

Секция 8. Химическая технология полимерных материалов

лимеров [1]. Термореактивные полиимиды обладают термической стабильностью, хорошей химической стойкостью, отличными механическими свойствами и хорошей формоустойчивостью даже при высоких температурах (300 °C и выше). При этом они демонстрируют высокую прочность на растяжение. Кроме этого, полиимиды используют для получения композитных материалов, армируя их углеродным или стекловолокном [2].

Настоящая работа посвящена получению полимеров и сополимеров на основе замещенного малеинида, а именно, N-карбамилмалеинида, а также исследование физико-химических характеристик полученных соединений.

Синтез N-карбамилмалеинида проводили в две стадии. На первой стадии получали N-карбамиламид малеиновой кислоты. Реакцию малеинового ангидрида с мочевиной проводили в уксусной кислоте при 50 °C в течение 12 часов. После этого реакционную массу оставляли на ночь при комнатной температуре, потом выпавший осадок отфильтровывали и промывали уксусной кислотой. Полученный продукт перекристаллизовывали из горячей воды. Выход N-карбамиламида малеиновой кислоты от теоретически возможного составляет 32–39%. Температура плавления очищенного продукта 158,6 °C, что соответствует данным для N-кар-

бамиламида малеиновой кислоты [3].

На второй стадии N-карбамиламид малеиновой кислоты подвергали циклизации путем отщепления воды с образованием N-карбамилмалеинида. Синтез проводили при температуре 90–97 °C в течение 60 минут. Выход N-карбамилмалеинида составил 30–35%. Полученный продукт был идентифицирован с использованием ИК- и ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии.

Радикальную полимеризацию полученного продукта проводили в растворе при температуре 80 °C в течение 7 часов, периодически (один раз в час) отбирали пробу. В качестве инициатора использовали динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) в количестве 3% от массы мономера. После окончания полимеризации полученный полимер высадили в 5-ти кратный избыток гексана, отфильтровали и высушили.

Радикальную сополимеризацию проводили в растворе при температуре 80 °C в течение 7 часов, периодически отбирали пробу. В качестве сополимеров использовали стирол и бутилметакрилат в равном мольном соотношении с исходным мономером. В качестве инициатора использовали ДАК в количестве 3% от массы мономеров. После окончания полимеризации полученные сополимеры были высажены в 5-ти кратный избыток гексана, отфильтрованы и высушены.

Список литературы

1. Fransis R., Raghavaiah P., Pius K. // *Acta Cryst.*, 2014. – I.70. – 3.942–947.
2. Бессонов М.И. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. – 328с.
3. Palani A., Badea V., Gerasimou E., Nitu S., Csunderlik C., Simon M. // *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2011. – Vol.62. – №5. – P.579–581.

**МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

А.С. Пименова, И.Н. Сбитнев, В.Е. Капрелев
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rotarov@tpu.ru

Атактический полипропилен (АПП) вследствие наличия двойной связи является реакционноспособным мономером, выделяющийся из всех полиолефинов. Поэтому проведение химической модификации предполагает направленное изменение его свойств, осуществляя взаимодействие макромолекулы с низкомолекулярными веществами.

Одним из направлений синтеза полимеров с заданными свойствами является метод привитой сополимеризации. В настоящее время катализаторами промышленного получения изотактического полипропилена (ПП) являются системы (TiCl₄/D1/MgCl₂ – AIR3/D), где D1 и D2 – стереорегулирующие добавки: D1 – внутренний донор в составе твердого катализатора и D2 – внешний

Таблица 1. Содержание атактического полипропилена в образцах полипропилена, полученных с использованием различных доноров

Показатель	Лабораторные образцы ПП марки PP H030 GP			
	С-донор	В-донор	N-донор	P-донор
АПП, % масс.	1,1	0,9	1,5	0,8

донор.

Эти катализаторы обладают высокой стереоспецифичностью (более 96%), а их активность в ходе полимеризации более стабильна.

Однако независимо от применяемого катализатора на ряду с изотактическим ПП всегда образуется атактический полипропилен (АПП), количество которого колеблется в зависимости от применяемого донора [1].

В данной работе объектом исследования является АПП, полученный с использованием N-донора с молекулярной массой 20–25 тысяч. Количество двойных связей – 1,5 на 1 моль, температура размягчения –110 °С. Модификацию АПП проводили малеиновым ангидридом (МА), который способен к нескольким видам взаимодействия с двойными связями по механизму Дильса-Альдера. Прививка МА осуществлялась в растворе диоксана двумя путями:

1. предварительно АПП окисляли перекисными соединениями, в результате чего получали многофункциональный инициатор и вводили МА. Реакция осуществлялась при 70–80 °С в течение 4-х часов;

2. исходный АПП активировали УФ-светом, вводили радикальный инициатор и МА. Реакция осуществлялась при 70–80 °С в течение 4-х часов;

Список литературы

1. Ионов, А.Р., Дудченко В.К., Трубоченко А.А., Майер Э.А. // *Известия Томского политехнического университета*, 2012.– Т.321.– №6.– С.151–157.

Привитая сополимеризация по радикальному механизму проводится за счет образования макрорадикалов атактического полипропилена, к которым при последующей полимеризации присоединяются боковые цепи МА.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ). Прививку проводили в растворе диоксана при температуре 80 °С.

На основании экспериментальных данных получена зависимость выхода привитого сополимера от концентрации ДАК. При концентрации 1–3% ДАК не эффективен, однако вплоть до 5% концентрации наблюдается резкое увеличение выхода. Дальнейшее же увеличение концентрации инициатора не влияет на выход привитого сополимера. Выход модифицированного АПП при использовании перекиси бензоила увеличился до 32%. Содержание малеиновых групп, определенное титриметрическим способом, составляет 14,65%.

В зависимости от способа получения идентификация привитого сополимера затруднена от присутствия гомополимера. Методом фракционирования проводили отделение АПП гептаном, ксилолом, диоксаном при различных температурах. Выбор подходящих растворителей зависит от растворимости сополимера и гомополимера. Подбирая растворители, нами учитывалась природа основной и боковой цепи. Например, основная и привитая цепь имеют (или не имеют) общего растворителя, или вещества хорошо растворяются в селективных растворителях.

Прививка мономеров зависит от концентрации инициатора, температуры, соотношения мономера и АПП.