

тружения), конечно, облегчено, и поэтому закономерно предположить, что именно эти, закрепленные на дефектах дислокации, определяют часть $\varepsilon_{ост}$, восстанавливающуюся при низких температурах. Все дислокации, вышедшие на поверхность кристаллов, при $T < T_{пл}$ являются необратимыми. Можно предположить, что дислокации в полимерном кристалле и деформационные дефекты в стеклообразных полимерах имеют много общего.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность М. Б. Константинопольской (НИФХИ им. Л. Я. Карпова) за любезно предоставленные образцы монокристаллических матов ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oleinik E. F.* // Advances Polymer Sci. 1986. V. 80. P. 49.
2. *Oleinik E. F.* // Polymer. J. 1987. V. 19. № 1. P. 135.
3. Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф. // Механика композит материалов. 1988. № 6. С. 979.
4. Назаренко С. И. Дис ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
5. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 177.
6. Takayanagi M. // The Solid State of Polymers/Ed. by Geil P. H., Baer E., Wada Y., N. Y., 1974.
7. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
8. Константинопольская М. Б., Чевалун С. Н., Селихова В. И., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
9. Каргин В. А., Андрианова Г. П., Царевский И. Ю., Гольданский В. И., Ямпольский П. А. // Избранные труды. Проблемы науки о полимерах/Под ред. Каргина В. А. М., 1986. С. 62.
10. Boyer R. F. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 288.
11. Keller A., Pope D. P. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 6. P. 453.
12. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1615.
13. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 765.
14. Geil P. H. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 12. P. 3813.
15. Geil P. H. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 12. P. 3835.
16. Kiho H., Peterlin A., Geil P. H. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 1599.
17. Frank F. C., Keller A. // Phil. Mag. 1958. V. 3. № 25. P. 64.
18. Фридель Ж. Дислокации. М., 1967.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.04.89

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Ю. Б. Зелечонок, Л. П. Иванова, В. В. Зорин,
С. С. Злотский, Д. Л. Раҳманкулов

ПРОСТОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРНЫЕ ГРУППИРОВКИ

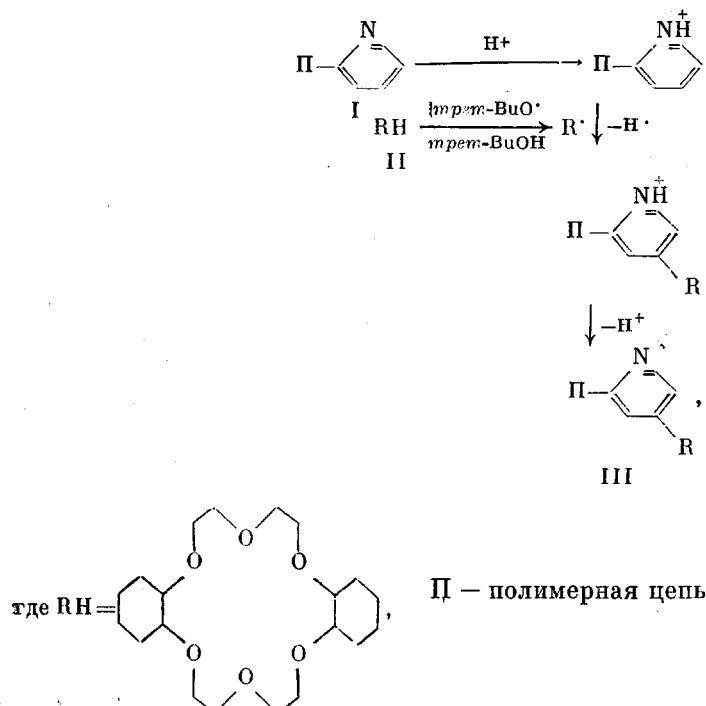
Разработан метод получения краунсодержащего сополимера стирола с 2-винилпиридином. Реакция основана на взаимодействии протонированного сополимера стирола с 2-винилпиридином с радикалами, генерированными из дициклогексил-18-краун-6, под действием инициирующей системы *tert*-BuOOH + Fe²⁺. Полученный сополимер обладает экстракционными свойствами, характерными для краун-эфиров.

Синтез полимерно-связанных краун-эфиров открывает путь к их многократному использованию [1]. В настоящее время наиболее доступными соединениями этого класса являются производные бензокраун-эфиров [2].

Иммобилизация на носитель краун-эфиров, не содержащих бензо-структурную, является сложной синтетической задачей [3]. Мы установили,

что протонированные гетероароматические основания – эффективная «ловушка» радикалов, генерированных из краун-эфиров (18-краун-6; 15-краун-5 и т. д.) [4].

Исходя из этого разработан простой метод получения иммобилизованных на сополимер стирола с 2-винилпиридином краун-эфиров, основанный на взаимодействии радикалов с протонированными пиридиновыми остатками полимерной цепи.

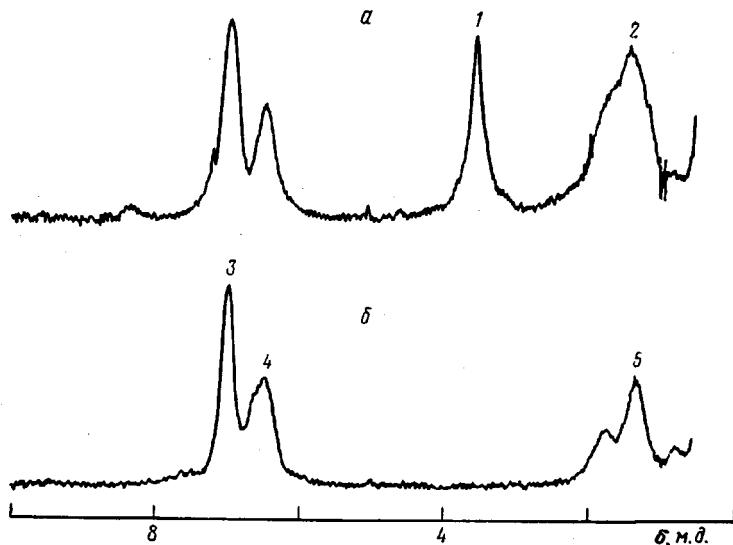


Известно, что нуклеофильные углеродцентрированные радикалы наиболее эффективно замещают водород в γ -положении протонированного гетероцикла [5]. Ранее было показано [4], что взаимодействие α -пиколина с радикалами, генерированными из 1,4-диоксана, простейшего аналога краун-эфиров, приводит к преимущественному замещению водорода в γ -положении пиколина.

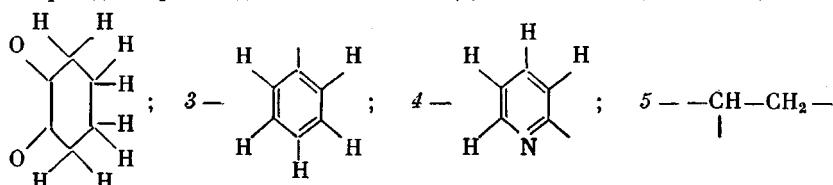
В соответствии с этим можно ожидать γ -присоединения краун-эфирных радикалов к пиридиновому кольцу.

Исходный сополимер I получали по известной методике [6] с соотношением фенильных и пиридиновых фрагментов 5 : 1. 2-Винилпиридин перегоняли над едким калием, дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ-18-краун-6) очищали методом колоночной жидкостной хроматографии (Al_2O_3 , элюент – гексан).

Взаимодействие сополимера I (2 г) с краун-эфиrom II (0,1 моль) осуществляли в растворе ацетонитрила 50 см³ при 80° под азотом в течение 8 ч в присутствии гидроперекиси трет-бутила и катализатора сульфата железа. По окончании реакции отгоняли из реакционной массы 20 см³ ацетонитрила, прикалывали реакционную массу в 100 см³ 5%-ного водного раствора аммиака. Выпавший сополимер отделяли от воды, сушили в вакууме, растворяли в хлороформе. Хлороформный раствор сополимерного продукта переосаждали в гексан для удаления адсорбированного краун-эфира. В отдельном эксперименте установлено, что в ПМР-спектре смеси сополимера I с краун-эфиrom II при трехкратном переосаждении в гексан отсутствует сигнал, соответствующий краун-эфирному циклу в области 3,0–4,2 м.д. (рисунок, б).



ПМР-спектр (CDCl_3 , ГМДС, 20°, концентрация вещества 10%) полимерного продукта III с соотношением фенильных и пиридиновых фрагментов 5:1 после пятикратного переосаждения в гексане (a) и смеси сополимера I с краун-эфирам II, трижды переосажденного в гексане (b). 1 — $\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}-$; 2 —



В спектре ПМР полимерного продукта III после трехкратного переосаждения в гексан интенсивность сигналов в области 3,0—4,2 м.д. при дальнейшем переосаждении не меняется (рисунок, a), что свидетельствует о наличии химической связи между полимерной цепью и краун-эфиром. Количество иммобилизованного на сополимере краун-эфира определяли по состоянию интенсивностей сигналов групп $\text{CH}_2-\text{O}-$, $\text{CH}-\text{O}-$ и ароматики в спектрах ПМР, а также по данным элементного анализа. Оба метода дали хорошую сходимость результатов, ошибка не превышала 10%.

Экстракционная активность R по отношению к пикратам щелочных металлов мономерного ДЦГ-18-краун-6, сополимера III, содержащего краун-эфирные звенья, и сополимера I

Соединение	R^* для щелочных металлов		
	Li^+	Na^+	K^+
ДЦГ-18-краун-6	0,081	0,720	2,340
Сополимер III	0,029	0,091	0,438
Сополимер I	0,020	0,014	0,040

* $R = \frac{[\text{LMt}^{+}\text{p}^-]_{\text{орг}}}{[\text{L}]_{\text{орг}}^0 [\text{Mt}^{+}]_{\text{водн}}^0 V_{\text{водн}}} V_{\text{орг}}$ (см³/г), где $[\text{LMt}^{+}\text{p}^-]_{\text{орг}}$ — концентрация комплекса в органической фазе, г/см³; $V_{\text{орг}}$ — объем органической фазы, см³; $V_{\text{водн}}$ — объем водной фазы, см³; $[\text{L}]_{\text{орг}}^0$ — начальная концентрация лиганда в органической фазе, г/см³; $[\text{Mt}^{+}]_{\text{водн}}^0$ — начальная концентрация иона щелочного металла в водной фазе, м/см³.

Изменяя количество гидроперекиси трет-бутила при проведении реакции и количество пиридиновых фрагментов в полимерной цепи, удается легко варьировать число краун-эфирных фрагментов в сополимерном продукте III. Максимальное количество краун-эфирных звеньев, которое удалось ввести в сополимерную цепь, составляло 1 звено на 9 звеньев мономера. По-видимому, дальнейшему взаимодействию сополимерной цепи с радикалами краун-эфира мешают пространственные затруднения.

Исследована экстракционная активность полученного соединения III (таблица). Экстракционную активность определяли пикратным методом по отношению к ионам щелочных металлов (в виде гидроокиси) калориметрией ($\lambda=430$ нм) хлороформного раствора этого соединения [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Montanari F., Tundo P. // J. Organ. Chem. 1981. V. 46. № 100. P. 2125.
2. Роска А. С., Кляевинина М. К., Эйдукова С. А., Веверис А. Я., Зицманис А. Х. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1986. № 5. С 625.
3. Хираока М. Краун-соединения. М., 1986. 363 с.
4. Зелечонок Ю. Б., Иванова Л. П., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 372.
5. Minischi F., Vismara E., Fontana F., Morini G., Serravalle M. // J. Organ. Chem. 1987. V. 52. № 5. P. 730.
6. Tamikado T. //J. Polymer Sci. 1960. V. 43. P. 489.
7. Beaujean M., Mignani S., Merey R., Janousek L., Viche H. G., Kirch M., Lehn J. M. // Tetrahedron. V. 40. № 21. P. 4395.

Уфимский нефтяной институт

Поступила в редакцию
03.05.89

УДК 541.64:547.852.82:537.31

© 1990 г. С. П. Кабин, С. М. Ватаченко

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ЗАРЯД В ТРИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ И В ВАКУУМЕ

Для пленки ТАЦ с алюминиевыми электродами, нанесенными вакуумным испарением, в атмосферных условиях и вакууме $\approx 10^{-2}$ мм рт. ст. получены вольт-амперные зависимости, состоящие из омического и квадратичного участков, характерных при наличии токов, ограниченных пространственным зарядом. Концентрация центров захвата носителей заряда в том и другом случае $\approx 10^{13}$ см $^{-3}$, которая мало изменяется при увлажнении ТАЦ в атмосфере. Концентрация свободных носителей и удельная проводимость в атмосферных условиях в ТАЦ на два и более порядка выше, чем в вакууме. Обосновано предположение о связи центров захвата с макроскопическими структурными неоднородностями в ТАЦ. Увеличение электропроводности ТАЦ при увлажнении в атмосфере связывается с изменением в приэлектродных слоях, способствующим инжекции носителей заряда. Методом термостимулированной деполяризации показана несущественность влияния заряда, образовавшегося при остаточной поляризации, на электропроводность ТАЦ.

Еще сравнительно недавно ионная природа электропроводности в полимерах, в атмосферных условиях содержащих влагу, казалась очевидной. Однако сейчас в таких полимерах, как ПЭТФ, ПЭ, ТАЦ достаточно надежно установлена электронная природа электропроводности [1–3]. Поэтому вопрос о механизме ее повышения под влиянием влаги нуждается в пересмотре и более детальном изучении. В настоящей работе электропроводность пленок ТАЦ изучалась не только в атмосферных условиях,