

$Y=35-10\%$) коротких ветвлений сетки за счет последовательного соединения боковых ненасыщенных групп.

Таким образом, сначала развивается квазилинейная полимеризация ДМЭГ. Затем полимеризация протекает в основном с участием боковых групп ранее образовавшихся макроцепей. Этот процесс связан с появлением радикалов повышенной стабильности, с частыми актами передачи цепи, прорастанием коротких олигомерных цепочек и другими осложнениями. Соответственно, исчезновение стабильных радикалов (т. е. завершение полимеризационного процесса) оказывается возможным лишь при $180-200^\circ$ ($X=100\%$, $Y<10\%$).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 158.
2. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. Б. Болховитинов, Высокомолек. соед., 4, 1660, 1962.
3. Д. Ингрем, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 262.
4. S. E. Bresler, E. N. Kazbekov, V. N. Shadrin, Makromolek. Chem., 175, 2875, 1974.
5. I. Sakai, M. Iwasaki, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1749, 1969.
6. M. Sakaguchi, S. Kodama, O. Edlund, J. Sohma, Polymer Letters, 12, 609, 1974.
7. H. O'Doune, B. Mc'Garvey, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2322, 1964.
8. V. A. Kabanov, Acta chim. Akad. scient. hung., 81, 129, 1974.
9. C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon, The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism, London, Butterworths, 1958.

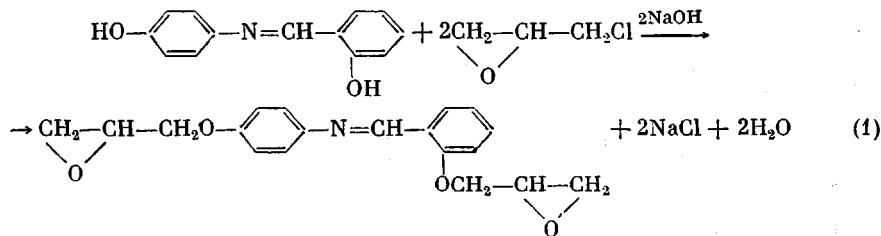
УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ОСНОВАНИЯ ШИФФА

Фирсова Л. И., Зайцева В. В., Вобликова Л. Ф.,
Пилипенко Т. И., Ананченко С. Д.

В настоящей работе исследованы эпоксидные смолы, полученные при эпоксидировании основания Шиффа. Соединения такого типа интересны тем, что они содержат группу $-\text{C}=\text{N}-$, которая в соответствующих условиях может реагировать, давая дополнительный центр спивки.

Реакцию эпоксидирования проводили одностадийно в шести-восьмикратном избытке эпихлоридрина при $68-70^\circ$ [1] с получением продуктов по схеме



и с последующей сушкой его при 120° в вакууме.

Полученное нами при эпоксидировании основания Шиффа вещество имело следующие характеристики: содержание эпоксидных групп 25,36 %

(вычислено для продукта, образующегося по схеме (1) — 26,50%), Cl-органического — 0,07%, Cl⁻ — 0,03%; OH-групп 1,31%; содержание летучих 0,40%.

Для определения олигомерного состава применяли метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) на незакрепленном слое окиси алюминия третьей степени активности [2]. На пластины с окисью алюминия наносили пробы 1%-ного раствора смолы в хлороформе и дважды элюировали в системе элюентов, состав которой приведен в таблице. Сухую хроматограмму проявляли парами иода. Наилучшее разделение олигомерных продуктов возможно при помощи смеси IV (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что полученная эпоксидная смола состоит из пяти продуктов, хорошо разделяемых в выбранной системе элюентов, и продукта, который мало сдвигается со старта. Можно предположить, что на старте остается примесь полимерных продуктов.

Продукты эпоксидирования основания Шиффа содержат примесь α , γ -дихлоргидринглицерина $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ (пятно 1 и 1', R = OH

отношение расстояния от старта до центра пятна к расстоянию от старта до фронта, равное 0,88).

Для идентификации пятен 2 и 3 было проведено хроматографирование с индивидуальными веществами (рис. 1, IV_a и IV_b), выделенными при фракционировании эпоксидированных продуктов основания Шиффа методом колоночной хроматографии.

(Условия разделения: высота слоя 50 см; окись алюминия третьей степени активности; диаметр частиц 0,12—0,16 мм; скорость разделения 12 мл за 6 мин.).

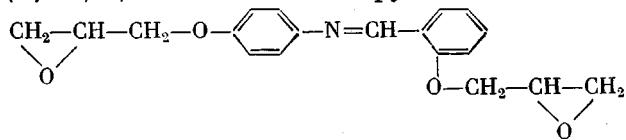
Рис. 1. Хроматограмма эпоксидированных продуктов основания Шиффа:
I—IV — олигомерный состав в различных системах элюентов (таблица); IV_a — дихлоргидрин глицерина; IV_b — мономер; IV_c — димер

Идентификацию проводили по молекулярной массе выделенных фракций, которую определяли методом криоскопии с относительной погрешностью 5%.

Состав системы элюентов

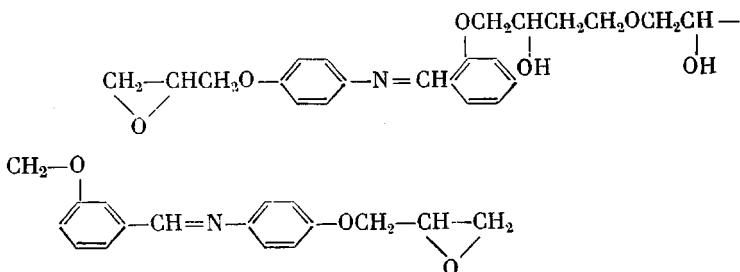
Обозначение системы	Состав системы растворителей, мл						Количество пятен	Характеристика системы
	ацетон	хлорбензол	хлороформ	петролейный афир	CCl ₄	диоксан		
I	10	10	40	30	—	—	3	Разделение плохо To же »
II	—	—	35	40	15	—	4	
III	—	—	40	40	10	—	5	
IV	—	—	4	40	10	5	5	Разделение удовлетворительное

Пятно 2' ($R_f=0,74$) отнесено к мономеру



с молекулярной массой 325 (молекулярная масса фракции, выделенной методом колоночной хроматографии (пятно 2' с $R_f=0,77$), равна 312).

Пятно 3' с $R_f=0,47$ отнесено к димеру



с молекулярной массой 668 (молекулярная масса фракции, выделенной при колоночном хроматографировании (пятно 3' с $R_f=0,45$), равна 632).

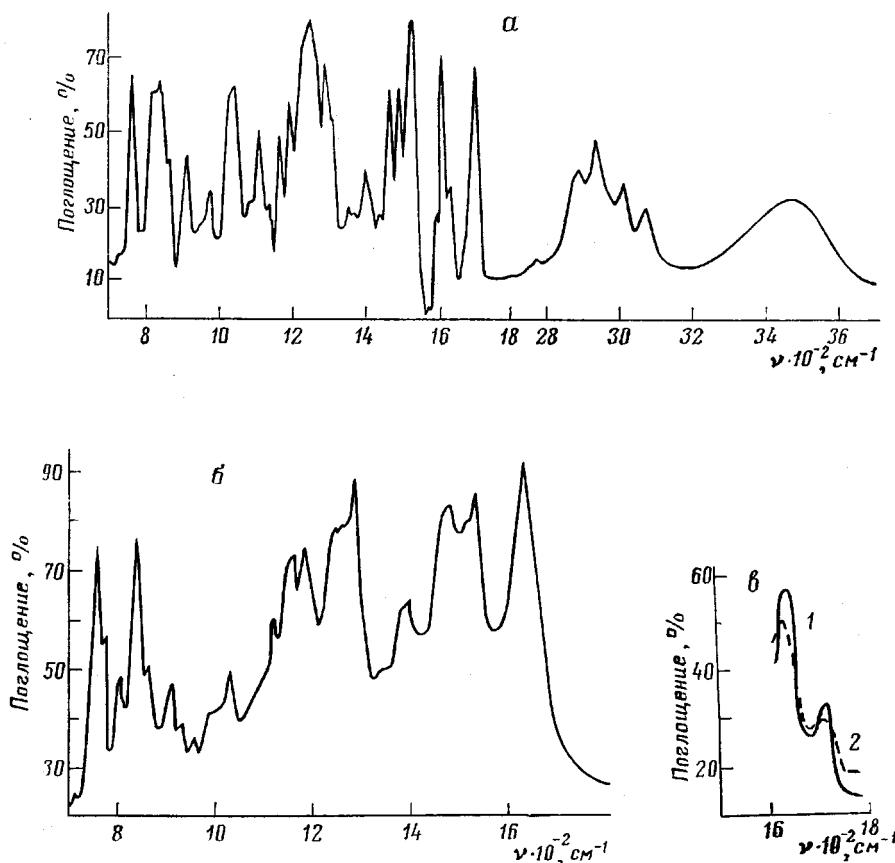
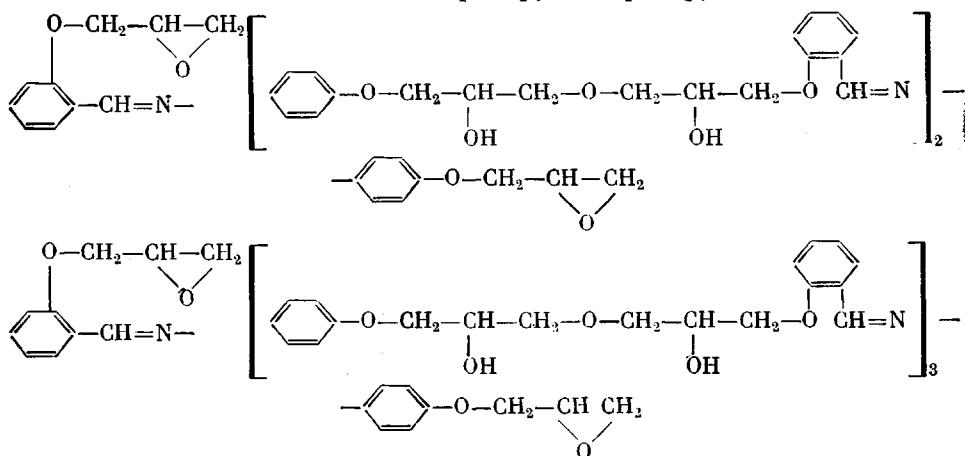


Рис. 2. ИК-спектры:

а — эпоксидированного; б — исходного основания Шиффа; в — эпоксиполимеров, полученных при отверждении эпоксидированного основания Шиффа: 1 — без катализатора, 2 — в присутствии ионного катализатора

Пятыи 4 и 5 отнесены нами к тримеру и тетрамеру соответственно



Наличие в смоле олигомерных продуктов связано с частичной полимеризацией ее при нагревании в процессе сушки. Это приводит также к образованию гидроксильных групп в продукте.

Для изучения строения основания Шиффа и его эпоксидированных продуктов был применен метод ИК-спектроскопии (UR-20). Для твердых веществ образцы готовили в виде таблетки из KBr (3–5 мг на 500 мг KBr), для жидких – в виде раздавленной капли.

В ИК-спектрах эпоксидированных продуктов основания Шиффа (рис. 2, а) обнаружены полосы поглощения, характерные для гидроксила в области 3465, 1408, 1358, 1285, 1198 и 1045 cm^{-1} [3]. На основании литературных данных [3, 4] частота поглощения в области 1640 cm^{-1} (рис. 2, б) отнесена к колебанию группы $-\text{C}=\text{N}-$; при эпоксидировании она смещается в область 1700 cm^{-1} (рис. 2, а).

Кроме того, появляются полосы поглощения, связанные с колебаниями группы $-\text{C}=\text{N}-$ в области 1632, 1610, 1595 cm^{-1} и указывающие на сопряжение этой группы с замещенными в *ортого*- и *пара*-положениях бензольными кольцами. Введение в молекулу основания Шиффа концевых эпоксидных групп делает это сопряжение более четко проявляющимся в ИК-области.

Наличие полос поглощения в области 3068, 1250, 920 cm^{-1} (рис. 2, а) связано с колебаниями концевого эпоксидного цикла.

Рис. 3. Термомеханические кривые эпоксиполимеров, полученных без катализатора (1) и в присутствии ионного катализатора (2)

Продукты, полученные при эпоксидировании основания Шиффа, способны отверждаться отвердителями различных классов. При отверждении их аминными отвердителями, в частности 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном, раскрытия связей $\text{C}=\text{N}$ не происходит (полоса 1700 cm^{-1} практически не претерпевает изменений по сравнению с исходной композицией). Введение в композицию 1% от веса смолы ионного катализатора – бензолсульфокислоты (ВСК) приводит к значительному понижению концентрации групп $\text{C}=\text{N}$ (рис. 2, в), вследствие чего образуется дополнительный центр сшивки. Это подтверждается также термомеханиче-

скими исследованиями эпоксиполимеров, полученных в присутствии БСК и без нее (рис. 3). Эпоксиполимеры, полученные в присутствии БСК, характеризуются повышенной температурой стеклования и более низкой деформацией (кривая 2) по сравнению с эпоксиполимером, полученным без применения катализатора (кривая 1).

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
3 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 438667, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 29.
2. Л. А. Ахрем, Л. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, «Наука», 1964.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Н. А. Василенко, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 1741, 1975.

УДК 541.64:547.556

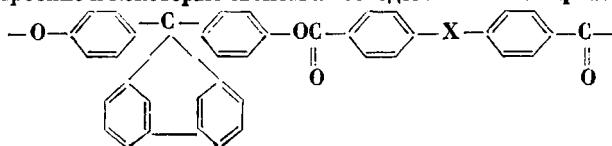
ВЛИЯНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП КИСЛОТНОГО ФРАГМЕНТА НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Рафиков С. Р., Лактионов В. М., Журавлева И. В.,
Салазкин С. Н., Земскова З. Г.*

Ранее рядом авторов была исследована термическая, термоокислильная и гидролитическая устойчивость полиарилатов различного строения [1–4]. Мы провели сравнительное изучение термоокисления и термогидролиза полиарилатов на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена и дихлорангидридов 4,4'-дикарбоксидафенила, 4,4'-дикарбоксидафенилсульфона и 4,4'-дикарбоксидафенилсульфида. Структурные формулы и свойства исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Строение и некоторые свойства исследованных полиарилатов



Полимер	X	$[\eta]$, дЛ/г (симм-тетрахлорэтан, 25°)	ММ *
I	—	0,61	28 000
II	S	0,62	27 000
III	SO ₂	0,58	21 000

* Определена методом светорассеяния.

Деструкцию проводили в ампулах объемом ~12 мл в изотермических условиях в диапазоне температур 300–500°. Навеска полимера в виде пленки толщиной 30–50 мкм, отлитой из хлороформа, не превышала 30 мг. Исходное количество кислорода при термоокислительной деструкции составляло 1,5 моль/осново-моль, что соответствует давлению O₂, равному 120 тор. При термогидролизе количество вводимой в ампулу воды составляло ~5 моль/осново-моль. Газообразные продукты распада полимеров анализировали на хроматографе ЛХМ-8М с использованием колонок с поропаком-Q и углем марки АГ-5.