

УДК 541(14+64) : 542.952

© 1991 г. М. С. Клигштейн, Г. Я. Менжерес, А. А. Дегтярева,  
В. Н. Ватулов, В. В. Магдинец

**ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФОНИЕВОЙ СОЛИ  
ПРИ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ  
ПРОПИЛЕНОКСИДА**

Изучено поведение фотоинициатора — трифенилсульфонийгексафторфосфата — в процессе олигомеризации пропиленоксида в различных условиях реакции. Разрыв оксирановых колец и появление полос поглощения полипропиленоксида в ИК-спектре реакционной смеси сопровождается изменениями в спектре фотоинициатора, затрагивающими в первую очередь полосы поглощения фенильных колец, чувствительных к заместителю и сопряжению. Особенности олигомеризации пропиленоксида — протекание темновой реакции на предварительно облученных «заготовках» и фотоинициирующая способность выпавшего при олигомеризации осадка — могут иметь прикладное значение для получения олигомеров и полимеров на основе эпоксидных соединений.

В качестве инициаторов фотоинициированной катионной олигомеризации, протекающей с раскрытием оксирановых циклов эпоксидных соединений, широко используют сульфоневые и иодоневые соли с анионами  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{SbF}_6^-$  [1–4]. Эти соединения под действием УФ-излучения подвергаются фотолизу с образованием сильных неорганических кислот, являющихся катализаторами катионной полимеризации. Поведение этих инициаторов изучали ранее лишь на стадии фотолиза и образования активных центров полимеризации.

Цель настоящей работы — изучение поведения фотоинициатора (ФИ) трифенилсульфонийгексафторфосфата (ТСГФ)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$  в процессе олигомеризации пропиленоксида (ПО) в различных условиях реакции.

ТСГФ получали обработкой водного раствора трифенилсульфонитетрафторбогата водным раствором  $\text{NaPF}_6$  и последующей перекристаллизацией из водного метанола.  $M=408$ , т. пл. 210–211°. ПО высушивали хлористым кальцием и перегоняли. Фракцию с т. кип. 34–35° высушивали гидридом кальция и фракционировали над ним же на колонке. Фракция с т. кип. 34,5–35°, как было установлено хроматографически, не содержит примесей. Влажность по Фишеру менее 0,01 вес.%. Для исследования реакции применяли метод ИК-спектроскопии. Олигомеризацию очищенного и свежеперегнанного ПО в присутствии ФИ ( $c=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) проводили при облучении лампой ДРТ-1000 на расстоянии 0,25 м. Время облучения варьировали от нескольких минут до 6 ч с последующей постполимеризацией в течение 24 ч. Реакционная масса во время облучения находилась либо в кварцевых сосудах, либо в кюветах из КВг. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре UR-20 с использованием неразборных кювет из КВг толщиной 0,529 и 1,04 мм. Некоторые измерения кинетики полимеризации ПО проводили в дилатометрах с плоской съемной стенкой из кварцевого стекла при 25° [5].

На рис. 1 представлен ИК-спектр исходного ТСГФ в таблетке из бромида калия (спектр 1). Спектр ФИ в массе ПО является суперпозицией спектров этих соединений. Оказалось, что наиболее пригоден для данных исследований спектральный диапазон 450–700 см<sup>-1</sup>. Здесь расположен ряд интенсивных полос, характерных для спектра ФИ, а именно 505, 560, 683 см<sup>-1</sup>. Из них первая и последняя связаны с катионом. Полоса 505 см<sup>-1</sup> лежит в области неплоскостных деформационных колебаний фенильного кольца, чувствительных к природе заместителя [6] и наличию внешнего сопряжения. Так, при неэквивалентном расположении фенильных групп

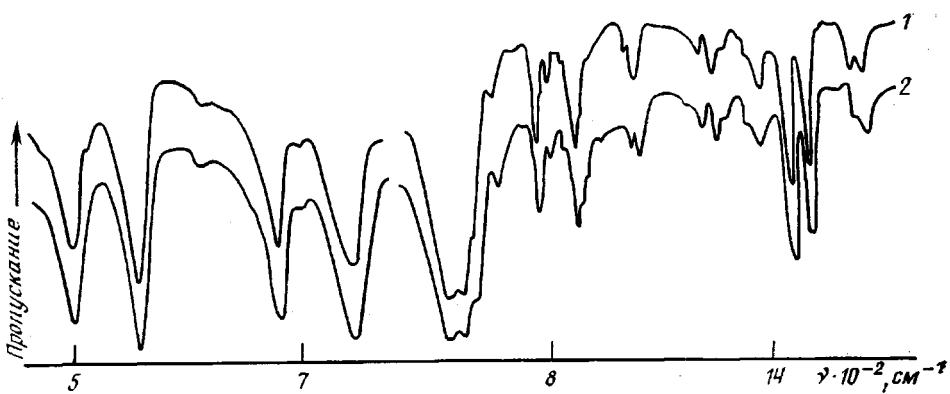


Рис. 1. ИК-спектры исходного фотоинициатора (1) и осадка, выделенного из реакционной смеси после реакции олигомеризации пропиленоксида (2)

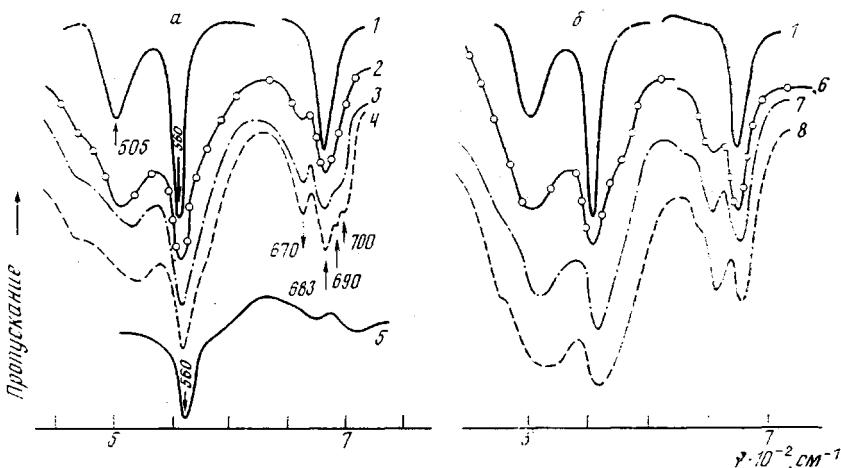


Рис. 2. Изменения полос поглощения фотоинициатора при проведении олигомеризации пропиленоксида в кювете из КBr (а) и в кварцевых сосудах (б) до (1) и после облучения (2–8). Время облучения, мин: 2 – 3, 3, 6 – 10, 4 – 35, 5 – 360, 7 – 28, 8 – 48

в молекуле дефенилсульфида (ДФС) относительно фрагмента С–S–С, благопрятном и неблагоприятном для сопряжения фенильного кольца с остатком молекулы, наблюдается расщепление этого колебания [7]. Сложная полоса с главным максимумом у  $683 \text{ см}^{-1}$  лежит в области неплоскостных деформационных колебаний фенильного кольца и плоскостных деформационных колебаний кольца, чувствительных к природе заместителя [6]. В спектре ДФС последние расщепляются на два компонента с  $\Phi=688$  и  $666 \text{ см}^{-1}$ , причем на полосу  $688 \text{ см}^{-1}$  накладывается полоса неплоскостных скелетных деформационных колебаний кольца [7]. Полоса при  $560 \text{ см}^{-1}$  обусловлена наличием аниона  $\text{PF}_6^-$  [8, 9].

Раствор ФИ в ПО, помещенный в кювету из КBr, подвергали УФ-облучению и через определенные промежутки времени регистрировали ИК-спектры, приведенные на рис. 2. Уже через 3 мин облучения наблюдается уширение полосы  $505 \text{ см}^{-1}$  и появление низкочастотного плеча при  $670 \text{ см}^{-1}$  на крыле полосы  $683 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении времени облучения этого же образца до 25 мин происходит дальнейшее уширение полосы  $505 \text{ см}^{-1}$  и возрастание интенсивности полосы при  $670 \text{ см}^{-1}$ . Сопоставляя полученные результаты со спектрами полипропиленоксида (ППО), рассмотренными в работе [10] (в этом спектральном диапазоне проявляются деформационные колебания групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), можно заключить, что указанные изменения связаны с наложением полос поглощения ППО, появляющегося в реакционной смеси в результате олигомеризации ПО.

Для выяснения вопроса о том, не приводит ли взаимодействие между подложкой из КBr и олигопропиленоксидом к искажению спектра последнего в рассматриваемой области, спектр олигомера, полученного в кварцевом сосуде и помещенного для записи спектра в кювету с окошками из КBr, сравнивали с контрольным спектром олигопропиленоксида на германевой подложке. Запись контрольного спектра производили на просвет, для компенсации в канале сравнения спектрофотометра помещали другую такую же германевую пластинку. Существенного различия в форме и положении полос, попадающих в рассматриваемую область спектра, не обнаружено. Такой же результат получен при использовании окошек из бромистого калия, защищенных лавсановой пленкой толщиной 1 мкм. Таким образом, уже при сравнительно малых временах облучения (до 3 мин) ППО образуется в заметных количествах.

Из рис. 2, а видно, что одновременно на высокочастотном крыле полосы 683 см<sup>-1</sup> появляются пики 690 и 700 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых увеличивается при дальнейшем облучении. Особенно четко они проявляются при увеличении времени облучения до 35 мин (рис. 2, а, спектр 4). Появление этих полос, по-видимому, следует связывать с образованием в процессе фотолиза ФИ дифенилсульфида (полоса 690 см<sup>-1</sup>) и дифенила (ДФ) (полоса 700 см<sup>-1</sup>). Это предположение следует из сравнения исследуемых спектров со спектрами ДФС и ДФ. Оно подтверждается также путем записи спектров ФИ с добавлением различных количеств этих веществ. В исследуемом спектральном диапазоне лежат и другие полосы, связанные с поглощением ДФС и ДФ, но, к сожалению, выделить их не удается из-за наложения полос поглощения ФИ и ППО. Тем не менее характер изменения контура полос поглощения в области 400–600 см<sup>-1</sup> при увеличении времени облучения (рис. 2, а) можно связать с наложением наряду с полосами поглощения ППО полос с максимумами у 470 и 518 см<sup>-1</sup>, характерных для спектра ДФС и обладающих сравнительно большой интенсивностью. Это свидетельствует в пользу правильности сделанных отнесений.

Приведенные выше спектроскопические данные согласуются с известными результатами, в соответствии с которыми следует ожидать появления в реакционной смеси ДФС и ДФ [4].

Существенных изменений относительной интенсивности полосы поглощения аниона PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (560 см<sup>-1</sup>) при воздействии УФ-облучения не наблюдалось (рис. 2).

При длительном облучении реакционной массы (1 ч и более) в отличие от полосы 700 см<sup>-1</sup>, которая практически не меняется, интенсивность полосы 690 см<sup>-1</sup> падает. Следует отметить также, что через сутки в отсутствие облучения спектр вещества в кювете остается неизменным. В дальнейшем эту же реакционную смесь в кювете подвергали более длительному облучению (~6 ч), после чего содержимое кюветы переносили на пластинку КBr и регистрировали спектр осадка, который приведен на рис. 2, а (спектр 5). Видно, что в спектре исчезают полосы 505 и 683 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям фенильных заместителей катиона, что связано с его дальнейшими превращениями. Полоса поглощения аниона при этом сохраняется.

На рис. 2, б для сравнения приведены изменения в ИК-спектрах реакционной массы при олигомеризации ПО в кварцевых сосудах. Видно, что, как и в случае олигомеризации, непосредственно в кювете КBr, используемой для записи спектра, начиная с небольшого времени облучения (до 3–5 мин), образуется ППО, что сопровождается появлением дополнительного поглощения в области 500 и 670 см<sup>-1</sup>. Дальнейшее облучение (до 35–40 мин и более) приводит к росту этих полос. Однако полос, связанных с возникновением в результате облучения фотоинициатора ДФС и ДФ (при 690 и 700 см<sup>-1</sup>), при этом обнаружено не было. Отсюда можно сделать вывод, что эти вещества либо не образуются, либо их количество незначительно и находится за пределами чувствительности метода (для рассматриваемых полос поглощения).

Когда полимеризацию проводили в кварцевых сосудах, при достаточно высоких глубинах превращения мономера наблюдалось выделение бе-

лого кристаллического осадка. Можно предположить, что это либо неразложившаяся под облучением часть фотоинициатора, растворимого в ПО и нерастворимого в его олигомере, либо продукты его фотолиза и их дальнейших превращений. Сравнение ИК-спектров образовавшегося осадка со спектром исходного ФИ показывает их большое сходство.

Из литературных данных известно [2, 3], что высокая степень фотолиза ТСГФ в ПО при УФ-облучении лампой ДРТ-1000, расположенной на расстоянии 0,3 м от реактора, т. е. практически в тех же условиях, что и в настоящем исследовании, достигалась за 10–15 мин, а другие сульфоневые соли в растворах претерпевают необратимую фотодеструкцию за 20–60 мин в зависимости от полярности растворителя и природы противоиона [1]. Однако таких продуктов фотолиза, как дифенил и дифенилсульфид, в выделенном из массы олигомера осадке нами не обнаружено, несмотря на то что олигомеризацию ПО вели до высоких степеней превращения и при длительном облучении (4–5 ч).

Следует отметить, что сходство ИК-спектров осадка и исходного ФИ еще не дает достаточно оснований для вывода об идентичности их химического строения. Продукты фотохимических превращений, если они, как и исходный ФИ, содержат фенильные заместители и те же анионы  $\text{PF}_6^-$ , могут иметь очень похожие спектры, различаясь по химическим свойствам. Поэтому представляло интерес проверить инициирующие свойства осадка, выделенного из реакционной смеси после облучения, для чего спектроскопическим методом была изучена кинетика фотополимеризации эпоксидной смолы (ЭС) УП-650Т в его присутствии и полученные результаты сопоставлены с данными по кинетике полимеризации этой смолы в присутствии исходного ФИ. Данные по степени превращения эпоксидных групп (ЭГ) в смоле представлены на рис. 3. В исследуемой ЭС присутствуют эпоксидные группы двух типов: одна связана с циклоалифатическим кольцом, а другая входит в глицидиловый фрагмент молекулы. В ИК-спектре они характеризуются полосами поглощения 802 и 907  $\text{см}^{-1}$  соответственно [11, 12]. По уменьшению интенсивности этих полос оценивали степень превращения ЭГ в процессе образования трехмерного полимера. Внутренним стандартом служила полоса 2925  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ). Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что осадок сохраняет инициирующие свойства исходного ФИ, хотя, как видно из рис. 3, конверсия эпоксидных групп обоих типов несколько ниже, чем для системы, содержащей исходный ФИ.

Инициирующая способность выпадающего в осадок в процессе реакции вещества была обнаружена и в дилатометрических опытах при фотоинициировании полимеризации ПО. Глубина превращения ПО в присутствии выделенного осадка была такой же, как и в случае свежего инициатора, но скорость олигомеризации была ниже.

Были проведены наблюдения за олигомеризацией ПО в различных условиях: под непрерывным облучением УФ-светом, после введения в нее свежей порции мономера в темновых условиях (на стадии постполимеризации) и при повторном облучении реакционной системы после введения свежей порции ПО.

На рис. 4 приведены кинетические кривые темновой полимеризации ПО с различным временем фотохимического инициирования реакции, из которых видно, что ее скорость и соответственно выход олигомера повышаются с увеличением времени предварительного облучения реакционной массы. Выход олигомера в этом случае составил 60–70% по ПО в сравнении с выходом 85–95% при проведении процесса в тех же условиях без введения дополнительной порции мономера в облученную «заготовку». Это связано, по-видимому, с обрывом цепей влагой воздуха, попавшего в систему при введении в дилатометр свежей порции мономера. Не наблюдалось при этом и увеличения ММ олигомера, что позволяет предположить механизм реинициирования олигомеризации через мономер [2].

Результаты опыта с повторным облучением реакционной смеси после введения свежей порции ПО и последующей полимеризации в темновых условиях представлены в таблице. При введении в продукт первого цикла свежего мономера происходит растворение осадка, и после повторного об-

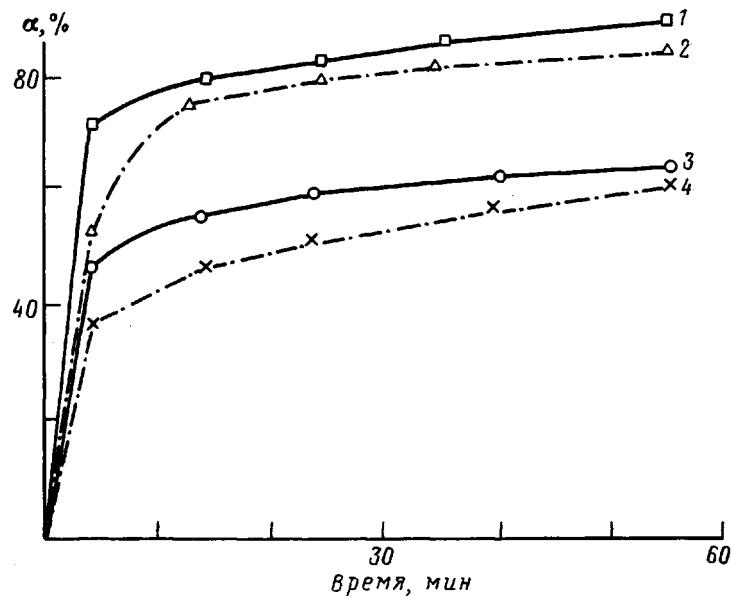


Рис. 3. Изменение степени превращения  $\alpha$  эпоксидных групп УП-650Т во времени после отключения УФ-света: 1, 3 – превращение эпоксидных групп алициклического (1) и глицидилового (3) фрагментов смолы в присутствии исходного инициатора; 2, 4 – то же при использовании фотоприменителя, выделенного из реакционной массы после реакции полимеризации

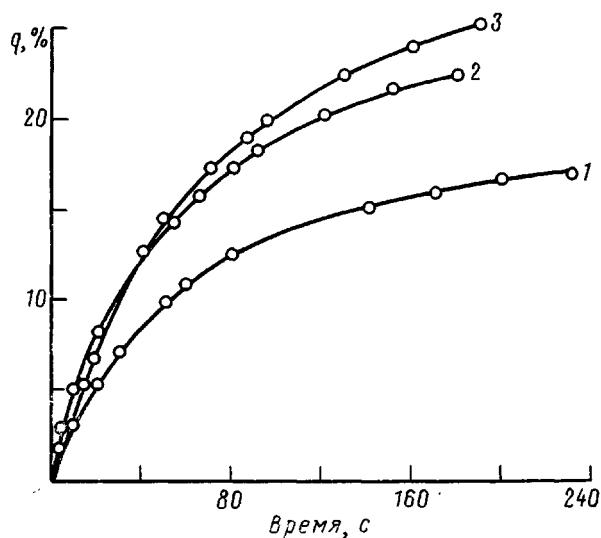


Рис. 4. Кинетические кривые темновой полимеризации пропиленоксида. Время фотоинициирования: 1 – 30, 2 – 50, 3 – 75 мин ( $q$  – степень превращения ПО)

лучения (1 ч) и темновой полимеризации (1 сутки) выход олигомера составил  $\sim 85\%$ . При этом наблюдается повышение ММ олигомера от 750–850 до 1100–1200, связанное, очевидно, с образованием при повторном облучении активных центров на концах имеющихся олигомерных цепей и дальнейшим их ростом за счет добавления мономера.

Таким образом, в результате ИК-спектроскопических исследований фотоприменитированной олигомеризации пропиленоксида в присутствии фотоприменителя трифенилсульфонийгексафторфосфата найдено, что разрыв оксирановых колец и появление полос поглощения ППО сопровождается изменениями в спектре фотоприменителя, затрагивающими прежде всего полосы фенильных колец, чувствительные к заместителю и сопряже-

**Состав реакционной смеси и условия полимеризации ПО, инициированной светом с  $\lambda \geq 254$  нм**

Исходное со- д содержание ПО, г	Содержание инициатора, г	Дополнительная порция ПО, г	Время облучения, ч	Выход олигомера, вес. %	$\bar{M}_n$
3,32	0,0326	0	2	90,6	1000
3,32	0,0653	3,32	2	67,1	840
3,32	0,0326	0	2	60,8	1040
3,32	0,0326	3,32	2	61,6	850
3,32	0,0653	0	1	67,2	850
3,32	0,0653	3,32	1	68,3	840
3,32	0,0653	3,32	1+1	84,7	1120

нию. Несмотря на сильное взаимное перекрытие полос поглощения компонентов реакционной смеси, в ИК-спектре удается выделить дополнительные пики поглощения, характеризующие появление продуктов фотолиза — дифенила и дифенилсульфида. Непосредственной связи между их интенсивностью и глубиной полимеризации в разных условиях реакции не обнаружено, что может свидетельствовать о возможности инициирования процесса на разных стадиях фотолиза фотоинициатора. Наблюдаемые нами особенности олигомеризации ПО — протекание темновой реакции на предварительно облученных «заготовках» и фотоинициирующая способность выпавшего при олигомеризации осадка — могут иметь прикладное значение для получения олигомеров на основе эпоксидных соединений.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Crivello J. V. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 62. P. 1.
2. Харченко В. И., Чайко А. К., Магдинец В. В. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 10. С. 1084.
3. Дегтярева А. А., Магдинец В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 772.
4. Crivello J. V., Lam J. H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 4. P. 977.
5. Дегтярева А. А., Клигштейн М. С., Магдинец В. В. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 9. С. 979.
6. Whiffen D. H. // J. Chem. Soc. 1956. № 6. P. 1350.
7. Nagel B., Steiger Th., Fruwert J., Geiseler G. // Spectrochim. Acta. A. 1975. V. 31. № 3. P. 252.
8. Кросс А. // Введение в практическую ИК-спектроскопию. М., 1961. 107 с.
9. Heyns A. M., Schalkwyk G. I. van. // Spectrochim. Acta. A. 1973. V. 29. № 6. P. 1163.
10. Кумпаненко И. В., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 719.
11. Наканиси К. // Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 216 с.
12. Serboli G. // Kunststoffe Plastics. 1966. V. 13. № 4. P. 150.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
25.04.90

M. S. Kligshtein, G. Ya. Menzheres, A. A. Degtyareva, V. N. Vatulev,  
V. V. Magdinets

**BEHAVIOUR OF THE SULFONIUM SALT IN PHOTONITIATED  
OLIGOMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE**

**Summary**

Behaviour of triphenylsulfonium hexafluorophosphate photoinitiator in oligomerization of propylene oxide in various conditions has been studied. The rupture of oxirane rings and appearance of propylene oxide absorption bands in the IR-spectrum of the reaction mixture is accompanied by the changes in the photoinitiator spectrum concerning in the first turn the absorption bands of phenyl rings being sensitive to a substituent and conjugation. Features of oligomerization of propylene oxide — the dark reaction on preliminary irradiated «feeds» and photoinitiating capacity of oligomer precipitate can have the practical importance to prepare oligomers and polymers on the base of epoxide compounds.