

УДК 541(15+64):542.952

© 1991 г. Н. В. Фомина, Т. А. Большакова, Н. А. Словохотова,
Ф. Ф. Сухов, И. В. Тюльпина

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА РАДИАЦИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА
И ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА**

Исследовано влияние на радиационную полимеризацию стирола и винилбутилового эфира добавок хлорсодержащих веществ – CCl_4 и $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, олигомерных эфиров этиленгликоля с тетрахлорфталевым (I) и хлорэндиковым ангидридом (II), а также эфира этиленгликоля с фталевым ангидридом (III). Обнаружено, что в присутствии олигоэфиров I и II стирол и винилбутиловый эфир полимеризуются под действием ионизирующих излучений при комнатной температуре на воздухе; в отсутствие же добавок и с добавками CCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ и олигоэфира III полимеризация этих мономеров в указанных условиях не происходит. Предложен механизм радиационной полимеризации исследованных мономеров в присутствии олигоэфиров I и II.

Известно [1], что скорость радиационной карбониевой полимеризации при низкой температуре резко возрастает при проведении реакции в хлорсодержащих растворителях по сравнению с полимеризацией в масле. Одной из причин ускорения процесса может быть влияние образующихся в небольших количествах в полимеризующейся системе продуктов радиолиза таких растворителей. Например, в работах [2, 3] было обнаружено, что при радиационной полимеризации стирола и изобутилена в $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_2Cl_2 и CF_2Cl_2 образуется хлористый водород, который, по мнению авторов [1], может принимать участие в инициировании карбониевой полимеризации.

Спектроскопические исследования радиолиза ряда хлоралканов при низкой температуре показали [4], что под действием ионизирующих излучений в них происходит накопление заряженных частиц, которые сольватируются возникающим при облучении хлористым водородом, в результате чего повышается их устойчивость. Образование таких активных центров может служить причиной ускорения радиационной полимеризации вышеуказанных мономеров в хлорсодержащих растворителях. В этом случае эффективность их влияния на радиационную полимеризацию должна быть связана с временем жизни в условиях проведения процесса и, следовательно, должна зависеть от строения облучаемого хлоралкана. Если же считать, что на радиационную полимеризацию того или другого мономера влияет HCl , образующийся при облучении добавок, то эффективность этого влияния не должна существенно зависеть от структуры добавки.

С целью выяснения вопроса о том, какая из этих двух причин ускорения радиационной полимеризации мономеров в присутствии хлорсодержащих добавок является определяющей, в настоящей работе исследовано влияние таких добавок на полимеризацию стирола и винилбутилового эфира при комнатной температуре на воздухе под действием ионизирующих излучений. Это влияние сопоставлено с термической стабильностью ионных центров, образующихся при облучении используемых добавок.

Для исследования были выбраны четыреххлористый углерод, 2-хлор-2-метилпропан и олигомерные эфиры на основе этиленгликоля и тетрахлорфталиевого ангидрида (I), а также этиленгликоля и хлорониклового ангидрида (II).

Для изучения влияния атомов хлора в молекулах олигоэфиров на эффективность их действия в процессе полимеризации были проведены опыты по облучению мономеров в присутствии олигомерного эфира на основе этиленгликоля и фталевого ангидрида (III). Молекулярные массы олигоэфиров, определенные вискозиметрически, составили 760 (олигоэфир I), 940 (олигоэфир II) и 500 (олигоэфир III).

Полимеризацию проводили при облучении исследуемых мономеров как без добавок, так и с добавками указанных выше веществ при комнатной температуре на воздухе γ -излучением ^{60}Co (полимеризация в блоке) или на ускорителе электронов РТЭ с энергией электронов 600 кэВ и силой тока 1 мА (полимеризация в пленке). Степень конверсии двойных связей в исследуемых образцах при полимеризации в блоке определяли методом бромирования после их облучения. Для оценки полимеризации мономеров под влиянием облучения быстрыми электронами измеряли поверхностную твердость образцов в относительных единицах на маятниковом твердометре МЭ-3, причем твердость стекла принимали за единицу.

О стабильности ионов в полимеризующейся под действием излучения системе условно можно судить по температурному интервалу, в котором гибнут ионы, образующиеся при низкотемпературном облучении соответствующего хлорсодержащего вещества.

По данным [5], изотермическая гибель ионов, возникающих при облучении твердого раствора CCl_4 в 3-метилпентане, происходит уже при 77 К. При этой же температуре гибнут ионные кластеры, образующиеся в результате облучения $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CCl}$ [4].

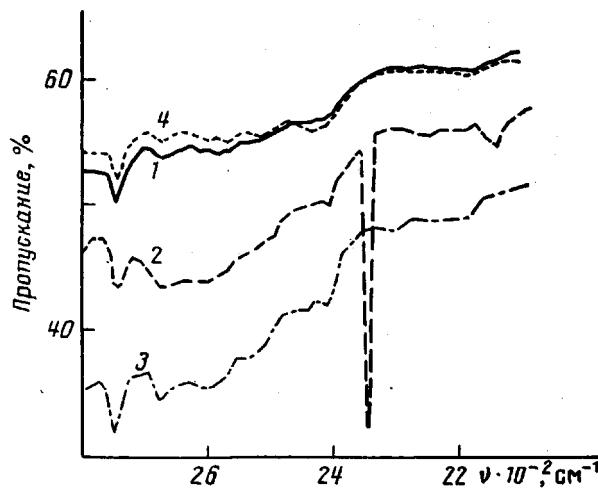
Олигомерные эфиры I и II в качестве добавок к мономерам для инициирования их радиационной ионной полимеризации выбраны на основе представлений, развиваемых Бетелом и Голдом [6] о том, что большой карбонийский ион более устойчив, чем небольшой, ибо плотность заряда на его поверхности меньше. Кроме того, известно [6, 7], что атомы хлора в хлорированных бензил-катионах увеличивают их термостабильность, а пентахлораллил-катион образует устойчивые твердые соли [8].

С целью оценки относительной стабильности ионов, образующихся под действием излучений на олигоэфиры I и II было проведено спектроскопическое исследование радиационно-химических превращений, происходящих в сходном с ними по структуре эфире — дубитоловом эфире хлорониковой кислоты (ДБХЭ). Для спектральных исследований тонкий слой ДБХЭ наносили на пластинку из NaCl , которую помещали в держатель кюветы, служащей для снятия ИК-спектров образца и его облучения при 80 К. Конструкция кюветы и методика измерения описаны в работе [9]. ИК-спектры получали на спектрофотометре РЕ-580.

В ИК-спектре ДБХЭ (рисунок) после облучения его при 80 К появляются две узкие полосы (2340 и 2140 см^{-1}) и широкая полоса ($\Delta\nu_{v_2} = -200\text{--}300 \text{ см}^{-1}$) с размытым максимумом около 2600 см^{-1} . Полосы 2140 и 2340 см^{-1} относятся к CO и CO_2 [10] и свидетельствуют о процессе радиационного декарбоксилирования молекул эфира.

В результате разогревания облученного при 80 К образца до 230, а затем до 273 К, CO и CO_2 полностью диффундируют из ДБХЭ, на что указывает исчезновение в спектре относящихся к ним полос. Но интенсивность широкой полосы с максимумом при 2600 см^{-1} остается почти неизменной. При этом общий фон в спектре увеличивается. Очевидно, при размягчении образца он вспенивается диффундирующими газообразными продуктами, а это ведет к сильному рассеянию проходящего через него ИК-излучения. После разогревания образца выше 273 К вследствие размораживания молекулярного движения газообразные продукты выделяются из ДБХЭ полностью и общий фон в спектре становится таким же, каким он был до облучения, а широкая полоса с максимумом при 2600 см^{-1} исчезает. Эту полосу в спектре облученного ДБХЭ следует отнести к HCl, образующемуся в олигомере при облучении. Как уже упоминалось ранее, появление HCl наблюдалось при низкотемпературном радиолизе хлоралканов: в ИК-спектрах твердых растворов HCl в хлоралканах полосы хлористого водорода лежат в области $2680\text{--}2650 \text{ см}^{-1}$ [4]. Сдвиг максимума этой полосы в низкочастотную область и достаточно интенсивное плечо у нее в еще более низкочастотной области спектра облученного ДБХЭ свидетельствует о том, что HCl находится в нем не только в виде твердого раствора, но и испытывает влияние каких-то групп в молекуле ДБХЭ или других частиц, появляющихся при облучении этого эфира.

В работе [4] было показано, что возникающие при облучении хлоралканов молекулы HCl сольватируют образовавшиеся в этом же процессе



ИК-спектры ДБХЭ при 80 К до облучения (1) и после облучения до дозы 1 МГр (2), а также после разогревания облученного образца до 273 К (3) и до 300 К (4)

ионы. Под влиянием поля ионов понижается частота колебаний в молекулах HCl, входящих в сольватную оболочку вокруг них, о чем свидетельствует сдвиг соответствующей HCl полосы поглощения в спектре в более низкочастотную область. Вследствие того, что входящие в сольватную оболочку у иона молекулы HCl расположены на неодинаковых расстояниях от него, понижение частоты их колебаний под влиянием поля иона различно. Поэтому соответствующая HCl полоса в спектре облученного хлоралкана имеет большую ширину и положение ее максимума зависит от структуры образующихся кластеров.

Разогревание облученного ДБХЭ от 273 до 300 К ведет к исчезновению полосы 2600 см^{-1} . Следовательно, образующиеся при облучении этого эфира ион-молекулярные кластеры гибнут в температурном интервале 273–300 К. Стабильность их в облученном ДБХЭ до 273 К свидетельствует о том, что устойчивость возникающих при облучении олигоэфиров I и II ионов должна быть значительно выше, чем ионов, образующихся при облучении других хлорсодержащих соединений, использованных в этой работе в качестве добавок к мономерам.

Полученные данные о радиационной полимеризации стирола и винилбутилового эфира как без добавок, так и в присутствии добавок представлены в таблице. Видно, что при облучении стирола γ -излучением ^{60}Co без каких-либо добавок до достаточно высокой дозы конверсия двойных связей в нем незначительна, а действие быстрых электронов не приводит к отверждению поверхности образца. В результате же облучения стирола с добавкой олигоэфира I γ -излучением до значительно более низкой дозы, чем в случае облучения мономера без добавки, наблюдается высокая конверсия двойных связей. Облучение композиций стирола с олигоэфирами I и II быстрыми электронами до 10–20 кГр ведет к отверждению поверхности образца.

Стирол полимеризуется как по радикальному, так и по ионному механизму [11]. В условиях проведения процесса в воздушной среде радикальная полимеризация ингибируется кислородом воздуха. Следовательно, эффективное отверждение стирола с добавками олигоэфиров I и II на воздухе под действием ускоренных электронов и высокая конверсия двойных связей в нем при облучении в смеси с олигоэфиром I γ -излучением свидетельствуют об ионном механизме полимеризации в этих условиях и о достаточной стабильности возникающих при облучении таких систем ионных центров для того, чтобы они были способны вести полимеризацию при комнатной температуре.

Облучение стирола с добавкой олигоэфира III даже до более высокой

Влияние различных добавок на радиационную полимеризацию стирола и винилбутилового эфира при комнатной температуре в воздушной среде

Добавка	Источники излучения		Конверсия двойных связей, %	Поверхностная твердость, отн. ед.		
	γ -Со	РТЭ				
	доза, кГр					
Стирол, 50% добавки						
Без добавки	182	72	7	0		
Олигоэфир I	40	20	84	0,62		
Олигоэфир II		10		0,53		
Олигоэфир III		50		0		
CCl ₄		83		0		
(CH ₃) ₃ CCl		80		0		
Винилбутиловый эфир, 5% добавки						
Без добавки	13	70	8	0		
Олигоэфир I	13	13	72	0,37		
Олигоэфир II		65		0,40		
CCl ₄	13	80	0	0		
(CH ₃) ₃ CCl	13	80	0	0		

дозы, чем с добавками олигоэфиров I и II, не приводит к отверждению поверхности образца (таблица), т. е. к его полимеризации. Это может служить подтверждением роли образующегося при облучении хлорсодержащих олигоэфиров HCl, который сольватирует возникающие ионы и тем самым увеличивает их стабильность.

При облучении стирола с добавками CCl₄ и (CH₃)₃CCl при комнатной температуре на воздухе поверхность образцов не отверждается, т. е. мономер не полимеризуется, хотя HCl при облучении указанных добавок образуется. Следовательно, для инициирования полимеризации стирола в указанных условиях необходимо образование ионов более стабильных, чем те, которые возникают при облучении этих хлоралканов.

В результате облучения винилбутилового эфира без добавки при комнатной температуре на воздухе до дозы 13 кГр конверсия двойных связей в нем составляет всего 8%, и при увеличении дозы втрое не увеличивается. Поверхность образца при облучении его быстрыми электронами до 70 кГр не отверждается. Это свидетельствует о том, что в выбранных условиях полимеризация мономера, если и происходит, то с весьма низким выходом. В результате же облучения винилбутилового эфира с 5 вес.% олигоэфира I γ -излучением и быстрыми электронами до той же дозы 13 кГр и в тех же условиях, как и без добавки, конверсия двойных связей достигает 72%, а поверхность образца отверждается. При облучении этого эфира с 5% олигоэфира II быстрыми электронами поверхность образца также отверждается. Поскольку известно [11], что виниловые эфиры полимеризуются только по катионному механизму, полимеризация винилбутилового эфира в результате его облучения с добавками олигоэфиров I и II при комнатной температуре свидетельствует о возникновении в этих условиях достаточно стабильных положительных ионов, ведущих полимеризацию.

В результате облучения винилбутилового эфира с добавками CCl₄ и (CH₃)₃CCl при комнатной температуре на воздухе γ -излучением превращений двойных связей в мономере не происходит, а облучение таких систем быстрыми электронами в тех же условиях не приводит к отверждению поверхности образца (таблица). Следовательно, этот мономер, так же как и стирол, при облучении в таких условиях не полимеризуется. По-видимому, время жизни ионов или ионных кластеров, образующихся

при облучении таких систем, слишком мало в этих условиях для инициирования карбониевой полимеризации, что согласуется с данными [4, 5] о гибели возникающих при их облучении ионных центров уже при 77 К.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о протекании радиационной полимеризации при комнатной температуре на воздухе таких мономеров, как стирол и винилбутиловый эфир, способных к катионной полимеризации [11] в присутствии хлорсодержащих добавок. Полимеризация мономера (M), по-видимому, инициируется положительными ионами, образующимися при облучении хлорсодержащей добавки (X):



Стабильность ионов X^+ , а вместе с этим и возможность инициирования катионной полимеризации во время облучения при комнатной температуре, зависит от химической структуры хлорсодержащей добавки. Роль HCl , образующегося при облучении таких добавок, заключается в сольватации этих ионных частиц, ведущей к увеличению их времени жизни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Герасимов Г. Н. Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 7.
2. Tsuda Y. // J. Polymer Sci. 1961. V. 54. P. 193.
3. Попова А. Н. Дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1966. 98 с.
4. Сухов Ф. Ф., Соловьёв И. А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2847.
5. Louwrier P. W. F., Hemill W. H. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 6. P. 1702.
6. Бегел А., Голд В. Карбониевые ионы. М., 1970.
7. Gillespie R. J., Robinson E. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 23. P. 5676.
8. West R., Kvitowski P. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 22. P. 5280.
9. Карагутин А. А. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1977. 162 с.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. 411 с.
11. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Т. 3. М., 1987. 448 с.

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

Поступила в редакцию
13.04.90

N. V. Fomina, T. A. Bol'shakova, N. A. Slovokhotova,
F. F. Sukhov, I. V. Tyul'pina

EFFECT OF CHLORINE-CONTAINING COMPOUNDS ADDITIVES ON RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF STYRENE AND VINYLBUTYL ETHER

Summary

Effect on the radiation-induced polymerization of styrene and vinylbutyl ether of chlorine-containing additives: CCl_4 , $(CH_3)_3CCl$, oligomer esters of ethylene glycol with tetrachlorophthalic (I), chlorendic (II) and phthalic anhydride (III) has been studied. In the presence of oligoesters I and II styrene and vinylbutyl ether are polymerized under the action of ionizing irradiations at room temperature in air, while in the absence of additives or with CCl_4 , $(CH_3)_3CCl$ and oligoester III the polymerization in such conditions does not proceed. The mechanism of the radiation-induced polymerization in the presence of oligoesters I and II is proposed.