

УДК 541(64+15):547.422

© 1990 г. В. Н. Дорошенко, Т. Б. Вишнякова, А. П. Мелешевич,
З. Э. Рожкова, В. А. Назаренко, И. Р. Ентинзон

**ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
ЭПИХЛОРГИДРИНА В ПРИСУТСТВИИ
ИОДОНИЕВОЙ СОЛИ**

Методами ЯМР на ядрах ^1H и ^{19}F и десорбционно-полевой масс-спектрометрии изучены особенности сенсибилизации радиационно-химической олигомеризации эпихлоргидрина в присутствии иодониевой соли $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+\cdot\text{BF}_4^-$. При действии γ -излучения ^{60}Co (поглощенные дозы 0,05–0,2 МГр) основную массу образующихся олигомеров составляют макромолекулы $-(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-)_n-$, где $n=7-8$. Установлено, что в системе мономер – инициатор катион последнего разлагается на иодтолуол и толуол. Оценки концентрации регистрируемых фторированных продуктов показали, что анион BF_4^- обеспечивает образование групп CH_2F , $\text{CF}-\text{CH}_2\text{Cl}$ при обрыве цепи полимеризации, а также молекул BF_3 и HBF_4 и продуктов гидролиза. Появление HBF_4 зафиксировано после 100%-ной конверсии мономера (поглощенная доза >0,15 МГр).

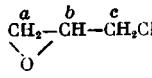
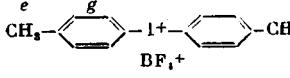
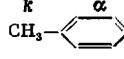
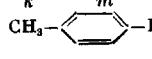
Ранее сообщалось [1–5], что полимеризация эпоксидных мономеров под действием ионизирующих излучений ускоряется в присутствии оиевых соединений, которые можно описать общей формулой $R_{n+1}M^{n+}X^-$, где R – органический радикал; M – элемент группы V, VI, VII; n – низшая валентность M в органической молекуле; X^- – анион. Процессы фотохимической полимеризации винильных и эпоксидных соединений под действием оиевых добавок исследованы довольно подробно [1–3], в то время как особенности радиационно-химических реакций остаются недостаточно выясненными. На примере радиолиза реакционной системы эпихлоргидрин (ЭХГ) – борфторид дифенилиодония (БФФИ) установлено, что образование молекул олигомеров с $M_n=400-800$ происходит по катионному механизму с участием продуктов распада инициатора [4–5]. Основные трудности в выяснении механизма этого процесса связаны с необходимостью определения свойств частиц в широком диапазоне их величин – от единичных молекул и промежуточных частиц до молекул, состоящих из многих мономерных звеньев.

В настоящей работе методами ЯМР и масс-спектрометрии исследованы закономерности радиационно-химических реакций ЭХГ в присутствии борфторида дитолилиодония (БФТИ) – $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+\cdot\text{BF}_4^-$. Для анализа использован метод ЯМР на ядрах ^1H и ^{19}F . Состав олигомерных молекул определяли с помощью десорбционно-полевой масс-спектрометрии.

Мономер очищали по стандартной методике [4], иодониевые добавки синтезировали по методу [1]. 0,15 м. раствор БФТИ в ЭХГ облучали γ -излучением ^{60}Co при мощностях дозы 3–20 Гр/с. Поглощенные дозы составляли 0,05–0,2 МГр. Масс-спектры получали на модифицированном приборе МИ-1201-В; в качестве эмиттера использовали вольфрамовую нить диаметром 10 мкм с осажденными на ней золотыми микродендритами. Разрешающая способность прибора на полувысоте пика составляла 500, а погрешность определения массовых чисел $\pm 0,5$ а.е.м. Спектры ЯМР снимали на спектрометре «Bruker-CXP-90» с рабочей частотой на ядрах ^1H – 90 МГц и на ^{19}F – 84 МГц в растворе CD_2Cl_2 . Внутренними стандартами служили тетраметилсиликан и C_6F_6 . Значения хим. сдвигов сигналов протонного резонанса определяли в δ -шкале (м.д.). Количественные расчеты проводили на основании данных интегрирования спектров ЯМР.

Таблица 1

Химические сдвиги группы протонов системы БФТИ – ЭХГ до и после облучения

Соединение	Формула соединения	Обозначение атома Н	δ_H , м.д.
ЭХГ		a b c	2,85 3,3 3,7
ПЭХГ	$-O-\overset{d}{CH}_2-CH(CH_2Cl)-$	d	3,69
БФТИ		e g	2,41 7,91; 7,82; 7,34; 7,25
Толуол		k α	2,4 7,13
Иодтолуол		m	7,56; 7,46; 6,95; 6,85

В спектрах ПМР реакционной смеси ЭХГ – БФТИ до облучения наблюдали сигналы, производимые группами протонов молекул мономера и соли. Их хим. сдвиги, измеренные по отношению к внутреннему эталону – тетраметилсилану, приведены в табл. 1.

На рис. 1 показаны спектры ПМР системы ЭХГ – БФТИ, облученной дозой 0,1 МГр (мощность дозы – 3,0 Гр/с). Видно, что при облучении происходит образование полимерного продукта, содержащего звенья $-OCH_2-CH(CH_2Cl)-$, которым соответствует широкий синглет в области $\delta=3,69$ м.д. По мере увеличения поглощенной дозы интенсивность широкого полимерного сигнала возрастает, а эпоксидных групп ($\delta=2,85$ м.д.) падает. При дозах выше 0,15 МГр сигнал эпоксидных групп отсутствует.

В областях ароматических и CH_3 -протонов БФТИ при облучении (рис. 1) появляются и растут новые сигналы. Значения хим. сдвигов этих сигналов (табл. 1) позволили отнести их к продуктам радиолиза соли: толуолу и иодтолуолу. Другие сигналы нами не были обнаружены.

С целью выяснения роли аниона соли BF_4^- в процессе полимеризации снимали спектры ЯМР реакционной смеси ЭХГ – БФТИ на ядрах F^{19} . Хим. сдвиги измеряли по отношению к внутреннему эталону C_6F_6 . В необлученных образцах наблюдали один сигнал в области $\delta=14$ м.д., отвечающей аниону соли BF_4^- (рис. 2), и слабый сигнал малой интенсивности с хим. сдвигом 16,0 м.д. После облучения в спектрах ЯМР регистрировали новые сигналы сложной мультиплетной структуры в области $\delta=-26$ и $-64,0$ м.д. Уширенный триплет $\delta=-64,0$ м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 47 Гц, отвечающей близкому взаимодействию $F-O-CH-CH_2F$ с CH_2 -протонами, и относится к группе $\begin{array}{c} | \\ -O-CF-CH_2- \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$, а мультиплет в области -26 м.д. – к группе $\begin{array}{c} | \\ -O-CF-CH_2- \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$. Сигнал с величиной хим. сдвига при 16,0 м.д. относится к BF_3 [6].

После облучения 0,15 м. раствора БФТИ в ЭХГ дозами выше 0,15 МГр, т. е. после завершения полимеризации, в спектрах ЯМР появляются дополнительные сигналы в несколько более сильном поле, чем сигнал соли. Вначале появляется сигнал фторированных продуктов в области 13,0 м.д., затем 8,0 м.д. Интенсивность этих сигналов растет с увеличением поглощенной дозы до завершения полимеризации ЭХГ. Для идентификации сигналов в образец, облученный дозой 0,15 МГр, вводили HBF_4 . Резкое возрастание интенсивности сигналов в области 13,0 м.д. свидетельствует об идентичности продуктов радиолиза и добавляемого соединения. Следует отметить, что образование HBF_4 происходит после

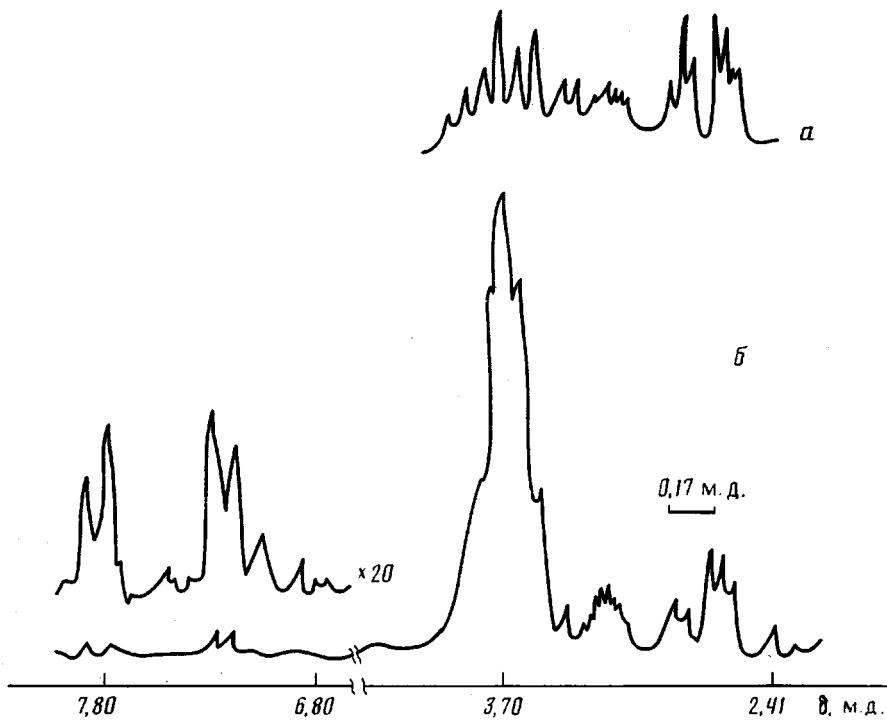


Рис. 1. ПМР-спектр 0,15 м. раствора БФТИ в ЭХП до (а) и после γ -облучения (б).
Доза 0,1 МГр, мощность дозы 3 Гр/с

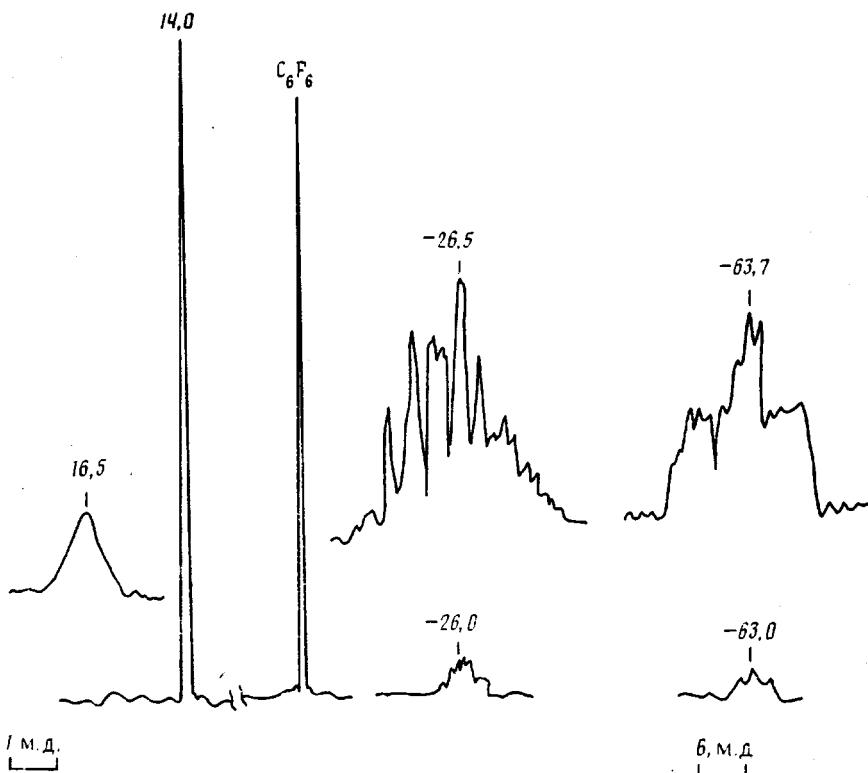


Рис. 2. ЯМР-спектр на ядрах ^{19}F 0,15 м. раствора БФТИ в ЭХГ. Поглощенная доза 0,1 МГр

Таблица 2

Степень конверсии эпоксидных групп ЭХГ, степень разложения соли
в зависимости от поглощенной дозы
(Мощность дозы 1–3 Гр/с)

Доза, кГр	Конверсия эпоксидных групп, %	Разложение соли, %		Содержание фтора в группах, %		
		по толуолу	по F	BF ₄ ⁻	—CH ₂ F	=CH—F
0	0	0	0	100	0	0
50	50	3,4	5,6	94,4	2,3	2,0
100	77	5,3	7,2	92,8	4,5	2,7
150	100	7,4	11,0	89,0	4,3	4,3

завершения процесса полимеризации. Другие сигналы, вероятно, относятся к разным продуктам гидролиза и сольватации кислоты [6]. Новая порция ЭХГ вызывает понижение интенсивности сигналов в области $\delta=13,0$ и $8,0$ м.д., что можно объяснить реакцией мономера с HBF_4 .

По соотношению интегральных интенсивностей сигналов ароматических протонов толильных групп соли и толуола в спектрах ПМР, сигналов ядер ^{19}F в анионе соли BF_4^- и других фторированных фрагментов определена степень разложения БФТИ под действием γ -излучения ^{60}Co . По спектрам ПМР проведена оценка степени конверсии эпоксидных групп ($\delta=2,85$ м.д.). Полученные результаты сведены в табл. 2. Как видно, сравнение степени разложения соли по спектрам ЯМР на ядрах ^1H и ^{19}F показывает, что возникающий при разложении иодониевой соли инициатор радиационно-химической полимеризации, содержащий фтор, полностью расходуется на образование концевых групп $-\text{CH}_2\text{F}$ и $=\text{CHF}$, образующихся при завершении олигомеризации мономера.

Для определения природы олигомерных молекул, возможных процессов их образования и обрыва молекулярной цепи был применен десорбционно-полевой метод масс-спектрометрии, как неразрушающий стабильные продукты. На рис. 3 приведены масс-спектры полевой десорбции γ -облученных при поглощенной дозе 0,05 МГр реакционных систем ЭХГ – БФТИ (а) и для сравнения ЭХГ – БФФИ (б). Масс-спектры содержат сигналы ионов олигомерных молекул с m/e до 800 а.е.м. Для γ -облученной системы ЭХГ – БФТИ наблюдали молекулярные ионы: 570, 600, 627, 670, 689, 725, 760 а.е.м. Преобладание интенсивных сигналов с $m/e=670$ и 760 а.е.м. предполагает, что молекулы олигомеров построены главным образом из семи–восьми звеньев мономера. В случае использования в качестве инициирующей добавки БФФИ характерно образование ионов с 438, 660, 760 а.е.м. Проведенные исследования показывают, что сигналы ионов, обнаруженных в γ -облученных реакционных системах ЭХГ – БФТИ и ЭХГ – БФФИ, принадлежат линейным олигомерным молекулам, состоящим из элементарных звеньев $-\overset{\text{O}}{\text{—}}\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$

и содержащим алкильные группы или атомы F и H на концах молекулярной цепи: $\text{H}(\text{CH}_3)\text{—O}\sim\text{F}$ (570, 660–670, 760 а.е.м.), CH_3 (или $\text{O}\sim\text{F}$)

$\text{CH}_3\text{H}_7\text{—O}\sim\text{H}$ (или F) (600, 628, 690 а.е.м.); BF_4^- (или H, CH_3) $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}\sim\text{F} \end{array}$

(438, 685, 725 а.е.м.). Следует отметить, что при интерпретации сигналов в масс-спектрах олигомеры циклической структуры, а также распад молекулярных ионов на дополнительные фрагменты не наблюдали.

Таким образом, использование методов ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии для изучения олигомеризации эпихлоргидрина в присутствии иодониевых солей позволило установить, что при облучении происходит распад соли в мономере. При этом основными продуктами радиолиза положительно заряженного фрагмента является толуол и иодтолуол.

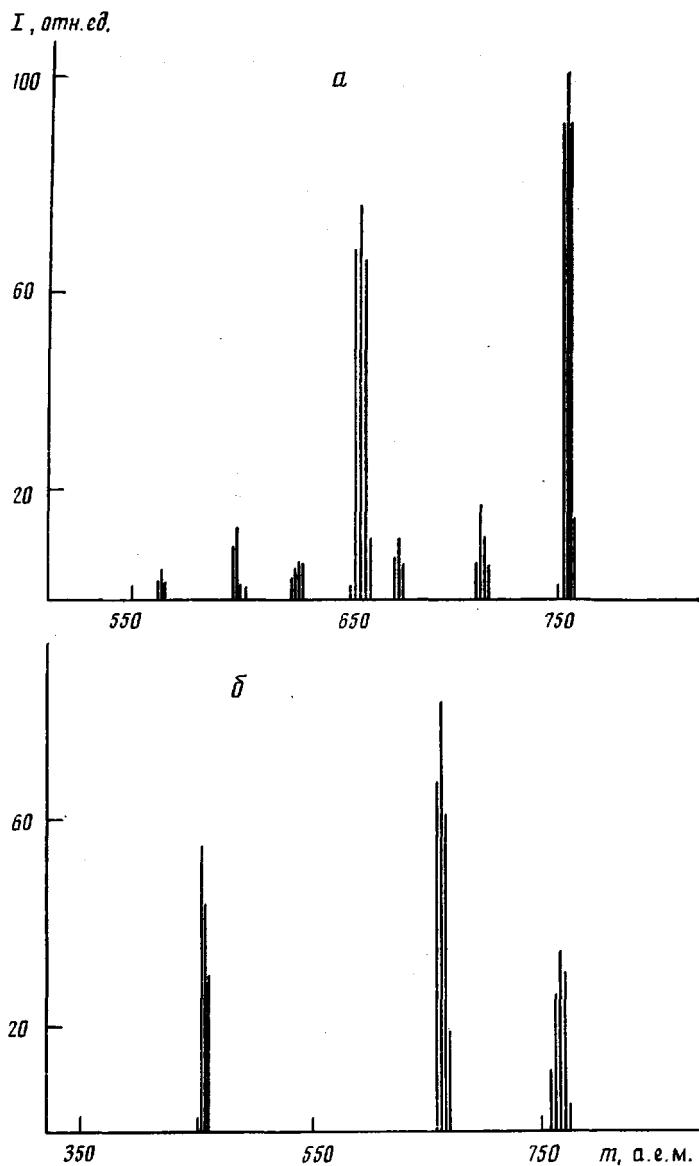


Рис. 3. Масс-спектры полевой десорбции олигомерных продуктов, образующихся в γ -облученных реакционных системах БФТИ – ЭХГ (0,15 м.) (а) и БФФИ – ЭХГ (0,05 м.) (б). Поглощенная доза 0,05 МГр

Анион BF_4^- обуславливает стабилизацию активного центра полимеризации до завершения процесса и выделения HBF_4 , либо разрушается с образованием BF_3 и фторированных органических молекул.

Список литературы

1. Crivello L. V., Lam I. H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1976. V. 56. P. 389.
2. Grivello L. V., Lam I. H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 2. P. 539.
3. Catechair I. R., Pappas S. P. Initiat. Polymer. 19 rd Amer. Chem. Soc. Nut. Meet. Las Vegas. 1982–1983. P. 173.
4. Дорошенко В. Н., Козлов А. А., Мелешевич А. П. // Радиационная химия и технология олигомерных систем. Сб. научн. тр. НИФХИ. М., 1986. С. 25.
5. Светочувствительные полимерные материалы /Под ред. Ельцова А. В. Л., 1985. С. 296.
6. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1576.
7. Мелешевич А. П., Дорошенко В. Н., Козлов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 453.

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

Поступила в редакцию
26.01.90

V. N. Doroshenko, T. B. Vishnyakova, A. P. Meleshevich,
Z. E. Rozhkova, V. A. Nazarenko, I. R. Yentinzon

RADIATION-CHEMICAL OLIGOMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN
IN THE PRESENCE OF THE IODONIUM SALT

S u m m a r y

Sensibilization of radiation-chemical oligomerization of epichlorohydrin in the presence of $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}$ iodonium salt and BF_4^- has been studied by ^1H and ^{19}F NMR and desorption-field mass spectrometry methods. Under $^{60}\text{Co} \gamma$ -irradiation (0.05-0.2 MGr) absorbed doses) the $-(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl}-)_n-$ macromolecules ($n=7-8$) are mainly formed. In the monomer - initiator system the cationic subsystem of the salt decomposes into subtoluene and toluene. Evaluation of the concentration of registered fluorinated products shows that the BF_4^- anion provides the formation of $-\text{CH}_2\text{F}$ and $\text{CF}-\text{CH}_2\text{Cl}$ groups as a result of chain termination and of BF_3 and HBF_4 molecules and hydrolysis products. Formation of HBF_4 is observed only after 100% of a conversion of a monomer (the absorbed dose is >0.15 MGr).