

параметров: тангенс угла диэлектрических потерь равен 0,001, удельное объемное сопротивление $3,2 \cdot 10^{16}$ Ом·см, диэлектрическая проницаемость 2,3, электрическая прочность 190 кВ/мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 12. С. 2096.
2. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. // Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. 252 с.
3. Барштейн О. С., Сорокина И. А. // Каталитическая поликонденсация. М., 1988. 268 с.
4. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф. // Исследование мономеров и полимеров. Сб. науч. тр. Алма-Ата, 1986. Т. 66. С. 27.
5. Альберт А., Сержент Е. // Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964. 178 с.
6. Моторина М. А., Метелкина Е. И., Шмагина Н. Н. // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 19.
7. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. Н. // Полинимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 211 с.
8. Бойко Г. И., Зайнуллина А. Ш., Кудайкулова С. К., Мухамедова Р. Ф., Умерзакова М. Б. // XII Менд. съезд по общ. и прикл. химии. Баку, 1981. Т. 2. С. 232.
9. Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Бойко Г. И., Кравцова В. Д., Мухамедова Р. Ф., Кожабекова Т. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2562.
10. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф., Умерзакова М. Б., Зайнуллина А. Ш., Негалиева К. Д., Кудайкулова С. К. // Вестн. АН КазССР. 1982. № 3. С. 38.
11. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 1987.

Институт химических наук
Академии наук Казахстана,
Алма-Ата

Поступила в редакцию
15.12.91

УДК 541.64 : 547.244

© 1992 г. В. А. Сергеев, Н. И. Бекасова, М. А. Сурикова,
Е. А. Барышникова, Н. К. Виноградова, Я. В. Генин

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ – ВОССТАНОВИТЕЛИ

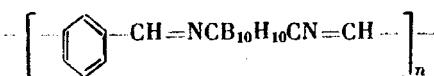
Методами ИК-спектроскопии, хроматографического и рентгенофазового анализов установлена способность α -карборансодержащих полимеров восстанавливать двойную связь (на примере полимерных оснований Шиффа) и оксиды металлов.

Как известно, введение карборановых группировок в полимеры, особенно ароматические, позволяет получать с большими выходами самозащищающиеся от воздействия высоких температур материалы за счет образования вторичных продуктов (коксов) [1].

При этом карборановые фрагменты образуют дополнительные сшивки за счет различных превращений, которые сопровождаются выделением водорода. Нам удалось заметить еще одно очень интересное свойство карборановых фрагментов в таких полимерах, а именно их способность выполнять роль восстановителя в полимерной матрице при нагревании.

Так, по данным ИК-спектроскопии было установлено, что при нагревании в вакууме в интервале 350–500° (на пластинах КBr) пленок α -

карборансодержащего полимерного основания Шиффа строения



(а также модельного основания Шиффа той же структуры) наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения 1640 см^{-1} , которая характеризует азометиновую связь, и появление новых полос 2860 и 2935 см^{-1} , характерных для CH_2 -группы, а также полосы $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ ($\nu \text{ NH}$ вторичного амина) (рисунок).

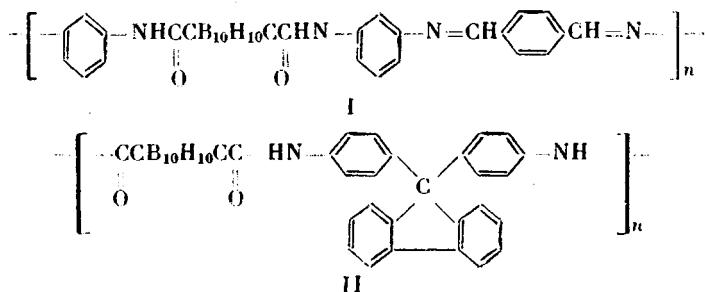
Поскольку по литературным данным [2] азометиновая связь термически устойчива, уменьшение ее интенсивности и появление полос поглощения 2860 , 2935 и 3400 см^{-1} можно предположительно объяснить восстановлением этой связи водородом, который начинает выделяться (по

Характеристики полимеров I и II

Полимер	Формула звена	ММ звена	Элементный анализ, %				h^* дл/г	Количество H_2 выделенного при 350° в вакууме за 1 ч	
			C	H	B	N		найдено/вычислено	мас.%
I	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{B}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	510.70	56,18 56,14	5,30 5,13	20,93 21,19	9,76 10,97	0,11	0,229	0,505
II	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	544.75	63,80 63,94	5,38 5,18	19,86 19,86	5,18 5,14	0,42	0,504	1,371

* В N-метилпирролидоне, 25°.

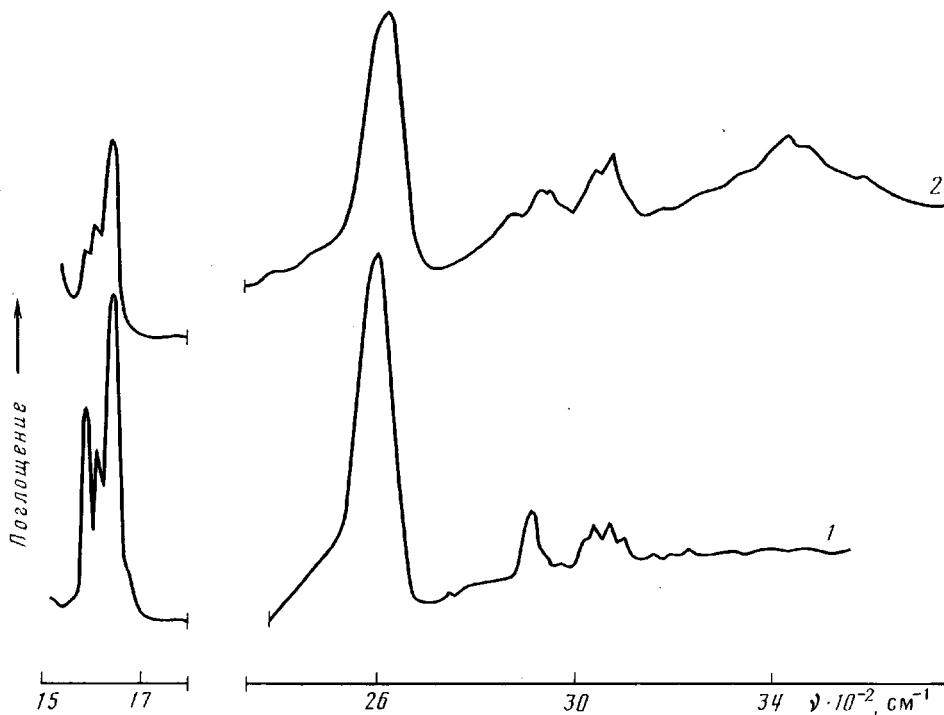
данным ТГА с последующей хроматографией газообразных продуктов) из оснований Шиффа при 300° . Для проверки этого предположения по описанным методикам [3, 4] были синтезированы *m*-карборансодержащие полимеры строения



с практически одинаковым содержанием бора и водорода (таблица). При нагревании этих полимеров в течение 1 ч в вакууме при 350° с последующим хроматографическим анализом водорода было установлено, что полимер II выделяет в 2,2 раза больше водорода, чем полимер I (таблица).

Так как по структуре звена полимер I отличается от полимера II только присутствием азометиновых групп, можно считать, что водород, который выделяет полимер I, частично расходуется на восстановление этих групп.

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) нами также было показано, что карборансодержащие полимеры даже с небольшим содержанием

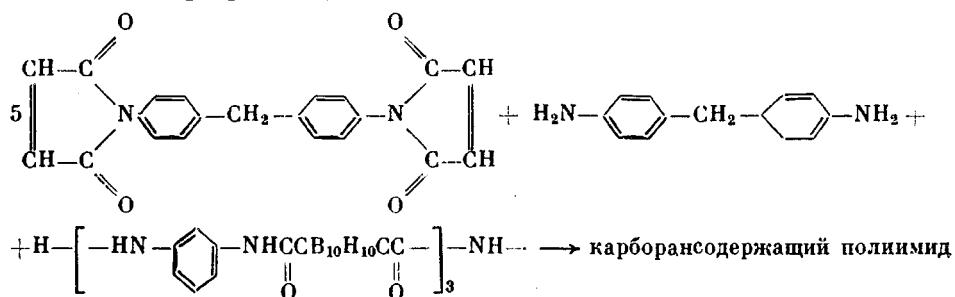


ИК-спектры исходного (1) и прогретого 6 ч при 350° (2) 1,7 бис-(бензилиденамино)-*m*-карборана

бора (карборановых фрагментов) в сравнительно мягких условиях хорошо восстанавливают и окислы металлов.

Дифрактограммы таблеток, приготовленных путем спекания полиимидов с оксидами металлов в пресс-форме, снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 на CuK_α -излучении. РФА проводили сравнением полученных дифрактограмм с эталонными и литературными данными [5].

При нагревании в течение 30 мин при 215° *m*-карборансодержащих полиимидов ($\tilde{\omega} \sim 10$ мас. %), полученных по описанной методике [6] взаимодействием NN' -(4,4-дифенилметан)-бис-малеимида с бис-(4-аминофенил) метаном и *m*-карборансодержащим олигоамидом по схеме



с оксидом меди в полимерной матрице, по данным РФА, происходит полное восстановление CuO до металлической меди, а в случае оксида свинца количество восстановленного оксида незначительно.

Полное восстановление оксида свинца в металл наблюдалось нами при нагревании карборансодержащего полиимида с PbO в полимерной матрице при 310° за 10 мин. Восстановление оксидов металлов в карборансодержа-

щей полимерной матрице может также служить удобным методом химического наполнения полимеров с целью создания перспективных наполненных материалов.

Следует отметить, что по данным РФА, оксиды металлов в полимерной матрице полиимидов, не содержащих карборановых фрагментов и полученных на основе N,N'-(4,4-дифенилметан)-бис-малеимида и бис-(4-аминофенил) метана, при термообработке в идентичных условиях не восстанавливаются вовсе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / Под ред. Коршака В. В. М., 1988. С. 56.
2. Бюллар К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 191.
3. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г., Вагин В. В., Соломатина А. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 54
4. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1866.
5. Миркин Л. И. // Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. С. 500.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А., Ерж Б. В., Комарова Л. И., Бахмутов В. Н., Цыряпкин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1936.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
23.01.92

УДК 541 (64+14):542.952

© 1992 г. Н. А. МУХИТДИНОВА, В. О. КУДЫШКИН, М. А. АСКАРОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМИНОАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

Изучены некоторые кинетические характеристики фотохимической сополимеризации диметиламиноэтилметакрилата и диэтиламиноэтилметакрилата с аллилглицидиловым эфиром в молярном соотношении 50 : 50 в среде диоксана. Определены значения порядка по инициатору, свидетельствующие о протекании обрыва цепей по бимолекулярному механизму. Выявлено, что присутствие аллилглицидилового эфира снижает суммарную энергию активации по сравнению с гомополимеризацией аминоалкилметакрилатов. Проведена ингибиционная сополимеризация в присутствии стабильного иминоксильного радикала и по величине периода индукции рассчитаны значения скорости инициирования при разных температурах. На основании значений скоростей инициирования и полимеризации определены $k_p/k_o^{0.5}$.

Ранее нами была изучена радикальная и анионная полимеризация аминоалкилакрилатов [1]. Радиационная и фотохимическая полимеризация указанных соединений рассмотрена в работе [2]; изучено также влияние на кинетику фотохимической полимеризации полярных растворителей и их смесей с водой [3]. Однако в литературе отсутствуют сведения о сополимеризации аминоалкилметакрилатов с аллильными мономерами и о влиянии последних на кинетические характеристики процесса.

В настоящей работе исследованы некоторые особенности сополимери-