

氮杂环鎇盐协同辐射引发阳离子聚合研究

蒋波¹ 杨争² 唐方元¹ 周永¹ 黄光琳³ 林理彬¹

¹(四川大学原子核科学技术研究所教育部辐射物理与技术重点实验室 成都 610064)

²(四川大学分析测试中心 成都 610064)

³(四川大学化学系 成都 610064)

摘要 研究了氮杂环鎇盐协同 射线引发氧化环己烯阳离子开环聚合反应。在研究阳离子聚合阻聚剂、不同气氛条件及聚氧化环己烯分子量和分布后,认为在反应体系中鎇盐氧化射线产生的自由基成为阳离子,并向体系贡献弱亲核性阴离子而引发氧化环己烯阳离子开环聚合。讨论了不同极性溶剂对该聚合反应的影响,同时初步研究了引发此聚合反应活性中心。

关键词 氧化环己烯, 氮杂鎇盐, 射线, 自由基氧化, 阳离子聚合, 辐射固化

中图分类号 0631.34, 06315, 0644.22, TQ327.3

环氧树脂齐聚物是电子束固化制造高性能树脂基复合材料首选树脂之一^[1]。由于电离辐射多组份体系复杂性,其射线作用下环氧树脂阳离子固化反应及机理研究引人注目。尽管三元环有高度的张力及活性,且早期人们作了大量努力企图使环氧化合物进行自由基开环聚合,但仅得到齐聚物^[2-5]。在通常条件下,高能射线辐照环氧化合物也不能得到聚合物。Cordischi 等^[6]曾报道过电离辐射辐照极严格干燥后的氧化环己烯,发生阳离子聚合反应得到了无定形聚合物,显然这种苛刻条件不能用于制造涂层和复合材料。Suga 等^[7, 8]在马来酸酐(MAH)存在下辐照氧化环己烯引发聚合反应的研究引起人们注意,其机理表明由于 MAH 具有极强的接受电子能力,在 MAH 与 自 噻之间发生了电子转移,形成了一个阳离子络合物而引发其聚合反应。由于鎇盐具有强氧化特性,本工作研究了以氧化环己烯为模型化合物,氮杂鎇盐协同高能射线引发阳离子开环聚合反应。

1 实验材料和方法

1.1 化学试剂

氧化环己烯 CHO, Fluka 公司生产,使用前加入二氯化钙 CaH₂ 干燥蒸馏,低温干燥保存。二氯甲烷、分析纯,成都化学试剂厂生产,使用前用浓硫酸洗到酸层无色,用水洗;再用 5%碳酸钠水溶液洗,然后用水洗;用 CaCl₂ 干燥后,再用五氧化

二磷干燥蒸馏。苯、分析纯,西安化学试剂厂生产,使用前用浓硫酸洗到酸层无色,用水洗,加入 CaCl₂ 干燥、过滤和蒸馏。其它溶剂使用前都进行纯化处理。氮杂鎇盐 EMP⁺PF₆⁻ 在本实验室合成,并用乙醇重结晶 3 次,真空除去乙醇并干燥保存。

1.2 射线辐照

四川省原子核研究所⁶⁰Co 源 射线辐照,用硫酸亚铁法测定剂量率。

1.3 辐射聚合

已配制好的溶液用移液管移至安培瓶,在不同气氛条件下封管,空气气氛直接封管。低温下真空脱气、充氮,如此重复数次并封管为饱和氮气气氛;在已脱气安培瓶中通入氧气并封管为饱和氧气气氛。安培瓶放进恒温器后,置入预定辐照剂量的辐照场辐照。辐射聚合反应完毕,用过量甲醇沉淀、过滤。在减压下干燥两天,称重计算。

1.4 粘度法测定分子量

在 25 时苯作溶剂,外推法测出特性粘数,用下式计算聚氧化环己烯 PCHO 的数均分子量 M_n ^[9]

$$= 3.2 \times 10^{-5} M_n^{0.83}$$

1.5 凝胶渗透色谱分析

日本 Waters 244 型 730 色谱数据处理机, μ - Bordagel E - Linear 色谱柱,四氢呋喃为流动相,

第一作者:蒋波,男,1962 年 11 月出生,1998 年毕业于四川大学核技术及应用,高分子辐射化学专业,博士

收稿日期:初稿 2002-03-08,修回 2002-07-08

流速 1.0 mL min⁻¹, 紫外检测器波长 254 nm, 灵敏度 0.5 cm min⁻¹.

2 结果和讨论

随着 70 年代阳离子光聚合反应研究的快速发展, 许多阳离子光引发剂被发现、合成及利用, 鎓盐化学受到人们重视。实践中发现, 某些芳香鎓盐类光阳离子引发剂有较大还原电位。在光、热引发聚合反应体系中已证实, 芳香碘、硫鎓盐可以通过氧化光、热产生碎片自由基成阳离子而引发阳离子聚合。即芳香碘、硫鎓盐在特定波长下既能作阳离子光聚合引发剂, 也能作氧化剂氧化已有自由基生成阳离子。具有 C₆H₅N⁺OR 结构吡啶鎓盐有较大还原电位并容易被改性, 它不但能氧化 COO 离子自由基也能在水合电子存在下被还原。由此提示在高能射线作用下, 环醚直接或间接产生易被氧化的 一 位自由基。如存在合适的吡啶鎓盐氧化剂, 一定条件下可能协同引发阳离子开环聚合反应。

实验发现, 在 EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐存在时, 剂量率为 0.5 Gy s⁻¹ 的 射线辐照氧化环己烯 CHO 的二氯甲烷和苯溶液, 粘度发生变化。而无 EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐时,

射线辐照氧化环己烯 CHO 溶液则无任何变化。图 1 是 射线辐照时间与在不同溶剂中单体反应转化率关系曲线。当 CHO 单体浓度为 3 mol L⁻¹, EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐浓度为 0.01 mol L⁻¹ 和剂量率为 0.5 Gy s⁻¹ 时, 在 CH₂Cl₂ 及苯溶液中用同样辐照时间辐照, 存在 EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐的两种溶剂体系都有较大单体转化率。图 2 是转化率与 EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐浓度的关系, 它表明在 EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐存在体系中对 CHO 聚合转化率的影响。在 EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐浓度为 0.005 mol L⁻¹, 氧化环己烯在二氯甲烷与苯作溶剂时, 聚合转化率差别不大。当体系中 EMP⁺PF₆⁻ 鎓盐高于这个浓度, 氧化环己烯聚合转化率有明显不同。

图 3 是 CHO/CH₂Cl₂/EMP⁺PF₆⁻ 体系在氮气、氧气、空气气氛下单体转化率关系。从图 3 中可以看到这种反应体系对气氛变化敏感性很小, 虽然都小于同剂量(率)氮气气氛下转化率, 但总的变化趋势一致。通过凝胶色谱分析(GPC)和粘度法测定聚氧化环己烯分子量数量级在 10⁴ 左右, 其分子量分布很窄。如果在这个反应体系中加入 0.01 mol L⁻¹ 水或氨水等阳离子阻聚剂, 实验观察发现均无聚合反应发生。由此可见, 氮杂鎓盐协同 射线辐照氧化环己烯 CHO 的二氯甲烷及苯溶液发生了阳离子聚合反应。

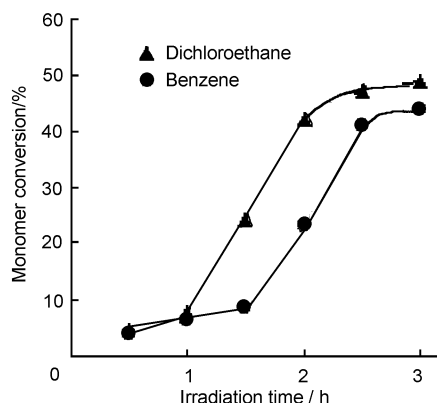


Fig.1 Monomer conversion as a function of irradiation time in different solvents. Dose rate: 0.5Gy s⁻¹, Temperature: 25 [CHO]: 3mol L⁻¹, [EMP⁺PF₆⁻]: 0.01mol L⁻¹, Atmosphere condition: Air.

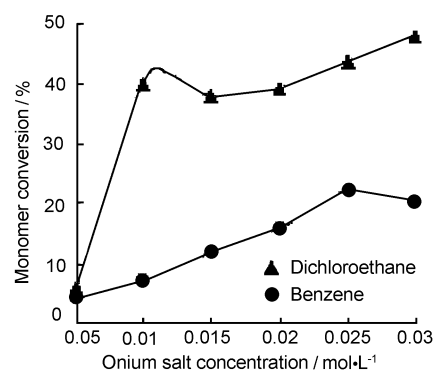


Fig.2 Monomer conversion as a function of onium salt concentration in different solvents. Dose rate: 0.5Gy s⁻¹, Temperature: 25 [CHO]: 3mol L⁻¹, Atmosphere condition: Air.

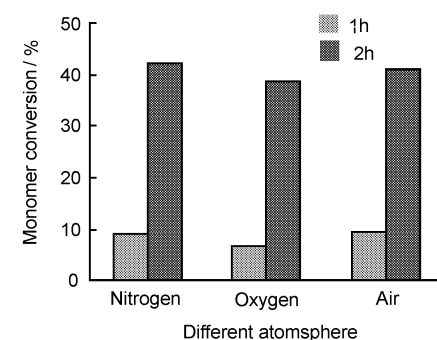
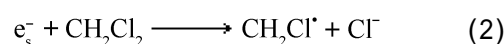
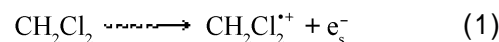
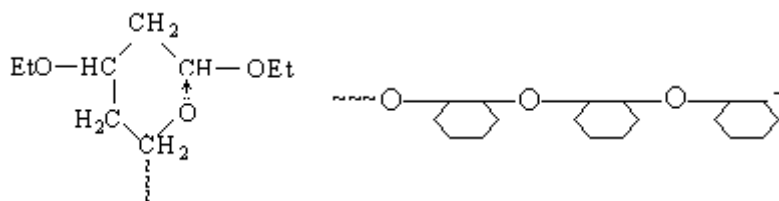


Fig.3 Monomer conversion in different atmosphere. Irradiation dose rate: 0.5Gy s⁻¹, Temperature: 25, Solvent: Dichloroethane [EMP⁺PF₆⁻]: 0.01mol L⁻¹

因此在 射线作用下 CHO/CH₂Cl₂/EMP⁺PF₆⁻ 体系中可能存在如下的反应式机理





即自由离子阳离子活性中心与增长链的氧原子之间有配位键生成。在 $\text{CHO}/\text{CH}_2\text{C I}_2$ 或 $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{EMP}^+\text{PF}_6^-$ 反应体系中溶剂苯与二氯甲烷变化似乎影响不大, 可能原因是空间位阻的关系, 氧化环己烯中的六碳环很难让阳离子活性中心与氧原子接近而自身溶剂化。此外, 氮杂𬬻盐加入带来弱亲核性阴离子 PF_6^- , 𬬻盐协同辐射引发阳离子聚合, 阳离子活性中心已由自由离子变成离子对或自由离子/离子对杂合活性中心, 由此导致在相同条件时氧化环己烯 CHO 阳离子聚合反应对溶剂相对不敏感。

图 4 是当𬬻盐浓度为 0.01mol L^{-1} , 剂量率为 0.5Gy s^{-1} 时聚合速率的负对数与单体浓度关系。图 5 是𬬻盐浓度为 0.01mol L^{-1} , 剂量率为 0.5Gy s^{-1} , 同一单体浓度时聚合速率的负对数与聚合温度关系曲线。用微分法对此反应进行动力学处理得到的反应级数为 1.3, 速率常数 $1.439 \times 10\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, 活化能 -33kJ mol^{-1} 。结果发现, 其反应活化能为负值, 可能在这种复杂聚合体系中存在一种以上的聚合活性中心。在研究 $\text{CHO}/\text{CH}_2\text{C I}_2 / \text{EMP}^+\text{PF}_6^-$ 体系被辐照聚合后的分子量及分布时, 可以发现在聚氧化环己烯 PCHO 的 GPC 图中有两个独立的峰存在。这个事实进一步证明高能射线辐照氮杂𬬻盐环氧化合物体系中可能存在两种引发聚合反应的活性中心, 这个结果与微分法动力学计算结果相呼应。

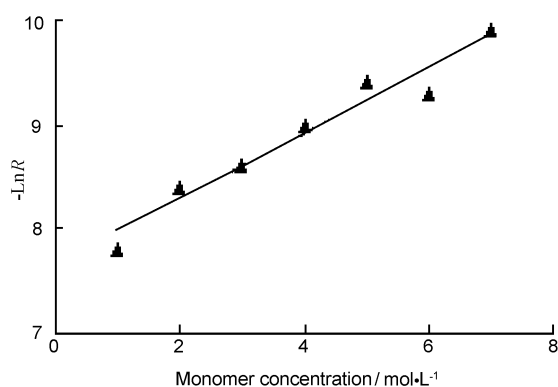


Fig.4 Polymerization rate as a function of monomer concentration. Dose rate: 0.5Gy s^{-1} , Temperature: 25°C , Solvent: Dichloroethane $[\text{EMP}^+\text{PF}_6^-]$: 0.01mol L^{-1} .

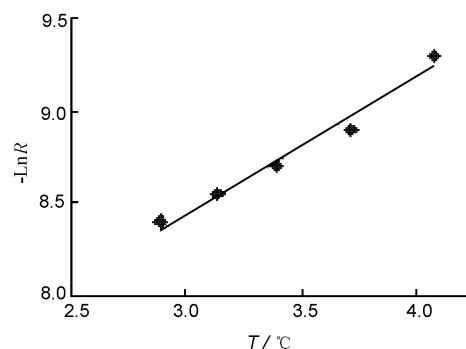


Fig.5 Polymerization rate as a function of temperature. Dose rate: 0.5Gy s^{-1} , Solvent: Dichloroethane, $[\text{CHO}]$: 3mol L^{-1} $[\text{EMP}^+\text{PF}_6^-]$: 0.01mol L^{-1}

参考文献

- 1 Crivello J V. Nucl Instru Methods Phys Res, 1999, B151: 8-21
- 2 Wallace T, Gritter R J. Tetrahedron, 1963, 19 (3): 657-664
- 3 Gritter R J, Sabatino E C. J Org Chem, 1964, 29 (6): 1965-1976
- 4 O Ru A, Okano M, Oda R. Bull Chem Soc Jpn, 1964, 37 (2): 570-572
- 5 Conant J B, Peterson W R. J Am Chem Soc, 1963, 58 (3): 628-633
- 6 Cordischi D, Lenzi M, Mele A. J Polym Sci Part A, 1965, 3 (10): 3421-3426
- 7 Suga S, Aoyama H. J Polym Sci Part A-1, 1969, 7 (5): 1237-1245
- 8 Takakura K, Hayashi K, Okamura S. J Polym Sci Part A-1, 1966, 4 (7): 1747-1757
- 9 Cordischi D, Mele A, Rufo R. Trans Faraday Soc, 1968, 64 (9-10): 2794-2812
- 10 Sumiyoshi T, Katayama M, Schnabel W. Bull Chem Soc Jpn, 1988, 61 (6): 1893-1897
- 11 Land E J, Swallow A J. Biochim Biophys Acta, 1968, 162 (2): 327-335
- 12 Simic M, Ebert M. Int J Radiat Phys Chem, 1971, 3 (2): 259-272
- 13 Neta P, Patterson L K. J Phys Chem, 1974, 78 (22):

- 211 -2217 32 (12): 2289-2293
- 14 Crivello J V, Lee J L. J Polym Sic PartA, 1989, 27 (12): 3951 -3968 17 Deffieux A, Hsieh W C, Sauire D Ret al. Polymer, 1981, 22 (11): 1575-1579
- 15 Crivello J V, Lee J L. J Polym Sic PartA, 1979, 17 (4): 1047 -1057 18 Deffieux A, Subira F, Stannett V T. Polymer, 1984, 25 (8): 1131-1135
- 16 Bottcher A, HasebeK, Hizal Get al. Polymer, 1991,

STUDY ON RADIATION- INDUCED CATIONIC POLYMERIZATION ENHANCED BY PYRIDINIUM SALTS

JIANG Bo¹ YANG Zheng² TANG Fangyuan¹ ZHOU Yong¹ HUANG Guanglin³ LIN Libin¹

¹ (Institute of Nuclear Science and Technology, Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Education Ministry, Sichuan University, Chengdu 610064)

² (Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064)

³ (Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

ABSTRACT A study was carried out on radiation-induced cationic polymerization enhanced by the N-Alkoxy pyridinium salt having relatively stable nonnucleophilic anion (PF_6^-). After investigations on the cationic inhibitors, different atmosphere conditions and the molecular weight and its distribution, it was proved that the cationic polymerization to take place in CHO/ CH_2Cl_2 or C_6H_6 /EMP PF_6 system on irradiation with the γ -rays. The onium not only oxidated α -alkoxyalkyl radicals, produced from CHO in dichloromethane, to the correspondings cations, but also gave nonnucleophilic anions PF_6^- for the polymerization system. A preliminary discussion is made on the effect of different polar solvents to reactive centers .

KEYWORDS Cyclohexene oxide, Pyridinium salts, γ -ray, Oxidation of radicals, Cationic polymerization, Radiation curing

CLC 0631.34, 06315, 0644.22, TQ327.3