

УДК 541.64:66.068

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗОЛА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ**

*Гильман А. Б., Шифрина Р. Р., Дворникова К. В.,
Платонов В. Е., Колотыркин В. М., Потапов В. К.,
Якобсон Г. Г.*

Изучено влияние введения атомов фтора в бензольное кольцо на полимеризацию таких соединений в плазме тлеющего разряда. Получены сравнительные данные для бензола, фторбензола, *m*- и *n*-дифторбензола, 1,3,5-трифторбензола, 1,2,3,5-тетрафторбензола, пентафторбензола и гексафторбензола. Синтезированные полимеры охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и элементного микроанализа. Сделаны предположения о возможном механизме их образования.

Ранее нами была показана возможность получения полимеров на основе некоторых полифторированных ароматических соединений, в том числе гексафторбензола, в тлеющем разряде [1]. Полученные данные свидетельствовали о том, что при полимеризации происходят процессы, связанные с глубокими превращениями полифторированных ароматических колец (по-видимому, как с их раскрытием, так и без него).

Для получения более полной картины влияния атомов фтора в кольце на полимеризацию ароматических фторзамещенных соединений в настоящей работе получены сравнительные данные по полимеризации бензола и его фторпроизводных.

Физико-химические константы и методы очистки использованных в работе мономеров приведены в табл. 1.

Методика и условия получения полимеров в тлеющем разряде были подробно описаны нами ранее [9]. Идентификацию синтезированных полимеров проводили с помощью ИК-спектроскопии. Снятую с электродов пленку полимера измельчали и запрессовывали в таблетки с бромистым калием, ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 (ГДР). Толщину пленок полимера в кинетических опытах определяли микроинтерферометрическим методом [2].

Кинетические исследования показали, что по величине скорости роста пленки полимера на электродах все изученные соединения могут быть разделены на две группы: первая — соединения I, II, VII и VIII ($\sim 90 \text{ \AA/c}$), вторая — соединения IV—VI ($\sim 130 \text{ \AA/c}$). Результаты элементного анализа и брутто-формулы элементарного звена полимеров представлены в табл. 2, а изменение отношения F : C и H : C в полимерах по сравнению с мономерами — в табл. 3.

Таблица 1
Физико-химические константы исходных соединений

Соединение		Т. кип., °C	n_D^{20}	Литература
Бензол	(I)	80,4	1,5020	[2]
Фторбензол	(II)	85,0—85,5	1,4670	[3]
<i>m</i> -Дифторбензол	(III)	83,0—84,0	1,4400	[4]
<i>n</i> -Дифторбензол	(IV)	89,0	1,4422	[5]
1,3,5-Трифторбензол	(V)	75,5	1,4140	[6]
1,2,3,5-Тетрафторбензол	(VI)	83,0	1,4038	[7]
Пентафторбензол	(VII)	86,0—87,0	1,3913	[8]
Гексафторбензол	(VIII)	81,0—82,0	1,3770	[1]

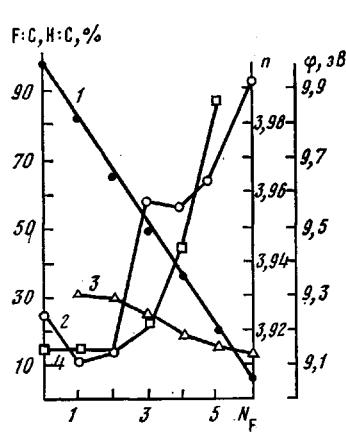


Рис. 1

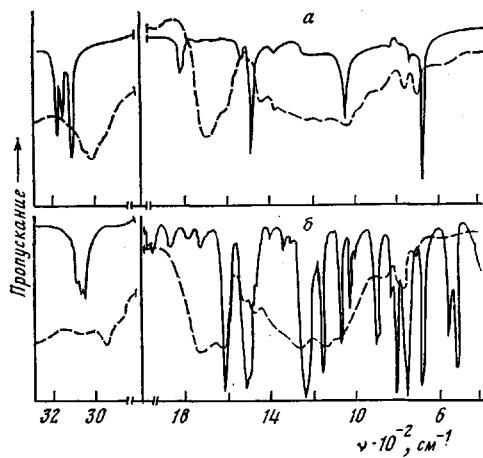


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость суммы порядков n связей С—С по работе [11] (1), потенциалов ионизации ϕ для фторсодержащих производных бензола по работе [10] (2), а также отношений F:C (3) и H:C (4) в соответствующих полимерах от количества атомов F в ароматическом кольце N_F

Рис. 2. ИК-спектры бензола (а),monoфторбензола (б) (сплошные линии). Штриховые линии — соответствующие полимеры, полученные в тлеющем разряде

На рис. 1 сопоставлены литературные данные по потенциалам ионизации, измеренным методом фотоионизации [10], и по величинам сумм порядков связей [11] исследованных нами соединений. Здесь же представлены графические изменения содержания фтора и водорода в полимерах по сравнению с мономерами. Видно, что потеря водорода для этих соединений является значительной при его высоком содержании в мономе-

Таблица 2

Элементный состав мономеров и полимеров

Соединение	Элементный состав мономера, вес. %			Формула мономера	Элементный состав полимера, вес. %				Брутто-формула мономерного звена в полимере
	C	H	F		C	H	F	O	
I	92,25	7,75	—	C ₆ H ₆	88,89	7,10	—	4,02	C ₆ H _{5,7} O _{0,20}
II	74,98	5,24	19,78	C ₆ H ₅ F	70,15	3,86	5,87	20,12	C ₆ H _{4,33} F _{0,32} O _{1,29}
III	63,16	3,53	33,31	C ₆ H ₄ F ₂	64,44	2,58	19,53	13,45	C ₆ H _{2,86} F _{1,15} O _{0,94}
IV	63,16	3,53	33,31	C ₆ H ₄ F ₂	62,63	2,48	20,49	14,40	C ₆ H _{2,84} F _{1,24} O _{1,04}
V	54,56	2,29	43,15	C ₆ H ₃ F ₃	55,54	1,58	32,44	10,44	C ₆ H _{2,03} F _{2,21} O _{0,84}
VI	48,01	1,34	50,65	C ₆ H ₂ F ₄	50,50	1,13	38,54	9,83	C ₆ H _{1,59} F _{2,88} O _{0,88}
VII	42,87	0,61	56,52	C ₆ HF ₆	43,36	0,54	47,05	9,05	C ₆ H _{0,89} F _{4,12} O _{0,94}
VIII	38,74	—	61,26	C ₆ F ₆	40,18	—	54,02	5,80	C ₆ F _{5,10} O _{0,85}

Таблица 3

Изменение соотношения F:C и H:C в полимерах по сравнению с мономерами

Соединение	Величина отношения F : C			Величина отношения H : C		
	в мономере	в полимере	остаток в полимере *, %	в мономере	в полимере	остаток в полимере *, %
I	0	0	0	1,000	0,950	15,8
II	0,167	0,053	34,7	0,833	0,660	15,8
III	0,333	0,192	28,8	0,667	0,478	16,0
IV	0,333	0,206	34,0	0,667	0,478	16,0
V	0,500	0,368	25,8	0,500	0,340	22,7
VI	0,667	0,482	18,1	0,333	0,266	39,9
VII	0,833	0,687	17,5	0,167	0,148	88,0
VIII	1,000	0,850	14,2	0	0	0

* В процентах к одному атому F или H в мономере.

ре и существенно уменьшается при переходе к полимеру на основе соединения VII.

Отметим также, что, несмотря на возрастание потенциалов ионизации с увеличением количества атомов фтора в бензольном кольце, содержание его в соответствующих полимерах уменьшается в ~ 2 раза. По-видимому, наблюдаемая для фтора закономерность связана скорее с понижением степени ароматичности фторзамещенных бензолов [11], следствием которой может быть возрастание роли реакций, приводящих к разрыву ароматического кольца и к изомеризации. В работе [1] были высказаны предположения относительно разрыва ароматического кольца в соединении VIII. Уменьшение содержания фтора и водорода в случае полифтор-

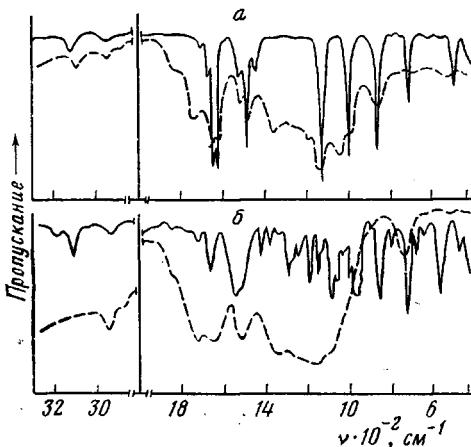


Рис. 3

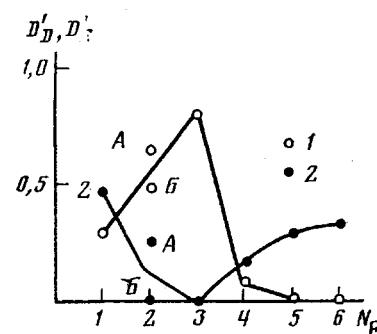


Рис. 3. ИК-спектры трифторбензола (a), пентафторбензола (б) (сплошные линии). Штриховые линии – соответствующие полимеры, полученные в тлеющем разряде
Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения D_B' (1) и D_E' (2) в ИК-спектрах полимеров от количества атомов фтора в ароматических кольцах соответствующих мономеров: A – соединение III, Б – IV

бензолов можно объяснить также наличием вторичных процессов спшивания образующихся полимерных цепей. Вероятен и путь образования полимера без разрыва колец – посредством их конденсации или прививки к уже образовавшейся полимерной цепи. Возможность первого из этих процессов была определена нами в работе [1], а наличие второго показано авторами работы [12] на примере монохлор- и монофторбензола.

Существенная информация о структуре полимеров и о соотношении реакций, приводящих к их образованию, получена нами при изучении ИК-спектров в сравнении с соответствующими спектрами мономеров (рис. 2 и 3). Наиболее заметными и общими изменениями для всего рассматриваемого ряда соединений являются следующие: появление широкого и интенсивного поглощения в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и достаточно-интенсивной полосы в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, исчезновение очень интенсивных и узких полос мономера в области $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Следует отметить также присутствие полос в области $1500\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, характеризующих фторированное бензольное кольцо. О наличии поглощения в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ мы уже сообщали при исследовании полимеризации некоторых полифторароматических производных [1] и отнесли это погло-

щение к валентным колебаниям связей в группе $-\text{C}-\text{F}$. Такое же мнение высказано при исследовании поливинилфторида [13], в этой работе интенсивные полосы поглощения 1142 и 1084 см^{-1} были отнесены к колебаниям $-\text{C}-\text{F}$. Кроме того, при изучении обработки газообразным фтором ПЭ-

пленки [14] показано, что в ИК-спектре наблюдается очень широкая и интенсивная полоса в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Сравнивая полученные нами результаты с приведенными выше литературными данными, можно предположить, что появление алифатической цепочки, включающей группы $-\text{C}\text{--F}$, при полимеризации фторароматических производных может

быть следствием процессов, связанных с разрывом кольца. В такой схеме полимеризации вторичными могут быть реакции спшивания цепей и прививки к ним ароматических колец. Можно представить, что одним из путей появления алифатической цепи в продуктах полимеризации ароматических углеводородов и их фторпроизводных является образование в условиях тлеющего разряда валентных изомеров ароматических соединений,

Таблица 4

Положение полос поглощения в ИК-спектрах полимеров

Соединение	Положение полос, см^{-1}				
	A	B	C	D	E
I	1710	1600	—	860	760, 700
II	1730	1620	1500	850	765, 705
III	1720	1620	1510	860	—
IV	1700	1630	1510	860	775
V	1730	1620	1510	860	—
VI	1730	1640	1520	860	750
VII	1730	1650	1525	—	730
VIII	1730	1640	1530	—	730

в частности структур Дьюара [15]. Эти структуры образуются из бензола и фторпроизводных под действием УФ-излучения; изомеризация при этом является промежуточной стадией, ведущей к появлению алифатических участков полимерной цепи.

В спектрах мономеров в области $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$ имеются очень интенсивные и узкие полосы поглощения, характеризующие замещение в бензольном кольце. В спектрах же полимеров появляются новые полосы, также связанные с замещением в ароматических колцах в зависимости от пути их включения в структуру полимера.

Мы попытались оценить характер изменения соотношения полос поглощения в области $690\text{--}770\text{ см}^{-1}$ и около 860 см^{-1} в зависимости от строения исходного мономера. Полосы в области $690\text{--}770\text{ см}^{-1}$ характеризуют монозамещение в бензольном кольце, а поглощение около 860 см^{-1} — ди- и полизамещение [16]. Монозамещение может быть связано с прививкой ароматических колец к полимерной цепи, тогда как остальные виды замещения обусловлены, вероятно, их конденсацией. Подобная оценка была использована в работе [12] для определения структуры полимера на основе монофтор- и монохлорбензола.

На рис. 4 представлены результаты изменения относительной оптической плотности полос поглощения 760 и 850 см^{-1} в спектрах полимеров в зависимости от количества атомов фтора в исходных мономерах. Положение полос поглощения и их обозначения приведены в табл. 4. Для соединений VII и VIII рассчитывали оптическую плотность полосы поглощения 730 см^{-1} , характеризующую присоединение ароматических колец в положении *пара-пара* [1]. Величину оптической плотности вышеупомянутых полос определяли по отношению оптической плотности при $\nu = 1300\text{ см}^{-1}$, которая обусловлена поглощением полимерной алифатической цепи и в спектрах мономеров полностью отсутствует (D_D' и D_E'). Из рис. 4 видно, что основные различия в ходе кривых наблюдаются в области, соответствующей промежуточному содержанию атомов фтора (2–3 атома) в мономере. Так, в случае соединения V полоса 760 см^{-1} практически отсутствует, тогда как полоса 850 см^{-1} максимальна. Основываясь на сказанном выше, можно полагать, что для соединения V наиболее

существенным процессом включения ароматических колец в структуру полимера является их конденсация, а для соединений VII и VIII – прививка колец к алифатической полимерной цепи. При малом содержании фтора (соединение II) ни одна из этих реакций не является преобладающей. Таким образом, исследование поведения фторзамещенных бензола позволило уточнить механизм полимеризации, предложенный нами ранее для соединения VIII [1].

Характер изменения относительной оптической плотности полосы поглощения в областях 1500–1550 и 1600–1650 cm^{-1} , относящихся к валентным колебаниям фторароматического кольца в полимере (D_{b}' и D_{c}'), в зависимости от количества атомов фтора исходного мономера оказался аналогичным рассмотренному на рис. 4.

Результаты элементного анализа показали присутствие в составе всех полимеров кислорода, содержание которого уменьшалось по мере увеличе-

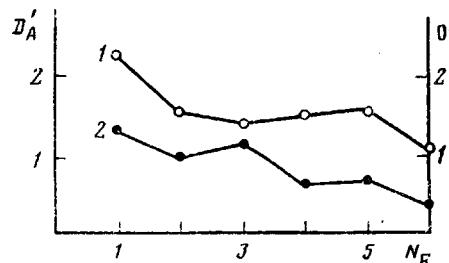


Рис. 5. Зависимость величины отношения $O:C$ (1) и относительной оптической плотности полосы поглощения D_A' (2) в ИК-спектрах полимеров от количества атомов фтора в ароматических кольцах мономеров

ния количества атомов фтора в исходном мономере. Это было подтверждено появлением в их ИК-спектрах полосы поглощения в области 1700–1750 cm^{-1} , характеризующей колебания карбонильных групп (рис. 2, 3). На рис. 5 представлена зависимость оптической плотности D_A' для указанных полос в спектрах полимеров в зависимости от количества атомов фтора в исходных мономерах. Видно, что с увеличением числа атомов фтора оптическая плотность уменьшается, что согласуется с данными элементного анализа (табл. 2). В настоящее время принято считать, что наличие кислорода связано, по-видимому, с окислительными процессами при вынесении полученных в тлеющем разряде полимеров в атмосферу воздуха [17].

В случае соединений III–VI со средним содержанием атомов фтора в мономере наблюдалась более высокая скорость полимеризации. Сравнение этих данных с результатами изучения изменения структуры полимера с помощью ИК-спектров приводит к выводу о том, что, по-видимому, увеличение скорости полимеризации обусловлено увеличением роли процесса конденсации фторароматических колец. Аналогичные наблюдения были сделаны нами в работе [1]. Однако следует отметить, что наиболее вероятным путем полимеризации фторзамещенных производных бензола являются реакции, связанные с разрывом фторароматического кольца и образованием алифатических участков цепей с последующим спиванием и прививкой фторированных ядер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гильман А. Б., Шифрина Р. Р., Дворникова К. В., Колотыркин В. М., Платонов В. Е., Потапов В. К., Якобсон Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 155.
2. Гильман А. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973. 116 с.
3. Синтезы фторорганических соединений/Под редакцией Кнунианца И. Л., Якобсона Г. Г. М.: Химия, 1977, с. 137.
4. Синтезы фторорганических соединений/Под редакцией Кнунианца И. Л., Якобсона Г. Г. М.: Химия, 1973, с. 126.
5. Bergman E. D., Berkovic S., Ikan R. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 23, p. 6037.
6. Finger G. C., Reed F. H., Finnerty J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 1, p. 153.
7. Finger G. G., Reed F. H., Oesterling R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 1, p. 152.
8. Синтезы фторорганических соединений/Под редакцией Кнунианца И. Л., Якобсона Г. Г. М.: Химия, 1973, с. 139.

9. Тузов Л. С., Гильман А. Б., Щуров А. Н., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2414.
10. Вовна В. И., Вилесов Ф. И. В кн.: Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975, с. 98.
11. Полета О. Успехи химии, 1971, т. 40, № 5, с. 855.
12. Kronick P. L., Jesch K. F., Bloor J. E. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 2, p. 733.
13. Lerbi G., Cortili G. Spectrochim. Acta, 1970, v. 26, № 3, p. 733.
14. Blackwell C. S., Degen P. L., Osterholtz F. D. Appl. Spectroscopy, 1978, v. 32, № 5, p. 480.
15. Van Tamelen E. E., Pappas S. P. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 19, p. 3789.
16. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 88.
17. Щуров А. Н., Тузов Л. С., Гильман А. Б., Колотыркин В. М., Туцицкий Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 3, с. 582.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Новосибирский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
28.XII.1981

POLYMERIZATION OF FLUORINE-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF BENZENE IN GLOW DISCHARGE

Gil'man A. B., Shifrina R. R., Dvornikova K. V., Platonov V. Ye.,

[Kolotyrkin V. M.], Potapov V. K., Yakobson G. G.

Summary

The influence of introducing of fluorine atoms into benzene ring on polymerization of such compounds in glow discharge plasma has been studied. The comparative data for benzene, fluoro-benzene, *m*- and *p*-difluoro-benzene, 1,3,5-trifluoro-benzene, 1,2,3,5-tetrafluoro-benzene, pentafluoro-benzene and hexafluoro-benzene were obtained. The synthesized polymers were identified by IR-spectroscopy and elemental microanalysis methods. The assumptions about the mechanism of their formation were made.