденсации диена и кислоты Льюиса на медной поверхности образуется полилициклопентадиен. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектре на рис. 1, а характерных полос полимера циклопентадиена: 760, 1450, 2900 и 3040 cm^{-1} [3, 4]. Видно также, что на рис. 1, а отсутствуют полосы поглощения свободного циклопентадиена при 665 и 960 cm^{-1} , так как они не перекрываются поглощением полимера. Необходимо отметить, что отсутствие полос поглощения циклопентадиена в ИК-спектре на рис. 1, а нельзя объяснить образованием комплекса между циклопентадиеном и $TiCl_4$. Методом низкотемпературной УФ-спектроскопии нами было показано, что при определенных условиях во время совместной конденсации реагентов (например, при эквимольном соотношении) на охлажденную до 77 К поверхность может наблюдаться образование комплекса между циклопентадиеном и $TiCl_4$. При этом в УФ-спектре увеличивается интенсивность поглощения в области выше 300 нм (рис. 2, а), и окрашивание образца становится заметным. Комплексообразование в данных условиях приводит также к существенному изменению ИК-спектра $TiCl_4$ (рис. 2, б). Однако ИК-спектр циклопентадиена не претерпевает заметных изменений. Это видно из сравнения рис. 1, в и 2, б. Аналогичное отсутствие влияния комплексообразования на ИК-спектр диена наблюдали в работе [8] при исследовании взаимодействия между $TiCl_4$ и изопреном или бутадиеном. Таким образом, отсутствие полос поглощения циклопентадиена в ИК-спектре на рис. 1, а свидетельствует о глубокой степени полимеризации при совместной конденсации диена и кислоты Льюиса на поверхность при 77 К, по-видимому, близкой к 100%. Этот факт может быть интересен с практической точки зрения, так как обычно выход полимера не превышает 75–80% [4, 5].

Возможность полимеризации диена при описанных выше условиях еще не позволяет судить о том, в какой момент происходит полимеризация: при конденсации реагентов или в намороженной пленке при 77 К. Для выяснения этого нами были получены образцы при разных временах совместной конденсации.

Визуальное наблюдение за образцом при конденсации реагентов в случае избытка циклопентадиена показывает, что на медной поверхности пер-

воначально образуется стеклообразная пленка красно-оранжевого цвета, интенсивность окраски которой увеличивается при увеличении времени конденсации (толщины пленки) и относительного содержания $TiCl_4$ в смеси. При достижении определенной толщины образца (~ 5 мкм) при обычных скоростях конденсации ($5 \cdot 10^{16}$ молекул/ $с \cdot см^2$) происходит мгновенное изменение цвета пленки от красно-оранжевого до светло-желтого. ИК-спектр полученной пленки свидетельствует о 100%-ной полимеризации мономера. Следует отметить, что ИК-спектр пленки при толщине менее 5 мкм в основном соответствует спектру циклопентадиена и остается неизменным в течение длительного времени (не менее 150–200 мин) при 77 К. Аналогичные результаты были получены для смесей диена и $TiCl_4$ в соотношениях от 50 : 1 до 3 : 1. Следовательно, совместная конденсация реагентов на медную поверхность при 77 К не приводит сразу к образованию полимера. Полимеризация наблюдается лишь при определенной толщине образца, причем при достижении этой толщины процесс происходит мгновенно.

Проведенный в соответствии с работой [9] расчет теплового баланса образца показал, что при скорости конденсации реагентов $5 \cdot 10^{16}$ молекул/ $с \cdot см^2$ температура на поверхности образца во время конденсации не отличается от температуры медной поверхности. Этот вывод одинаково справедлив для пленок толщиной как 1, так и 10 мкм. Кроме того, как было отмечено выше, при толщине пленки меньше толщины, при которой наблюдается мгновенная полимеризация, образование полимера не происходит. Таким образом, мгновенная полимеризация не является следствием повышения температуры образца при его получении на медной поверхности.

Необходимо отметить, что образцы во всех случаях образуются в виде однородных, стеклообразных пленок. Это видно как визуально, так и при наблюдении в микроскоп. Однако если в тех же условиях конденсировать диен без $TiCl_4$, то пленка мономера намораживается в мелкодисперсном (по-видимому, в мелкокристаллическом) состоянии. Присутствие в бинарной смеси кислоты Льюиса уменьшает способность диена к конденсации в мелкодисперсном состоянии, что может способствовать переходу образца из стеклообразного состояния в мелкодисперсное не сразу, а лишь при достижении определенной толщины. Поэтому можно думать, что полимеризация при 77 К становится возможной в момент структурной реорганизации (по-видимому, кристаллизации) образца. Если это предположение верно, то увеличение относительного содержания $TiCl_4$ в образце должно привести к устранению возможности полимеризации при 77 К. Действительно, при увеличении содержания $TiCl_4$ в смеси до эквимольного мгновенная полимеризация в пленке не происходит даже при увеличении ее толщины до 10–15 мкм. Полимеризацию в этом случае наблюдали только при повышении температуры. Подтверждением вывода о стимулирующем действии структурной реорганизации образца на полимеризацию диена служит исследование полимеризации при 100-кратном избытке циклопентадиена в смеси. В этом случае удается разделить процессы структурной реорганизации и полимеризации в образце во времени. Визуальное наблюдение показывает, что мгновенной полимеризации предшествует резкое помутнение образца.

Необходимо отметить также, что толщина образца, при которой наблюдается мгновенная полимеризация, зависит от условий конденсации веществ. Так, например, при конденсации циклопентадиена и $TiCl_4$ в мольном соотношении 15 : 1 мгновенная полимеризация на полированной медной поверхности происходит через 90 с после начала конденсации и соответствует толщине пленки $\sim 4,5$ мкм. Если же продолжить конденсацию на противоположной грани куба, поместив ее вместо исходной, то мгновенная полимеризация на ней происходит через 10 с с момента продолжения конденсации. Важно, что до начала эксперимента обе грани были одинаковым образом отполированы. При конденсации веществ на переднюю грань в условиях нашего эксперимента, как показал ИК-спектрографический анализ, $\sim 10\%$ веществ попадает и на противоположную грань. Это приводит, естественно, к образованию тонкой пленки образца

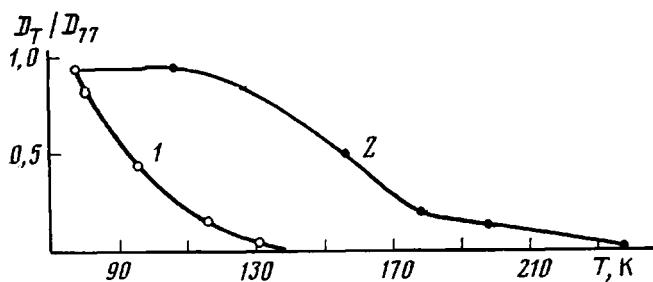


Рис. 3. Зависимость степени превращения циклопентадиена в полимер (по полосе поглощения 960 см^{-1}) от температуры для образцов, полученных, при скорости конденсации $(0,7-0,8) \cdot 10^{16}$ (1) и $5 \cdot 10^{16}$ молекул/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ (2)

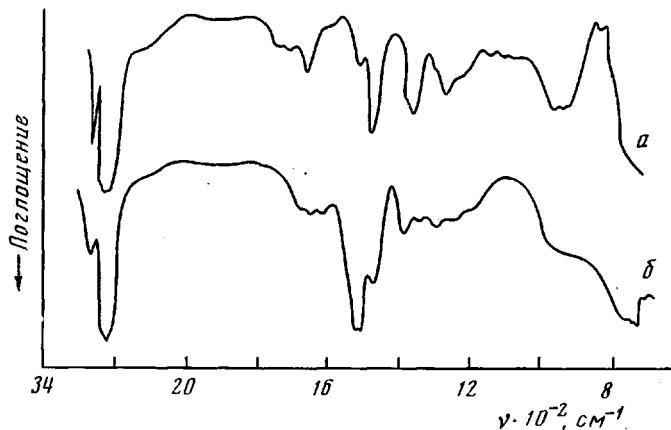


Рис. 4. ИК-спектры полицикlopентадиена, полученного совместной конденсацией циклопентадиена и TiCl_4 при 77 К и нагретого до 220 (а) и до 300 К (б)

на противоположной грани ($\sim 0,5 \text{ мкм}$) к моменту мгновенной полимеризации на передней грани. Следовательно, если бы поверхностные свойства подложки не влияли на структуру конденсируемой пленки, то мгновенная полимеризация на противоположной грани должна была бы произойти при достижении толщины пленки $4,5-5 \text{ мкм}$, что соответствует дополнительному времени конденсации веществ $70-80 \text{ с}$. На самом деле в этом случае требуется только 10 с , что соответствует увеличению толщины пленки лишь до $1-1,5 \text{ мкм}$. Эти данные подтверждают важную роль структуры формирующейся при конденсации реагентов пленки в инициировании мгновенной полимеризации диена.

Известно, что скорость конденсации реагентов влияет на структуру образца. Уменьшение ее должно приводить к получению образца с более однородной структурой. В этом случае, очевидно, толщина образца, при которой должна произойти мгновенная полимеризация, увеличится. Действительно, при уменьшении скорости конденсации реагентов от $5 \cdot 10^{16}$ до $(0,7-0,8) \cdot 10^{16}$ молекул/ $\text{с} \cdot \text{см}^2$ мгновенная полимеризация не происходит даже при увеличении толщины образца до $8-9 \text{ мкм}$. ИК-спектры образца показывают, что уменьшение полосы поглощения циклопентадиена и соответствующее увеличение полосы поглощения полимера происходит постепенно при повышении температуры от 77 до $130-140 \text{ К}$. Это видно из рис. 3 (кривая 1), где приведена температурная зависимость значений оптической плотности полосы поглощения циклопентадиена при 960 см^{-1} по отношению к оптической плотности этой полосы поглощения при 77 К . Таким образом, полимеризация в данном случае происходит постепенно с повышением температуры.

Следует отметить, что в случае обычно используемых скоростей конденсации ($5 \cdot 10^{16}$ молекул/ $\text{с} \cdot \text{см}^2$) можно прекратить намораживание веществ до осуществления в пленке мгновенной полимеризации. Полимеризация в

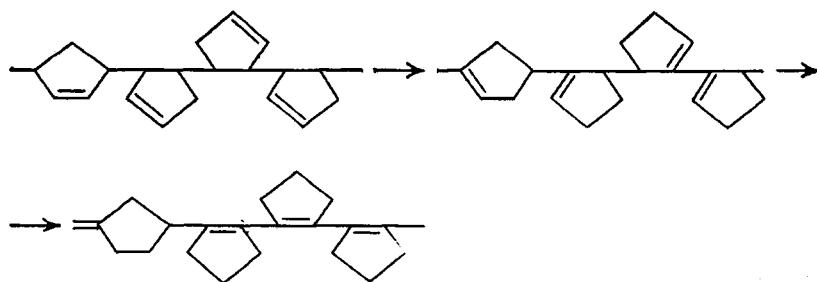
таком образце, как и в случае малых скоростей конденсации, начинается лишь при повышении температуры (рис. 3, кривая 2). Однако, как это видно из сравнения кривых 1 и 2 рис. 3, температурная зависимость полимеризации в этих двух случаях неодинакова. По-видимому, это различие связано со структурой образца, которая может зависеть от условий его формирования.

Важно, что полимеризация циклопентадиена, как это видно из рис. 3 (кривая 1), может развиваться в стеклообразном образце до глубоких степеней превращения при температурах, далеких от температуры плавления исходных реагентов (т. пл. циклопентадиена 188 К; т. пл. $TiCl_4$ 250 К). Из литературы известно, что полимеризация в твердой фазе происходит либо в момент фазового перехода [1, 10], либо полимер растет в кристалле мономера [11, 12]. Полимеризация с высоким выходом в стеклообразном образце не характерна [13]. Однако понимание закономерностей полимеризации циклопентадиена в стеклообразном состоянии и ее взаимосвязи со структурой образца требует дальнейших исследований.

Интересные изменения происходят в пленке полимера, полученного при 77 К, при его нагревании до комнатной температуры. На рис. 4 приведены ИК-спектры полимерного образца, нагретого в присутствии $TiCl_4$ до 220 и 300 К соответственно ($TiCl_4$ присутствовал в качестве катализатора полимеризации). Из сравнения с рис. 4, а видно, что повышение температуры приводит к уменьшению полос поглощения полимера 3040 см^{-1} (валентные колебания $=C-H$), 1360 см^{-1} (деформационные колебания $=C-H$), 1275 см^{-1} (деформационные колебания $\text{---}C-H$); в то же время происходит увеличение интенсивности поглощения при 1490 см^{-1} , которое характерно для деформационных колебаний $-\text{CH}_2$ -группы углеводородов [3, 14]. Следует отметить, что полученный при нагревании ИК-спектр полицикlopентадиена (рис. 4, б) не соответствует не только спектру полимера 1,2-, 1,4-структуры (рис. 1, б), но и спектру полимера, полученного по механизму диенового синтеза (рис. 4, в из работы [3]). Следует отметить, что наблюдаемые изменения нельзя объяснить комплексообразованием между двойными связями в полимере и присутствующим в образце $TiCl_4$, так как данные изменения остаются и при полном удалении кислоты Льюиса длительной откачкой образца в вакууме при комнатной температуре. В этом случае ИК-спектроскопический контроль на присутствие $TiCl_4$ в пленке полимера может быть выполнен с чувствительностью не хуже 1% по интенсивной полосе поглощения кислоты Льюиса при 490 см^{-1} . Более того, выдерживание пленки полимера после откачивания $TiCl_4$ в растворе H_2O_2 и последующий анализ раствора на присутствие $[TiO(H_2O_2)_2]^{2+}$ методом колориметрии [15] не дал положительных результатов (при этом чувствительность метода составляла 1–2%).

Таким образом, наблюдаемые изменения в ИК-спектре полимера свидетельствуют о структурных перестройках в полимерной цепи, приводящих, с одной стороны, к уменьшению числа атомов водорода при двойной связи (уменьшение полос поглощения при 3040 и 1360 см^{-1}) и при третичном атоме углерода полимерной цепи (уменьшение полосы поглощения при 1275 см^{-1}), с другой — к увеличению количества $-\text{CH}_2$ -групп (увеличение полосы поглощения при 1490 см^{-1}).

Описанные изменения становятся понятными, если предположить, что двойная связь в полимере может перемещаться в сторону основной цепи



Важно отметить, что в случае перемещения двойных связей в цепи полимера должны возникать такие участки, где несколько таких связей оказываются сопряженными. Это должно приводить к батохромному сдвигу в УФ-спектре поглощения двойных связей в полимере [16]. Анализ электронных спектров поглощения полимерных пленок свидетельствует о том, что в данном случае присутствуют максимумы при длинах волн от 270 до 350 нм. Поглощение в этой области характерно для полиенов, имеющих от трех до пяти сопряженных двойных связей в цепи [16].

Таким образом, приведенные выше данные подтверждают факт перемещения двойной связи в полициклопентадиене в присутствии $TiCl_4$ при нагревании от 77 К до 300 К.

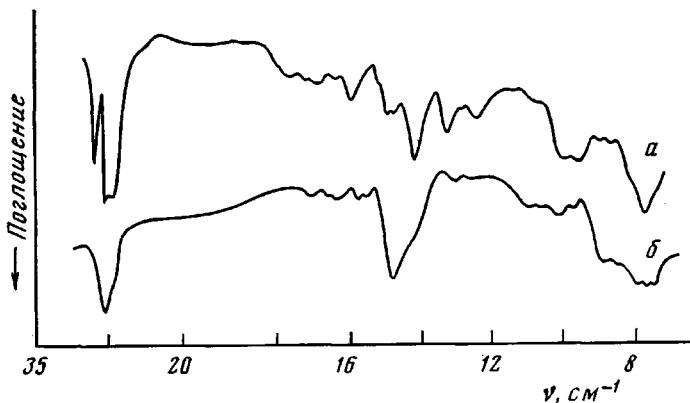


Рис. 5. ИК-спектры полициклопентадиена при 300 К, полученного из образцов с соотношением циклопентадиен : $TiCl_4$ = 50 : 1 (а) и 1 : 1 (б)

Глубина структурных перестроек в полимерной цепи зависит от соотношения диена и кислоты Льюиса в исходной смеси. На рис. 5 приведены ИК-спектры полимерных пленок при 300 К с завершившимися структурными перестройками и отличающимися относительным содержанием четыреххлористого титана. Видно, что увеличение содержания $TiCl_4$ в образце по отношению к исходному количеству циклопентадиена от 1 : 50 до 1 : 1 приводит к уменьшению полос поглощения 3040, 1360 и 1275 cm^{-1} , в то же время полоса поглощения при 1490 cm^{-1} увеличивается. По-видимому, перемещение двойной связи в полимере при нагревании стимулируется присутствующим в образце четыреххлористым титаном.

ЛИТЕРАТУРА

- Баркалов И. М. Успехи химии, 1980, т. 49, № 2, с. 362.
- Долотов С. М., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 384.
- Stepan V., Vodchnaa J., Kossler J., Gaylord N. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1966, v. 31, № 7, 2878.
- Aso C., Kunitake T., Ishimoto Y. J. Polymer Sci. A-1, 1968, № 6, p. 1163.
- Aso C., Kunitake T., Ishimoto Y. J. Polymer Sci. A-1, 1968, № 6, p. 1175.
- Справочник химика / Под ред. Никольского Б. Н. 2-е изд. перпр. и доп. М.: Химия, 1967.
- Перов П. А., Ямпольский В. И., Серебрянников Л. В., Мальцев А. А. Приборы и техника эксперимента, 1974, № 6, с. 210.
- Мурачев В. Б., Варламова И. Ф., Терганова М. В., Васilenко И. А., Бырихин В. С., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 1, с. 150.
- Криохимия / Под ред. Московица М., Озина Г. М.: Мир, 1979, с. 35.
- Каргин В. А., Кабанов В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 602.
- Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1965, т. 162, № 1, с. 136.
- Каплан А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 9, № 8, с. 639.

13. Герасимов Г. Н., Беспыткина Т. А., Сабирови Т. М., Абкин А. Д. Докл. АН ССР, 1973, т. 209, № 3, с. 628.
14. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
15. Крещков А. П. Основы аналитической химии. 2-е изд. М.: Химия, 1971.
16. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1974, с. 99.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.VII.1981

SOLID-PHASE POLYMERIZATION OF CYCLOPENTADIENE
IN THE PRESENCE OF TITANIUM TETRACHLORIDE

Sergeev G. B., Komarov V. S., Bekhterev V. N.

Summary

The solid-phase polymerization of cyclopentadiene in the presence of $TiCl_4$ in the sample obtained by the condensation of reagents onto the surface cooled down to 77K has been studied by IR and UV-spectroscopy methods. At definite thickness of the sample at 77K the polymerization of diene was found to proceed instantaneously with the formation of the polymer containing 1,2- and 1,4-fragments. The instantaneous polymerization is apparently the result of the structural reorganization of the sample. At heating of the polymer prepared at 77K up to 300K in the presence of $TiCl_4$ the migration of the double bond in the direction of the main chain was observed. As a result of this migration fragments of polymer chain with conjugated double bonds were formed. The decrease of the thickness of initial sample or decrease of the rate of the condensation of reagents was found to result in the gradual proceeding of polymerization at enhancing of the temperature in the glassy sample up to high degrees of conversion (90-100%).