

УДК 541(64+15):547.422

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА В ПРИСУТСТВИИ
БОРФТОРИДА ДИФЕНИЛИОДОНИЯ**

Козлов А. А., Дорошенко В. Н., Мелешиевич А. П.

Исследована радиационно-химическая полимеризация эпихлоргидрина в присутствии борфторида дифенилиодония. Главной особенностью совместного действия инициирующей добавки и γ -излучения ^{60}Co явилось образование с высоким выходом низкомолекулярных полимерных продуктов при поглощенных дозах до 0,4 МГр. На основании экспериментальных данных сделан вывод о катионном механизме радиационной полимеризации эпихлоргидрина в присутствии иодониевой соли. Показано, что радиационная полимеризация эпихлоргидрина с этой добавкой имеет ряд общих черт с полимеризацией эпоксидных соединений под действием различных кислот Льюиса.

Исследование радиолиза эпоксидных соединений показало их способность к радиационной полимеризации [1–6]. Для радиационного отверждения большинства эпоксидных мономеров и олигомеров требуются высокие поглощенные дозы (5–15 МГр). Известно, что с целью ускорения процессов полимеризации α -окисей используют соединения типа кислот Льюиса (AlCl_3 , SbCl_3 , BF_3) и ониеевые соли общей формулы $\text{Ph}_n\text{Y}^+\text{MX}_m^-$, где $\text{Y}=\text{I}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{C}, \text{P}, \text{Sb}; \text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Fe}; \text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ [7–12]. Представлялось интересным выяснить возможность ускорения радиационно-химической полимеризации эпоксидных соединений в присутствии онеевых солей. В связи с этим цель данной работы — исследование особенностей радиационно-химической полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии борфторида дифенилиодония (БФФИ).

Мономер, очищенный двойной перегонкой и осущененный над молекулярными системами NaX , содержал, по данным газоадсорбционной хроматографии, 0,1% H_2O и 1% дихлоргидрина. БФФИ и хлорид дифенилиодония (ХФИ) были синтезированы по методике работы [7]. Облучение растворов БФФИ в ЭХГ, концентрации которых лежали в пределах 0,005–0,1 моль/л, проводили γ -излучением ^{60}Co при мондостях доз 7–50 Гр/с. Показатель преломления определяли на приборе ИРФ-22. Выход образующегося полимера оценивали гравиметрически после удаления в вакууме жидких и газообразных продуктов. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20, УФ-спектры — на спектрофотометре «Specord UV-VIS». ММ полизэпихлоргидрина (ПЭХГ) определяли криоскопическим методом в бензоле.

При облучении чистого ЭХГ и мономера, содержащего добавки БФФИ, в исследованном интервале концентраций происходит образование полимерного продукта. О протекании полимеризации свидетельствуют изменения содержания эпоксидных и эфирных групп, показателя преломления растворов и выхода полимера. В отсутствие облучения растворы стабильны в течение времени, на порядок превосходящего время облучения максимальной дозой.

На рис. 1 показано, что даже незначительные количества БФФИ при малых дозах заметно влияют на показатель преломления ЭХГ по сравнению со значением, характерным для необлученного мономера: чем выше концентрация БФФИ (рис. 1, кривые 1–3), тем больше выход ПЭХГ. Влияние онеевой соли существенно проявляется при поглощенных дозах до 0,4 МГр, что в 10–15 раз меньше доз, применяемых для отверждения радиационным методом эпоксидных смол и мономеров [1–3]. Постэффект при полимеризации ЭХГ не наблюдается.

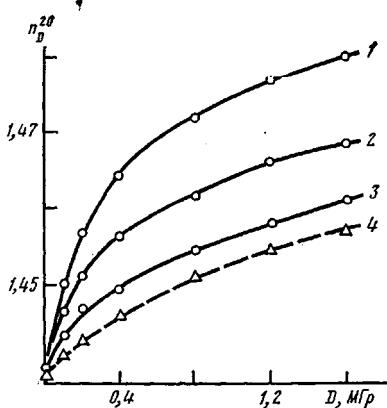


Рис. 1

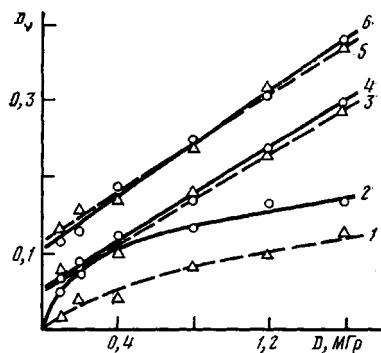


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость показателя преломления ЭХГ с добавками БФФИ от поглощенной дозы D . [БФФИ], моль/л: 1 – 0,027; 2 – 0,014; 3 – 0,005; 4 – 0

Рис. 2. Влияние поглощенной дозы на образование эфирных (1, 2), карбонильных (3, 4) и гидроксильных (5, 6) групп в ЭХГ (1, 3, 5) и ЭХГ, содержащем 0,027 моль/л БФФИ (2, 4, 6). D_v – оптическая плотность соответствующих полос поглощения на ИК-спектрах

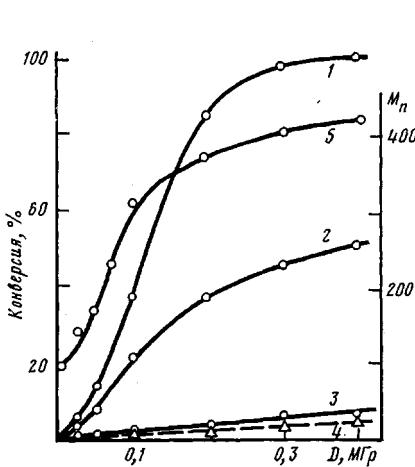


Рис. 3

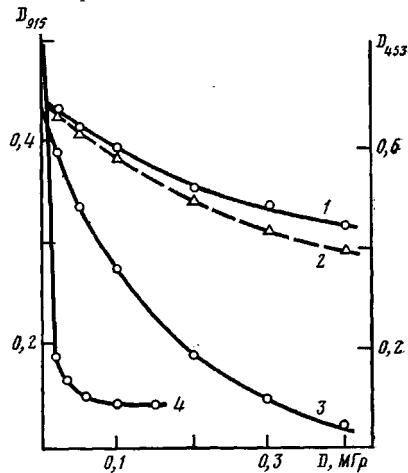


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода ПЭХГ (1–4) и молекулярной массы M_n (5) от поглощенной дозы при облучении ЭХГ (4) и ЭХГ с добавками: БФФИ+хинон (2), БФФИ+ДМФ (3), БФФИ (1, 5); $c_0=0,027$ моль/л

Рис. 4. Зависимость оптической плотности при 915 см^{-1} (1–3) и 450 нм (4) от поглощенной дозы для ЭХГ (2), ЭХГ с добавками БФФИ (3, 4) и ХФИ (1); $c_0=0,027$ моль/л

Подтверждением участия БФФИ в инициировании радиационной полимеризации ЭХГ при дозах до 0,4 МГр служат данные по увеличению содержания простых эфирных связей $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-$ (1100 см^{-1}) [6] при облучении растворов в интервале поглощенных доз 0,01–1,5 МГр (рис. 2). При этом введение добавки практически не влияет на скорость образования гидроксильных (3600 см^{-1}) и карбонильных (1720 см^{-1}) групп, в то время как скорость образования эфирных групп существенно увеличивается. На основании приведенных данных можно предположить, что рост молекул в пределах использованных доз в присутствии БФФИ происходит в основном без изменения числа концевых групп полимера.

Проведенные опыты показали, что выход полимера возрастает с увеличением поглощенной дозы в ЭХГ и ЭХГ с добавкой БФФИ неодинаково

(рис. 3). В случае чистого ЭХГ наблюдается линейная зависимость выхода полимера от дозы. В мономере с добавкой БФФИ скорость полимеризации в начальный период выше, чем в чистом мономере, а при дозах выше 0,02 МГр наблюдается значительное увеличение выхода полимера, который достигает практически постоянного значения в интервале доз 0,3–0,4 МГр. Эти результаты согласуются с данными по определению показателя преломления n_d^{20} и содержания эфирных связей. При дозе 0,4 МГр весь мономер переходит в полимер, имеющий низкую молекулярную массу $\bar{M}_n \approx 400$ (рис. 3, кривая 5).

На основании данных по накоплению ПЭХГ в зависимости от поглощенной дозы были оценены радиационно-химические выходы $G_{(-m)}$ в расчете на 100 эВ затраченной энергии. Для ЭХГ без добавки $G_{(-m)} =$

Влияние γ -излучения ^{60}Co на радиационно-химическую полимеризацию ЭХГ

в присутствии БФФИ

(Доза 0,15 МГр, $c_0 = 0,1$ моль/л)

Мощность дозы, Гр/с	$v_{\pi} \cdot 10^3$, моль/л·с	\bar{M}_n	Выход полимера, %	Мощность дозы, Гр/с	$v_{\pi} \cdot 10^3$, моль/л·с	\bar{M}_n	Выход полимера, %
29	1,7	390	68,2	37	2,1	380	66,6
32	1,9	390	69,3	40	2,2	380	64,8
				42	2,2	380	58,0

=40 молекул/100 эВ, для раствора БФФИ в ЭХГ (0,027 моль/л) $G_{(-m)} = 185$ молекул/100 эВ на начальном участке кривой 1 (рис. 3) и $G_{(-m)} = 408$ молекул/100 эВ на линейном участке. Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что первичные частицы, из которых затем образуются активные центры, инициирующие полимеризацию, легко разрушаются при облучении.

Данные по влиянию мощности дозы J на скорость радиационно-химической полимеризации ЭХГ приведены в таблице, а по влиянию концентрации БФФИ c_0 ниже (доза 0,1 МГр, $J = 40$ Гр/с).

c_0 , моль/л	0,1	0,08	0,06	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01
$v_{\pi} \cdot 10^3$, моль/л·с	2,02	0,7	1,59	1,3	1,13	0,85	0,80	0,38

На основании этих данных были определены следующие зависимости: $v_{\pi} \sim c_0^{0,69}$ и $v_{\pi} \sim J^{0,82}$. В соответствии с тем, что скорость ионной реакции полимеризации пропорциональна первой степени мощности дозы и концентрации добавки [12], можно предположить протекание ионного процесса радиационной полимеризации ЭХГ в присутствии БФФИ. В пользу этого предположения свидетельствуют данные об отсутствии влияния кислорода воздуха на выход полимера и мощности дозы на молекулярную массу ПЭХГ.

Хорошо согласуются с представлениями об ионном механизме радиационной полимеризации ЭХГ в присутствии ониевой соли результаты исследования зависимости выхода ПЭХГ от поглощенной дозы в реакционных смесях, содержащих эквимольные количества БФФИ и хинона (ингибитора радикальной полимеризации) или БФФИ и ДМФ (ингибитора катионной полимеризации) [4]. Представленные на рис. 3 кинетические данные показывают, что добавки БФФИ инициируют процесс полимеризации по катионному механизму. Об этом свидетельствует практическое полное подавление реакции полимеризации в присутствии БФФИ диметилформамидом (рис. 3, кривая 3). Заметное ингибирующее действие хинона может быть связано с тем, что это соединение является одновременно акцептором радикалов и электронов. Отрицательные ионы, образующиеся при захвате электронов хиноном, могут рекомбинировать с катионами и тем самым подавлять реакцию полимеризации.

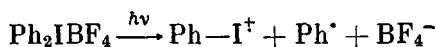
Известно, что присутствие воды влияет на ход катионной полимеризации α -окисей при соотношении $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{катализатор}] > 10$, тогда как в нашем случае это соотношение (β) значительно меньше (≈ 2). Серия опытов, в которой величину β изменяли от 0,37 до 7,2 позволила установ-

вить, что присутствие воды не существенно влияет на конверсию мономера (доза 0,1 МГр, $J=30$ Гр/с, $c_0=0,027$ моль/л).

[H ₂ O], моль/л	0,010	0,050	0,195
β	0,37	1,8	7,2
Конверсия, %	14	20	22

Для выяснения природы активных центров было исследовано влияние поглощенной дозы на содержание эпоксидных групп (915 см^{-1}) в эквимольных растворах БФФИ+ЭХГ и хлорид дифенилиодония (ХФИ)+ЭХГ. Как видно из рис. 4, ХФИ оказывает ингибирующее действие на радиолиз эпоксидных групп в интервале поглощенных доз 0,05–0,4 МГр по сравнению с ЭХГ без добавки. Инициирующее действие на этот процесс оказывает только БФФИ. Проведенное сравнительное исследование радиолиза ЭХГ в присутствии иодониевых солей с различными анионами показало, что скорость процесса зависит от химического строения добавок.

Можно было предположить, что поведение БФФИ и ХФИ обусловлено особенностями их радиолиза под действием излучения. Действительно, в работе [10] реакции БФФИ и ХФИ в пиридине и бензole были объяснены тем, что термолиз и фотолиз ХФИ протекает по гомолитическому механизму с образованием радикальных продуктов разложения, в то время как аналогичные реакции БФФИ идут по гетеролитическому механизму. Гетеролитическая схема распада иодониевых солей предлагалась при инициировании фотополимеризации эпоксидных мономеров [7]

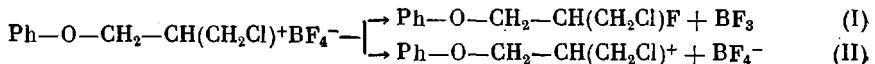


Однако имеются литературные данные [8], свидетельствующие о возможности инициирования полимеризации ЭХГ в растворах иодониевыми солями в отсутствие действия ионизирующих излучений. При этом в момент растворения добавки предполагается образование активных центров типа



Для получения информации о процессах, происходящих при растворении иодониевых солей в ЭХГ, были проведены спектральные исследования растворов БФФИ+ЭХГ и ХФИ+ЭХГ. Оказалось, что при добавлении солей к мономеру появляются оранжевая окраска раствора и полоса поглощения в области 450 нм, отсутствующая в УФ-спектрах индивидуальных веществ. Хроматографическим методом обнаружено появление иодбензола. Эти данные свидетельствуют об образовании продукта взаимодействия соль – мономер. При облучении растворов БФФИ в ЭХГ наблюдается резкое уменьшение оптической плотности полосы 450 нм в области доз менее 0,02 МГр (рис. 4, кривая 4).

На основании полученных результатов можно заключить, что в момент растворения добавки в ЭХГ происходит образование активного центра Ph-O-CH₂-CH(CH₂Cl)⁺BF₄⁻. При действии ионизирующего излучения это соединение может разлагаться с выделением продуктов, инициирующих полимеризацию мономера, по схеме



В пользу предположения о протекании реакции (I) свидетельствуют низкие значения ММ образующихся продуктов при неизменном содержании концевых гидроксильных групп (рис. 2). При изучении полимеризации ЭХГ в присутствии эфирата трехфтористого бора [13], BF₃, и карбониевых солей Ph₃C⁺Y⁻ (Y=BF₄⁻, SbCl₆⁻, SbF₆⁻ [8, 9]) низкие значения ММ полимерных продуктов были объяснены реакциями гибели активных центров, передачи цепи и циклизации растущего цвиттер-иона [8, 9, 13]. При этом в случае катализа солями с анионом BF₄⁻ образуются тетрамеры. Удовлетворительное соответствие экспериментальных данных этих работ по выходу полимера, ММ и содержанию концевых групп с полученными

нами результатами показывает, что при радиационной полимеризации ЭХГ с добавками БФФИ протекают процессы, имеющие ряд общих черт с процессами полимеризации эпоксидных соединений под действием оиевых солей и различных кислот Льюиса.

Вместе с тем ряд экспериментальных данных (100%-ная конверсия ЭХГ в присутствии БФФИ при облучении, отсутствие постэффекта, а также близкие значения ММ продукта полимеризации чистого ЭХГ и ЭХГ с добавкой (≈ 400)) позволяют предположить протекание радиационной полимеризации на свободных макроионах (реакция (II)) без участия противоиона.

Таким образом, в проведенном исследовании получены количественные характеристики эффективности ускоряющего действия БФФИ на радиационную полимеризацию ЭХГ, протекающую по катионному механизму, а также выявлены общие закономерности, характерные для инициирования полимеризации эпоксидных соединений кислотами Льюиса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешевич А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: Ин-т физ. химии АН УССР, 1966. 190 с.
2. Химченко Ю. И., Мелешевич А. П., Ульберг З. Р., Натансон Э. М. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1968, с. 230.
3. Мелешевич А. П. Успехи химии, 1970, т. 39, вып. 3, с. 444.
4. Bauer R. S., Spooncer W. W. J. Polymer. Sci. A-1, 1970, v. 8, № 10, p. 2971.
5. Cordichi D., Lenzi M., Mele A. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 10, p. 3421.
6. Мелешевич А. П., Антоновская Т. С., Габсагарова С. А., Ржавинская М. Е., Дьяминов М. С., Малиновский М. С., Юбасина А. Г., Кузнецова Л. Н. Ж. орган. химии, 1971, т. 41, № 7, с. 882.
7. Crivello J. V., Lam J. H. J. Polymer. Sci. Polymer Symp., 1976, v. 56, p. 383.
8. Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энгелис С. Г., Поценкина Р. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1160.
9. Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1244.
10. Левит Л. Ф., Коростышевский И. З., Грагеров И. П. Ж. орган. химии, 1970, т. 6, № 9, с. 1878.
11. Antropiusová H., Poláček J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1979, v. 44, № 6, p. 1747.
12. Иванов В. С. Радиационная полимеризация. Л.: Химия, 1967, с. 38.
13. Эстрин Я. И., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1654.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
10.II.1982

STUDY OF RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRINE IN THE PRESENCE OF DIPHENYLIODONIUM BORON FLUORIDE

Kozlov A. A., Doroshenko V. N., Meleshevich A. P.

Summary

The radiation-induced polymerization of epichlorohydrine in the presence of diphenyliodonium boron fluoride has been studied. The main feature of simultaneous action of initiating additive and ^{60}Co γ -irradiation is the formation with high yield of low-molecular condensation products at absorbed doses up to 0.4 MGr. On the basis of experimental data the cationic mechanism of radiation-induced polymerization of epichlorohydrine in the presence of iodonium salt is concluded. This process is shown to have some features common with the polymerization of epoxide compounds under the action of various Lewis acids.