

УДК 541(64+15):547.565.2

**РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ
НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА
И *n,n'*-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАНА**

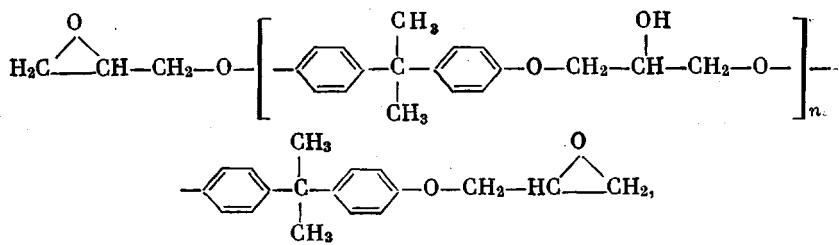
*П. В. Сидякин, В. Л. Карпов, Б. Н. Егоров,
З. С. Егорова*

Для синтеза новых эпоксидаиновых олигомеров (ЭО), обладающих повышенной по сравнению с известными радиационной стойкостью, а также для разработки новых радиационностойких эпоксидных материалов необходимы сведения об изменении химической структуры и физических свойств ЭО под действием γ -излучения. Исследованию действия γ -излучения на состав и свойства эпоксидов посвящены работы ряда авторов [1—3]. Однако радиационно-химические превращения олигомеров и полимеров этого класса исследованы недостаточно. Так, по вопросам радиационного «спшивания» и деструкции эпоксидов мнения авторов отдельных работ расходятся [2, 3].

Цель данной работы — исследование действия γ -излучения на твердый ЭО повышенного молекулярного веса M , синтезированный из эпихлоргидрина и *n,n'*-диоксидифенилпропана (ДФП). Исследование радиационной стойкости ЭО представляет также практический интерес, так как полимеры подобного типа широко используются.

Исследуемый ЭО обладает следующими характеристиками: средний M (эбулиометрия) около 1000; температура плавления ($T_{пл}$) 65—67°; эпоксидное число (э. ч.) 8,2; гидроксильное число (г. ч.) 6,3.

По своим основным характеристикам олигомер близок к промышленным маркам Э-41, Э-33 и ЭД-13. Указанным олигомерам соответствует структурная химическая формула



где $n = 2; 3$.

Методика эксперимента

Порошки и мелкие зерна олигомера облучали при комнатной температуре в вакууме (10^{-5} мм) γ -излучением Co^{60} (мощность дозы 1,4 Мрад/час) в пределах доз от 50 до 2000 Мрад.

Химические изменения, вызванные действием излучения, устанавливали методом ИК-спектроскопии, а также методами качественного и количественного химического анализа. ИК-спектры записаны на спектрофотометре UR-10 (таблетки с КBr). Для оценки относительных количественных изменений химического состава по отдельным полосам ИК-спектра методом базовой линии рассчитывали кажущуюся оптическую

плотность (КОП) [4] и относили КОП исследуемых полос к полу сумме КОП полос 1520 и 1612 см^{-1} , принятых за внутренний стандарт [5]. Относительная ошибка определения КОП указанным методом составляет: для полос 870, 920, 1368, 1390, 1420 и 1720 см^{-1} — 15%; для полос 830, 1188, 1250 см^{-1} — 10%; для полос 1040, 1110, 1135, 1470, 1612, 2870, 2930 и 2970 см^{-1} — 8%. Исследованию спектров ЭО предшествовала работа по исследованию спектров ряда модельных соединений с целью уточнения отнесения некоторых полос ИК-спектров ЭО.

Содержание гидроксильных групп в ЭО определяли по методике [6] (относительная ошибка опыта не выше 15%), а свободного ДФП — по методике [7] (чувствительность метода 0,005%, относительная ошибка не выше 15%).

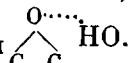
Для обнаружения возможного спивания ЭО [1—3] проводили измерение $T_{\text{пл}}$ необлученного и облученного различными дозами олигомера. Для сравнения определяли также зависимость от дозы $T_{\text{пл}}$ ЭО с более высоким молекулярным весом: с $M \sim \sim 1600$, $T_{\text{пл}} = 76\text{--}78^\circ$, э.ч. = 3,5 и с $M = 2000$, $T_{\text{пл}} = 81\text{--}84^\circ$, э.ч. = 2,8.

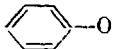
Структурные изменения, происходящие в олигомере в результате воздействия γ -излучения, исследовали методом рентгенографии. Дифрактограммы записаны на дифрактометре УРС-50И в монохроматическом излучении железа (K_α) по методике [8].

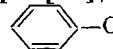
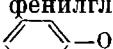
Наличие парамагнитных частиц в образцах облученного олигомера устанавливали методом ЭПР. ЭПР-спектры зарегистрированы спустя 3,5 месяца после облучения образцов максимальной дозой. В течение всего времени до записи спектров образцы хранили в вакуумированных ампулах при комнатной температуре. Спектры записаны на приборе ЭР-1301.

Результаты эксперимента

Интерпретации спектров ЭО. Отнесение полос в ИК-спектрах. ИК-спектр необлученного олигомера (рис. 1, а) совпадает со спектрами ЭО, приведенными в литературе [3, 9]. Полоса 3450 см^{-1} соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы [4, 9]. Смещение полосы от положения неассоциированной гидроксильной группы (3600—3500 см^{-1})

свидетельствует об образовании водородной связи типа $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ и .

Полосы 3040 и 3030 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям С—Н в бензольном кольце и метиленовой группе эпоксидного кольца [4, 9]. Полосы 2970 и 2870 см^{-1} характеризуют валентные колебания метильных групп, а 2930 и 2870 см^{-1} — валентные колебания метиленовых групп [4, 9]. Полосы 1615, 1585 и 1520 см^{-1} характерны для бензольного кольца [3, 4, 9]. Наличие 1,4-замещенного бензольного кольца устанавливается по полосе 830 см^{-1} [3, 4, 9]. В работе [9] полосы 1188 и 1040 см^{-1} относятся к колебаниям дизамещенного бензольного кольца. Однако такое отнесение нельзя считать обоснованным и точным. Полосы 1188 и 1040 см^{-1} наряду с полосой 1250 см^{-1} проявляются в соединениях, содержащих структурный элемент —O—C, причем полосы 1250 и 1188 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям группы =C—O, а полоса 1040 см^{-1} — валентным колебаниям группы —O—C данного структурного элемента [4]. Как показало обследование спектров модельных соединений, полосы 1250 и 1188 см^{-1} встречаются в спектрах ЭО различного молекулярного веса, ДФП [8], *n*-третичного бутиланизола [8], анилового альдегида [4] и фенилглицидилового эфира [10], содержащих в составе молекул общий структурный

элемент —O—, а полоса 1040 см^{-1} зарегистрирована только в спектрах ЭО, *n*-трет.бутиланизола и фенилглицидилового эфира, содержащих общий структурный элемент —O—C—. Таким образом, полосы 1250 и 1040 см^{-1} только в том случае могут быть отнесены к *пара*-замещенному бензольному кольцу, если имеется структурный элемент —O—C, а полоса 1188 см^{-1} вообще не присуща *пара*-замещенному бензольному кольцу, так как содержится в спектре фенилглицидилового эфира, являющегося монозамещенным производным бензола. Полоса 1470 см^{-1} относится к деформационным колебаниям метильных и метиленовых групп [4, 9]. Полосы 1368 и 1395 см^{-1} соответствуют деформацион-

ным колебаниям метильных групп (гем-диметильная группа) [3, 4, 9]. Полоса 1420 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям метиленовой группы, связанной с группой С—О гидроксила и эпоксидной группой олигомера [4]. Полоса 1135 см^{-1} характеризует деформационные колебания гидроксила [4], а 1110 см^{-1} — простую алифатическую эфирную связь, являющуюся продуктом побочной реакции этерификации, возможной в процессе синтеза ЭО повышенного и высокого молекулярного веса [11]. Отнесение полосы 1135 см^{-1} к деформационным колебаниям спиртового гидроксила подтверждается исследованием процесса отверждения ЭО низкого

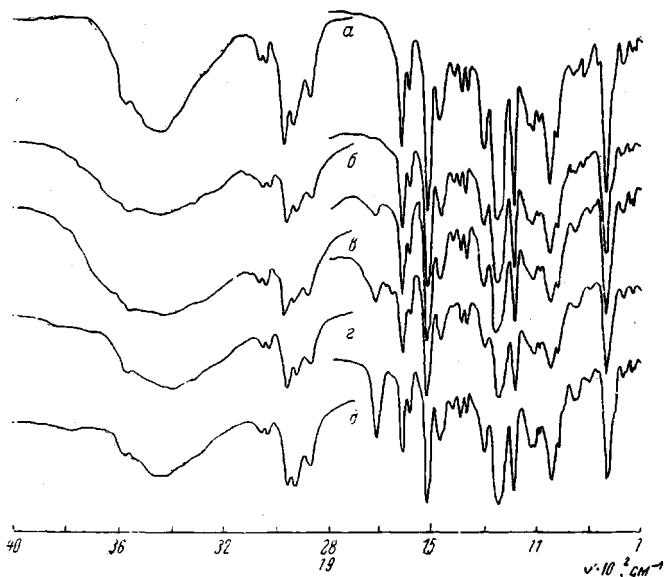


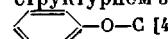
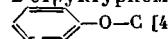
Рис. 1. ИК-спектры поглощения необлученного (*a* и *δ*) и облученного (*b* — *с*) (300, 800, 2000 Мрад) ЭО. $M = 1000$ (*a* — *с*), 1600 (*δ*)

молекулярного веса аминами методом ИК-спектроскопии: например сдвиг полосы 1137 см^{-1} в область низких волновых чисел на 15 — 17 см^{-1} , коррелирующий с перемещением максимума полосы 3500 см^{-1} (ОН-группа) и объясняющий образованием водородной связи в результате увеличения содержания ОН-групп в системе за счет взаимодействия эпоксидных и аминогрупп. Для эпоксидной группы характерны полосы 1250 , 950 — 910 и 870 — 750 см^{-1} [4, 9]; в спектре исследуемого олигомера отчетливо проявляются лишь полоса 920 и плечо 870 см^{-1} (асимметричные колебания *цикло*- и *транс*-расположенных эпоксидных циклов) [3, 4]. Полоса 1250 перекрывается интенсивной полосой 1250 см^{-1} оксифенила, а полоса 840 — 830 полосой 830 см^{-1} 1,4-дизамещенного бензольного кольца. Исследование спектров модельных соединений (эпихлоргидрина и фенилглицидилового эфира [10]) показало, что наиболее интенсивной из трех характерных полос эпоксидного кольца является полоса 840 — 830 см^{-1} . Поэтому при исследовании методом ИК-спектроскопии ЭО с низким молекулярным весом и высоким содержанием эпоксидных групп следует учитывать вклад полосы эпоксидного кольца в общую интенсивность полосы 830 см^{-1} . В олигомерах повышенного и высокого молекулярного веса относительное содержание эпоксидных групп невелико, и эффект наложения полос эпоксидного и *пара*-замещенного бензольного кольца можно не учитывать. Спектр ЭО с $M = 1600$ показан на рис. 1, *δ*. Олигомер отличается от исследуемого тем, что на концах макромолекул содержит преимущественно альдегидные и кетонные группы (полоса 1735 см^{-1}), образованные в процессе синтеза

олигомера за счет изомеризации эпоксидных и окисления спиртовых OH-групп. Структурная формула олигомера с $M = 2000$ соответствует формуле исследуемого эпоксида. Различия в спектрах ЭО заключаются в весьма низкой интенсивности полосы 920 см^{-1} в спектре эпоксида с $M = 2000$, что отражает низкое содержание эпоксидных групп в олигомере.

Действие γ -излучения. Действие γ -излучения приводит к следующим изменениям в спектре олигомера (рис. 1): понижению интенсивности полосы 920 см^{-1} , а также полосы 1420 см^{-1} ; исчезновению после облучения дозой 800 Mrad плеча 1135 см^{-1} ; появлению после облучения дозой 300 Mrad полосы 1720 см^{-1} и росту ее интенсивности с увеличением дозы облучения; появлению после облучения высокими дозами поглощения в области $1650-1680 \text{ см}^{-1}$ с отчетливо выраженной полосой $1650-1656 \text{ см}^{-1}$ низкой интенсивности; заметному смещению максимума полосы 3450 см^{-1} в область низких волновых чисел. Расчетным путем установлено (табл. 1) понижение интенсивности полос $1040, 1470, 2870$ и 2930 см^{-1} , а также рост интенсивности полосы 1110 см^{-1} , наиболее ярко выраженные после облучения в интервале доз от минимальных до 300 Mrad (рис. 2).

Таблица 1
Зависимость приведенной КОП, рассчитанной по ИК-спектрам эпоксида, от дозы γ -излучения

Спектральная полоса, см^{-1}	Отнесение	Доза, Mrad				
		0	100	300	800	2000
830	Деформационные колебания <i>пара</i> -замещенного бензольного кольца [9]	9,7	9,4	9,0	9,4	10,0
870 (плечо на полосе 830)	Деформационные колебания эпоксидного кольца [9]	0,3	0,2	0,1	0	0
920	То же	1,3	0,8	0,4	0,1	0
1040	Валентные колебания $-\text{O}-\text{C}$ в структурном звене 	8,1	7,8	6,7	6,4	6,0
1110	Валентные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в простых алифатических эфирах [9]	1,6	2,2	3,4	3,2	3,0
1135 (плечо на полосе 1110)	Валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ в алифатических спиртах [4]	1,9	1,8	1,2	0	0
1188	Валентные колебания $=\text{C}-\text{O}-$ в структурном звене 	8,6	8,2	8,4	8,9	8,7
1250	То же	10,0	9,4	9,4	9,1	10,5
1368	Деформационные колебания метильной группы (гем-ди-метильная группа) [9]	2,7	2,6	2,2	2,2	2,0
1390	То же	2,3	2,4	2,0	1,7	1,7
1420	Деформационные колебания метиленовой группы, связанной с $\text{C}-\text{O}$ гидроксила и эпоксидной группой [4]	1,5	1,3	1,0	0,8	0,4
1470	Деформационные колебания метиленовой и метильной групп [9]	5,5	5,1	4,5	4,4	3,8
1720	Валентные колебания карбонильной группы [2, 3]	0	0	0,3	0,9	2,0
2870	Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ метиленовой и метильной групп [9]	5,7	5,5	4,5	4,3	4,0
2930	Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ метиленовой группы [9]	7,1	6,7	5,3	5,2	4,8
2970	Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ метильной группы [9]	6,7	—	6,2	6,7	6,4

С ростом дозы резко возрастает $T_{пл}$ исследуемого эпоксида, и после облучения до 2000 Мрад олигомер превращается в неплавкий продукт (табл. 2). $T_{пл}$ ЭО с $M = 1600$ и 2000 с увеличением дозы изменяется неизначительно. Содержание ДФП в ЭО возрастает с увеличением дозы от 300 до 2000 Мрад более, чем на порядок. Содержание гидроксильных групп с ростом дозы до 500 обнаруживает слабо выраженную тенденцию к понижению, а затем возрастает после облучения дозами 800 и 2000 Мрад (табл. 2).

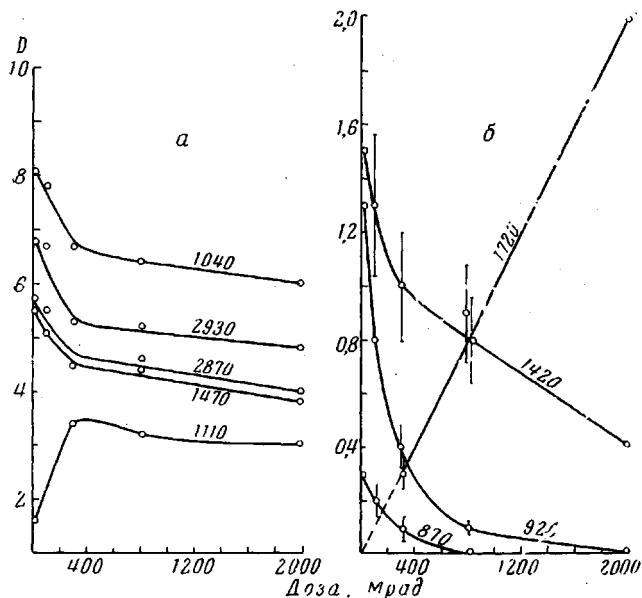


Рис. 2. Зависимость приведенной оптической плотности D , рассчитанной по ИК-спектрам эпоксида с $M = 1000$, от дозы γ -излучения, цифры на кривых соответствуют положению полосы в ИК-спектре эпоксида

Дифрактограмма исследуемого олигомера представляет собой кривую с двумя максимумами A и B , характерную для молекулярных жидкостей и твердых аморфных тел [12, 13]. Действие γ -излучения приводит к структурным превращениям в ЭО, что выражено в понижении относительной интенсивности максимума B с ростом дозы. На дифрактограмме ЭО, облученного дозой 2000 Мрад, максимум B выражен весьма слабо, а на его месте зарегистрировано несколько новых рефлексов, отчетливых и узких.

Таблица 2

Зависимость величин некоторых параметров ЭО от дозы γ -излучения

Измеренный параметр	M смолы	Доза γ -излучения, Мрад						
		0	50	100	200	500	800	2000
Содержание, вес. %: свободного ДФП гидроксильных групп	1000 1000	0,01—0,02 0,3	—	— 5,9	0,05 5,2	0,18 4,9	0,41 5,3	3,95 6,1
$T_{пл}$, °С		65—67	120—128	380—386	495	495	495	495
	1600	76—78	78—80	плавится с разложе- нием	не плавит- ся, разла- гается	разлагается	разлагается	с выде- лением газообразных продуктов
	2000	81—84	—	75—79	75—77(300*)	— 68—70	77—82	84—88 79—83

* Доза 300 Мрад.

ЭПР-спектры олигомера, облученного дозами 800 и 2000 *Мрад*, представляют собой слегка искаженные синглетные сигналы радикалов.

Изменение цвета ЭО от белого до темно-коричневого с ростом дозы происходит монотонно. Кусочки олигомера, облученного малыми дозами (20—100 *Мрад*), представляют собой прочные, устойчивые к механическим воздействиям монолиты, с трудом дробятся и перетираются. С ростом дозы прочность понижается, появляется пористость и после облучения дозой 2000 *Мрад* олигомер представляет собой хрупкую пористую массу.

Обсуждение результатов

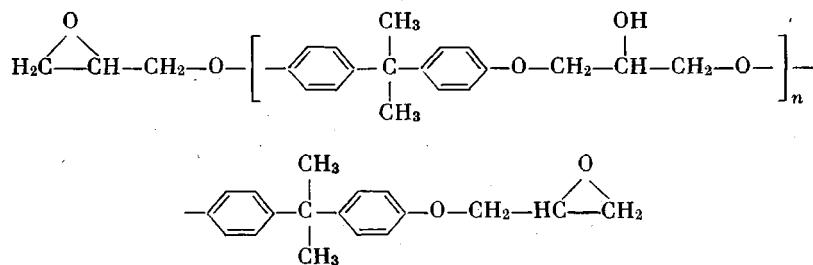
Повышение $T_{\text{пл}}$ с ростом дозы и превращение ЭО после облучения дозой 200 *Мрад* в неплавкий продукт свидетельствует о сшивании, происходящем в молекулярной структуре ЭО в результате действия γ -излучения.

Радиационное сшивание ЭО было замечено ранее [1—3]. Механизм сшивания, предложенный в [2] и предполагающий инициируемую γ -излучением реакцию между эпоксидными группами с образованием карбонильных групп, весьма ограниченно применим для объяснения радиационно-химических превращений в исследуемом олигомере по следующим причинам. В [2] отмечено, что интенсивная полоса 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) появляется в ИК-спектре низкомолекулярного олигомера на ранних стадиях облучения (доза 100 *Мрад*), причем пространственное сшивание в ЭО, облученном указанной дозой и дозами в два-три раза выше, выражено весьма слабо. В спектре исследуемого нами олигомера полоса 1720 см^{-1} малой интенсивности зарегистрирована после облучения дозами 300 *Мрад* и выше. При этом эпоксид предstawлял собой неплавкий продукт. Превращения ЭО в неплавкий продукт наблюдали после облучения дозой 200 *Мрад* (табл. 2), причем в спектре олигомера, облученного указанной дозой, полоса 1720 см^{-1} отсутствует. Отсутствие полосы $\text{C}=\text{O}$ -групп не может быть объяснено пределами чувствительности метода ИК-спектроскопии, так как мольный коэффициент экстинкции (МКЭ) групп $\text{C}=\text{O}$ почти на порядок выше МКЭ эпоксигрупп. Следовательно, $\text{C}=\text{O}$ -группы не являются продуктом реакции, приводящей к сшиванию, а реакция между эпоксидными группами с образованием карбонильных групп в данном случае не может быть принята для объяснения возникновения пространственной структуры в ЭО. Кроме того, убедительным аргументом, отрицающим радиационное сшивание по реакции эпоксигрупп с образованием карбонильных групп, может служить сравнение выхода сшивания (по изменению $T_{\text{пл}}$) в олигомерах с $M = 1000$ и 2000 , имеющих сходное химическое строение и содержащих на концах макромолекул эпоксидные группы. При постоянстве радиационного выхода превращения эпоксидных групп выход сшивания должен быть наибольшим в ЭО с более высоким молекулярным весом. В действительности, как следует из результатов табл. 2, олигомер с $M = 1000$ превращается в неплавкий продукт после облучения дозой 200 *Мрад*, а олигомер с $M = 2000$ не обнаруживает признаков сшивания после облучения дозой 2000 *Мрад*. Предложенный ранее механизм радиационного сшивания, предполагающий взаимодействие радикалов, образованных в результате отрыва водорода от метильной группы или метильной группы от углеродного атома в структурном элементе ДФП [3], применительно к рассматриваемому случаю представляется маловероятным по следующим соображениям. Вследствие более высокого молекулярного веса и более высокого относительного содержания структурных элементов ДФП количество метильных групп в ЭО с $M = 1600$ и 2000 выше, а количество «сшивок», необходимое для образования неплавкого продукта, должно быть ниже, чем в ЭО с $M = 1000$. Справедливым будет предположение о более высоком выходе сшивания в ЭО высокого молекулярного веса, что противоречит экспериментальным данным: максимальный прирост величины

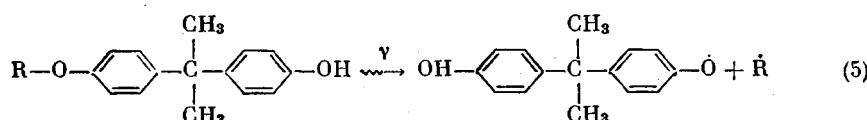
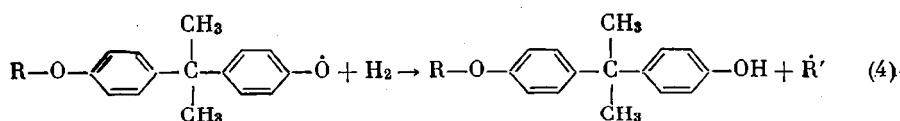
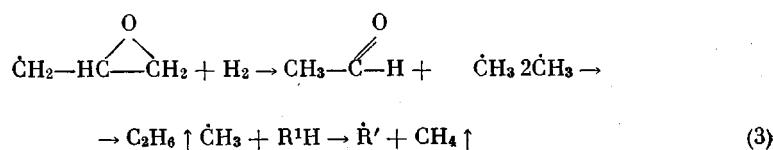
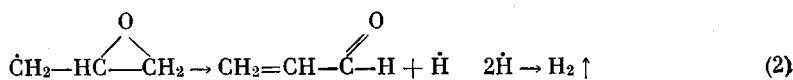
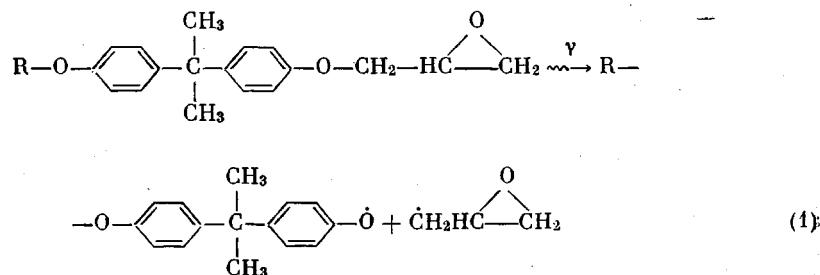
$T_{\text{пп}}$ ЭО с $M = 1600$ не превышает 10° , а $T_{\text{пп}}$ ЭО с $M = 2000$ не обнаруживает роста во всем интервале доз облучения.

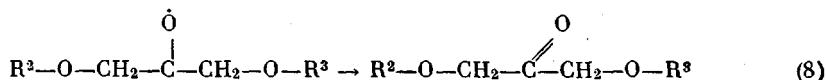
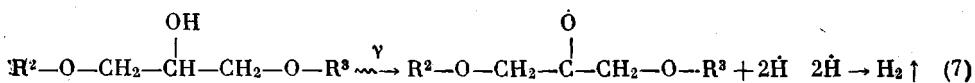
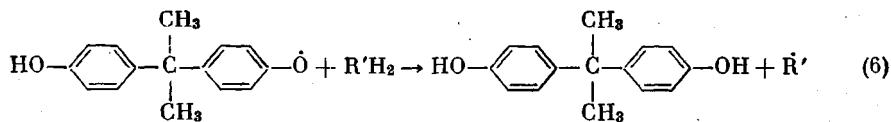
Для объяснения радиационного сшивания ЭО, приводящего к образованию трехмерной сетчатой структуры, нами предлагается механизм, предполагающий инициируемую излучением реакцию между эпоксидными и спиртовыми гидроксильными группами олигомера. Взаимодействие эпокси- и OH-групп происходит, по всей вероятности, через промежуточное состоя-

ние с водородной связью $-\text{HC}-\text{CH}_2-\text{HO}-$, аналогично тому, как показано в работе [14]. Действие γ -излучения приводит к расщеплению активированного водородной связью эпоксидного цикла и его взаимодействию с гидроксилом. В результате происходит сшивание через простую алифатическую эфирную связь. Указанный механизм иллюстрируется реакциями (11) и (12). Механизм радиолиза эпоксидных олигомеров

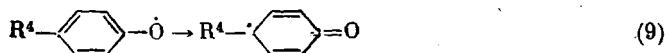


Деструкция

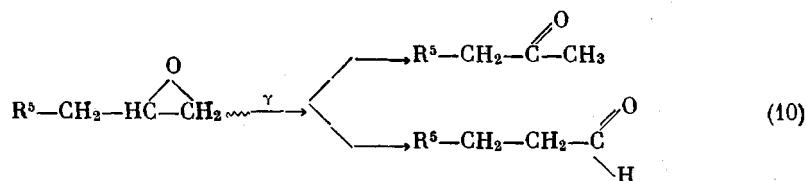




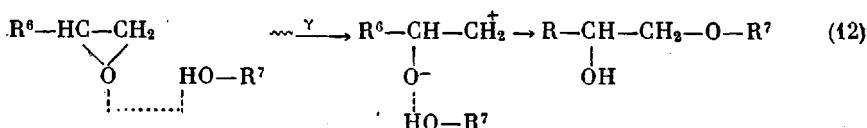
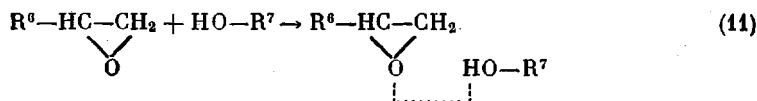
Перегруппировка



Изомеризация



Сшивание



Рост относительной интенсивности спектральной полосы 1110 см^{-1} , а также понижение относительной интенсивности полосы 920 и плеча 870 cm^{-1} , наиболее ярко выраженные в интервале доз от минимальных до 300 $Mrad$, подтверждают предлагаемый механизм. Легко видеть, что сшивание должно осуществляться с максимальным выходом в ЭО, содержащих эквивалентные количества эпокси- и OH-групп, т. е. в ЭО, в которых вероятность образования водородной связи между эпокси- и OH-группами является наибольшей. Сравнение выхода сшивания в ЭО с $M = 1000$ с ЭО низкого (500) [2] и высокого (2000) молекулярного веса подтверждает установленное правило. Для превращения олигомера с $M = 1000$ в неплавкий продукт потребовалась доза, не превышающая 200 $Mrad$, в то время как для ЭО с $M = 500$ эта доза составляет более 1100 $Mrad$ [2], а ЭО с $M = 2000$ не обнаруживает признаков сшивания после облучения дозой 2000 $Mrad$. Таким образом, зависимость радиационного выхода сшивания от молекулярного веса ЭО является экстремальной, а не монотонной, как следует из механизма [2].

В ЭО низкого молекулярного веса, содержащих эпоксигруппы в значительном избытке по отношению к OH-группам, осуществляются реакции, являющиеся побочными по отношению к реакции сшивания через

эфирную связь: например изомеризация эпоксигрупп с образованием кетонных или альдегидных карбонильных групп [2, 3]. Наличие OH-групп в избытке по отношению к эпоксигруппам, что характерно для ЭО с высоким молекулярным весом, приводит к тому, что основной реакцией, приводящей к накоплению карбонильных групп в облученном олигомере, является инициируемый излучением одновременный отрыв атомов водорода от спиртового гидроксила и третичного атома углерода, соединенного с гидроксилом. Возможность осуществления такой реакции экспериментально доказана [15]. В ЭО повышенного молекулярного веса (типа исследуемого) вероятны оба механизма образования карбонильных групп (см. реакции (7), (8) и (10)).

Понижение интенсивности полосы 1040 см^{-1} в ИК-спектре смолы с ростом дозы свидетельствует об изменениях в структурном звене —O—C. Неизменность относительной интенсивности полос 1188 и 1250 см^{-1} (табл. 1) говорит о том, что радиационно-химические превращения не затрагивают структурного звена —O. На основании приведенных данных предлагается следующий механизм радиационной деструкции ЭО: в результате поглощения энергии ядерного излучения происходит разрыв связи между атомами углерода алифатической цепочки и кислорода оксифенильного радикала. Предлагаемый механизм согласуется с другими изменениями в ИК-спектре ЭО, вызванными действием излучения: понижением относительной интенсивности полос 1420 , 1470 , 2870 и 2930 см^{-1} , а также интенсивности полосы 1110 см^{-1} (разрыв связи C—O—C в структуре радиационно спищих молекул ЭО) в интервале доз от 300 до 2000 Mrad и исчезновением после облучения дозой 2000 Mrad плеча 1135 см^{-1} (деформационные колебания C—O алифатических спиртов). Наиболее резко выраженное понижение интенсивности полос 1040 , 1420 , 1470 , 2870 и 2930 см^{-1} в интервале доз от минимальных до 300 Mrad наряду с низким выходом ДФП свидетельствует о том, что деструкция протекает преимущественно с отрывом пропиленоксидных групп ЭО. Радиационная деструкция ЭО иллюстрируется реакциями (1) — (6). Деструкцией по реакции (5) объясняется некоторое понижение содержания OH-групп в ЭО при облучении до 500 Mrad . Образуемые по реакциям (2) и (3) водород, этан и метан обнаружены ранее в газообразных продуктах радиолиза ЭО методом масс-спектрометрии [3]. Продукт с массой 44 , идентифицированный в [3] как пропан, может быть также ацетальдегидом, образующимся по реакции (3). Более глубокие превращения пропиленоксидного радикала могут привести к образованию метана и окиси углерода, окисление которой кислородом расщепленной эпоксидной группы может привести к образованию двуокиси углерода (продукт с массой 44). Ацетальдегид, окись и двуокись углерода обнаружены ранее методом хроматографии в газообразных продуктах термодеструкции ЭО [5]. Образованием акролеина по реакции (3), а также взаимодействием образовавшихся по реакциям (3) и (5) радикалов можно объяснить наличие тяжелых масс (55 — 67 , 69 — 106 и выше) в газообразных продуктах радиолиза ЭО [3]. Образующийся по реакциям (1) и (5) оксифенильный радикал, реагируя с водородом, дает ДФП, а также перегруппировывается по реакции (9) с образованием хиноидных структур. Наличие ДФП в облученном олигомере установлено по результатам химического анализа (табл. 2). Количество выделяемого ДФП регулируется реакциями (1), (4) — (6). Низкое содержание свободного ДФП в облученном эпоксиде свидетельствует о том, что выход деструкции по реакции (5) значительно ниже выхода по реакции (1), чем иллюстрируется влияние подвижности алифатических цепочек ЭО на их устойчивость к деструкции. Подвижные концевые пропиленоксидные группы подвержены деструкции в значительно большей степени, чем алифатические цепочки, заключенные между остатками ДФП в молекуле ЭО. В результате выделения ДФП происходит некоторое по-

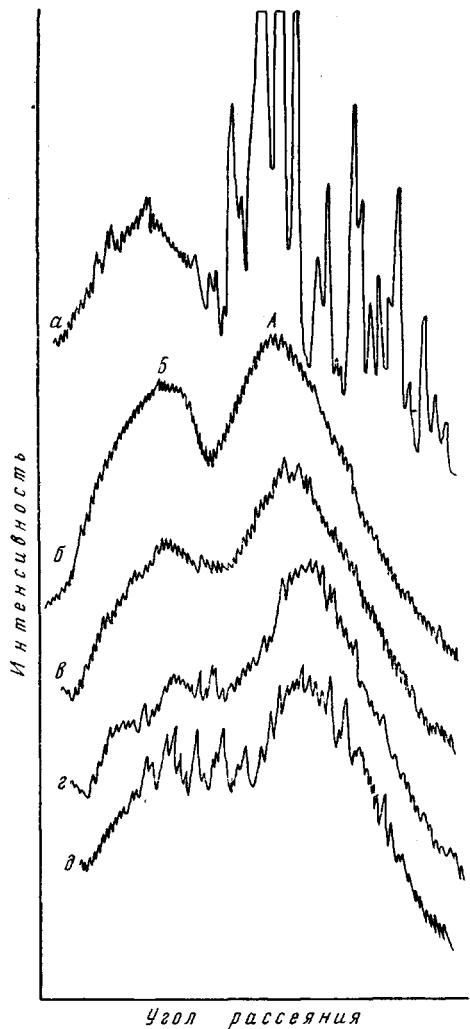


Рис. 3. Дифрактограммы ДДП и эпоксидного олигомера с $M = 1000$, облученного различными дозами:
а — ДДП, б — эпоксид, доза 0; в — 200, г — 1200, д — 2000 Мрад

ным радикалом и атомом кислорода в структурном элементе ДДП, представляется маловероятным по следующим соображениям. Разрыв связи фенил — кислород должен привести к понижению интенсивности спектральных полос $1188, 1250$ и 830 см^{-1} с ростом дозы облучения, так как в этом случае предполагается превращение структурного элемента $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}$. Кроме того, образующийся по механизму [3] фенильный радикал, взаимодействуя с водородом, должен образовывать соединения, представляющие собой монозамещенные производные бензола, что привело бы к появлению в ИК-спектрах облученного олигомера полос $710-690$ и $770-730 \text{ см}^{-1}$, а также росту интенсивности полос с увеличением дозы облучения. Как следует из экспериментальных данных (табл. 1), относительная интенсивность полос $830, 1188$ и 1250 см^{-1} не изменяется с ростом дозы облучения до 2000 Мрад , а полосы $710-690$ и $770-730 \text{ см}^{-1}$ в спектрах облученного эпоксида отсутствуют (рис. 1).

вышение содержания ОН-групп в ЭО, заметное после облучения дозами 800 и 2000 Мрад (табл. 2). Выделением в ЭО в результате деструкции компонентов с высокой $T_{\text{пл}}$ (ДДП или производных хинона) может быть объяснено повышение на $10^\circ T_{\text{пл}} \text{ ЭО с } M = 1600$ в результате облучения. Образование хиноидных структур подтверждается появлением поглощения в ИК-спектре смолы в области $1650-1680 \text{ см}^{-1}$ с отчетливо выраженной полосой низкой интенсивности $1650-1655 \text{ см}^{-1}$, а также заметное смещение максимума полосы 3450 см^{-1} (ОН-группы) в область низких волновых чисел, что может быть объяснено образованием нового типа водородной связи $\text{C}=\text{O}-\text{HO}$.

Образованием хиноидных структур объясняется появление и рост интенсивности окрашивания ЭО с увеличением дозы облучения, а также наличие «долгоживущих» свободных радикалов. Свободные радикалы в облученных образцах эпоксидов обнаружены спустя $3-5$ месяцев после прекращения облучения, что говорит о высокой стабильности образовавшихся парамагнитных частиц. Некоторые изменения в ИК-спектрах, аналогичные приведенным в данной работе, а также наличие хиноидных структур установлены в работах [16, 17], посвященных исследованию деструкции полимерных соединений, имеющих общие с ЭО элементы молекулярной структуры. Механизм радиационной деструкции ЭО, предполагающий [3] разрыв связи между фениль-

Понижение с ростом дозы относительной интенсивности максимума B (см. дифрактограмму на рис. 3) и появление на его месте в дифрактограмме ЭО, облученной дозой 2000 $Mрад$, отчетливых узких рефлексов свидетельствует об изменении структуры олигомера, соответствующей первоначальной упаковке макромолекул, и о выделении в результате деструкции компонентов, обладающих кристаллической структурой [13]. Некоторые из новых рефлексов сходны с линиями дифрактограммы ДФП (рис. 3, а). Если предположить, что термическая и радиационная деструкция ЭО протекают по сходным механизмам, то предлагаемая схема радиационной деструкции может быть применена для объяснения состава летучих продуктов термодеструкции и происхождения долгоживущих радикалов в твердых продуктах деструкции ЭО [18]. Образование акролеина, ацетальдегида и метана происходит по реакциям (1) — (3). Одновременные или последовательные изомеризация и мультиплетный разрыв пропиленоксидного радикала в присутствии водорода приводят к образованию метана и окиси углерода или метана и формальдегида. Отсутствие этана в газообразных продуктах термодеструкции ЭО говорит о том, что метан, вероятнее всего, образуется по двум последним механизмам. Появление синглетных сигналов долгоживущих радикалов в твердом продукте термодеструкции ЭО [18] может быть объяснено образованием хиноидных структур по реакциям, аналогичным реакции (9) предлагаемой нами схемы.

Низкий выход деструкции в алифатической цепи ЭО, заключенной между элементами молекулярной структуры ДФП, по сравнению с деструкцией в концевой пропиленоксидной группе, иллюстрирует защитное антирадиационное действие фенильных радикалов [19] (см. рис. 2).

В результате проведенных исследований могут быть сформулированы некоторые общие закономерности радиолиза ЭО, а также правила выбора эпоксидов для получения радиационностойких материалов: наибольшего выхода радиационного сшивания следует ожидать в эпоксидах повышенного молекулярного веса (примерный интервал $M = 900$ —1600), содержащих эквимолекулярные или близкие к эквимолекулярным количества эпоксидных и гидроксильных групп; высокая радиационная стойкость ЭО объясняется содержанием в их молекулярной структуре фенильных радикалов; наибольшей радиационной стабильностью обладают ЭО высокого молекулярного веса, содержащие в своем составе большое количество структурных элементов ДФП и малое количество пропиленоксидных групп; четвертичный атом углерода в структурном элементе ДФП защищен от действия излучений близко расположенным бензольными кольцами; эфирная связь в молекулярной структуре ЭО не блокирует антирадиационное действие бензольных колец; антирадиационное действие фенильных радикалов ДФП эффективно проявляется по отношению к жестко фиксированным коротким внутренним алифатическим цепочкам молекул ЭО и в значительно меньшей степени по отношению к концевым пропиленоксидным группам; радиационному сшиванию не подвержены ЭО, содержащие на концах макромолекул кетонные или карбонильные группы — изомеризованные эпоксидные группы.

Авторы выражают признательность Н. А. Словохотовой, Э. Э. Финкелю за участие в обсуждении результатов работы, а также В. П. Базову с сотрудниками за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

Выводы

1. Методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, ЭПР и химического анализа исследованы радиационные превращения в твердом эпоксидированном олигомере (ЭО) на основе эпихлоргидрина и *n,n'*-диоксидифенилпропана (ДФП).

2. Установлено, что радиационное сшивание ЭО происходит в результате инициируемой излучением реакции между эпоксидными и гидроксильными группами олигомера, связанными водородной связью.

3. Идентифицированы основные продукты деструкции ЭО. Установлено, что в результате радиационной деструкции, протекающей с разрывом связи между углеродом алифатической цепочки и кислородом оксифенильного радикала, в твердом остатке олигомера накапливается ДФП, а также соединения, представляющие собой производные хинона. Накопление последних приводит к окрашиванию эпоксида.

4. Предложены механизм радиационного сшивания, деструкции и газообразования в ЭО.

Поступила в редакцию
22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Тан Цзун-Лань, Диссертация, 1964.
2. Ю. И. Химченко, З. Р. Ульберг, Г. П. Приходько, Е. И. Иванова, А. М. Кабакчи, А. П. Мелешевич, Э. Н. Натансон, Укр. хим. ж., 31, 1164, 1965; А. П. Мелешевич, Н. А. Рындич, Ж. В. Скляренко, Е. И. Иванова, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1966, стр. 141; А. П. Мелешевич, Диссертация, 1966.
3. В. П. Бакаева, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Докл. АН СССР, 170, 868, 1966; Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 143.
4. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
5. А. Симадзаки, М. Кодзима, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 1610, 1963.
6. Т. Н. Кацерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1963, стр. 224.
7. Д. А. Кардашов, В. А. Кудишина, Н. И. Шумская, Эпоксидные смолы и техника безопасности при работе с ними, изд-во «Машиностроение», 1964, стр. 124.
8. Г. Ф. Больщаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, изд-во «Химия», 1967, стр. 127.
9. G. Serboli, Brown Boveri Mitt., 52, 590, 1965; Kunststoffe-Plastics, 1966, № 3, стр. 110.
10. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ (под ред. В. М. Чулановского), изд-во «Химия», 1969.
11. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения. Эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
12. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, изд-во Технико-теоретической литературы, 1952, стр. 222.
13. Б. К. Вайяштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, изд-во АН СССР, 1963, стр. 10.
14. I. T. Smith, Polymers, 2, 95, 1961.
15. П. В. Сидякин, В. Л. Карпов, Б. Н. Егоров, Химия высоких энергий, № 4, 1971.
16. D. Belluš, Z. Maňásek, P. Hrdlovič, P. Sláma, J. Polymer Sci., C16, 267, 1967.
17. Л. И. Комарова, Б. В. Локшин, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 138.
18. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутина, Докл. АН СССР, 135, 1147, 1960.
19. П. В. Сидякин, Б. Н. Егоров, В. Л. Карпов, Совещание по радиационному модифицированию полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 70.

RADIATION-INDUCED TRANSFORMATIONS
IN EPOXY OLIGOMERS BASED ON EPICHLOROHYDRIN
AND *p*, *p'*-DIHYDROXY DIPHENYLPROPANE
P. V. Sidyakin, V. L. Karpov, B. N. Egorov, Z. S. Egorova

Summary

The radiation-induced transformations in solid epoxy resin based on epichlorohydrin and *p,p'*-dihydroxy diphenylpropane have been studied by IR-spectroscopy, x-ray analysis, ESR and chemical analysis. The main products of resin radiolysis have been identified. On the basis of the results obtained, the mechanisms of radiation-induced cross-linking, degradation and gas formation in diphenylolpropane-based epoxy resins are suggested. Some general features of radiolysis and radiation stability of such epoxy resins are formulated.