

УДК 541.64:621.384.52

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ  
ПЕРФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ**

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

Изучена полимеризация в плазме тлеющего разряда некоторых перфторированных соединений: перфторбензоциклогексана, перфториндана, перфтортетралина, перфтор-*o*-ксилола, перфтормезитилена, перфторцикlopентена, перфторциклогексена и перфтордекалина. Исследованы кинетика образования полимеров, их элементный состав и ИК-спектры. Показано, что увеличение скорости образования пленок полимеров для перфторароматических соединений связано с протеканием процессов, при которых разрушение фторароматических колец минимально, — это принцип конденсации ядер с помощью связующих алифатических участков цепей. Указанные участки образуются как при разрыве ароматических колец, так и при превращении заместителей (для замещенных соединений).

Ранее было показано [1, 2], что одним из наиболее вероятных путей образования полимеров из полифторированных ароматических соединений в тлеющем разряде является процесс, связанный с разрывом колец и образованием алифатических связей C—F. Возможно, этот процесс протекает через образование в условиях плазмы валентных изомеров ароматических соединений, в частности структур Дьюара [3], которые могут быть промежуточной стадией в процессе полимеризации с раскрытием кольца. Значительное различие в скоростях роста пленки в исследованном ранее ряду полифторированных ароматических соединений зависело от характера замещения в бензольном кольце и вида заместителя [1]. Максимальная величина скорости и наибольшее содержание фторированных ароматических колец в полимерах (по данным ИК-спектроскопии) были обнаружены для перфторстиrola. Последнее связано с возможностью протекания процессов полимерообразования за счет конденсации с учетом ароматических ядер и винильной группы.

Для выяснения высказанного предположения, а также для рассмотрения других особенностей процесса была изучена полимеризация в разряде некоторых полифторированных соединений, содержащих ароматические кольца, алициклические элементы и CF<sub>3</sub>-группы, перфторбензоциклогексана (I), перфториндана (II), перфтортетралина (III), перфтор-*o*-ксилола (IV), перфтормезитилена (V), перфторцикlopентена (VI), перфторциклогексена (VII) и перфтордекалина (VIII). Физико-химические характеристики и методы синтеза и очистки указанных соединений приведены в табл. 1.

Методика и условия получения полимеров в тлеющем разряде даны в работе [11]. Для идентификации синтезированных полимеров использовали методы ИК-спектроскопии и элементного микроанализа [2]. Толщину пленок полимера в кинетических опытах определяли микроинтерферометрическим способом [12].

Результаты кинетических исследований, элементного микроанализа и величины отношений F:C и O:C в мономерах и соответствующих полимерах представлены в табл. 2. На рис. 1 приведены наиболее характерные ИК-спектры мономеров и полимеров для исследованного ряда соединений.

Таблица 1

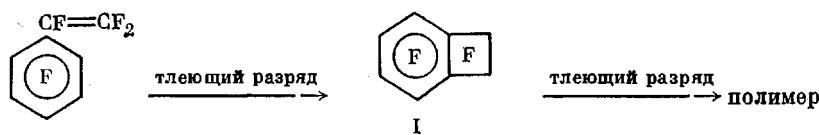
## Физико-химические характеристики и методы очистки исходных соединений

Соединение	Структурная формула	$T_{\text{кип}}$	$n_D^{20}$	Метод синтеза и очистки
I		117	1,3875	[4]
II		141–142	1,3810	[5]
III		166	1,3822	[5]
IV		128	1,3670	[6]
V		139	1,3580 *	[7]
VI		25	1,3025	[8]
VII		52–53 (при 750 мм)	1,2960	[9]
VIII		140	1,3138 *	[10]

\* Измерено нами.

В ИК-спектрах полимеров, полученных в тлеющем разряде из соединений, содержащих перфторированное бензольное кольцо (I–V), обнаружены аналогично работам [1, 2], широкая полоса поглощения 1100–1300  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания C–F), полоса 1520–1540  $\text{cm}^{-1}$  (валентные скелетные колебания фторированного кольца), полосы в области 1700–1750  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания карбонила), а также полоса поглощения 750  $\text{cm}^{-1}$ . Отнесение последней полосы обсуждалось в работе [13], посвященной изучению процесса полимеризации тетрафторэтилена в разряде, и было связано с наличием в полимере фрагмента  $\text{--CF--CF}_3$ .

Ранее было показано [14], что при облучении УФ-светом полифторированных стиролов происходит образование перфторбензоцикlobутенов, а при фотолизе полифторированных алкенилбензолов, у которых двойная связь не сопряжена с кольцом, идет образование полифторпроизводных бензола Дьюара. Если бы аналогичный процесс имел место при воздействии тлеющего разряда на перфторстирол, то в действительности в процесс полимеризации могло бы вступать изомерное перфторстиролу соединение I



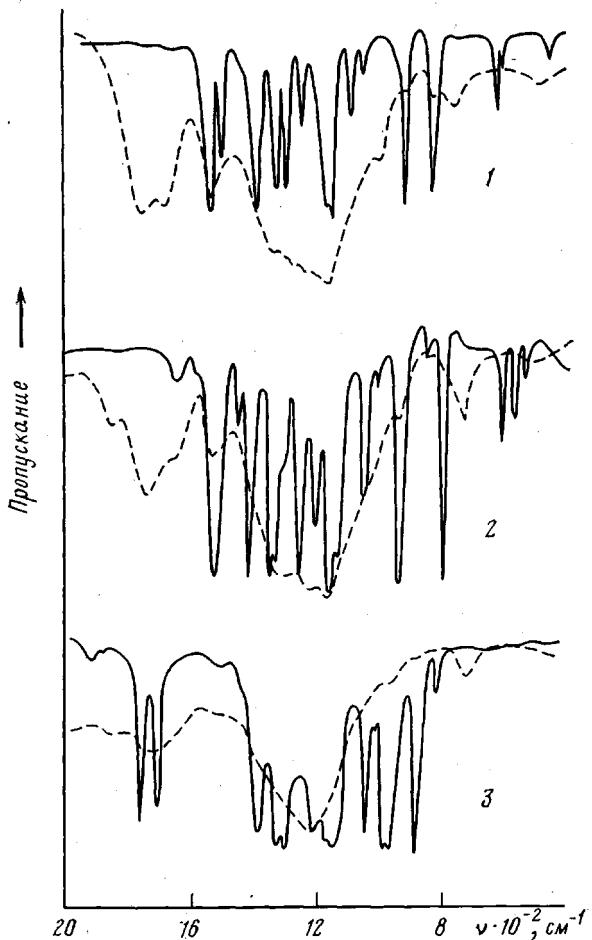


Рис. 1. ИК-спектры мономеров (сплошная линия) перфторцикlobутена (1), перфтортиранда (2), перфторциклоцентена (3) и соответствующих полимеров (штриховая линия)

Известно, что у циклических соединений способность к раскрытию цикла в общем случае зависит от его напряженности, которая в свою очередь связана с размером цикла [15]. Сравнительно напряженное фторированное бутеновое кольцо в соединении I могло бы раскрываться в реакции полимеризации, а бензольное кольцо при этом в большей степени могло бы сохраняться. Такая точка зрения вполне согласуется с полученными нами данными: величина скорости роста полимера из соединения I была очень высока (табл. 2), а содержание фторированных бензольных колец максимально (рис. 2).

Нами было показано, что изменение относительной оптической плотности полосы поглощения  $1540 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) было симбатно изменению скоростей роста пленок полимера в ряду соединений I–III, причем обе эти величины коррелировали с размером насыщенного фторированного кольца, конденсированного с фторированным бензольным кольцом. Для перфтортетралина насыщенный шестичленный цикл не является напряженным; было показано, что скорость роста пленки полимера и содержание фторированных бензольных колец существенно уменьшалось — до величин, характерных для гексафторбензола [2]. Эти результаты согласуются с данными работы [16], в которой была установлена симбатность между величиной и устойчивостью цикла к электронному удару, т. е. энергия активации фрагментации циклических соединений типа

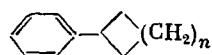


Таблица 2

Данные по элементному составу и скоростям роста полимерных пленок

Соединение	Элементный состав мономера, %		Элементный состав полимера, %			Брутто-формула полимера	Отношение F : C		Скорость роста пленки полимера, Å/с
	C	F	C	F	O		в мономере	в полимере	
I	38,73	61,27	37,96	47,62	14,42	$C_8F_{6,34}O_{2,28}$	1,00	0,79	750
II	36,26	63,74	37,19	51,88	10,93	$C_9F_{7,92}O_{2,03}$	1,11	0,88	200
III	34,50	65,50	37,53	52,61	9,86	$C_{10}F_{8,9}O_{1,97}$	1,20	0,89	120
IV	33,56	66,44	38,43	49,48	12,09	$C_8F_{6,45}O_{4,87}$	1,25	0,82	270
V	32,14	67,86	35,98	58,56	5,46	$C_9F_{9,14}O_{0,99}$	1,34	1,04	90
VI	28,32	71,68	34,60	59,69	5,71	$C_5F_{5,45}O_{0,82}$	1,60	1,09	90
VII	27,50	72,50	33,04	60,04	6,92	$C_6F_{6,9}O_{0,94}$	1,67	1,15	90
VIII	25,99	74,01	33,82	61,46	4,72	$C_{10}F_{11,5}O_{1,03}$	1,8	1,15	70

повышается при переходе от напряженного фенилциклогексанового (170,1 кДж/моль) к ненапряженному фенилциклогексановому производному (310,0 кДж/моль).

Сравнение ИК-спектров полимеров из перфторстиrolа и соединения I [1] показало их подобие, что, по-видимому, свидетельствует о сходстве их структур. Таким образом, полученные данные не противоречат предложенной выше схеме полимеризации для перфторстиrolа, в то же время не исключают и другие пути, в частности путь через образование димера перфторстиrolа.

Полученная взаимосвязь между скоростью роста пленки полимера и содержанием в нем фторароматических колец, с одной стороны, и с величиной и напряженностью цикла с другой,—позволяет высказать некоторые соображения о процессах, протекающих при плазмохимической полимеризации полифторбензоциклоалканов и перфторстиrolа. Вероятно, в разряде может происходить изомеризация последнего в перфторбензоциклогексан, который в процессе полимеризации затем разрушается; в результате возникают алифатические связи, соединяющие перфторароматические ядра.

Вопрос о полимеризации соединения IV сложен. С одной стороны, процесс мог бы протекать путем отрыва атома фтора от группы  $CF_3$  (при этом нельзя исключить возможность превращения в соединение I), с другой — по аналогии с октафтортолуолом, в процессе полимеризации могло непосредственно участвовать фторированное бензольное кольцо. С возможностью полимеризации по первому пути согласуются данные по увеличению скорости роста пленки полимера в сравнении с октафтортолуолом и перфтормезитиленом и увеличению содержания в нем перфторированных колец. (рис. 2), а также значительное уменьшение отношения F : C в полимере (табл. 2).

Интересно отметить, что скорости роста пленок полимера из соединения IV и перфторстиrolа одинаковы, а их ИК-спектры подобны.

Для перфтормезитиlena путь, связанный с отрывом атомов фтора от  $CF_3$ -групп, реализуется, видимо, в меньшей степени, о чем может свидетельствовать величина скорости образования полимера и его состав (рис. 2, табл. 2). По-видимому, в этом случае основную роль мог бы играть процесс, аналогичный тому, который наблюдается в случае октафтортолуола [1].

С целью более полного понимания роли фторированного бензольного кольца при полимеризации перфторбензоциклоалканов представляло интерес изучить полимеризацию соответствующих фтор-циклоалканов, не содержащих фторированного бензольного кольца, например соединения VI и VII. Скорость роста пленок полимера из этих соединений, видимо, в меньшей степени зависит от размера кольца, а величина ее меньше, чем для перфторбензоциклоалканов. На первый взгляд, странным кажется тот факт, что наличие олефиновой связи в соединениях VI и VII не придает последним большей склонности к полимеризации, чем менее активным

в этом отношении перфторбензоциклоалканам. Можно отметить, что скорость полимеризации соединений VI и VII близка к скорости полимеризации такого циклического соединения, как перфтордекалин (VIII).

Ранее близкие величины скоростей роста полимеров для алифатических и олефиновых соединений отмечали авторы работы [17]. Было предложено три типа реакций в процессе полимеризации подобных соединений: раскрытие двойных связей, разрыв связей C—C и отрыв водорода. Для соединений VI—VIII возможны, по-видимому, все три указанных типа реакций, причем третья — отрыв атома фтора. Реальность последней реакции подтверждается уменьшением содержания фтора в полимерах, полученных из этих соединений, по сравнению с полимерами из соединений I—IV. Следует также отметить, что и ИК-спектры полимеров на

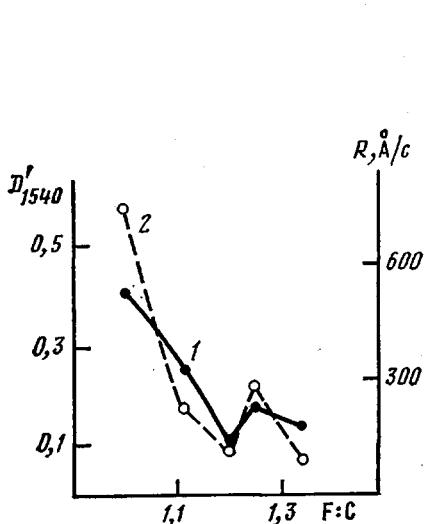


Рис. 2

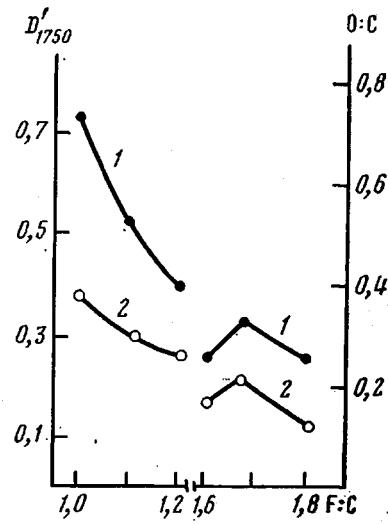


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительной оптической плотности полосы поглощения  $1540 \text{ см}^{-1}$   $D'_{1540}$  [2] (1) и скорости роста полимерной пленки (2) от отношения F:C в полимерах

Рис. 3. Зависимость относительной оптической плотности полосы поглощения  $1750 \text{ см}^{-1}$   $D'_{1750}$  [2] (1) и отношения O:C (2) в полимерах от величины отношения F:C в исходных мономерах

основе соединений VI, VII очень сходны между собой и со спектрами для полимера из перфтордекалина VIII. ИК-спектр полимера VI представлен на рис. 1. Наиболее интенсивна в нем широкая полоса поглощения в области  $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C—F), характерная для всех изученных нами полимеров фторированных соединений. Кроме того, присутствуют полосы поглощения в области  $1700\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания карбонила) и полоса поглощения  $750 \text{ см}^{-1}$ , об отнесении которой упоминали выше.

На рис. 3 сопоставлены результаты измерений относительной оптической плотности полосы поглощения  $1750 \text{ см}^{-1}$  для соединений I—III и VI—VIII и данные элементного анализа для отношения O:C. Следует отметить симбатность этих результатов, а также тот факт, что образование карбонилсодержащих соединений наиболее проявляется в процессе полимеризации перфторароматических производных и менее выражено для перфторалициклических соединений. В работе [18] было высказано мнение, что кислородсодержащие группы в полимерах, образующихся в тлеющем разряде, вначале появляются в виде перекисей. С этой точки зрения увеличение содержания кислорода в полимерах, полученных из соединений I—III, т. е. из полифторпроизводных бензола, можно было бы объяснить большей стабильностью ароматических пероксидных радикалов типа  $\text{Ar}_2\text{O}^\cdot$  по сравнению с неароматическими типа  $\text{Alk}_2\text{O}^\cdot$ , находящимися в полимерных цепях. В то же время в полимере из соединения V содер-

жение кислорода не столь велико, что может быть обусловлено меньшим содержанием ароматических колец в полимерной цепи.

Таким образом, полученные данные позволяют с достаточной степенью определенности связать увеличение скорости образования пленок полимеров из перфторароматических соединений в тлеющем разряде с наличием в этих соединениях орто-расположенных алкильных групп или с возможностью их образования в рассматриваемом процессе.

#### 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., Шифрина Р. Р., Дворникова К. В., Платонов В. Е., Колотыркин В. М., Потапов В. К., Якобсон Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1050.
3. Van Tamelen E. E., Rappas S. P. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 19, p. 3789.
4. Платонов В. Е., Сенченко Т. В., Якобсон Г. Г. Ж. орган. химии, 1976, т. 12, № 4, с. 816.
5. Платонов В. Е., Фурин Г. Г., Малюта Н. Г., Якобсон Г. Г. Ж. орган. химии, 1972, т. 8, № 2, с. 430.
6. Gething B., Patrickand C. R., Tatlow J. C. J. Chem. Soc., 1961, p. 1574.
7. Синтезы фторогорганических соединений. Мономеры и промежуточные продукты/Под ред. Крунянца И. Л., Якобсона Г. Г. М.: Химия, 1977, с. 142.
8. Henne A. L., Latif K. A. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 2, p. 610.
9. Ловлейс Л., Роуч Д., Постельник У. Алифатические фторсодержащие соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 130.
10. Ohyanagi H., Mitsuno T. Intern. Congress for Nutrition, 10-th Progressings Symposium on Perfluorochemical Artificial Blood, Kyoto, 1976, p. 21.
11. Тузов Л. С., Гильман А. Б., Шуров А. Н., Колотыркин В. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2414.
12. Гильман А. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973, 116 с.
13. Oberbeck W. F., Mayhan K. G., Jawas W. J. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 9, p. 2805.
14. Бровко В. В., Соколенко В. А., Якобсон Г. Г. Ж. орган. химии, 1974, т. 10, № 11, с. 2385.
15. Граник В. Г. Успехи химии, 1982, т. 51, № 2, с. 207.
16. Заикин В. Г., Михай А. И., Сметанкин В. И., Финкельштейн Е. Ш. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 9, с. 2143.
17. Yasuda H., Butgarner M. O., Hillman J. J. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 2, p. 531.
18. Westwood A. R. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 4, p. 363.

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

Новосибирский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
2.II.1983

#### FEATURES OF POLYMERIZATION OF SOME PERFLUORINATED AROMATIC AND ALICYCLIC COMPOUNDS IN GLOW DISCHARGE

Gil'man A. B., Shifrina R. R., Platonov V. Ye., Dvornikova K. V.,  
Kolotyrkin V. M., Potapov V. K., Yakobson G. G.

#### Summary

Polymerization in glow discharge plasma of some perfluorinated compounds: perfluorobenzocyclobutene, perfluoroindane, perfluorotetraline, perfluoro-*o*-xylene, perfluromesitylene, perfluorocyclopentene, perfluorocyclohexene and perfluorodecaline has been studied. The kinetics of polymers formation, their elemental composition and IR-spectra were studied. The increase of the rate of the formation of polymer films of perfluoroaromatic compounds was shown to be related with processes characterized by minimal breaking of fluoroaromatic rings, those were the processes of condensation of rings with participation of aliphatic parts of chains. These parts were formed both as a result of breaking of aromatic rings and of transformation of substituents (for substituted compounds).