

УДК 541.64

ФОТОХИМИЧЕСКИ КАТАЛИЗИРОВАННАЯ КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ТРИФЕНИЛСУЛЬФОНИЙГЕКСАФТОРФОСФАТА

В. И. Харченко, А. К. Чайко, В. В. Магдинец, В. Е. Пашинник, Л. Н. Марковский

Катионная полимеризация и сополимеризация эпоксисодержащих мономеров и олигомеров широко используется в современной химии и химической технологии [1]. Развитие исследований в этой области привело к разработке нового способа инициирования реакции, осуществляемого под действием УФ-света [2, 3]. Он состоит в проведении кационной полимеризации в присутствии сульфониевых солей, претерпевающих под действием света распад на активные протоноакцепторные частицы (например, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-), образующие в реакционной массе кислоты Бренстеда, являющиеся катализаторами кационной полимеризации [4].

Сведения о синтезе способных к фотолизу сульфониевых солей и о протекающих в их присутствии реакциях кационной гомо- и сополимеризации эпоксисоединений приводятся в основном в патентной литературе (например, [4—6]) и носят, как правило, эмпирический характер. Связь кинетических данных с условиями реакций в литературе освещена недостаточно.

Цель нашей работы — получить кинетические характеристики фотокатионной полимеризации эпоксисодержащих мономеров и установить связь этих данных с природой заместителей в молекулах мономеров. В качестве соединения, генерирующего при облучении УФ-светом катализатор, выбран трифенилсульфонийгексафторфосфат (ТСГФ), который получали обработкой водного раствора трифенилсульфонийтетрафторбората [7] водным раствором NaPF_6 и очищали перекристаллизацией из водного метанола. Для полимеризации использовали мономеры: оксид пропилена (ОП), бутиловый (БЭГ) и крезиловый (КЭГ) эфиры глицидола. Первый очищали по методике, описанной в работе [8], второй и третий — вакуумной перегонкой. Концентрацию активных центров определяли по известной методике [9]. Реакцию исследовали дилатометрически с помощью дилатометра, описанного ранее [10], контракцию фиксировали катетометром КМ-8. Источником света служила лампа ДРТ-1000, интенсивность облучения реакционной массы составляла $4,13 \cdot 10^{-6}$ эйнштейн·с/см². Температура реакции 298 К.

В отличие от большинства описанных в литературе случаев кационной полимеризации, при которых образование активных центров и начало реакции наблюдаются в момент смешения катализатора и мономера, изученная нами система катализатор — мономер стабильна во времени, и реакция начинается только при воздействии на реакционную массу УФ-света. Инициированию в этом случае предшествует распад сульфониевой соли на активные частицы, что усложняет кинетическую схему процесса в целом.

Чтобы установить характер инициирования полимеризации исследуемых эпоксисодержащих мономеров продуктами фотолиза ТСГФ, была найдена зависимость концентрации активных центров [P^*] от концентрации фотокатализатора. Как видно из рис. 1, эта зависимость является прямо пропорциональной и свидетельствует о быстром инициировании полимеризации одним типом активных центров [11].

Порядок скорости ионной полимеризации по концентрации катализатора является обычно дробным, что объясняется присутствием в реакционной среде катализатора в ассоциированной форме и в виде свободных ионов [12]. Определение порядка скорости реакции показало, что он равен 1,3—1,7 по мономеру и 0,35 по концентрации сульфониевой соли. Последняя величина может быть объяснена наличием в реакционной зоне нераспавшейся сульфониевой соли.

Известно, что реакция роста цепи при катионной полимеризации эпоксисодержащих соединений сопровождается реакциями передачи и обрыва цепи [13]. Порядок скорости полимеризации по мономеру свидетельствует о сложном механизме этих процессов. Из данных рис. 2 видно, что концентрация активных центров в ходе реакции полимеризации сохраняется постоянной.

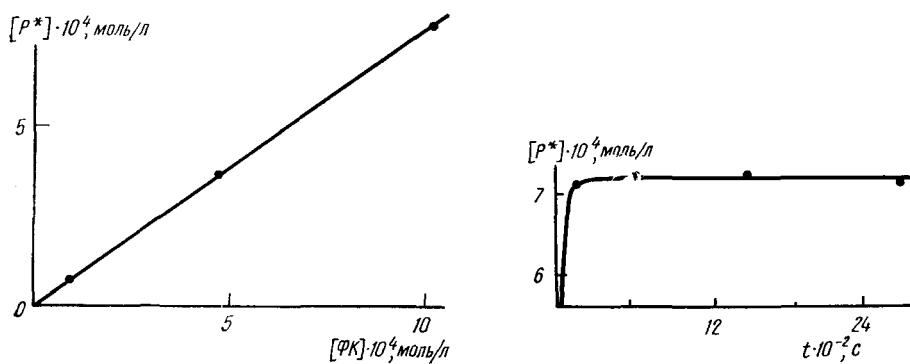
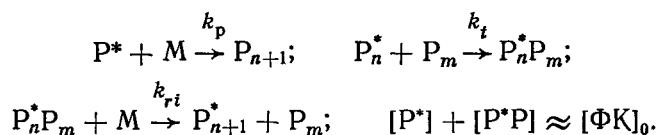


Рис. 1. Зависимость концентрации активных центров $[P^*]$ от концентрации фотокатализатора [ТСГФ].

Рис. 2. Изменение концентрации активных центров в зависимости от времени при фотохимически катализированной катионной полимеризации ОП с ТСГФ.

Реакции катионной полимеризации, сопровождающиеся передачей и обрывом цепи, описываются различными кинетическими схемами. В рассматриваемом случае постоянная концентрация активных центров и дробный порядок скорости реакции по концентрации мономера позволяют предположить наличие в системе реакции реинициирования через мономер по следующей кинетической схеме [14]:



В этом случае скорость реакции можно записать [14]

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^*] [M] + k_{ri} ([\Phi K]_0 - [P^*]) (M), \quad (1)$$

где k_p — константа скорости роста цепи; k_{ri} — константа скорости реинициирования; $[\Phi K]_0$ — начальная концентрация фотокатализатора.

На рис. 3 в полулогарифмических координатах приведены кинетические кривые катионной полимеризации эпоксисодержащих мономеров, на основании которых, с использованием уравнения (1), были рассчитаны наблюдаемые константы скорости роста цепи (см. таблицу). Эти данные характеризуют наблюдаемую реакционную способность мономеров. Абсолютная реакционная способность активных центров в гетеролитических процессах полимеризации зависит от многих факторов: природы растворителя и противоиона, наличия различного рода добавок, температуры реакции [12]. Вследствие этого константы скорости роста имеют условный характер, поскольку не относятся к локализованному активному центру определенной структуры. Это затрудняет сопоставление абсолютных констант скорости. В данном случае

мономеры содержат одинаковые реакционноспособные группы, а их химическое строение в целом существенно отличается. Рассмотрим влияние этого различия на наблюдаемые константы фотохимически катализированной катионной полимеризации эпоксисодержащих мономеров.

Наличие в ходе реакции в реакционной среде заряженных частиц приводит к образованию вокруг них сольватной оболочки, состоящей

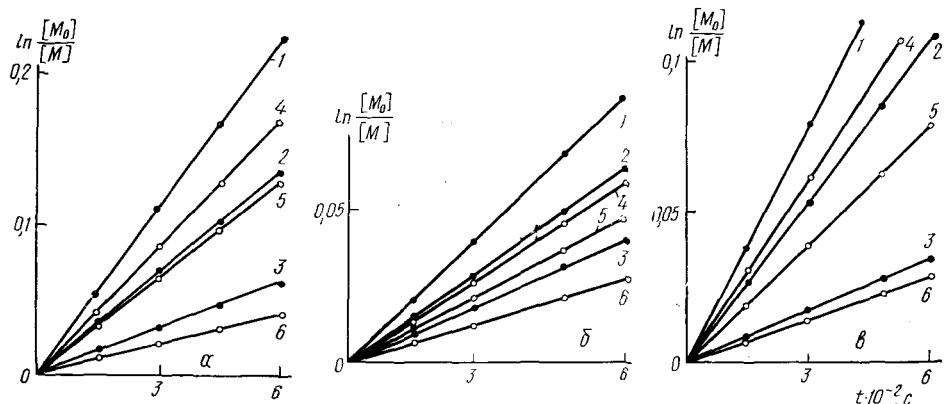


Рис. 3. Кинетические кривые фотохимически катализированной катионной полимеризации ОП (а), БЭГ (б) и КЭГ (в) в CH_2Cl_2 с ТСГФ различной концентрации, моль/л: 1, 4 — $1 \cdot 10^{-2}$; 2, 5 — $5 \cdot 10^{-3}$; 3, 6 — $1 \cdot 10^{-3}$. Темные кружки — ОП (а), БЭГ (б), КЭГ (в), светлые — ОП/ CH_2Cl_2 (а), БЭГ/ CH_2Cl_2 (б), КЭГ/ CH_2Cl_2 (в) — 80/20.

из молекул мономеров. Это вызывает появление структурной неоднородности реакционной среды, что позволяет говорить о наличии в системе специфической сольватации [12]. Выбранные для исследования мономеры характеризуются высокой нуклеофильностью, мерой которой служит величина сдвига полосы поглощения валентных колебаний PhOH в их присутствии [13]. Она равна для ОП, БЭГ и КЭГ 228, 218 и 168 соответственно. Поскольку противоион во всех реакционных системах был один и тот же, различия в наблюдаемых константах скорости роста цепи можно объяснить тем, что у БЭГ и КЭГ в состав заместителя входит простая эфирная связь и, как следствие, более высокий локализованный заряд. При полимеризации БЭГ и КЭГ концентрация активных центров выше, чем при полимеризации ОП, что может свидетельствовать об увеличении скорости распада сульфониевой соли в средах с более высокой полярностью [14].

На константах скорости роста цепи увеличение полярности мономеров оказывается противоположным образом. На брутто-процесс катионной полимеризации оказывает влияние несколько конкурирующих реакций и в результате этого у БЭГ и КЭГ общая скорость превращения ниже, чем у ОП.

Кинетические характеристики катионной полимеризации эпоксисодержащих мономеров в масле в присутствии PF_6^-

Мономер	$[\text{M}]_0$ моль/л	$[\text{P}^*]$ моль/л	k_p л/моль·с
ОП	17,24	$7,17 \cdot 10^{-3}$	5,683
БЭГ	7,69	$8,36 \cdot 10^{-3}$	4,321
КЭГ	6,09	$7,95 \cdot 10^{-3}$	3,902

Примечание. $[\text{ФК}]$ для ОП, БЭГ и КЭГ составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Сравнение кинетических характеристик катионной полимеризации БЭГ и КЭГ показывает, что наличие в молекулах этих мономеров заместителей различной природы — алифатического (бутильного) и замещенного ароматического — влияет на наблюдаемые константы роста цепи. Несмотря на то что истинные стерические постоянные заместителей этих мономеров близки (значения E_s^0 равны 0,59 для бутильного и 0,58 для крезилового соответственно [15]), различия k_p цепи можно отнести за счет химической природы заместителей.

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов.— М. : Мир, 1978.—430 с.
2. Crivello J. V., Lam V. Complex triarylsulfonium salt photoinitiators.— J. Polym. Photochem., 1982, 2, N 3, p. 219—226.
3. Пат. 4108747 (США). Curable compositions and method for curing such compositions / J. V. Crivello, V. Lam.— Опубл. 22.08.78.
4. Crivello J. V., Lam H. W. Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts.— J. Polym. Sci., 1979, 17, N 4, p. 977—979.
5. Пат. 3977874 (США). Epoxy-resin photoresist with iodoform bisulphide / V. Hotta.— Опубл. 31.08.76.
6. Пат. 4234732 (США). Photoinitiators / J. V. Crivello, H. W. Lam.— Опубл. 18.11.80.
7. Новый способ получения триарилсульфониевых солей / Л. М. Ягупольский, Н. И. Ефименко, М. О. Лозинский, Б. Е. Груз.— Журн. орган. химии, 1973, 9, № 9, с. 1308.
8. Изучение кинетики инициирования полимеризации ТГФ системой BF_3 — окись пропилена / Г. Н. Комратов, Н. П. Дорошенко, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, № 9, с. 2059—2063.
9. Takeo Saegusa, Shuichi Matsumoto. Determination of concentration of propagating species in cationic polymerization of tetrahydrofuran.— J. Polym. Sci., 1968, N 6, p. 1559—1565.
10. Чайко А. К., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В. Фотоинициированная сополимеризация олигоуретанакрилата с метилметакрилатом и стиролом.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 7, с. 637—640.
11. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации.— Л. : Химия, 1974.— 256 с.
12. Спирин Ю. Л. Реакции полимеризации.— Киев : Наук. думка, 1977.— 132 с.
13. Энгелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе.— М. : Химия, 1973.— 426 с.
14. Кинетические характеристики фотолиза сульфониевых солей / В. И. Харченко, А. К. Чайко, В. В. Магдинец и др.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 1, с. 29—32.
15. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л. : Химия, 1977.— 360 с.

Ин-т химии высокомол. соединений АН УССР, Киев
Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 06.10.83

УДК 542.952

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГОУРЕТАНОВОГО ФОТОИНИЦИATORA

А. Ф. Маслюк, С. Ф. Керча, В. К. Грищенко

Фотоинициированная полимеризация метилметакрилата в массе и в растворе исследована достаточно широко. В ряде обзоров и монографий [1—4] показано, что полимеризация метилметакрилата (ММА) может успешно осуществляться по механизму фотолиза инициаторов бензоинового ряда, а также по механизму фотовосстановления различного типа кетосоединений. Ранее нами была изучена фотоинициированная полимеризация MMA в массе с использованием нового типа фотоинициатора — олигомерного уретанодержащего соединения с концевыми эфирными бензоиновыми группами (ОУБ) [5]. Особенностью олигуретанового фотоинициатора является способность генерировать свободные радикалы при воздействии УФ-излучения и одновременно выступать в роли самостоятельного соединения — сомономера, модифицирующего конечные свойства полимерного материала. Поэтому полимеризация MMA в присутствии ОУБ, по существу, представляет собой реакцию сополимеризации, приводящую к получению по радикальному механизму линейного полиуретанового материала (блок-сополиуретана).

Цель данной работы — изучить кинетику процесса фотополимеризации MMA в растворе в присутствии олигуретанового фотоинициатора, содержащего концевые бензоиновые группы. В качестве ОУБ использовали олигуретановое соединение α, ω -бис[α -фенил- α -(2,4-толуилдиуретан)ацетофенон]-олиго(оксипропилен)₃₄-гликоль (ОУБ-2000Т), синтез которого осуществляли по методу, предложенному в работе [6].