

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны.— М.: Химия, 1970.—416 с.
2. Оксизтилиндифосфоновая кислота и ее применение / М. И. Кабачник, Н. М. Дятлова, Т. Я. Медведь и др.— Хим. пром-сть, 1975, № 4, с. 14—18.
3. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения / Ю. Ф. Бондарь, В. П. Маклакова, Р. К. Гронский и др.— Теплоэнергетика, 1976, № 1, с. 70—73.
4. Кристаллизация и физико-химические свойства кристаллических веществ / Е. В. Хамский, Е. А. Подозерская, Б. М. Фрейдин и др.— Л.: Наука, 1969.—135 с.
5. Цитович И. К. Курс аналитической химии.— М.: Высш. школа, 1978.—462 с.
6. Оболенская Э. О., Хамский Е. В. Некоторые особенности кристаллизации аммонийтитанил сульфата из перемешиваемых сернокислых растворов.— Журн. прикл. химии, 1973, 46, вып. 6, с. 1340—1348.
7. Бакли Г. Рост кристаллов / Пер. с англ. под ред. О. М. Апшелеса, В. А. Франк-Камнецкого.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.—407 с.
8. Справочник химика.— М.; Л.: Химия, 1965.— Т. 3. 232 с.

Сумский филиал Харьковского  
политехнического института ИРЕА, Москва

Поступила 04.02.83

УДК 541.14.141—581:132

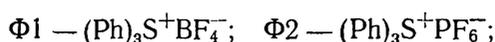
## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОЛИЗА СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

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

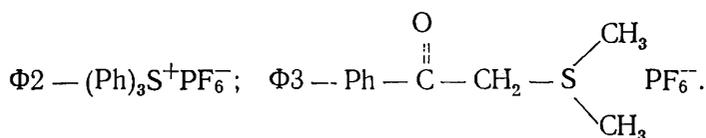
Процессы катионной полимеризации протекают под действием различных агентов, обеспечивающих гетеролитический разрыв связи в молекуле мономера. В качестве таких агентов используются поляризованные молекулы или ионные пары: протонные кислоты, кислоты Льюиса, ионы карбония и оксония [1].

В настоящее время получает распространение катионная полимеризация различных мономеров и реакционноспособных олигомеров, в том числе и эпоксидных смол, в присутствии комплексных органических солей, способных под действием актиничного света претерпевать распад на активные частицы, инициирующие катионную полимеризацию [2, 3]. В литературе описаны многочисленные примеры фотоиницированной катионной полимеризации, используемые в основном для практических целей [4—6]. Несмотря на то, что известно более двух десятков фотоиницирующих систем и фотоинициаторов катионной полимеризации [7], требованиям, предъявляемым к фотоинициаторам с практической точки зрения, отвечает сравнительно узкий круг соединений: арилдиазониевые, диарилдониювые и триарилсульфониевые соли. Последние отличаются наибольшей термической устойчивостью и сравнительно высокой активностью [3]. Однако в литературе очень мало количественных данных, характеризующих фотолиз сульфониевых солей.

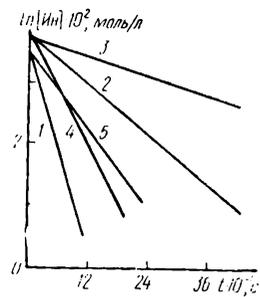
Цель настоящей работы — исследовать кинетические характеристики фотолиза некоторых сульфониевых солей. Для выяснения влияния химического строения молекул инициаторов на скорость их фотолиза нами исследованы две пары соединений: первая — с различным строением анионной части молекулы (1 и 2)



вторая — с различным строением катионной части молекулы (1 и 3)



Фотоинициаторами служили трифенилсульфонийтетрафторбор (Ф1), трифенилсульфонийгексафторфосфат (Ф2) и фенацилсульфоний гексафторфосфат (Ф3). Ф1 получен по методике [8], Ф2 — обработкой водного раствора соли Ф1 водным раствором  $\text{NaPF}_6$  и последующей перекристаллизацией из водного метанола; Ф3 — обработкой фенацилсульфонийбромидом  $\text{NaPF}_6$  и последующей перекристаллизацией из водного метанола. Данные элементного анализа этих солей приведены в табл. 1.



Фотолиз инициаторов проводили в оксиде пропилена (ОП), очищенном по методике [9], метилсхлориде, очищенном по [10], ацетонитри-

Рис. 1. Изменение логарифма концентрации фотоинициаторов во время облучения: 1, 2 — соответственно Ф1 и Ф2 в ОП; 3, 4 — Ф2 в метилсхлориде и ацетонитриле соответственно; 5 — Ф3 в ОП.

ле. Оксид пропилена можно использовать в качестве среды, так как концентрация инициатора низка ( $10^{-5}$  моль/л) и за время его распада (10—15 мин) не происходит заметных изменений вязкости, что свидетельствует об отсутствии полимеризации.

Выбор растворителей для определения кинетических характеристик фотолиза сульфониевых солей был обусловлен необходимостью проведения реакции в средах различной полярности и несколько ограничен плохой растворимостью изучаемых фотоинициаторов во многих растворителях (в воде, спиртах, эфирах). Важным условием при выборе растворителей является их низкая фотохимическая активность при облучении УФ-светом в исследуемой области длин волн.

Растворы фотоинициаторов облучали в кварцевых кюветах УФ-светом ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 с расстояния 30 см. Интенсивность активного света составляла  $4,13 \cdot 10^{-6}$  эйнштейн·с/см<sup>2</sup>. УФ-спектры растворов инициаторов снимали на спектрофотометре «Spectord UV-VIS». Данные спектрофотометрических измерений в процессе облучения инициаторов представлены на рис. 1. Как видно, величины логарифмов интенсивностей поглощения уменьшаются со временем облучения, что имеет место в результате фотолиза исходных соединений.

Фотоиницированная катионная полимеризация протекает по известному механизму [11]. Основное отличие этой реакции от катионной полимеризации, инициированной другими способами, состоит в механизме возникновения активных частиц, которые образуются не в момент смешения инициатора и мономера, а только после облучения реакционной смеси активничным светом и фотолиза при этом инициатора.

Таблица 1

Элементный анализ и некоторые физические характеристики сульфониевых солей

Фотоинициатор	$\lambda_{\text{макс}}$	$T_{\text{пл}}$ , °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
			C	H	F	S		C	H	F	S
Ф1	227 (21,0)	185—187	61,66	4,26	21,59	9,01	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{BS}$	61,73	4,31	21,70	9,15
Ф2	237 (20,4) 249 (19,706)	210—212	52,98	3,59	27,81	7,78	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{SP}$	52,94	3,70	27,94	7,85
Ф3	300 (4,7) 248 (10,2)	170—171	36,72	3,96	34,75	9,78	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{OPS}$	36,81	4,01	34,94	9,83

приводящего к его гетеролитическому расщеплению. Таким образом, распад триарилсульфониевых солей под действием света является реакцией первого порядка, и константа скорости этой реакции не имеет аналогов в известных процессах катионной полимеризации.

Константы скорости фотолиза изучаемых соединений и их квантовые выходы фотолиза рассчитывали на основе спектрофотометрических данных, используя зависимость [12]  $[I_n]_t = [I_n]_0 \cdot e^{-\kappa_{расп} \cdot t}$ , где

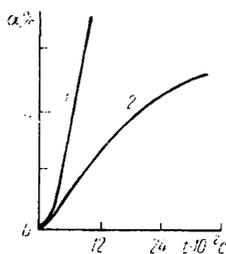


Рис. 2. Кинетические кривые фотоиницированной катионной полимеризации ОП в растворителях: 1 — метилхлорид; 2 — ацетонитрил. ОП/растворитель = 80/20 об. %; Ф2 —  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

$[I_n]_0$  — исходная концентрация фотоинициатора;  $[I_n]_t$  — концентрация фотоинициатора в момент времени  $t$ ;  $\kappa_{расп}$  — наблюдаемая константа скорости распада фотоинициатора (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что Ф1 распадается при прочих равных условиях со скоростью приблизительно в три раза большей, чем Ф2. Известно [13], что длина связи В—F меньше, чем длина связи Р—F, их величины равны соответственно 1,43 и 1,557 Å, следовательно, такого же порядка и средние радиусы ионов  $BF_4^-$  и  $PF_6^-$ . Можно полагать, что различия в величине ионов в значительной степени определяют скорости распада сульфониевых солей.

Однако существенную роль при распаде сульфониевых солей играет и строение катионной части молекулы, что видно из данных табл. 2. Замена ароматического радикала на алкильный повышает скорость фотолиза Ф3 по сравнению со скоростью Ф2.

Влияние полярности среды на скорость фотолиза сульфониевых солей показана на примере фотоинициатора Ф2 (см. табл. 2). Различия в значениях константы скоростей его распада в хлористом метиле, оксиде пропилене и ацетонитриле связаны, вероятнее всего, с сольватирующей способностью этих веществ, о которой можно судить по величине их диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , равной 8,93; 14 и 37,4 соответственно (см. табл. 2). Причем с увеличением диэлектрической проницаемости и, следовательно, полярности среды увеличивается наблюдаемая константа скорости распада фотоинициатора.

Квантовые выходы фотолиза исследуемых фотоинициаторов при указанных в табл. 2 длинах волн были рассчитаны на основании спектрофотометрических данных, полученных на спектрофотометре «Спектотом-195». Как видно из этих данных, квантовые выходы фотолиза зависят от строения молекулы фотоинициатора и от полярности среды.

Таблица 2

Характеристики условий проведения реакций распада фотоинициаторов и данные по  $\kappa_{расп}$  и квантового выхода

Фотоинициатор	Среда	$[I_n]_0 \cdot 10^5$ , моль/л	$\epsilon$	$\lambda$ , нм	Коэффициент экстинкции $\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\kappa_{расп} \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	Квантовый выход
Ф1	ОП	1,96	14	294	4,18	$17,83 \pm 1,3$	0,12
Ф2	ОП	4,49	14	294	2,11	$5,83 \pm 0,6$	0,04
	$CH_2Cl_2$	4,8	8,93	294	2,15	$4,32 \pm 0,6$	0,029
	$CH_3CN$	5,08	37,4	250	12,9	$13,8 \pm 0,6$	0,095
Ф3	ОП	3,53	14	265	3,0	$10,3 \pm 0,5$	0,071

Так, для фотоинициатора Ф2 квантовый выход фотолиза меньше, чем для Ф1 в три раза. Увеличение полярности среды способствует увеличению квантового выхода фотолиза триарилсульфониевых солей (см. табл. 2), то есть наблюдается симбатная зависимость между наблюдаемой константой скорости фотолиза сульфониевых солей и их квантовыми выходами в этой реакции.

На рис. 2 приведены кинетические кривые фотоиницированной полимеризации ОП в средах различной полярности. Видно, что в среде с меньшей полярностью скорость реакции выше, несмотря на то, что скорость фотолиза инициатора в ней меньше (см. табл. 2). Это указывает на то, что лимитирующей стадией процесса фотоиницированной катионной полимеризации в рассматриваемом случае является реакция роста цепи, а не реакция образования растущих центров. Поскольку в обеих системах образуются активные центры одинакового химического строения, различия в скоростях реакции можно отнести только за счет изменения устойчивости пары растущий ион — противоион при варьировании полярности среды.

Таким образом, фотолиз исследованных сульфониевых солей протекает с достаточно высоким квантовым выходом при облучении ртутно-кварцевой лампой высокого давления. Скорость этого процесса повышается при уменьшении среднего радиуса анионной части молекулы и замене ароматических радикалов на алифатические в катионной ее части. Увеличение полярности среды также способствует повышению скорости фотолиза, однако скорость фотоиницированной катионной полимеризации оксида пропилена при этом падает, что объясняется лимитирующим влиянием реакции роста цепи.

1. Пlesh П. Катионная полимеризация.— М.: Мир, 1966.—584 с.
2. Пат. 4108747 (США). Curable compositions and method for curing such compositions / J. V. Crivello, Euora N. Y.— Оpubл. 22.08.78.
3. Crivello J. V., Lam N. W. Triarylsulfonium salts as photoinitiators of free radical and cationic polymerization.— J. Polymer. Sci., Polymer., Lett. Edd., 1979, 17, N 12, p. 759—764.
4. Crivello J. V., Lam N. W. New photoinitiators for cationic polymerization.— J. Polymer. Sci., Symposium, 1976, N 56, p. 383—395.
5. Пат. 3977874 (США). Epoxy-Resin photoresist with iodoform bisuth triphenyl / J. Rotema.— Оpubл. 31.08.76.
6. Пат. 4113497 (США). Composition with organohalogen compound and diazonium salts as photoinitiators of epoxy compounds in photopolymerization / J. Sheldon. Schlesinger., E. Windsor.— Оpubл. 12.09.78.
7. Green G. E., Stark B. P. Photocross linkable resin systems.— J. of Macromolecular science. Rev. in Macromolecular Chemistry, 1981, C21, N 2, p. 238—239.
8. Новый способ получения триарилсульфониевых солей / Л. М. Ягупольский, Н. И. Ефименко, М. О. Лозинский, Б. Е. Груз.— Журн. орган. химии, 1973, № 9, с. 1308—1311.
9. Изучение кинетики инициирования полимеризации ТГФ системой  $VF_3$ -окись пропилен / Г. Н. Комратов, Н. П. Дорошенко, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелс.— Высокмолекуляр. соединения. А, 1975, 17, № 8, с. 2059—2064.
10. Спирин Ю. Л., Дорошенко Н. П. Полимеризация окиси пропилен и стирола, инициированная диэтилмагнием.— Там же, 1973, 15, № 3, с. 229—231.
11. Crivello J. V., Lam J. H. W. Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts.— J. of Polymer Sci., Polymer. Chem. Edd., 1977, 17, N 4, p. 977—979.
12. Оудиан Дж. Основы химии полимеров.— М.: Мир, 1974.—184 с.
13. Cotton F. A. Relative bond strengths in trigonal bipyramid molecules.— J. of Chem. -Physics., 1961, 35, N 2, p. 228—231.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР, Киев  
Институт органической химии АН УССР, Киев

Поступила 10.03.83