

**АНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ФРАКЦИЙ
ОЛИГОМЕРНОГО ПРОДУКТА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА В ПРИСУТСТВИИ
БОРФТОРИДА ДИФЕНИЛИОДОНИЯ**

Мелешевич А. П., Дорошенко В. Н., Козлов А. А.

Исследование радиационно-химической полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии добавок различной природы [1] показало, что при комнатной температуре на воздухе эффективным с точки зрения ускорения процесса полимеризации является борфторид дифенилиодония (БФФИ). Установлено, что радиационно-химическая полимеризация ЭХГ с добавкой БФФИ протекает по ионному механизму [2] с образованием олигомерных продуктов с $\bar{M} \sim 400$. С целью выяснения состава ПЭХГ, образующегося в указанных выше условиях, был проведен анализ функциональных групп нескольких фракций продукта радиационно-химической полимеризации ЭХГ.

БФФИ синтезировали по методике [3]. Концентрация раствора БФФИ в ЭХГ составляла 0,05 моль/л. Облучение образцов проводили в условиях, описанных в работах [1, 2]. Выход продукта полимеризации оценивали гравиметрически после откачки непрореагированного мономера и продуктов его радиолиза при 0,1 Па. Фракционирование ПЭХГ осуществляли на колонке с Al_2O_3 , в качестве элюнта использовали ацетон. О выходе фракций судили по показателю преломления, который измеряли при 20° на приборе ИРФ-22. Содержание эпоксидных групп оценивали ИК-спектроскопически по полосе поглощения при 915 см^{-1} , соответствующей асимметричным валентным колебаниям эпоксидного кольца [4]. О содержании гидроксильных и карбонильных групп судили по полосам при 3400 и 1720 см^{-1} соответственно. Химический анализ гидроксильных групп проводили согласно ГОСТ 17555-72, эпоксидных групп — по методу [5]; содержание органического фтора определяли по методу [6]. ММ продукта радиационно-химической полимеризации и его фракций измеряли криоскопически в бензole.

ИК-спектры ПЭХГ, полученного при облучении ЭХГ в присутствии БФФИ на воздухе и в вакууме (рис. 1), указывают на то, что полимеризация мономера происходит с образованием простых эфирных связей (1100 см^{-1}), а присутствие кислорода не оказывается на содержании простых эфирных и гидроксильных групп [7]. Это свидетельствует в

Химический анализ фракций ПЭХГ с $\bar{M}=480$

Фрак- ция, %	\bar{M}	Средняя степень полиме- ризации	Весовая доля в олигоме- ре, %	Содер- жание эпоксид- ных групп, %	Содер- жание ОН-групп, %		Содер- жание фтора, %		Общее содер- жание	
					вычис- лено *	най- дено	вычис- лено	най- дено	ОН-групп	фтора
I	280	3,0	18	—	6,0	0,2	6,7	1,3	—	—
II	380	4,1	27	0	4,4	2,2	5,0	2,8	0,5	1,1
III	620	6,7	40	—	2,7	0,0	3,0	0,1	—	—
IV	800	8,7	6	—	2,1	0,0	2,3	0,0	—	—

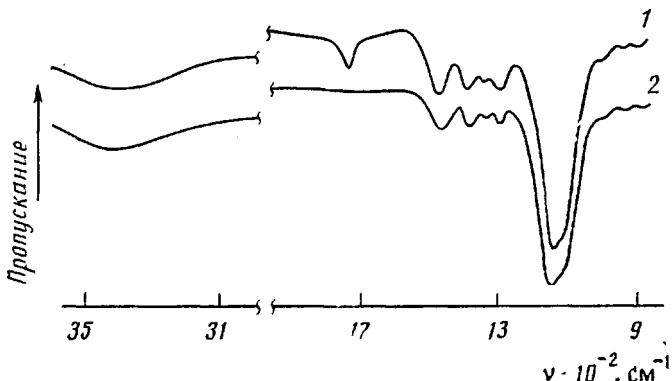
* Вычислено из расчета одной функциональной группы на молекулу.

пользу ионного механизма радиационно-химической полимеризации ЭХГ с добавкой ониевой соли [1]. В ИК-спектре продукта, облученного на воздухе, появляется полоса карбонильной группы (1720 см^{-1}), которая может образовываться при окислительных процессах в ЭХГ. Результаты химического анализа фракций ПЭХГ приведены в таблице.

Как видно из таблицы, фракция с $\bar{M}=620$ составляет значительную долю продукта радиационно-химической полимеризации (40%). Низко-

молекулярные фракции составляют 45%. Около 9% ПЭХГ выделить из колонки не удалось. По-видимому, это количество соответствует высокомолекулярной фракции с $M > 800$.

Химический анализ фракций олигомера показал, что эпоксидные группы в нем отсутствуют, а высокомолекулярные фракции III и IV не содержат гидроксильных групп и практически не содержат фтора. Ранее подобные результаты были получены при химической полимеризации

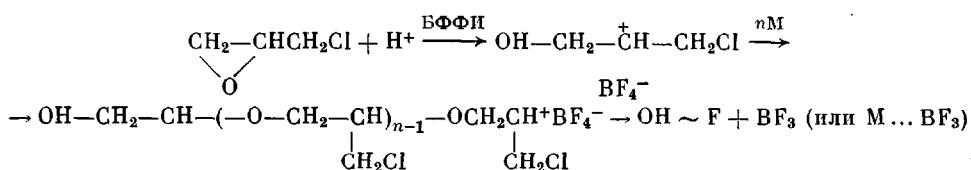


ИК-спектры ПЭХГ, полученного при облучении ЭХГ на воздухе (1) и в вакууме (2). γ -Излучение ^{60}Co ; поглощенная доза 0,6 МГр; мощность дозы 38 Гр/с; [БФИИ] = 0,05 моль/л

ЭХГ под действием трехфтористого бора, в случае которой получали олигомер, не имеющий концевых функциональных групп [8]. Было установлено, что такой олигомер имеет циклическую структуру [8, 9]. Полученные нами результаты химического анализа с учетом данных, приведенных в работе [9], также позволяют сделать вывод о том, что ~50% образующегося под облучением олигомера имеет циклическую структуру при степени полимеризации ~7.

Отсутствие в системе циклических продуктов атомов фтора указывает на то, что реакция циклизации происходит без включения в цепь катализатора, который, по-видимому, выделяется в свободном состоянии или в виде комплекса с мономером и может снова инициировать реакцию полимеризации.

Фракции с низкими M (I, II) содержат основную часть фтора и все имеющиеся в олигомере гидроксильные группы. При этом содержание гидроксильных групп во фракции II на порядок выше, чем во фракции I, а количество фтора больше в 2 раза. Расчет показывает, что остаточной воды в мономере (0,05%) явно недостаточно для образования такого количества гидроксильных групп. Поскольку, как было отмечено выше, кислород воздуха не принимает участия в образовании групп OH под облучением, можно считать, что гидроксильные группы большей частью образуются из эпоксидных в результате протонирования эпоксидного кольца возникающими под облучением протонами



Такая схема позволяет объяснить наличие в низкомолекулярных фракциях ПЭХГ атомов фтора и гидроксильных групп. Образование фракций с большей M , в которых концевые функциональные группы отсутствуют

ют, свидетельствует о том, что почти половина продукта радиационно-химической полимеризации ЭХГ представлена макроциклами, которые могут образовываться при полимеризации на активных центрах цвиттерионной природы [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешевич А. П., Козлов А. А., Дорошенко В. Н. // Журн. теорет. и эксперим. химии. 1984. Т. 20. № 4. С. 492.
2. Козлов А. А., Дорошенко В. Н., Мелешевич А. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1505.
3. Crivello J. V., Lam J. H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1976. V. 14. № 56. Р. 383.
4. Зеленская И. А. Синтез и исследование пленкообразующих веществ и пигментов. Ярославль, 1979. № 4. С. 31.
5. Простой метод определения содержания эпоксидных групп в эпоксидных соединениях и эпоксидных смолах методом прямого титрования/ИХВС АН УССР. Информ. письмо № 8. Киев, 1969.
6. Губен-Вейль // Методы органической химии. Т. 2. М., 1963. С. 139.
7. Мелешевич А. П. // Дис. ... канд. хим. наук. Киев: Ин-т физ. химии АН УССР. 1966. 210 с.
8. Эстрин Я. И., Энгелес С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1654.
9. Kawakami Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. № 11. Р. 3785.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
АН УССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1987

УДК 541(49+64) : 539(2+3)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Майзель Н. С.,
Пуховицкая А. Н., Петров К. Г., Никишина Э. И.

В работах [1, 2] описаны поликомплексы (ПК) полиакриловой кислоты (ПАК) и карбамидоформальдегидных смол (КФС) линейно разветвленной структуры. Ограничение в применении КФС для ПК заключается в невозможности получения их сильноразбавленных (4–6%) растворов. Повышенной растворимостью в воде обладают КФС циклоцепной структуры, описанные в литературе [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию структурных особенностей и механических свойств поликомплексов, полученных на основе ПАК и КФС циклоцепного строения марки КФ-МС.

Поликомплексы получали смешением водных растворов смолы КФ-МС (1–5% концентрации) и ПАК (1–3% концентрации) при весовом соотношении компонентов 1 : (0,2–0,6). Растворы ПАК готовили из 30%-ного водного раствора; $M_{\text{ПАК}} = (1–5) \cdot 10^6$, содержание остаточного мономера не более 0,5 вес. %. Смолу КФ-МС приготавливали по методике [5].

При смешении растворов образовывался осадок белого цвета, который отфильтровывали на бумажном фильтре, сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Осадок и фильтрат исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры снимали на ИК-спектрометре «Specord IR-75». Образцы готовили в виде пленок на окошках KRS-5 или в виде таблеток, запрессованных с KBr. Расчет содержания метилольных групп проводили по полосе 1020 см^{-1} , триазиноновых – по полосе 810 см^{-1} , как в работе [4].

Обычно образцы для механических испытаний готовили пропиткой фильтровальной бумаги испытуемой смолой [6]. В нашем случае быстрое выпадение осадка не позволяет использовать данную методику, и поэтому образцы для испытаний