

912–921.

3. P. Kucharczyk, I. Poljansek, V. Sedlarik, V. Kasparikova, A. Salakova, J. Drbohlav, U. Cvelbar,

P. Saha// J. App. Polym Sci., 2011.– 2.– 1275–1285.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И γ -МЕТАКРИЛОИЛПРОПОКСИТРИМЕТОКСИСИЛАНА ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Н.А. Байкова, Н.О. Кухленкова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, baikova_natasha_92@mail.ru

Продукты, получаемые из циклопентадиена (диен) и непредельных соединений силоксанового ряда (диенофил), обладают уникальными потенциальными возможностями. Наличие полициклического непредельного фрагмента предполагает участие в реакциях полимеризации как по аддиционному механизму с раскрытием двойной связи с образованием линейного полимерного (олигомерного) продукта, так и по метатезисному механизму с раскрытием цикла и появлением двойной С=C связи в основной цепи. Этот механизм предполагает на следующей стадии образование сшитых полимерных структур, обладающих в перспективе уникальной прочностью и устойчивостью к внешним неблагоприятным воздействиям.

Уникальность получаемым соединениям придает наличие в молекуле триалкоксисилоанового заместителя, позволяющего им участвовать в реакциях типа поликонденсации с образованием продуктов полиорганосилоксанового ряда с объемными циклоалкеновыми фрагментами в

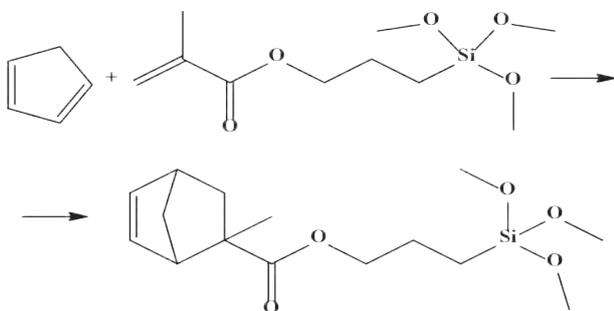


Рис. 1.

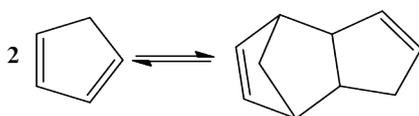


Рис. 2.

боковой цепи. Участие непредельных силоксановых соединений в процессах получения полиолефиновых композиций приводит к реализации технологий работы с термопластами с последующей их сшивкой и образованием очень прочных структур, аналогичных реактопластам.

Целью представленной работы является исследование влияния концентрации катализатора на выход целевого продукта, образующегося по реакции диенового синтеза между циклопентадиеном и γ -метакрилоилпропокситриметоксисилоаном.

Процесс основан на реакции Дильса-Альдера [1], которая представлена ниже:

Параллельно с основной реакцией протекает побочная реакция образования дициклопентадиена вследствие димеризации молекулы циклопентадиена по реакции Дильса-Альдера [2]:

Синтез проводился при комнатной температуре, в качестве реактора использовали стеклянные герметичные реактора объемом 20 см³. Мольное соотношение исходных компонентов

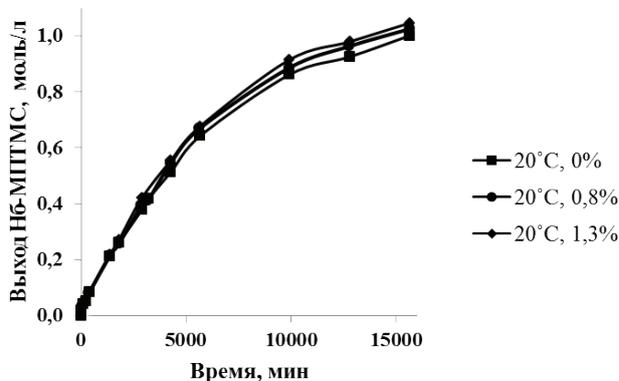


Рис. 3. Зависимость выхода 3-(триметоксисил)пропил-2-метилбicyclo[2,2,1]гепт-5-ен-2-карбоксилата от времени реакции при различных концентрациях катализатора при 20°C

1 : 1. Концентрации выбранного в качестве катализатора SnCl_4 равнялись 0; 0,8; 1,3 % мас. Продолжительность времени реакции составляла 260 часов.

Анализ состава реакционной массы осуществлен обработкой ЯМР ^1H -спектров на ЯМР-Фурье спектрометре «AVANCE AV 300».

Зависимость выхода целевого продукта от времени реакции при различных концентрациях

катализатора представлена на рисунке.

Из представленных результатов следует, что увеличение концентрации катализатора приводит к повышению выхода целевого продукта, то есть реакция эффективно катализируется кислотами Льюиса. Поэтому целесообразно его применение для получения продуктов, механизм реакций которых основан на реакциях Дильса-Альдера.

Список литературы

1. Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера. – М.: Мир, 1968. – 136с.
2. Бондалетов В.Г. и др. // Известия Томского политехнического университета, 2007. – Т.311. – №3. – С.107–110.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

О.О. Брагина

Научный руководитель – м.н.с. Г.С. Боженкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belovo199696@mail.ru

Интенсивное развитие органической химии привело к большому многообразию веществ, способных выступать в качестве мономеров, пригодных для получения полимеров различного назначения. Одним из самых новых, современных и универсальных способов получения полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization–ROMP). В качестве мономеров для ROM-полимеризации используют циклические олефины, такие как норборнен, дициклопентадиен, циклооктен и др. С появлением наиболее активных и устойчивых к кислороду и влаге воздуха рутениевых катализаторов, стало возможным использовать мономеры, имеющие функциональные группы [1].

В настоящее время особый практический интерес представляют полимеры на основе норборнена и его функциональных производных, в силу уникальности их свойств, таких как прозрачность, химическая устойчивость, высокие адгезионные и диэлектрические свойства [2]. Одними из таких функциональных производных норборнена являются диметилловые эфиры бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ДМЭ), получаемые по реакции Дильса-Альдера из побочного продукта нефтяного пиролиза-дициклопентадиена и диметилмалеата. В результа-

те реакции образуется смесь изомеров экзо,экзо- и эндо,эндо-ДМЭ в количестве 40 и 60 мас. % соответственно. Полимер на основе смеси ДМЭ имеет нестереорегулярное линейное строение полимерной цепи. В связи с чем, материал имеет недостаточно высокие физико-механические свойства, и растворим в хлороформе и ацетоне. Для повышения прочности полимера, температурной стабильности и стойкости к агрессивным средам к ДМЭ можно добавлять би-функциональные сомомеры, имеющие в своей структуре два норборненовых фрагмента, которые в процессе ROMP раскрываются и образуют сетчатую структуру полимера.

Целью данной работы явилось получение сополимеров на основе диметилловых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и изучение их физико-механических свойств.

В качестве би-функционального сомомера использовали экзо, экзо-N,N'-гексилден-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимид) (exo-C6D) [3].

Exo-C6D добавляли к ДМЭ в количестве от 1 до 3,5 мол. %. Сополимеризацию проводили в массе мономеров, в качестве катализатора использовали оригинальный катализатор типа Ховейды-Граббса II поколения [4] в массовом соотношении катализатор:мономер равному 1 : 15000. Физико-механические свойства сопо-