

## ЛИТЕРАТУРА

1. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев, 1973. С. 159.
2. Ануфриев В. А., Качан А. А., Лицов Н. Н. // Пласт. массы. 1985. № 4. С. 45.
3. Химические добавки к полимерам. М., 1981. С. 30.
4. Вилесов Ф. И. // Успехи физ. наук. 1963. Т. 81. № 3. С. 669.
5. Теренин А. Н. Избранные труды. Т. 3. Спектроскопия адсорбированных молекул и поверхностных соединений. Л., 1975. Т. 252, 295.
6. Теренин А. Н. // Проблемы кинетики и катализа. 1967. Т. 12. № 1. С. 27.
7. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. С. 305.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию  
30.XII.1987

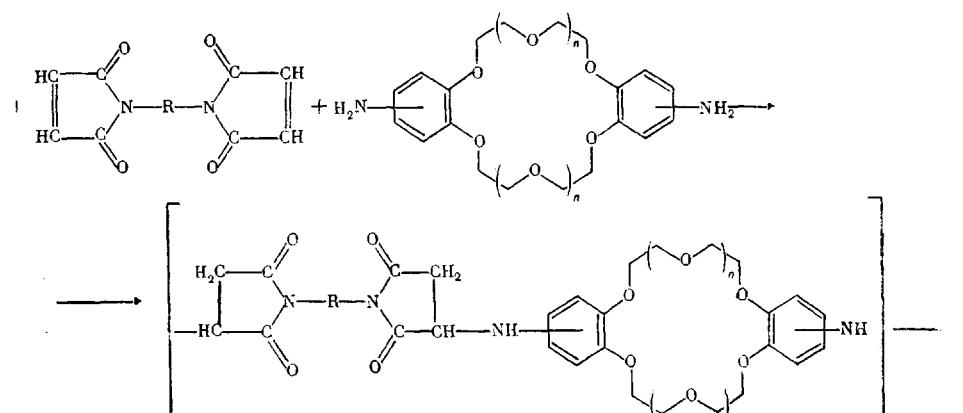
УДК 541.64:542.954

## НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ С КРАУН-ЭФИРНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Ергожин Е. Е., Курманалиев М., Дюсебаев Х. А.,  
Хазренова Г. Г.

Полимеры с краун-эфирными группировками способны селективно связывать катионы щелочных и щелочноземельных металлов и являются также эффективными катализаторами межфазного переноса [1].

В настоящем сообщении описан синтез и представлены результаты исследования новых полимеров на основе N,N'-бис-малеимидов и диаминодибензокраун-эфиров. Миграционная сополимеризация мономеров протекает по схеме



где R = -C6H4-CH2-C6H4-; -C6H4-O-C6H4-; -C6H4-SO2-C6H4-;  
-C6H4-; -C6H4-C6H4-;  $(CH_2)_m -$ ;  $m = 2, 6$ ;  $n = 1, 2$ .

Реакция протекает путем присоединения концевых аминогрупп диаминодибензокраун-эфира по двойной углерод-углеродной связи бис-малеимида.

Диаминодibenzo-18-краун-6 (ДБК-1) и диаминодibenzo-24-краун-8 (ДБК-2) получали по методикам работ [2, 3]. N,N'-бис-малеимиды получали по аналогии с методикой работы [4], т. пл. N,N'-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида (ДМБИ) 158°, т. пл. N,N'-(4,4'-дифенилсульфон)-бис-малеимида (ДСБИ) 251°, т. пл. N,N'-(4,4'-дифенилок-

**Некоторые свойства полученных полимеров**

N,N'-бис- малеимид	Диамино- дибензо- краун- эфир	Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ , дл/г	Элементный анализ (вычислено/найдено), %				Растворимость *	
				C	H	N	S	m-крезол	ДМФА
ДМБИ	ДБК-1	98	0,39	65,58 65,04	5,99 5,44	7,46 7,01	—	р	р
ДСБИ	ДБК-1	93	0,24	60,11 60,64	5,24 5,01	7,35 7,74	4,23 4,02	р	р
ДОБИ	ДБК-1	95	0,28	63,83 63,10	5,32 5,24	7,45 7,64	—	ч. р	н. р
ДБИ	ДБК-1	88	0,18	61,82 61,33	5,46 5,06	8,49 8,38	—	р	ч. р
ДФБИ	ДБК-1	90	0,22	65,22 65,38	5,44 5,51	7,61 7,47	—	р	ч. р
ЭБИ	ДБК-1	96	0,38	58,82 58,98	5,88 5,40	9,15 8,68	—	ч. р	н. р
ГБИ	ДБК-1	96	0,36	61,08 60,84	6,59 6,73	8,38 8,12	—	ч. р	н. р
ДМБИ	ДБК-2	98	0,39	64,44 64,32	5,97 6,03	6,68 6,65	—	р	р
ДСБИ	ДБК-2	95	0,28	59,46 59,12	5,41 5,63	6,31 6,11	3,60 3,48	р	р

\* р — растворим; ч. р — частично растворим на холоду или растворим при нагревании;  
н. р — нерастворим.

сид)-бис-малеимида (ДОБИ) 174°, т. пл. N,N'-(4,4'-фенил)-бис-малеимида (ДБИ) 363°, т. пл. N,N'-(4,4'-дифенил)-бис-малеимида (ДФБИ) 307°, т. пл. N,N'- этилен-бис-малеимида (ЭБИ) 191°, т. пл. N,N'-гексаметилен-бис-малеимида (ГБИ) 140°.

Полимеры получали нагреванием эквивалентных количеств исходных веществ при 110° в растворе в м-крезоле в течение 24 ч в токе инертного газа. В качестве катализатора использовали уксусную кислоту. Полученные продукты выделяли из реакционного раствора ацетоном и этиловым спиртом, экстрагировали в аппарате Сокслета этиловым спиртом и сушили в вакууме при 60°.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КВг. ПМР-спектры регистрировали на спектрофотометре «Tesla-BS-487 С» в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>. ТГА проводили на дериватографе МОМ (Венгрия) на воздухе, скорость нагревания 5 град/мин.

Синтезированные с выходом 89–98% полимеры представляют собой светлоокрашенные монодисперсные порошки, растворимые только в высококипящих полярных органических растворителях. Приведенная вязкость полимеров в ДМФА составляет 0,18–0,39 дл/г. Строение полимеров подтверждено данными ИК- и ПМР-спектроскопии и элементным анализом (таблица).

В ИК-спектрах полиимидов наблюдаются полосы поглощения связей C—H имидных циклов (1380 см<sup>-1</sup>), ароматических колец (1480 и 1570 см<sup>-1</sup>), а также валентных симметричных (1760 см<sup>-1</sup>) и асимметричных (1690 см<sup>-1</sup>) колебаний карбонильных групп в имидных циклах. Имеется также интенсивная полоса поглощения простой эфирной связи (1240 см<sup>-1</sup>) краун-соединений.

В спектрах ПМР протоны ароматических колец полиимидов проявляются в области 6,4–7,9 м.д., протоны имидных циклов дают сигнал в области 2,7–4,8 м.д. Сигнал в области 3,75–4,20 м.д. можно отнести к протонам групп OCН<sub>2</sub> краун-соединений.

Полиимиды имеют достаточно высокую термостойкость. Термограммы полученных полимеров показывают, что температура начала разложения полиимидов лежит в области 300–380°.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хираока М. Краун-соединения. М., 1986. С. 365.
2. Feigenbaum W. H., Michel R. H. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 4. P. 817.
3. Shchori E., Yagur-Grodzinski J., Shporer M. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 6. P. 3842.
4. Crivello J. V. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1185.

Казахский государственный университет  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
7.I.1988

УДК 541(127+15+64)

## МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Китаев К. Н., Глушков Ю. М., Ковалев Б. А.

В работах по радиационной прививочной полимеризации мономеров влияние привитого полимера на процесс прививки авторы работ [1–4] связывают с изменением выхода радикалов, концентрации мономера и диффузионных свойств системы. Более детальное рассмотрение процесса заставляет принимать во внимание и процесс прививки к привитому полимеру. В настоящей работе сделана попытка количественно оценить вклад привитого полимера в кинетику прививки.

Для прививки использовали порошок ПТФЭ с удельной поверхностью 7,5 м<sup>2</sup>/г; ПС (ГОСТ 20282-74) в виде материала Петрянова с диаметром волокон ~15 мкм; шприрокористый силикагель марки силохром (СХ) со средним диаметром пор 50 нм, удельной поверхностью 63 м<sup>2</sup>/г и удельным объемом пор 1,2 см<sup>3</sup>/г; стирол – ГОСТ 10003-81. Кинетику прививки изучали по методике [5].

Математическая модель кинетики прививки состоит в следующем. Пусть в момент времени  $t$  включается ионизирующее излучение, производящее радикалы инициирования в подложке и в образующемся привитом полимере. Полагаем, что: 1) прививочная полимеризация к подложке и к привитому полимеру инициируется действием излучения; 2) константы скорости реакции роста  $k_p$  и обрыва  $k_b$  цепи не зависят от длины цепи; 3) длина цепи велика, т. е. мономер в основном расходуется в реакции роста цепи; 4) процессы прививочной полимеризации к подложке и к привитому полимеру протекают независимо друг от друга; 5) температура системы и давление паров мономера постоянны; 6) диффузия мономера не лимитирует процесс прививки и, следовательно, концентрация сорбированного мономера в подложке и привитом полимере равновесна.

В соответствии с такими предположениями скорость прививочной полимеризации при бимолекулярном обрыве растущих цепей можно представить в следующем виде:

$$\frac{d\Psi(t)}{dt} = k_1 \text{th}(t/\tau_1) + k_2 \int_0^t \text{th}((t-t')/\tau_2) \frac{d\Psi(t')}{dt'} dt', \quad (1)$$

где  $\Psi(t) = (m(t) - m(0))/m(0)$  – концентрация привитого полимера в момент времени  $t$  (для краткости размерность  $\Psi(t)$  вместо г(пр)/г(п)) ;  $m(0)$  – масса подложки;  $m(t)$  – суммарная масса подложки и привитого полимера в момент времени  $t$ ;  $\text{th}(t/\tau_i) = [R_i(t)]/[R_i(\infty)]$ ;  $[R_i(t)]$  и  $[R_i(\infty)]$  – текущая и равновесная концентрации радикалов роста в подложке ( $i=1$ ) и привитом полимере ( $i=2$ );  $\tau_i$  – среднее время жизни радикалов роста в подложке ( $i=1$ ).