

Эти полимеры применимы к системам контролируемой доставки лекарств, клеточно-адгезивным материалам и материалам для хирального распознавания [1].

Благодаря разработке оптимальных каталитических систем на основе рутения, метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) циклических олефинов стала мощным инструментом для получения синтетических макромолекул с узкой полидисперсностью и регулярной структурой [2], позволяя варьировать их свойства [3].

В большинстве литературных публикаций основное внимание уделяется стереохимии двойной связи в полимерах ROM (выраженной соотношением цис/транс-изомеров), но часто упускаются из виду более сложные микроструктурные особенности (среди которых расщепление мезо- (*изотактической*, *iso*) и рацемической (*синдиотактической*, *sin*) диады). Тем не менее, определение и толкование тактичности являются ключевыми шагами для окончательного контроля основной массы и, следовательно, практической и коммерческой ценности многих полимерных материалов [2].

В настоящее время наиболее точным методом исследования тактичности производных норборнена в ROMP процессах является метод ЯМР.

Объектом исследования данной работы является процесс полимеризации 5-норбор-

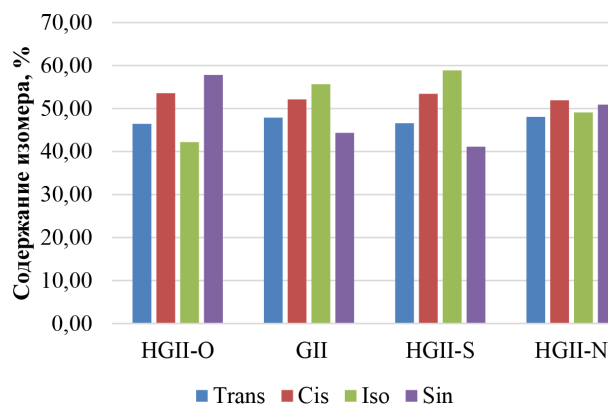


Рис. 2. Содержание стереических изомеров и тактических диад в полимерах 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-метил ацетата, полученных при участии разных катализаторов

нен-2,3-дикарбоксимид-N-метилацетата методом ROMP с использованием четырех различных катализаторов. Структурные формулы используемых катализаторов приведены на рис. 1.

На основании результатов, полученных методом ЯМР-спектроскопии было определено содержание цис- и транс-изомеров, а также изо- и синдио-тактических диад в полученных полимерах. Полученные данные приведены на рисунке 2.

Из рис. 2 становится очевидным, что ни один из испытываемых катализаторов (рис. 1) не обладает выраженной селективностью, то есть содержание каждого вида изомеров находится приблизительно на одном уровне и близко к 50%.

Список литературы

1. S. Sutthasupa, F. Sanda, T. Masuda // *ROMP of Norbornene Monomers Carrying Nonprotected Amino Groups with Ruthenium Catalyst. Macromolecules*, 2009. – Vol.42. – №5. – P.1519–1525.
2. L. Delaude, A. Demonceau, A.F. Noels. // *Probing the Stereoselectivity of the Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene and Norbornadiene Diesters. Macromolecules*, 2003. – Vol.36. – №5. – P.1446–1456.
3. S. Hayano, H. Kurakata, Y. Tsunogae, Y. Nakayama, Y. Sato, H. Yasuda. // *Stereospecific Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cycloolefins. Macromolecules*, 2003. – Vol.36. – №20. – P.7422–7431.

АЦИЛИРОВАНИЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

И.Н. Сбитнев, Д.М. Носков

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 431562@gmail.com

Неполноценность химической и надмолекулярной структуры, обусловленная неоднородным протеканием процесса полиме-

ризации пропилена, в результате которого возникает нарушение регулярности структуры полимера: ненасыщенные группы, разветвле-

Таблица 1. Взаимодействие АПП с уксусным ангидридом и уксусной кислотой в присутствии (AlCl_3) и без катализатора

Исследуемые величины	АПП (уксусная кислота)		АПП (уксусный ангидрид)	
	С катализатором	Без катализатора	С катализатором	Без катализатора
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	120	120	110	110
КЧ	4,32	1,5	14,03	2,58
X, %	0,035	0,012	0,11	0,021
Mг	–	6000	12000	11000
Выход, % масс.	78,1	64,5	70,55	58,14

ния, соответствующие образованию атактического полипропилена. Необходимость модификации атактического полипропилена связана с пространственной неоднородностью его структуры, которая оказывает негативное влияние на комплекс свойств полимера.

Подбор и внедрение альтернативных катализаторов полимеризации пропилена позволили повысить эффективность технологических процессов.

На данный момент, для промышленного получения полипропилена используют титан-магниевые катализаторы, которые имеют следующий вид: $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2 - \text{AlR}_3/\text{D}_2$, где D_1 и D_2 – стереорегулирующие добавки: D_1 – внутренний донор; D_2 – внешний донор. Большая часть мирового производства полипропилена ($\approx 80\%$) реализуется на катализаторах, применяющих в качестве D_1 – фталаты. В качестве D_2 используют алкоксисиланы.

Эти катализаторы имеют более высокую стабильность в процессе полимеризации, а так же высокую стереоспецифичность ($\approx 96\%$).

Однако, независимо от используемого катализатора атактический полипропилен (АПП) является побочным продуктом при производстве товарного полипропилена. Количество АПП колеблется в зависимости от применяемого донора [1–3].

Химическая структура макромолекулы

Список литературы

1. Карасёва С.Я. *Химические реакции полимеров: учеб. пособие* / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125с.: ил.
2. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. *Химическая модификация полипропилена и его производных.* – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – 180с.
3. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. *Металлоор-*

АПП, содержащая до 15% двойных связей, позволяет осуществлять химическую, модификацию полимера [1, 2], превратив тем самым отход производства в один из видов сырья.

Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 1.

По ИК-спектрам видно, что полосы поглощения $1375,95$, $1375,47$, $1374,5$ cm^{-1} соответствуют диапазону поглощения групп $-\text{CH}_2$; $1457,94$, $1456,97$ cm^{-1} – диапазон поглощения групп $-\text{CH}_3$; $2920,69$, $2917,73$, $2911,05$ cm^{-1} – диапазон поглощения групп $-\text{CH}$ [4]. Эти полосы поглощения являются характеристическими для атактического полипропилена.

Полосы поглощения $1650,85$, $1650,37$, $1647,95$ cm^{-1} говорят о наличии в структуре МАПП двойных связей, из чего можно сделать вывод, что взаимодействие АПП с уксусной кислотой и уксусным ангидридом не протекало по кратным связям.

Для МАПП, полученного при взаимодействии АПП с уксусным ангидридом характерно образование простых эфирных связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1046,07$, $1029,19$ cm^{-1}), а также групп $-\text{C}=\text{O}$ ($1699,08$, $1685,09$ cm^{-1}) [4].

Для МАПП, полученного при взаимодействии АПП с уксусной кислотой характерно образование групп $-\text{C}=\text{O}$ ($1698,11$ cm^{-1}) [4]. Образование простых эфирных связей не наблюдается.

ганический катализ в процессах полимеризации. – М.: Наука, 1985. – 534с.

4. *Таблица характеристических частот в инфракрасной спектроскопии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Таблица_характеристических_частот_в_инфракрасной_спектроскопии.*