

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Тура Акбархужа Акром угли

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА АЗОТНЫМИ И КИСЛОРОДНЫМИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЕМ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Специальность: Химическая технология органических веществ

Научный руководитель
д.х.н., проф. Максумова О.С.

Ташкент-2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ АЗОТ-, И КИСЛОРОД СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	6
1.1. Синтез и свойства производных карбазола.....	6
1.2. Химическая модификация полипропилена	22
1.3. Модификация полипропилена введением эластомерного компонента ...	25
1.4. Модификация полипропилена введением жестких наполнителей.....	34
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ.....	39
2.1. Характеристики объектов исследования.....	39
2.2. Методики определения структуру и физико-химических свойств исходных реагентов и полученных продуктов.	45
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА (обсуждение полученных результатов).....	54
3.1 Исследование реакции взаимодействия карбазола с акриловой кислотой.....	54
3.2. Исследование реакции взаимодействия фталамида с акриловой кислотой.	60
3.3. Исследование модификации полипропилена с акролоилокарбазолом	64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ.....	72
ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	73
ПРИЛОЖЕНИЕ	84

Введение

Актуальность работы. Полиолефины (ПО) являются наиболее крупнотоннажными, доступными и востребованными из всего ассортимента выпускаемых промышленностью полимеров. Поэтому поиск технических решений, направленных на упрощение переработки полиолефинов и создание новых типов композиционных материалов на их основе, – является актуальной задачей. Одним из способов улучшения механических свойств полиолефинов является введение модификаторов, часто показывающих высокую эффективность при относительно невысоком содержании в композиционном материале, что позволяет рассчитывать на значительную экономическую целесообразность такого подхода. На сегодняшний день полиолефины с различными марками в достаточном количестве выпускаются на предприятиях нашей республики, однако их ассортимент не всегда удовлетворяет неуклонно повышающиеся требования переработки пластических масс.

Данная работа направлена на синтез азот- и кислородсодержащих соединений и на их основе проведение модификации полипропилена.

Цель работы. Синтез и исследование производных карбазола, фталимида с акриловой кислотой и на их основе модификация полипропилена.

Работа включает решение следующих основных задач:

- исследование реакции взаимодействия карбазола с акриловой кислотой ;
- изучение реакции взаимодействия карбазола с метакриловой кислотой;

- модификация полипропилена с синтезированными азот и кислородсодержащими новыми соединениями.

Объект и предмет исследования: объектом исследования являются карбазол, акриловая кислота, метакриловая кислота. Предметом исследования является разработка способов получения новых производных карбазола, фталимида и модификация ими полипропилена.

Опубликованность результатов. По теме магистерской диссертации опубликованы 3 тезиса.

Методы исследования: ИК-Фурье спектроскопия (СИСТЕМ-200), дифференциально-термический анализ, тонкослойная хроматография на пластинка SilifolUV-254.

Научная новизна работы:

- разработаны методики синтеза производных карбазола, фталимида с акриловой кислотой и установлены их состав и строение;

Практическая значимость работы:

- синтезированные новые производные карбазола и фталимида могут быть использованы в качестве модификаторов полиолефинов для улучшения их физико-механических свойств;

- могут быть полезны специалистам, занимающимся синтезом фармацевтических средств и модификаторов, а также в учебном процессе при чтении лекции по технологии органического синтеза и органической химии.

Апробации работы. Основные положения научной работы докладывались на научно-технической конференции магистрантов «Умидликимёгарлар», 2018 (Ташкент, ТКТИ, 2018).

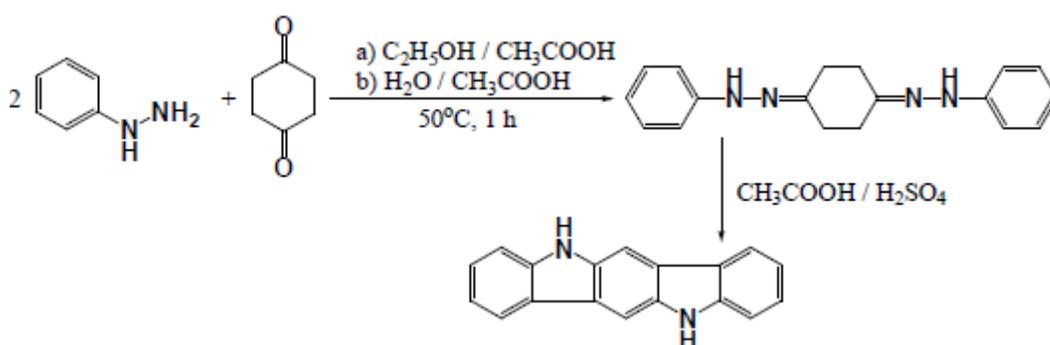
Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 79 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, указателя литературы из 90 наименований и приложения, а также в

диссертации имеется 3 таблицы и 16 рисунков.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ АЗОТ-, И КИСЛОРОД СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

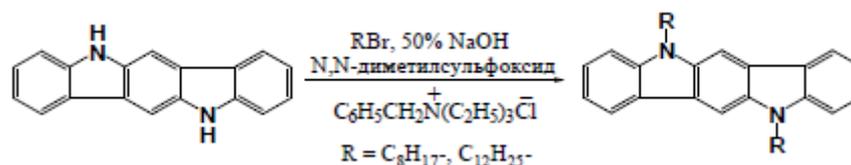
1.1. Синтез и свойства производных карбазола

Авторами синтезирован незамещенный индоло[3,2-*b*]карбазол путем конденсации циклогексан-1,4-диона с фенилгидразином с последующей двойной индолизацией по Фишеру согласно схеме [1]:

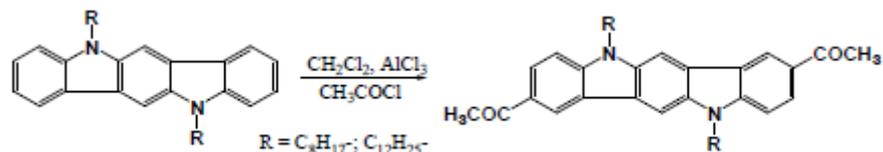


Вначале отработывали условия получения бисфенилгидразона циклогексан-1,4-диона. В качестве катализатора использовали уксусную кислоту. Поскольку с увеличением количества катализатора выход продукта (бисфенилгидразона) понижался, то использовали минимальное количество кислоты (уксусная кислота : фенилгидразин = 1:30). Использовали два растворителя – этиловый спирт и дистиллированную воду. Проведение реакции в более полярной водной среде приводило к снижению выхода продукта (25–30%), в этаноле выход составлял ~ 75%.

Для получения замещенных индоло[3,2-*b*]карбазолов использовали реакции алкилирования путем проведения конденсации индоло[3,2-*b*]карбазола с галоидными алкилами (додecilбромид и октилбромид) в смеси водного 50% NaOH и диметилсульфоксида (соотношение по объему 1 : 4) в присутствии межфазного катализатора – бензилтриэтиламмоний хлорида по схеме [1]:

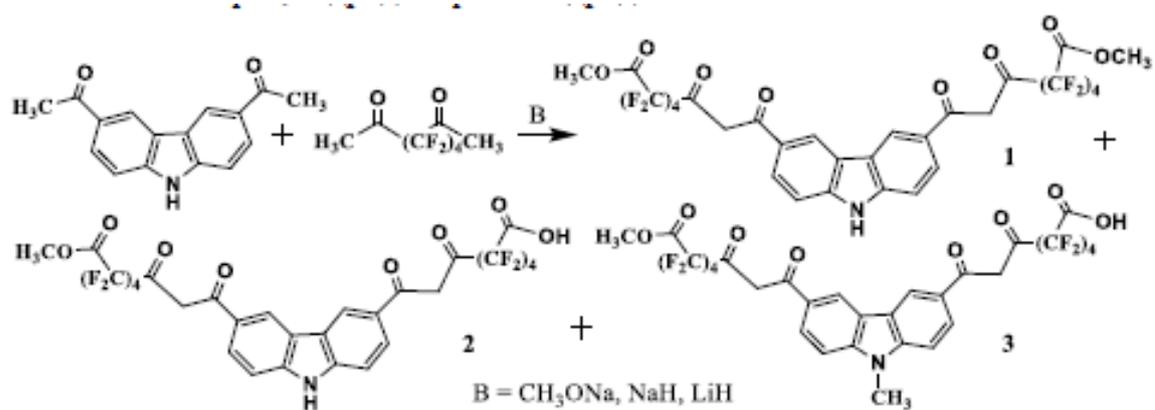


Алкилпроизводные индоло[3,2-*b*]карбазола далее были использованы для синтеза диацетильных производных. Синтез осуществляли по реакции Фриделя-Крафтца согласно схеме [1]:



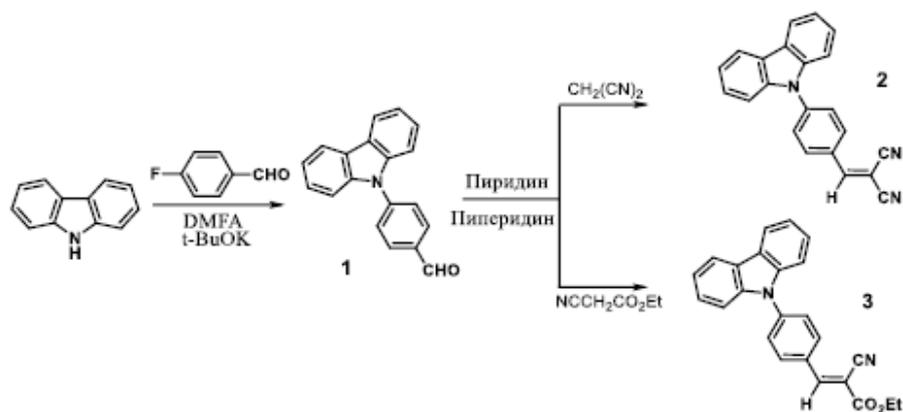
Додецил- и октилзамещенные диацетильные производные индоло[3,2-*b*]карбазола были получены впервые.

Задача создания эффективно люминесцирующих комплексов фторированных β-дикетонных с высокими константами связывания ионов лантаноидов имеющих реакционноспособные группы для конъюгации с биомолекулами остается весьма актуальной. Среди реагентов, которые могут рассматриваться в качестве кандидатов для получения новых маркеров биомолекул, обращают на себя внимание фторированные β-дикетоньбензогетероциклического [2,3] и дибензогетероциклического [4] типов, в частности, карбазола. Осуществлен синтез тетракетодиэфира ряда карбазола (**1**), содержащего метоксикарбонильные подшивочные группы, отделенные от хелатирующего 1,3-дикарбонильного фрагмента дифторметиленовыми миспейсерами (CF₂)₄. Для получения тетракетодиэфира (**1**) применена методология реакции Кляйзена; в качестве оснований изучены метилат натрия, гидрид натрия и гидрид лития.



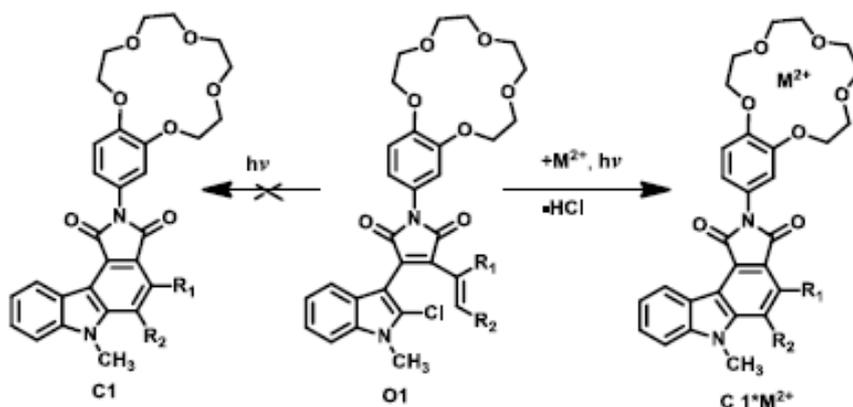
Выявлено, что применение метилата натрия и гидроксида натрия приводит к повышенному образованию нежелательных примесей (2) и (3). Образование (3), осуществляется, по-видимому, как внутримолекулярный процесс; его структура подтверждается в эксперименте ЯМР, который показал, что исследуемые сигналы CH₃- групп коррелируют с различными по химическому сдвигу ядрами ¹³C: 55 м.д. и 30 м.д., соответственно. Сопряженные полимеры на основе карбазола являются перспективными материалами для создания устройств молекулярной электроники (OLEDs, OFETs, NLO и т.д.). Электронные свойства сопряженных полимеров могут быть оптимизированы путем тонкой настройки энергетических уровней, а именно путем внутримолекулярного переноса заряда с участием донорно-акцепторного взаимодействия. По сравнению с линейными полимерами, сопряженные полимеры типа D – A с акцепторным блоком в боковой цепи дают новые возможности для получения различных устройств органической электроники.

Исследователи синтезировали новые мономеры на основе карбазола, содержащие в качестве акцепторов электрона фрагменты 2,2-дицианоэтилена и этилового эфира 2-цианоакриловой кислоты, для чего первоначально арилированием карбазола с помощью *n*-фторбензальдегида получен 4-(9*H*-карбазол-9-ил)бензальдегид 1. Реакцию проводили в среде ДМФА в присутствии *t*-BuOK. Взаимодействием альдегида 1 с малондинитрилом и этиловым эфиром цианоуксусной кислоты в присутствии пиперидина в пиридине в качестве растворителя были получены соединения 2 и 3 [5]:



Для исходных и конечных соединений исследованы электрохимические свойства в условиях циклической вольтамперометрии, а также изучены спектры поглощения и спектры флуоресценции их растворов. Структура поверхности полимерных плёнок, полученных на рабочем электроде, исследована атомно-силовой и туннельной микроскопией.

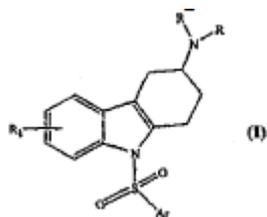
Были получены бензокраун содержащие дигетарилэтены с пирролдионовым мостиком. Даже продолжительное облучение дигетарилэтенов не приводит к их фотоциклизации с отщеплением HCl. Однако, в присутствии ионов щелочноземельных металлов наблюдается образование циклических изомеров - производных карбазола [6]:



Исследована люминесценция растворов, порошков и пленок ряда производных карбазола, олигомеров и полимера 9-винил-карбазола, а также их комплексов с нитропроизводными бензольного и карбазольного ряда. Показано, что интенсивность и форма спектров люминесценции определяется наличием акцепторов электрона и энергией сродства их к электрону, а также условиями формирования и термообработки пленок.

Наблюдаемое тушение флуоресценции обусловлено не только комплексобразованием, но и переносом энергии по индуктивно-резонансному механизму [7].

Следующая изобретение обеспечивает карбазольные производные формулы (I):



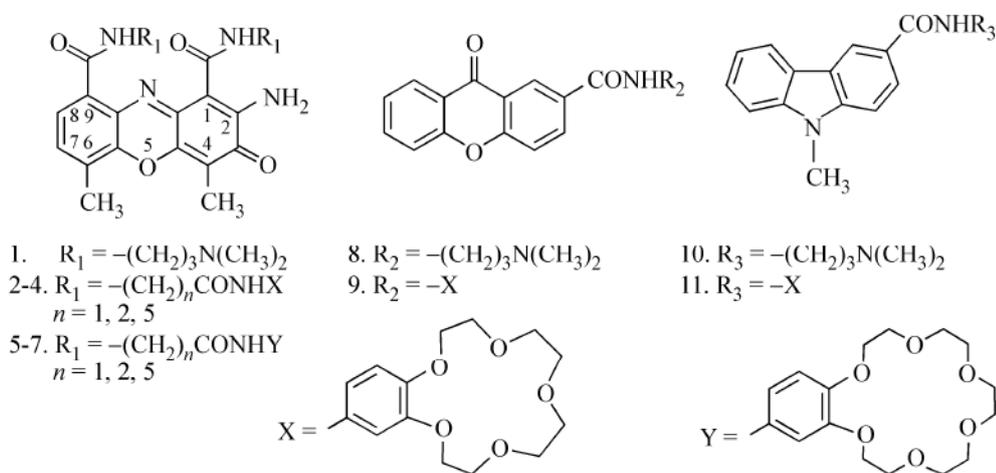
полезные для лечения расстройств ЦНС, которые связаны или на которые влияет 5-НТ₆ рецептор. Фармакологический профиль этих соединений включает высокую аффинность связывания с 5-НТ₆ рецептором наряду с хорошей селективностью в отношении указанного рецептора. Настоящее изобретение также включает стереоизомеры, соли, способы получения указанных карбазольных производных, а также содержащие их лекарственные средства [8].

Изучена радикальная и катионная сополимеризация N-дифенилакриламида с 9-винилкарбазолом, определены константы сополимеризации сомономеров и измерены фоточувствительные характеристики сополимеров. Активности мономеров в радикальной и катионной сополимеризации противоположны: в радикальной активнее N-дифенилакриламид, а в катионной—9-винилкарбазол, что хорошо объясняется электронным строением мономеров [9].

И кроме этого синтезирован ряд не описанных в литературе соединений содержащих в своем составе карбазол. Подобранны оптимальные условия для получения карбазол содержащих халконов и пиримидинов. Распространена на карбазолы реакция Фриделя-Крафтса третичных спиртов на основе флуорена под действием эфирата трехфтористого бора. Исследованы свойства полученных соединений методом циклической вольтамперометрии. На основе некоторых синтезированных соединений

электрохимически получены полимеры в виде пленок на электроде. Исследована устойчивость полученных полимеров. Все полученные полимеры являются новыми неописанными в литературе соединениями [10].

Методами спектрофотометрии, кругового дихроизма, вискозиметрии и динамического двойного лучепреломления исследовано взаимодействие молекулы ДНК с производными мифеноксазона, ксантона и карбазола, содержащими радикалы (бензо-18-краун-6)-4'-ил и (бензо-15-краун-5)-4'-ил, связанных с хромофором через спейсеры различной протяженности, в присутствии ионов Na^+ и K^+ . Определены термодинамические параметры связывания исследованных соединений с ДНК, а также изменения в макромолекулярных параметрах молекулы ДНК при комплексообразовании. На основании полученных результатов предложены модели связывания этих соединений с двойной спиралью ДНК. Показано, что способ связывания с ДНК производного феноксазона, содержащего два радикала (бензо-15-краун-5)-4'-ил, связанных с хромофором через фрагмент глицина, зависит от типа противоиона в растворе. В присутствии Na^+ хромофор интеркалирует в двойную спираль ДНК, а в присутствии K^+ связывается с ДНК в виде димера снаружи двойной спирали. На способ связывания с ДНК других краунсодержащих соединений актиноцина тип противоиона не оказывает влияния. В случае соединений, содержащих радикал (бензо-18-краун-6)-4'-ил, способ связывания с молекулой ДНК зависит только от длины спейсера [11]:



Структурные формулы исследованных соединений [11].

Изучена кинетика катионной полимеризации 9(винилкарбазола (ВК) в среде хлороформ-диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), определены константы скорости реакций. Показано, что на протекание полимеризации ВК в этой среде большое влияние оказывает комплексообразование между мономером и инициатором. В частности, это приводит к тому, что процесс полимеризации лимитируется образованием активных частиц, которыми, как предполагается, являются дикатионы ВК. Проведенные с помощью созданной математической модели процесса расчеты подтвердили, что ускорение, характерное для этой реакции, хорошо объясняется ростом концентрации активных центров во времени. Образование межмолекулярной связи между ВК и ДЭАХ подтверждается появлением новых полос переноса заряда в электронных спектрах продуктов их взаимодействия, а также квантово химическими расчетами [12].

В одном исследовании показана способность к полимеризации 9-аллилкарбазола как в присутствии активаторов радикального типа, так и ионных катализаторов. Найдены условия и предложены методики полимеризации 9-аллилкарбазола, 9-карбазолилтирирана и 9-эпокси-карабазолилпропана [13].

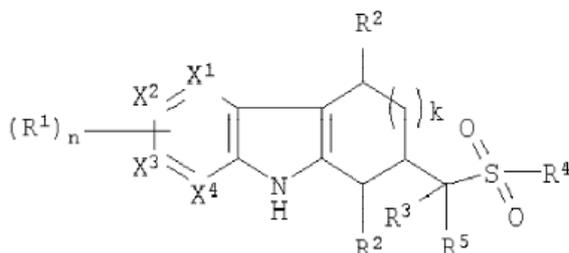
Исследована зависимость fotocувствительных свойств поливинилкарбазола и его производных от механизма полимеризации. Методами электронной спектроскопии, флуоресценции установлено донорно-акцепторное взаимодействие винилкарбазола с галогенметанами. Показана возможность использования полимера, содержащего хлор в основной цепи, в качестве fotocувствительного материала [14].

Методом ЯМР-спектроскопии исследованы взаимодействия между трифенилметановым красителем или тройным комплексом трифенилметанового красителя и поли-N-эпоксипропилкарбазолом. Показано, что полимерный органический полупроводники краситель взаимодействуют в основном состоянии, образуя слабые комплексы с переносом заряда [15].

Исследована структура и особенности транспорта носителей заряда в пленках поли-N-винилкарбазола (ПВК), допированных одно стенными углеродными нано трубками (ОУНТ). Структура пленок была изучена с помощью мало углового рентгеновского рассеивания, а поверхностная топография – с помощью атомно-силовой микроскопии. Результаты мало углового рассеивания свидетельствуют о наличие конгломератов размерами 24 – 30 нм, а для концентрации 1% - появление второго пика в области 110 – 130 нм. Атомно-силовая микроскопия показала, что в тонких пленках образуются клубки из нанотрубок. Для пленок толщиной ~1 мкм клубки не наблюдались. Подвижность электронов и дырок в образцах времяпролетным (ВП)методом, а также рассчитывали по вольтамперным характеристикам стационарных токов. Согласно ВП измерениям, в пленках композиции ПВК и 0,21 мас. % ОУНТ дрейфовая подвижность электронов лежит в пределах $(0,2 - 4,5) \times 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и превышает подвижность дырок в 5 раз. Форма переходного тока свидетельствует о дисперсионном характере транспорта и электронов, и дырок. С увеличением концентрации ОУНТ от 0,21 до 0,46 мас. % проводимость пленок композиции возросла два порядка величины, т.е. был достигнут порог перколяции проводимости. Предложена простая модель для описания транспорта носителей заряда в изученной полимерной системе и связь ее с изменением структуры пленок, за счет внесения нано трубок [16].

Авторами изобретено соединение общей формулы и их фармацевтически приемлемым солям и фармацевтически приемлемым сложным эфирам, обладающим активностью в отношении рецепторов LXR α и/или LXR β . Соединения могут найти применение для лечения и профилактики заболеваний, опосредованных рецепторами LXR α и/или LXR β , а именно: повышенный уровень липидов и холестерина, атеросклеротические заболевания, диабет, метаболический синдром, дислипидемия, сепсис, воспалительные заболевания, панкреатит, холестаза/фиброз печени, и заболеваний, при которых имеется

воспалительный компонент, таких как болезнь Альцгеймера и сниженная/поддающаяся улучшению когнитивная функция. Формула соединения [17]:



Для контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров впервые предложены в качестве модифицирующих добавок азиниловые производные ферроцена; N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин; полу- и клатрохелаты железа (II), содержащие и не содержащие ферроценильные фрагменты; порфирины титана (IV), циркония (IV), железа (III) и кобальта (III); а также трехкомпонентные иницирующие системы состава металлоцен (ферроцен, титаноцен- и цирконоцендихлориды) – 3,6-бис-(о-карбоксобензоил)-N-изопропилкарбазола – пероксида бензоила и ферроцен – цирконоцендихлорид (или гафноцендихлорид) – пероксид бензоила.

Показаны общие и специфические черты полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии новых иницирующих систем на основе металлокомплексных соединений. Установлена связь между составом иницирующих систем и их реакционной способностью в полимеризационных процессах. Обнаружено, что в сочетании с пероксидными соединениями все изученные добавки образуют комплексы той или иной степени устойчивости, тогда как с азодиизобутиронитрилом они не взаимодействуют.

Выявлены зависимости молекулярных характеристик и термостойкости полимеров, полученных с помощью металлокомплексных добавок, с

условиями их синтеза, создающими предпосылки для оптимизации процесса полимеризации. Обнаружен эффект стереорегулирования в радикальной полимеризации метилметакрилата на новых системах. Изучены реакции комплексообразования металлосодержащих соединений и метилметакрилата.

Показано синергическое влияние металлоценовой и азотсодержащей групп в азиниловых ферроценах на процесс радикальной полимеризации, тогда как в присутствии трехкомпонентных иницирующих систем состава металлоцен – производное карбазола – пероксид определяющую роль играет металлоцен [18].

Целью одной из диссертационной работы является введение новых заместителей по положениям 1 - и 4- молекулы тетрагидрокарбазола, поскольку такая функционализация может обеспечить новые подходы к соединениям, представляющим интерес для биологического изучения. Использование введенных функций обеспечивает возможность новых превращений и здесь особое внимание обращено на построение гетероциклических систем, в которых карбазольный фрагмент аннелирован с пиридиновым и пиримидиновым циклами. Учитывая, что указанные подходы позволяют новыми способами осуществить синтез большой группы оригинальных соединений, в том числе и конденсированных гетероциклов, для которых можно обоснованно ожидать проявления биологической активности, цель диссертационной работы представляется актуальной [19].

Синтезирован большой ряд флуорен - и карбазолсодержащих 1,3-дителиол-2-халькогенов и тетратиафульваленов, которые могут быть использованы как интермедиаты для синтеза тетратиафульваленов более сложного состава или как мономеры для получения олигомеров и полимеров различными методами. Полученные полимеры могут быть использованы как материалы для создания электронных устройств, применяемых в различных отраслях современной молекулярной электроники [20].

Синтезирована и электрохимические исследования халконов, содержащих карбазольные и фенотиазиновые фрагменты с различными алкильными радикалами. Синтезирована серия ранее неописанных халконов, содержащих карбазольные и фенотиазиновые фрагменты. Методом циклической вольтамперометрии изучено их электрохимическое поведение в ацетонитриле [21].

Найдены корреляционные соотношения между энергией активации полимеризации непредельных производных карбазола и рядом параметров, зависящих от строения мономеров, что дает возможность предсказания реакционной способности неизученных соединений.

Установлено, что реакционная способность мономеров непредельных производных карбазола и их радикалов связаны с их строением и определяется электронными эффектами заместителей в мономерах. В ряду радикальной гомо(со)полимеризации изменение энергии активации, вызванное заместителями, пропорционально изменению энергии локализации непредельных производных карбазола. Показано, что параметры реакционной способности непредельных производных карбазола (энергии активации полимеризации) можно определить, воспользовавшись корреляционными соотношениями на основе химических сдвигов ^1H или ^{13}C в виниловых соединениях и других физических характеристик молекулярного строения мономеров. Доказано, что по установленным корреляционным зависимостям можно до проведения эксперимента оценить значение энергии активации полимеризации и тем самым обосновать условия проведения процесса [22].

Описан синтез ряда новых π -сопряжённых амфифильных производных карбазола "стильбенового" типа, замещённых *N*-алкилпиридиниевыми группировками в положениях 2 и 7. Благодаря наличию полярных катионных групп и неполярных алкильных заместителей, полученные соединения потенциально способны выступать в качестве агентов для транспортировки генного материала внутрь клетки, а протяжённая и эффективная цепь

сопряжения приводит к появлению интенсивной фотолюминесценции как в растворах, так и в биологических средах, что позволяет использовать их как клеточные зонды. Максимумы поглощения соединений находятся в области 422–450 нм, а люминесценции – в жёлто-зелёной области, при 575–617 нм [23].

При взаимодействии 1-(9-карбазолил)-, 1-(10-фенотиазинил)- и 1-(10-феноксазинил)-2,2-дихлорциклопропанов со спиртами в системе *t*-BuOK–ДМСО образуются *N*-(α -алкоксипропаргил)-замещенные карбазола, фенотиазина и феноксазина. Исследован препаративный гидролиз 3-(9-карбазолил)-3-метоксипропина и 3-(10-фенотиазинил)-3-метоксипропина в 60%-ном водном диоксане под действием H_2SO_4 , приводящий к соответствующему гетероциклическому амину и пропаргилловому альдегиду [24].

Изучена реакция гидролиза 9-(2-ацилоксиалкенил)карбазолов в водном диоксане в присутствии HCl. Обнаружено, что кислотный гидролиз 1,2-дизамещенных этиленов – 9-(2-ацетоксивинил)карбазола и 9-(2-бензоилоксивинил)карбазола – протекает с образованием карбазола, т.е. атака протона на олефиновую связь направлена в β -положение по отношению к гетероциклу. Тризамещенный этилен – 9-(2-ацетоксипропенил)карбазол – протонируется по атому C^α и гидролизуется с образованием 9-карбазолилацетона. Направление протонирования объясняется электронным влиянием заместителей и обсуждается в сравнении с 9-алкенилкарбазолами и 9-(2-алкоксиалкенил)карбазолами [25].

При взаимодействии 9-(2-гидрокси-1-метоксиалкил) карбазолов с бензоилхлоридом, ацетилхлоридом или уксусным ангидридом получены соответствующие 9-(2-ацилокси-1-метоксиалкил)карбазолы. Последние под действием ацетилхлорида и пиридина элиминируют метанол, образуя 9-(2-ацилоксиалкенил)карбазолы с выходом 66-89%. Изученные реакции представляют собой удобный способ функционализации 9-алкенилкарбазолов ацилокси-заместителем [26].

Методами молекулярной механики и спектроскопии ЯМР ^{13}C исследована электронная и пространственная структура молекул 9-алкенилкарбазолов, 10-алкенилфеноксазинов и 10-алкенилфенотиазинов. Производные феноксазина и фенотиазина характеризуются неплоским строением гетероциклов с квазиаксиальной ориентацией алкенильной группы. На примере N-винилпроизводных показано, что гетероциклфенотиазина вызывает гораздо большее экранирование концевой винильного углерода, чем гетероциклы феноксазина и карбазола. Установлена непосредственная взаимосвязь химических сдвигов с торсионными углами относительно связей C-N, которая отражает конкуренцию между эффектами сопряжения электронной пары атома азота с олефиновой связью и с ароматическими кольцами [27].

Изучена кинетика кислотного гидролиза N-винильных производных фенотиазина и феноксазина, N-изопропенилзамещенных карбазола и феноксазина, 10-(1-фенилвинил)фенотиазина и 10-(1-фенилвинил) феноксазина в 60%-ном водном диоксане под действием соляной кислоты. Значения параметров активации и кинетических изотопных эффектов ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=3.1-5.2$) интерпретируются в пользу механизма $\text{A}_{\text{S}}\text{E}_2$ с передачей протона от среды на субстрат в лимитирующей стадии. Результаты экспериментов обсуждаются совместно с аналогичными данными, полученными ранее для N-алкенилпроизводных карбазола, фенотиазина и феноксазина. Дополнительным подтверждением подобия механизмов гидролиза упомянутых N-замещенных производных служит наличие изокинетической зависимости в координатах $\ln k(313 \text{ K})-\ln k(334 \text{ K})$. Рассмотрена взаимосвязь строения субстратов с их гидролитической активностью. Гетероциклфенотиазина оказывает наибольшее активирующее влияние на двойную связь. Для соединений, отличающихся лишь расположением заместителей в олефиновом фрагменте (гетероцикла относительно углеводородного радикала), скорость гидролиза увеличивается в ряду цис-, транс-, гем-[28].

Присоединением дихлоркарбена и дибромкарбена, генерированных в условиях межфазного катализа в системе хлороформ–25% водн. NaOH и тетрабутиламмоний бромид в качестве катализатора, к N-винильным производным карбазола, феноксазина и фенотиазина при комнатной температуре получены 1-(9-карбазолил)-2,2-дихлорциклопропан, 1-(10-феноксазинил)-2,2-дихлорциклопропан, 1-(10-фенотиазинил)-2,2-дихлорциклопропан с выходами 84-91% и 1-(9-карбазолил)-2,2-дибромциклопропан с выходом 61%. Обсуждаются данные ИК-, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии [29].

Производные бенз[*b*]азонинов являются важным классом биологически активных соединений. Замещенные 1-карбоксиметил-3-(карбоксиметиламино)бензазонин-2-оны известны как антигипертензивные средства. Производные бензазонина интересны как средства для лечения или профилактики заболеваний, чувствительных к ингибированию ангиотензин превращающего фермента – гипертония и сердечные заболевания [30]. 3,4,5,6-тетрагидро-1H-бенз[*b*]азонино-2,7-дион проявляет активность как антагонист аденозиновых рецепторов, которые опосредуют широкий спектр физиологических функций в организме [31].

Целью одной работы являлось получение 3,4,5,6-тетрагидро-1H-бенз[*b*]азонино-2,7-диона и его N-бензил производного путем периодатного окисления 1,2,3,4-тетрагидрокарбазолов. Окисление тетрагидрокарбазола проводили периодной кислотой, а также периодатом натрия в кислой среде. При использовании в качестве окислителя H_5IO_6 выход целевого продукта составил около 24%. При медленном прикапывании водного раствора периодата натрия и серной кислоты к раствору тетрагидрокарбазола в тетрагидрофуране выход продукта составил 62%. При окислении 9-бензил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазола периодной кислотой изреакционной смеси были выделены основной продукт реакции – 1-бензил-3,4,5,6-тетрагидро-1H-бенз[*b*]азонино-2,7-дион (выход 31%), а также побочный продукт – 1-бензил-9-иод-3,4,5,6-тетрагидро-1H-бенз[*b*]азонино-2,7-дион с выходом 7%. 9-

Бензил-2,3,4,9-тетрагидро-1Н-карбазол был получен бензилированием 1,2,3,4-тетрагидро-карбазола бензилхлоридом в присутствии водного раствора КОН в ацетоне [32].

Рассмотрены синтетические подходы к созданию новых мультитаргетных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний, которые заключаются в объединении 1-оксопропиленовым и 2-гидроксипропиленовым спейсерами фармакофорны хиндольных, фенотиазиновых и аминоксамантановых фрагментов при взаимодействии акрилат и эпоксидсодержащих фармакофоров с тетрагидро- γ -карболинами, циклоалканиндолами, карбазолами и аминоксамантанами. Представлены данные о биологической активности соединений, исследованной в рамках комплексной системы скрининга, включающей связанные с компенсацией когнитивных функций нейротрансмиттерными мишенями — холинэстеразы и глутаматные рецепторы; митохондрии, влияние на которые может обеспечить нейропротекторный эффект; микротрубочки, стабилизация которых приводит к улучшению аксонального транспорта, а также оценена способность соединений связывать свободные радикалы. Предложены перспективные для дальнейшей разработки типы полифармакофорных соединений [33].

Пиразидол (2,3,3а,4,5,6-гексагидро-8-метил-1Н-пиразино-[3,2,1-j,k]-карбазола гидрохлорид) является четырехциклическим антидепрессантом — производным пиразиноксамантана. По механизму фармакологического действия пиразидол принадлежит ко второму поколению ингибиторов МАО — селективным обратимым ингибиторам МАО-А [36]. Пиразидол сочетает тимоаналептический эффект с регулирующим влиянием на ЦНС: проявляет активирующее действие у больных с заторможенностью, и седативное — у больных с возбужденным состоянием. Такие особенности фармакологического действия пиразидола обуславливают его широкое применение в медицинской практике для лечения депрессий различного происхождения, алкогольной абстиненции, болезни Альцгеймера и др. [34,

35, 37]. Разработана методика анализа пиразидола методом обращенно фазной ВЭЖХ смультиволновым УФ-детектором. Установлены параметры удерживания и спектральные отношения препарата. Уравнение градуировочной зависимости для количественного определения пиразидола имело вид $y=0,00248x+0,002$. Методика валидирована по таким параметрам, как пределы обнаружения и количественного определения, правильность, точность [38].

Синтезированы новые 4,6-дистирилпиримидины, содержащие незамещенный карбазольный цикл, связанный с пиримидиновым фрагментом гибким алифатическим семичленным мостиком $-O(CH_2)_6-$ или $-S(CH_2)_6-$. Исследованы электрохимические и спектральные свойства синтезированных соединений; по краю собственного поглощения определены значения ширины запрещенной зоны, равные 2.55 и 2.54 эВ соответственно. На основе производного с серосодержащим мостиком ($-S(CH_2)_6-$) получена тонкая пленка на проводящей поверхности; показано, что пленка обладает однородной поверхностью и дырочной проводимостью [39].

Проведена модификация карбазола взаимодействием с хлорангидами карбоновых кислот. Синтезированные амиды проявляют антимикробную активность [40].

С использованием адиабатической установки изучены закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана в растворе толуола. Предположено, что наиболее вероятным типом растущих частиц являются сольватно разделенные ионные пары. Показано, что образование активных центров происходит за счет прямого присоединения тетрахлорида титана по винильной связи мономера. Рассчитаны эффективные значения константы скорости сольватации катализатора и роста цепи [41].

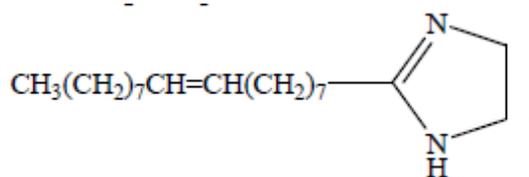
1.2. Химическая модификация полипропилена

Надо отметить низкую реакционную активность ПП, которая ограничивает возможности его широкой химической модификации. В работе [42] исследованы некоторые химические реакции товарного полипропилена. Значительный интерес представляет модификация атактического ПП, количество которого растет с увеличением производительности на Томском химическом комбинате и в настоящее время составляет более 10 тыс. т/год. Объектом исследования является атактический полипропилен, имеющий следующие характеристики: плотность 850 кг/м³, температура плавления 70-90 Т °С, характеристическая вязкость 0,46 дл/г.

В данной работе изучена химическая модификация атактического ПП, которая способствует изменению в нужном направлении химическое строение макромолекулярных цепей с целью придания ПП новых свойств. Исследование сводилось к изучению процесса привитой сополимеризации стирола на АПП в присутствии инициаторов радикального типа: перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты.

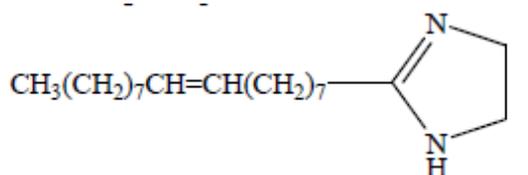
Прививку проводили в растворе диоксана при температуре 80 °С. Предварительно, готовили раствор АПП в диоксане, раствор стирола с инициатором. При перемешивании растворы смешивались в колбе, и выдерживалась реакционная смесь в течение трех часов. По окончании реакции смесь высаживали в изопропиловый спирт, фильтровали, осадок сушили сначала на воздухе, а потом в вакууме [43]. Состав привитого сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии [44].

Слоистый композиционный материал, содержащий листы шпона, склеенные между собой синтетическим связующим по методу горячего прессования, отличающийся тем, что в качестве синтетического связующего использована пленка из полиэтилена высокого давления или полипропилена, модифицированная олеил имидазолином формулы



Изобретение относится к деревообрабатывающей промышленности, в частности к производству слоистых композиционных материалов на основе древесного шпона.

Поставленная задача достигается тем, что в качестве синтетического связующего использована пленка из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) или полипропилена (ПП), модифицированная (Z)-2-(гептадец-8-енил)-4,5-дигидро-1H-имидазолом (олеил имидазолин). Олеил имидазолин получают конденсацией олеиновой кислоты и этилендиамина.



При введении добавки достигается химическая модификация полиэтилена, которая приводит к тому, что в состав полимера вводятся полярные функциональные группы, способные давать прочные связи с функциональными группами, входящими в состав веществ, составляющих древесину.

Полимерная пленка, модифицированная добавкой, получается на стандартном оборудовании предприятий по переработке полимерных материалов, а именно рукавным методом червячной экструзии с последующим раздувом пленочного рукава. Добавка вводится в загрузочный бункер экструдера. Смешивается с полимером в материальном цилиндре под действием температуры и сдвиговых деформаций в соответствующем технологическом режиме переработки полимерных материалов ПЭВД или ПП. Далее расплав выдавливается из формирующей кольцевой головки в виде непрерывной трубчатой заготовки (рукава), раздувается, подвергается вытягиванию и ориентации, обеспечивая заданную толщину пленки - 150

мкм. Охлажденная пленка используется в дальнейшем для получения слоистого композиционного материала. Модифицирующая добавка олеил имидазолин в концентрации 0,1 мас. % позволяет получать пленки с физико-механическими свойствами на предел прочности и относительное удлинение при растяжении, соответствующими ГОСТ 16337-77 (для ПЭВД) и ГОСТ 26996-86 (для ПП), с показателем текучести расплава 1,5-2,5 г/10 мин (ПЭВД) и 3,0-4,0 г/10 мин (ПП). Рецептура композиции позволяет перерабатывать ее в пленку широко распространенным в промышленности методом рукавной экструзии [45].

Модификация полипропилена нанопорошком диоксида кремния способствует увеличению микротвердости, износостойкости полимера, а также снижению его смачиваемости водой. Изменение характеристик нанокompозита сопровождается формированием мелкосферолитной надмолекулярной структуры.

Оптимальное сочетание наполнителей с полимерной матрицей позволяет улучшить физико-механические, электротехнические, адгезионные и другие характеристики нанокompозитов [46, 47]. Благодаря своим диэлектрическим и оптическим свойствам, одним из перспективных наполнителей считается ультрадисперсный диоксид кремния. В частности, значительный интерес представляет исследование его влияния на структурные и микромеханические свойства полипропилена.

Таким образом, введение в полипропилен наночастиц диоксида кремния Т-150 в диапазоне от 0,22 до 0,88 об.% способствует повышению микротвердости. По мере увеличения содержания наночастиц улучшается износостойкость композита. Изменение его микротвердости и износостойкости во многом является следствием уменьшения размеров надмолекулярных структур – сферолитов, что показано с помощью поляризационной оптической микроскопии. Кроме того, введение наночастиц диоксида кремния в состав ПП способствовало снижению смачиваемости водой его поверхности [48].

1.3. Модификация полипропилена введением эластомерного компонента

Полипропилен (ПП) проявляет недостаточную для большинства областей применений стойкость к ударным нагрузкам (условия высокоскоростной деформации) даже при комнатной температуре – в испытаниях на ударную прочность по Изоду с надрезом гомополипропилен дает значения ударной вязкости на уровне от 3 до 5 кДж/м² (от 30 до 50 Дж/м). А при температурах около 0 С и ниже он уже является хрупким материалом, что связано, в первую очередь, с достаточно высоким значением температуры его стеклования (сравнительно, например, с полиэтиленом) – около 10 С. Неудивительно, что за период 70-х – 90-х годов прошлого века было опубликовано значительное количество научных статей и монографий, посвященных способам повышения ударной прочности полипропилена, так, например, в монографии [49] приведен детальный обзор литературы, посвященной этим вопросам. Подавляющее большинство работ при этом посвящено исследованию смесей полипропилена с эластомерными продуктами сополимеризации пропилена и этилена – этилен-пропиленовыми каучуками, как двойными (СКЭП), так и тройными (СКЭПТ, где присутствует третий сомономер диеновой природы с несопряженной системой двойных связей). В более поздний период – после 2000 года, в качестве эффективных модификаторов ударной прочности полипропилена описаны также эластомерные статистические сополимеры этилена с октеном и стирол-этилен-бутен-стирольные сополимеры блочной структуры (СЭБС). В отдельное направление выделилось получение ударопрочных марок полипропилена на стадии синтеза, когда формирование гетерофазной структуры с каучуко подобной дисперсной фазой происходит непосредственно в реакторе полимеризации, в процессе блочной сополимеризации пропилена с этиленом.

Присутствие в гетерогенных полимерных системах хорошо диспергированной дисперсной фазы облегчает инициирование процесса

порообразования. Экспериментально подтверждено образование в объеме материала микропор, являющихся первым откликом на приложенное механическое напряжение (процесс кавитации). Так, например, в [51] результаты экспериментальных исследований модифицированного каучуком полипропилена в условиях растягивающей, сдвиговой и сжимающей деформации при различных скоростях деформирования подтвердили изменение объема в процессе растяжения, приписанное процессу кавитации. Предполагая, что отслоение частиц каучука от матрицы происходит немедленно после начала деформации материала, авторы заключают, что частицы каучука играют роль начальных пор. Скорость деформирования определяет размер пор, образующихся в полимере – они намного меньше в динамических условиях, чем в квазистатических, что связывают с изменением вклада пластической деформации (образования и растяжения микрошелек).

Кавитация сама по себе не является процессом, потребляющим значительное количество энергии. Важная роль кавитации заключается в индуцировании процесса образования крейзов (микротрещин) и инициировании сдвигового течения. При этом выявлено, что если для аморфных полимеров определяющим механизмом диссипации энергии является крейзообразование, то в случае полукристаллических полимеров, к которым относится и полипропилен, наиболее существенный вклад в поглощение энергии вносят процессы пластической деформации (сдвиговое течение) [49]. Детальное изучение механизмов пластичности полимеров позволило заключить, что в полимерных системах с кристаллической фазой пластическая деформация имеет кристаллографическую природу, и основным механизмом является кристаллографическое скольжение [50].

Описанные выше механизмы повышения ударной прочности полипропилена определяют существенное влияние на эффективность этих процессов морфологии полученной полимерной смеси, количество, размер и 14 распределение по размерам частиц дисперсной фазы, а также

уровня адгезии между эластомерными частицами и термопластичной матрицей. Установлена зависимость эффекта упрочнения полипропилена от молекулярно-массовых характеристик полимеров смеси и содержания каучуковой фазы в композиции, – факторов, в наибольшей степени определяющих морфологию гетеро- фазных систем [49].

Сравнительно недавно была предложена новая модель для интерпретации наблюдаемых зависимостей ударной прочности полимерных смесей от размеров частиц дисперсной фазы [52, 53]. Здесь авторы применили методы линейно-упругой механики разрушения в комбинации с более ранними моделями кавитации частиц каучука, сдвигового течения и крейзообразования для определения порядка, в котором эти механизмы активируются в процессе нагрузки надрезанного образца и зоны их распространения от вершины растущей трещины. Вычисления показали, что в случае слишком малых размеров частиц каучука (менее 0,03 мкм для смесей полиамид/СКЭПТ = 80/20) они не способны кавитировать, т.к. критическое напряжение кавитации выше, чем напряжение сдвигового течения смеси. Вероятно, что в этом случае формируется минимальная зона пластической деформации, однако напряжения в этой зоне оказываются слишком высокими и в этих условиях инициируется образование микротрещины и хрупкое разрушение от вершины надреза. Напротив, в случае, когда размер частиц каучука для исследованных смесей полиамид/СКЭПТ повышался до (0,03 – 0,08) мкм, частицы каучука кавитировали, вследствие чего напряжение сдвиговой деформации снижалось, и с увеличением зоны пластической деформации ударопрочность смесей достигала максимума. Дальнейшее повышение размеров частиц каучука приводило к снижению критического напряжения инициирования крейзов; большие кавитированные частицы каучука (диаметром более 10 мкм) являются дефектами от которых берут начало микротрещины,

предотвращающие развитие зоны пластической деформации и материал разрушается хрупко.

Сформулированные авторами представления хорошо объясняют наблюдаемое экспериментально наличие верхней и нижней точки хрупко-пластичного перехода [52, 53].

Среди факторов, существенно влияющих на ударную прочность полипропилена, исследователями выделяются степень кристалличности и молекулярная масса полипропиленовой матрицы, уровень адгезии между полимерной матрицей и диспергированными частицами эластомера.

В статье [54] авторами исследовалось влияние степени кристалличности и молекулярной массы полипропиленовой матрицы на ударную прочность смесей ПП/СКЭПТ в условиях одинаковых структурных характеристик полученных смесей. Показано, что повышение степени кристалличности матрицы увеличивает модуль и предел текучести, но снижает ударную прочность композиций. Влияние кристалличности матрицы на температуру хрупко-пластичного перехода ($T_{хв}$) при испытании по Изоду выражено достаточно сильно: увеличение степени кристалличности матрицы от 31 до 53 % приводит к повышению $T_{хв}$ смеси на 40 – 70 о. То есть, для достижения определенной $T_{хв}$, в случае применения более высоко кристаллического базового полимера необходимо введение большего количества эластомера. Однако, модуль упругости таких композиций остается выше, чем в случае применения менее кристаллического полимера с меньшим количеством каучука, что расширяет возможности получения композиций с улучшенным балансом ударно-прочностных свойств и жесткости. Снижение молекулярной массы ПП матрицы также приводило к повышению $T_{хв}$ смесей, что авторы связывают в первую очередь пониженным напряжением разрушения более низкомолекулярного полимера.

Положительное влияние улучшенной адгезии полимеров в смесях на весь комплекс свойств композиций неоднократно отмечалось различными исследователями. Так, например, в [55, 56, 57] авторами изучен эффект

селективной сшивки ненасыщенных эластомерных частиц в ПП матрице. В качестве сшивающих агентов в процессе динамической вулканизации использовались фенилен-бис-малеимид и замещенный дигидрохинолин в мономерной и олигомерной форме, которые обеспечивали сшивку эластомера не вызывая заметной деградации полипропиленовой матрицы. Повышение ударной вязкости смесей ПП/СКЭПТ после динамической вулканизации (более чем в 3 раза в испытании по Изоду при комнатной температуре при сравнении смесей с близкой морфологией) авторы связывают главным образом с увеличением межфазной адгезии в связи с образованием привитых сополимеров ПП-эластомер на поверхности каучуковых частиц. Улучшенная адгезия полимеров на границе раздела фаз, способствует взаимодействию между зонами концентрации напряжения, развивающихся вокруг эластомерных частиц в процессе деформации и промотирует сдвиговое течение в ПП матрице. Кроме того, как отмечают авторы, сшивка эластомерных частиц также вносит свой вклад в стабилизацию их формы и размеров.

В работе [58] описаны результаты эффективного применения СКЭПТ для модификации ударо прочности ПП. СКЭПТ (вязкость по Муни 25 при 125 С) применяется в виде предварительно приготовленных β -нуклеированных вулканизированных смесей с ПП (ПТР 3 г/10 мин) состава 50/50 посредством динамической вулканизации фенольной смолой. Показано, что ввод 20 % мас. вулканизата (содержание СКЭПТ в результирующей смеси – 10 % мас.) позволяет повысить ударную вязкость по Изоду при комнатной температуре более чем в 10 раз – до 22 кДж/м² (при содержании β -нуклеатора 0,1 % мас.) при минимальных потерях в прочности и жесткости композиций. Предложенный авторами механизм упрочнения ПП включает в себя синергетическое действие β -нуклеирующей добавки и вулканизированных смесей ПП/СКЭПТ: результатом сшивки частиц каучука в процессе динамической вулканизации является повышенная адгезия поверхности этих частиц к полипропиленовой матрице, что обеспечивает

эффективную передачу напряжения между диспергированными частицами и ПП-матрицей, а индуцированные механическим напряжением переходы кристаллитов ПП из β -фазы в α -фазу способствуют повышению количества абсорбированной энергии.

В работах [59, 60] исследованы возможности пероксидной модификации смесей ПП/СКЭПТ в присутствии соагентов вулканизации. В качестве соагентов вулканизации чаще всего используются непредельные винильные или аллильные соединения (наиболее часто используемые – полифункциональные триметилпропантриакрилат, триаллилизотиоцианурат).

В диссертационной работе [60] проведено исследование возможностей компатибилизации *in situ* смесей ПП/этилен-октеновый сополимер (эластомерные продукты торговой марки Engage от компании Dow). Для модификации смесей использовалась система пероксид (0,3 % мас.)/стирол (6 % мас.)/полифункциональный мономер (0,8 % мас.). В качестве полифункциональных мономеров испытаны триметилпропантриакрилат и диэтиленгликоль диакрилат. Автор заключает, что процесс реакционной экструзии обеспечивает стабилизацию доменов дисперсной фазы в фазе матрицы, снижает средний размер доменов и обеспечивает эффективный механизм переноса напряжения между фазами. Комбинация пероксидного инициатора, стирола и полифункционального акрилата обеспечивает высокую эффективность прививки, низкую текучесть расплава, повышенную прочность расплава и очень высокую ударную прочность. Изучены морфологические особенности полученных смесей, обеспечивающие повышенное сопротивление удару. В первую очередь отмечается, что высокая степень прививки в случае модифицирующей системы со стиролом и акрилатом в сочетании с малыми размерами эластомерных доменов (10 – 300 нм) приводит к возрастанию запутанности макромолекул, образованию большого числа физических зацеплений и ковалентных связей и к изменению полей механических напряжений на поверхности раздела частиц.

Особенностью кристаллической фазы полипропилена является формирование специфической мелкокристаллической структуры – увеличение площади поверхности кристаллитов сопровождается повышением их поверхностной энергии, что облегчает протекание процессов плавления и рекристаллизации в процессе деформации, и, в целом, повышает эффективность процессов поглощения и диссипации энергии. Кроме того, отмечено образование β -фазы полипропилена, которая, как известно, обладает более выраженной способностью к абсорбции энергии, сравнительно с α -фазой, вследствие больших размеров кристаллографической решетки и более низкой энтальпии плавления. С целью изучения влияния молекулярно-массовых характеристик эластомера на свойства модифицированных смесей в работе проведены исследования с 5-ю марками сополимеров Engage, отличающихся содержанием октена-1, молекулярной массой. Показано, что эластомер с высокой плотностью дает смеси с повышенными модулем упругости и пределом текучести, но невысокой ударной прочностью, что в этом случае автор связывает с пониженной эффективностью привитой сополимеризации. Низкая ударная прочность смесей с низкомолекулярным эластомером в работе объясняется недостаточным уровнем межмолекулярных зацеплений и выраженной тенденцией к коалесценции.

В [61] изучалась модификация смесей ПП/СКЭПТ в массовом соотношении 80/20 для ряда каучуков различных производителей и с различным комплексом молекулярно-массовых характеристик. Смеси подвергались модификации пероксидными системами разного состава – использовались со-агенты вулканизации разной функциональности и в разных соотношениях с пероксидом. Показано, что молекулярно-массовые характеристики каучука оказывают определяющее влияние на результаты модификации смесей – наиболее важными из них являются степень разветвленности макромолекул каучука и его молекулярная масса. Выявлено, что если для высокомолекулярных каучуков достаточно эффективным

оказывается применение только пероксида, то для низкомолекулярных каучуков для достижения сравнимых результатов по ударной прочности необходимо применение системы пероксид-полифункциональный виниловый (аллильный) мономер. При этом применение высокомолекулярных каучуков в исследованных смесях дало возможность также получить повышенные значения ПТР – до 25 – 30 г/10мин, при сохранении высокого уровня ударной прочности по Изоду – более 500 Дж/м. Повышение ударно-прочностных характеристик смесей, модифицированных в процессе компаундирования, автор связывает, в первую очередь, с улучшением их степени диспергирования эластомерной фазы, подтвержденным методом сканирующей электронной микроскопии

Повышение текучести и снижение размеров частиц диспергированной фазы реакторных ТПО также может быть достигнуто путем их модификации обработкой пероксидом или пероксидом совместно с непредельным мономером [62-64]. Так, в работах [63, 64] этиленпропиленовый сополимер с содержанием растворимой в ксилоле фракции 16 – 18 %мас. модифицировали различными пероксидами в присутствии 1,3-бутадиена. По данной технологии получались композиции с ударной вязкостью по Шарпи с надрезом при 23 С до 5 кДж/м², модулем упругости 1100 - 1300 МПа и ПТР от 100 до 133г/10мин. Размер частиц эластомерной фазы в этих композициях был на уровне 0,8 – 1,25 мкм.

Сложность контроля состава, количества и степени диспергирования эластомерной фазы в полимерной матрице накладывает определенные ограничения на использование метода реакторного смешения.

Таким образом, на сегодняшний день исследователями разработаны различные подходы к получению высоко ударопрочного полипропилена посредством его модификации эластомером. Ключевую роль в достижении необходимого уровня базовых характеристик играют процессы

модификации смеси полимеров, которые способствуют получению и стабилизации необходимой морфологии смесей, посредством повышения адгезии на границе раздела фаз, частичной вулканизации частиц каучука.

Для целей настоящей работы особенно актуальными являются выявленные возможности пероксидных модифицирующих систем, применение которых в случае смесей ПП/СКЭПТ с определенными молекулярно-массовыми характеристиками, позволяет наряду с улучшением ударнопрочностных характеристик контролировать и реологические свойства смесей.

1.4. Модификация полипропилена введением жестких наполнителей

Введение наполнителя в кристаллизующиеся полимеры, к каковым относится и полипропилен, оказывает влияние на все структурные и физико-механические характеристики материала. В целом, выделяют четыре основных фактора, определяющих свойства гетерогенных систем: свойства компонентов, состав композиции, структура и межфазное взаимодействие [65]. Последний фактор оказывает определяющее влияние на степень диспергирования/агломерации частиц наполнителя в полимерной матрице. Кроме того, как отмечается в [66], межфазные явления на границе полимер-наполнитель и возникновение межфазных слоев с измененными характеристиками являются причиной всех наблюдаемых изменений степени кристалличности, физико-механических свойств полимера. Эти свойства количественно зависят от сродства поверхности наполнителя к полимерной матрице, размера и формы частиц наполнителя, его концентрации, молекулярной массы полимера, условий кристаллизации и пр.

Определению физико-механических свойств наполненных композиций полипропилена, также как и влиянию наполнителей на процессы кристаллизации ПП в зависимости от природы наполнителя и размеров его частиц посвящено большое число работ.

Неоднократно подтверждался сильный нуклеирующий эффект талька [67-68]. Так, в [67] показано, что механические свойства минерало-наполненного полипропилена (исследовано наполнение мелом и тальком) определяются не только размером, формой и модулем частиц наполнителя, но также микроструктурой. Пониженная ударная прочность связывается с высокой нуклеирующей способностью талька, изменяющей степень кристалличности полимера и соотношение фаз, а также концентрацией напряжений на границах частиц наполнителя в процессе деформации.

Размер частиц наполнителя и их распределение по размеру оказывает существенное влияние на конечные свойства композиций. Мелкодисперсные частицы проявляют сильную склонность к агрегированию, что ведет к возрастанию неоднородности смеси и снижению ударной прочности: в зависимости от прочности связующих частицы сил, агрегаты могут разрушаться под действием нагрузки и становиться центрами инициирования разрушения [65, 69].

Много внимания в литературе уделяется методам изменения энергии взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей с целью снижения агрегации частиц, улучшения степени их диспергирования и улучшения в конечном итоге свойств композиции. Используются: обработка поверхности частиц наполнителя различными поверхностно-активными веществами (жирные кислоты, силаны, атактический полипропилен с привитыми полярными группами и т.п.); добавки функционализированных полимеров, хорошо совместимых с полимерной матрицей и способных взаимодействовать с поверхностью наполнителя посредством функциональной группы; введение низкомолекулярных активных агентов, способных химически взаимодействовать с полимерной матрицей и поверхностью наполнителя [65, 70-74].

Так, например, в [38] авторы приводят результаты исследований композиций ПП-СаСО₃ с содержанием карбоната кальция до 32 % об. Изучено влияние размеров частиц наполнителя и обработки их поверхности стеариновой кислотой, а также молекулярной массы полипропиленов матрицы на удар прочностные свойства композиций. Показано, что ударная прочность композиций заметно увеличивается с увеличением содержания наполнителя, при этом обработка поверхности стеариновой кислотой приводит к увеличению положительного эффекта, что связывают со снижением агломерации частиц и улучшению их диспергирования. Выявлена экстремальная зависимость эффекта упрочнения от размеров частиц

наполнителя – наиболее эффективными оказались частицы размером 0,7 мкм. Частицы меньших размеров в большей степени склонны к агломерации.

Описан способ повышения степени диспергирования частиц талька в полипропилене до наноразмерного уровня посредством его модификации *in situ* полимеризацией метилметакрилата или бутилакрилата [75] – частицы талька частично деламинировались и однородность их распределения в ПП матрице повышалась.

Хорошо известным приемом улучшения свойств наполненных композиций полипропилена является введение в их состав небольших количеств малеинизированного полипропилена, получаемого методом привитой сополимеризации ПП с малеиновым ангидридом. Максимальный эффект достигается в случае применения наполнителей с высокой поверхностной энергией, или способных к специфическим взаимодействиям – карбонат кальция, целлюлоза [76, 77].

На рисунке 1 приводятся данные, отражающие влияние характеристик талька (диаметр и аспектное отношение частиц) на ударную прочность и модуль упругости полипропилена [78].

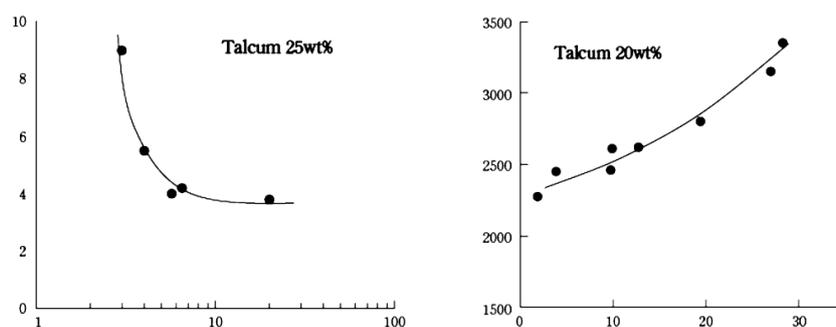


Рисунок 1 –Влияние диаметра частиц талька на ударную вязкость по Изоду (а) и аспектного отношения частиц талька на модуль упругости (б) полипропилена

В работах [79-81] была показана возможность улучшения ударной прочности полипропилена введением жестких частиц. Авторы [73, 82] исследовали возможности одновременного повышения жесткости и ударной прочности полипропилена при введении дисперсного карбоната кальция.

Так, в статье [73] исследованы композиции ПП с частицами мела размером от 0,07 до 1,9 мкм. Для композиций, наполненных мелом с оптимальным размером частиц (0,7 мкм, обработаны стеариновой кислотой), обнаружено снижение температуры хрупко-пластичного перехода до 40 С от исходных 90 С для ненаполненного ПП. Показано, что снижение молекулярной массы матричного полимера приводит к повышению температуры хрупкопластичного перехода, что связывают, в первую очередь, с улучшением морфологии смесей при повышении вязкости матричного полимера, а также с известной зависимостью присущей полимеру способности к пластической деформации от его молекулярной массы.

В [83] авторы также изучали микромеханизмы деформации растяжения полипропиленовых композиций, наполненных стеклянными шариками или тальком. Исследования показали, что при комнатной температуре и высокой скорости деформации преобладают механизмы разрушения, связанные с кавитационными процессами и последующим отслаиванием частиц наполнителя, тогда как при 80 С или низких скоростях деформации наблюдается снижение вклада кавитационных механизмов и более существенный вклад локальной сдвиговой деформации.

В [84] исследовано влияние содержания и размера включений на микропроцессы межфазного расслоения и предел текучести ПП и ПЭВП, наполненных $Al(OH)_3$ и стеклосферами. Влияние размеров частиц на концентрационные зависимости предела текучести связано с зависимостью напряжения отслоения частиц от их диаметра, что свою очередь влияет на долю отслоенных включений и концентрацию образующихся микропор. В [85] авторы на примере композиций ПП/стеклосферы исследовали влияние жестких включений и межфазной адгезии на энергию разрушения композиций. Показано, что ударная вязкость композиций со слабой адгезией экстремально изменяется с увеличением содержания включений, и в диапазоне 10 – 15 % об. частиц наполнителя размером 3,5 мкм наблюдается

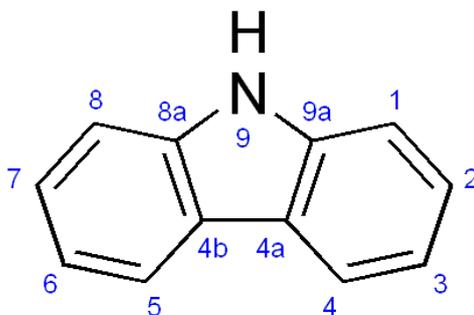
возрастание энергии разрушения до 70 % от энергии разрушения исходного полимера. Повышение адгезии частиц наполнителя к матрице посредством введения в композицию малеинизированного полипропилена или уменьшения размера частиц наполнителя до 0,2 мкм снижает энергию разрушения наполненного полимера. Показано также, что повышение сопротивления развитию трещины в случае облегченного отслаивания жестких частиц связано с инициированием пор и диссипацией энергии на локальное пластическое течение на стадии инициирования трещины.

Таким образом, установлено, что введение минерального наполнителя в полипропилен с целью повышения жесткости полимера может при определенных условиях приводить также и к повышению ударной прочности материала. Ключевым фактором здесь является размер частиц наполнителя и однородность диспергирования его в полимерной матрице. Неоднозначное влияние оказывает изменение величины адгезии полимерной матрицы к поверхности наполнителя: повышение адгезии способствует с одной стороны лучшему распределению частиц наполнителя в полимере, с другой – ограничивает возможности формирования микропор за счет отслаивания частиц от полимерной матрицы. С целью достижения максимально возможных значений ударной прочности этот параметр должен быть в каждом конкретном случае оптимизирован. В свете целей настоящего исследования, необходимо особо отметить сильную зависимость ударной прочности наполненных композиций от молекулярной массы полимерной матрицы, которую связывают со снижением способности к пластической деформации полимера при понижении его молекулярной массы.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

2.1. Характеристики объектов исследования

КАРБАЗОЛ (дибензопиррол, дифениленимин), ф-ла I, мол. м. 167,2; бесцв. кристаллы, т. пл. 247-248 °С, т. кип. 355 °С, 200°С/147 мм рт.ст.; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Р-римость в 100 мл этанола составляет 0,92 г (1,4°С), эфира 3,1 г (30 °С), бензола 5,3 г (50 °С), ацетона 11,1 г (30 °С). С пикриновой к-той образует соед. с т. пл. 185-186°С, с тринитробензолом - с т. пл. 166°С. Карбазол - гетероароматич. соед., ароматичность к-рого обусловлена наличием 14 р-электронной системы с участием неподеленной пары электронов атома N. Слабая к-та (рK_a в воде 16,7, в ДМСО 19,6). Для карбазола характерны св-ва NH-кислот.



N,N-Диметилформаид (Диметилформаид, сокр. *ДМФА*) — органическое соединение с формулой (CH₃)₂NC(O)H. Бесцветная довольно вязкая жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения — диметиламина. В чистом виде практически без запаха.

1-таблица.

№	Показатель	Значение
---	------------	----------

1	Плотность диметилформамид составляет	0.945г / см ³
2	Давление паров диметилформамид составляет	4.9 единицы при 20 ° С
3	Температура вспышки диметилформамид составляет	58 ° С
4	Температура плавления диметилформамид составляет	-61 ° С
5	Уровень рН диметилформамид составляет	6 -8 единиц
6	Температура воспламенения диметилформамид составляет	410 ° С
7	Растворимость диметилформамид составляет	1000 г/л

Благодаря наличию двух резонансных форм в диметилформамиде порядок связи С=О уменьшен, а С-N увеличен. Так в инфракрасном спектре наблюдается понижение частоты карбонильной группы (1675 см⁻¹) по сравнению с таковой для свободной. Также благодаря частично двойному характеру связи азот-углерод, при комнатной температуре заторможено вращение вокруг неё в шкале времени ПМР. При этом наблюдается два сигнала (синглеты) метильной группы интенсивностью 3 протона δ 2.97 и 2.88, вместо одного синглета 6 протонов.

Гидрохино́н (пара-дигидроксibenзол, бензол-1,4-диол, хинол) — ароматическое органическое соединение, представитель двуатомных фенолов с химической формулой C₆H₄(ОН)₂, изомер пирокатехина и резорцина. Название «*гидрохинон*» дано соединению Ф. Вёлером из-за схожести свойств с хиноном, из которого Вёлер его синтезировал. Сильный восстановитель, используется как проявитель в фотографии, антиоксидант в химической промышленности, реагент для определения ниобия, вольфрама, золота и цезия в аналитической химии.

Торговое наименование: ***H-142***

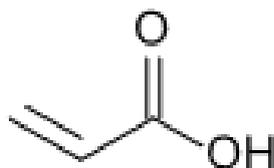


- 1) Температура кипения: 287°C;
- 2) Температура плавления: 172°C;
- 3) Относительная плотность (вода = 1): 1,3;
- 4) Растворимость в воде, г/100 мл при 15°C: 5,9;
- 5) Давление паров, Па при 20°C: 0,12;
- 6) Относительная плотность пара (воздух = 1): 3.8;
- 7) Относительная плотность смеси пар/воздух при 20°C (воздух = 1): 1;
- 8) Температура вспышки: 165°C;
- 9) Температура самовоспламенения: 515°C.

Белые или бесцветные призматические кристаллы, сладковатые на вкус. Имеет модификации, отличающиеся физическими свойствами: стабильная α -модификация имеет температуру плавления 173,8—174,8 °C и плотность 1,36 г/см², нестабильная γ -модификация — температуру плавления 169 °C и плотность 1,325 г/см². Имеет молярную массу 110,11 г/моль, температуру кипения 286,5 °C, температуру вспышки 165 °C. Возгоняется при 163,5 °C (10 мм рт. ст.).

Растворим в воде (5,26 г/100 мл при 5 °C, 21,21 г/100 мл при 50 °C, 56,25 г/100 мл при 70 °C), спирте (127,27 г/100 г), ацетоне (77,94 г/100 г). Образует клатраты. В частности, клатрат с метанолом имеет формулу $3C_6H_6O_2 \cdot CH_3OH$.

Акриловая кислота (*пропеновая кислота, этенкарбоновая кислота*)
 $CH_2=CH-COOH$ — простейший представитель одноосновных непредельных карбоновых кислот.

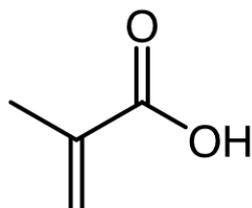


2-таблица

Хим. формула	$C_3H_4O_2$
Рац. формула	$C_3H_4O_2$
Состояние	жидкость
Молярная масса	72,06 г/моль
Плотность	1,051 г/см ³
Т. плав.	13 °С
Т. кип.	141 °С
Т. исп.	68 °С
Энтальпия образования	-384,09 кДж/моль
Удельная теплота испарения	45,6 кДж/моль!
Удельная теплота плавления	11,16
pK_a	+4.25
Растворимость в воде	смешивается
Номер CAS	79-10-7
PubChem	6581
ChemSpider	6333
Номер EINECS	201-177-9
RTECS	AS4375000
ChEBI	18308 40714
DrugBank	DB02579
Номер ООН	2218

Акриловая кислота представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, растворимую в воде и органических растворителях

Метакриловая кислота (2-метил-2-пропеновая кислота; 2-метилпропеновая кислота, изобутиеновая кислота) — химическое органическое соединение, непредельная одноосновная карбоновая кислота.



3-таблица

Систематическое наименование	2-метил-2-пропеновая кислота
Хим. формула	C ₄ H ₆ O ₂
Молярная масса	86,06 г/моль
Плотность	1,015 г/см ³
Т. плав.	16 °С
Т. кип.	162-163 °С
Т. исп.	171±1 °F ^[1]
Давление пара	0,7±0,1 мм.рт.ст. ^[1]
Рег. номер CAS	79-41-4
PubChem	4093
Рег. номер EINECS	201-204-4
SMILES	
InChI	
RTECS	OZ2975000
ChEBI	25219
ChemSpider	3951

Жидкость с характерным резким запахом, в чистом виде бесцветная, технической чистоты — из-за примесей имеет бурый цвет. Она хорошо смешивается с водой и органическими растворителями.

Химические свойства метакриловой кислоты в целом аналогичны химическим свойствам низших карбоновых кислот. Метакриловая кислота легко полимеризуется в полиметакриловую кислоту, поэтому при хранении к ней добавляют ингибитор — метиловый эфир гидрохинона.

Соли и сложные эфиры метакриловой кислоты называются метакрилатами.

2.2. Методики определения структуру и физико-химических свойств исходных реагентов и полученных продуктов.

Фильтрация

Фильтрация – это процесс разделения неоднородных дисперсных систем путем пропускания их через пористую перегородку, задерживающую одну фазу и пропускающую другую. Обычно к таким системам относят суспензии (жидкость – твердое тело) и аэрозоли (газ – жидкость, газ – твердое тело). При этом в системе выделяют сплошную фазу (жидкость для суспензии и газ для аэрозоля) и дисперсную фазу. Как следует из названий, дисперсная фаза раздроблена на отдельные части и находится внутри непрерывной сплошной фазы. После проведения процесса фильтрации суспензия разделяется на чистую жидкость и влажный осадок, а аэрозоль – на чистый газ и сухой осадок (или жидкость). Причем целевым компонентом фильтрации может быть как сплошная фаза (к примеру, очистка воздуха от пыли), так и дисперсная (выделение нерастворимого продукта реакции из раствора), а также оба компонента.

В настоящее время фильтры различных конструкций и назначения встречаются повсеместно, как на крупных предприятиях, так и в быту, поскольку стремительное индустриальное развитие человечества повлекло за собой обширное загрязнение гидросферы и атмосферы планеты. Фильтрации подвергаются как жидкие и газообразные вредные выбросы механизмов и предприятий, так и потоки, забираемые из внешней среды. Кроме того, практически в каждом технологическом процессе можно найти фильтр, выполняющий задачи конечной очистки, отделения или подготовки веществ.

Рассмотрим принцип процесса фильтрации на примере работы простейшего фильтра для разделения суспензий. Он представляет собой сосуд,

разделенный на две части фильтрующей перегородкой. Если фильтрующий материал сыпуч, то для его удержания в форме слоя может использоваться поддерживающая конструкция, к примеру, опорная решетка. Суспензия подается в одну часть сосуда, проходит через фильтрующую перегородку, на которой происходит полное или частичное отделение дисперсной фазы, после чего выводится из сосуда. Для продавливания жидкости через перегородку по разные стороны от нее создается разность давлений, при этом суспензия продавливается из части сосуда с большим давлением в часть сосуда с меньшим давлением. Разность давлений является движущей силой процесса фильтрации.

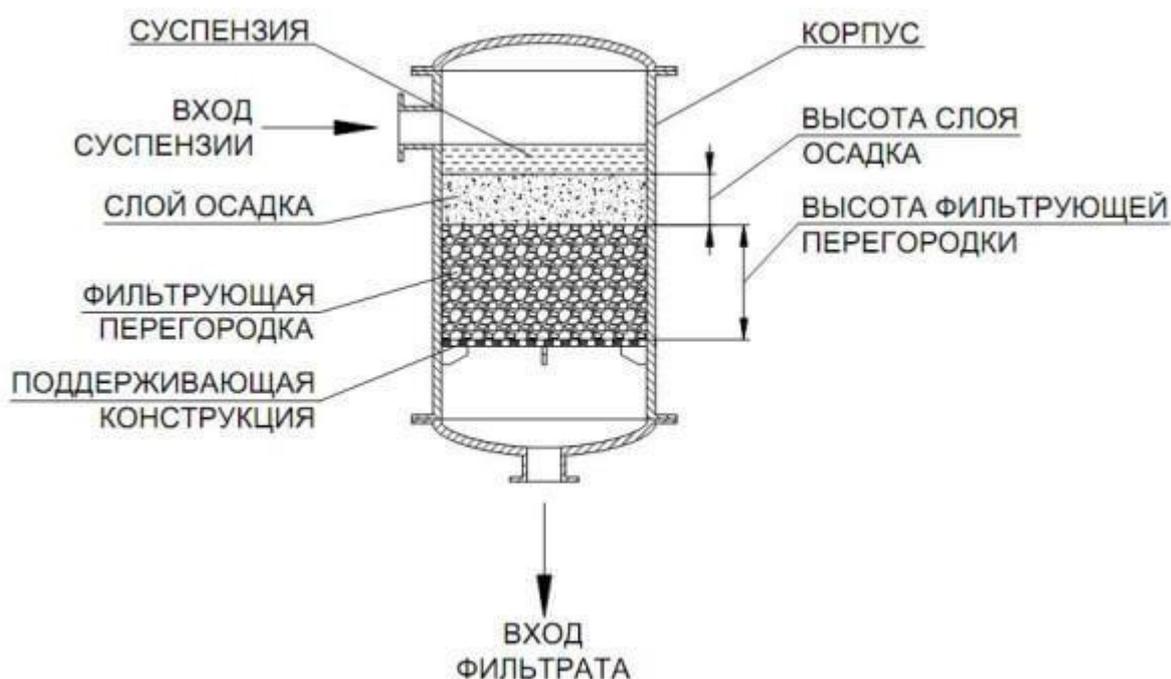


Рисунок 2. Схема фильтрации

Дистилляция

Дистилляция (лат. *distillatio* — стекание каплями) — перегонка, испарение жидкости с последующим охлаждением и конденсацией паров. Дистилляцию рассматривают прежде всего как технологический процесс разделения и рафинирования многокомпонентных веществ - в ряду других процессов с фазовым превращением и массообменом: сублимация,

кристаллизация, жидкостная экстракция и некоторых других. Различают дистилляцию с конденсацией пара в жидкость (при которой получаемый дистиллят имеет усреднённый состав вследствие перемешивания) и дистилляцию с конденсацией пара в твёрдую фазу (при которой в конденсате возникает распределение концентрации компонентов). Продуктом дистилляции является дистиллят или остаток (или и то, и другое) — в зависимости от дистиллируемого вещества и целей процесса. Основными деталями дистилляционного устройства являются обогреваемый контейнер (куб) для дистиллируемой жидкости, охлаждаемый конденсатор (холодильник) и соединяющий их обогреваемый паропровод.

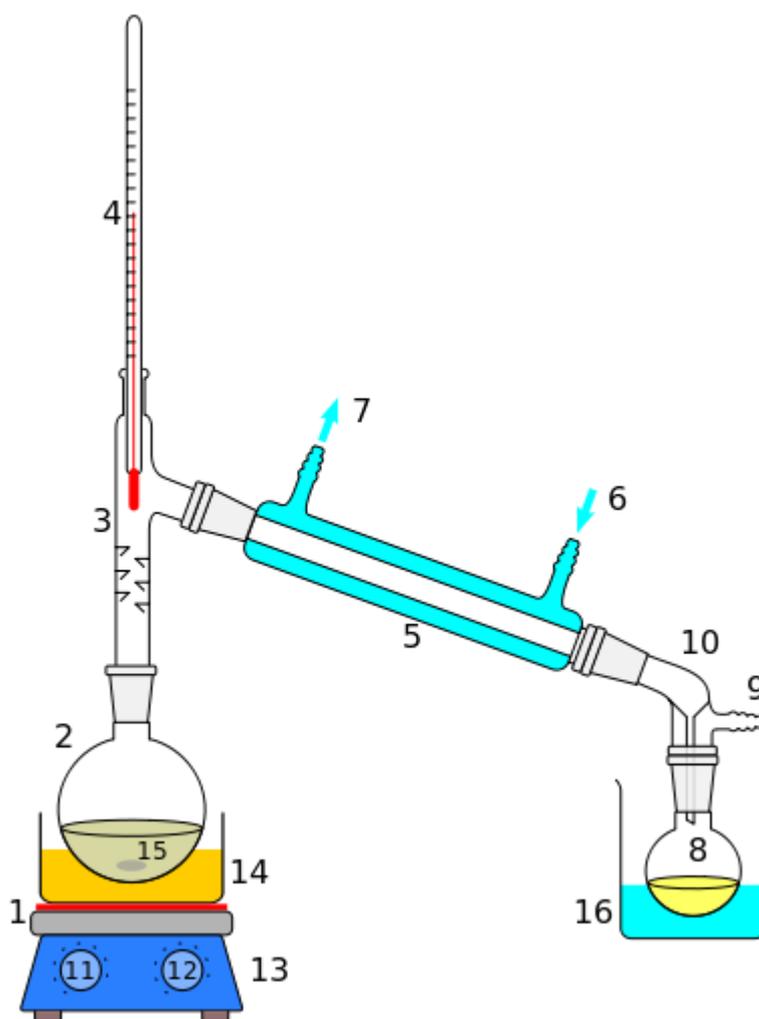


Рисунок 3. Перегонная установка при атмосферном давлении.

Устройство перегонного аппарата. 1 Нагревательный элемент. 2 Перегонный куб. 3 Насадка Вюрца/каплеуловитель. 4 Термометр. 5

Холодильник. 6 Подвод охлаждающей жидкости. 7 Отвод охлаждающей жидкости. 8 Приёмная колба. 9 Отвод газа (в том числе с понижением давления). 10 Аллонж. 11 Регулятор температуры нагревателя. 12 Регулятор скорости перемешивания. 13 Магнитная мешалка. 14 Водяная (масляная, песочная и т. п.) баня. 15 Мешалка или центры кипения. 16 Охлаждающая ванна

Определение показателя преломления

Показатель лучепреломления относится к важнейшим характеристикам вещества и может быть использован для идентификации и проверки чистоты его. Значения показателя преломления зависят от температуры, причем с ростом температуры величина его падает. В зависимости от длины волны света и концентрации раствора значение показателя преломления меняется. Как правило, измерения проводят для спектральной линии желтого натриевого пламени при 20⁰C(D). При обозначении показателя преломления индексами указывают температуру и длину волны, например n_D^{20} .

Показатель преломления, как *абсолютный*, так и *относительный* (см. ниже), равен отношению синуса угла падения к синусу угла преломления (см. *Закон преломления света*), и зависит от природы (свойств) вещества и длины волны излучения; для некоторых веществ показатель преломления достаточно сильно меняется при изменении частоты электромагнитных волн от низких частот до оптических и далее, а также может ещё более резко меняться в определённых областях частотной шкалы. По умолчанию обычно имеется в виду оптический диапазон или диапазон, определяемый контекстом.

Существуют оптически анизотропные вещества, в которых показатель преломления зависит от направления и поляризации света. Такие вещества достаточно распространены, в частности, это все кристаллы с достаточно

низкой симметрией кристаллической решётки, а также вещества, подвергнутые механической деформации.

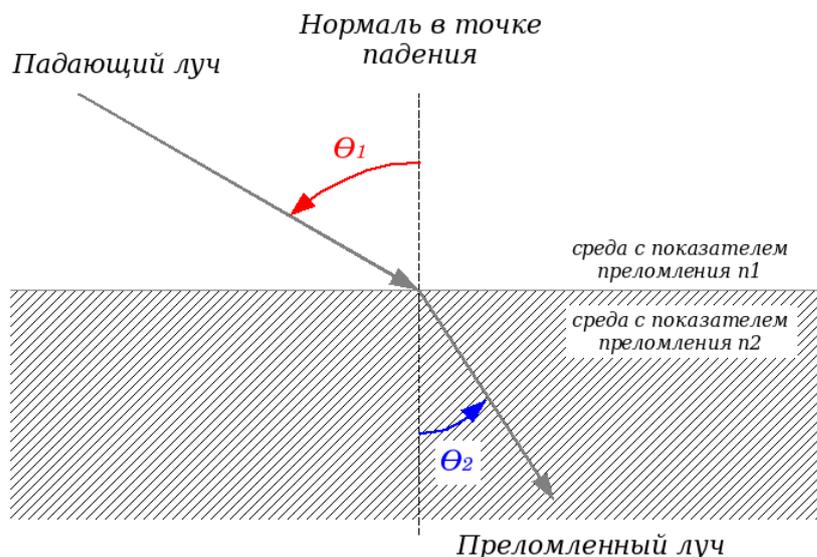


Рисунок 4. Падение и преломление лучей (волн) света

Перекристаллизация

Перекристаллизация — метод очистки вещества, основанный на различии растворимости вещества в растворителе при различных температурах (обычно интервал температур от комнатной до температуры кипения растворителя, если растворитель — вода, или до какой-то более высокой температуры).

Перекристаллизация подразумевает плохую растворимость вещества в растворителе при низких температурах, и хорошую — при высоких. При нагревании колбы вещество растворяется. После стадии адсорбции примесей (если это необходимо) активированным углём, горячего фильтрования (при необходимости) и охлаждения образуется перенасыщенный раствор, из которого растворённое вещество выпадает в

виде осадка. После пропуска смеси через колбу Бунзена и воронку Бюхнера либо центрифугирования получаем очищенное растворённое вещество.

- Достоинство метода: высокая степень очистки.
- Недостаток метода: сильные потери вещества в ходе перекристаллизации: всегда часть растворённого вещества в осадок не выпадет, потери при перекристаллизации нередко составляют 40—50 %.

Растворителем могут быть вода, уксусная кислота, этанол (95 %), метанол, ацетон, гексан, пентан — в зависимости от условий.

Если растворителем является вода, то нагревание проводят в водяной бане. Охлаждение перенасыщенного раствора проводят с помощью водяного холодильника, если температура кипения растворителя ниже 130 градусов, если выше — с помощью воздушного холодильника.



Рисунок 5. На рисунке приведен перечень простейшего лабораторного оборудования для перекристаллизации и наименование стадий

Определение температуры плавления

Температурой плавления называется та температура, при которой вещество из твердого состояния переходит в жидкое. Химически чистые вещества имеют строго определенную температуру плавления. По разнице

между температурой начала плавления и температурой конца плавления можно судить о чистоте продукта. Поэтому при проведении технического анализа под температурой плавления подразумевают интервал температуры между началом плавления - появлением первых капель жидкости на стенках капилляра (или температурой, при которой вещество начинает "спадаться" в капилляре) и концом плавления - полным переходом вещества в расплавленное состояние.

Методика определения температуры плавления проста и заключается в следующем. Высушенное испытуемое вещество, предварительно растертое в ступке в тончайший порошок, помещают в запаянный с одного конца капилляр диаметром около 1 мм и длиной 50-70 мм. Для этого открытый конец капилляра погружают в испытуемое вещество. В капилляр, таким образом, попадает некоторое количество испытуемого вещества.

Модели SMP10 и SMP20

Основные свойства:

- Цифровой выбор температуры на дисплее
- Выбор точности, с разрешением 1 или 0.1 градуса
- Удобство работы с температурным плато
- Идеален для сферы образования
- Поставляется с калибровочным сертификатом



Рисунок 6. Модел SMP10

Определение термической устойчивости

Одним из методов физико-химического анализа, широко применяемых при исследовании неорганических и органических веществ, является термический анализ. Сущность термического анализа заключается в определении температур, при которых изменяется физическое состояние вещества или его химический состав. Термический анализ основан на определении изменения:

- 1) Энергии – дифференциальный термический анализ (ДТА);
- 2) Веса (массы) – термогравиметрический анализ (ТГ);
- 3) Размеров образца – дилатометрия (ДМ);
- 4) Электропроводности и вязкости исследуемого вещества.

Термическая устойчивость синтезированных веществ определялись на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG, с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 20-450°C, скорость нагрева - 5К/мин. Количество образца на одного измерения 5-6 мг.

ИК-спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (*колебательная спектроскопия, средняя инфракрасная спектроскопия, ИК-спектроскопия, ИКС*) — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их

отдельных фрагментов>. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов>, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр — функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Такой подход стал возможен благодаря большому количеству накопленной экспериментальной информации: существуют специальные таблицы, связывающие частоты поглощения с наличием в образце определённых молекулярных фрагментов. Созданы также базы ИК-спектров некоторых классов соединений, которые позволяют автоматически сравнивать спектр неизвестного анализируемого вещества с уже известными и таким образом идентифицировать это вещество.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА (обсуждение полученных результатов)

3.1 Исследование реакции взаимодействия карбазола с акриловой кислотой

Для получения исследуемых соединений мы использовали карбазол, диметилформамид, гидрохинон, акриловая или метакриловую кислоту.

Работа проходила по следующим стадиям:

1. Измерение всех реактивов
2. Емкость сначала положим карбазол, затем его растворяем в ДМФА
3. Измеряем акриловую или метакриловую кислоту и добавляем гидрохинон
4. Дальше все реактивы положим в одну емкость
5. Емкость ставим в магнитную мешалку
6. К емкости уставляем холодильник

Реакция протекает до 4 часов. Температура добавляется медленно. Сначала отгоняется вода а после ДМФА. Остаток кристаллизуется и промывается спиртом или ацетоном. Мы таким способом получаем модификатор для полипропилена.

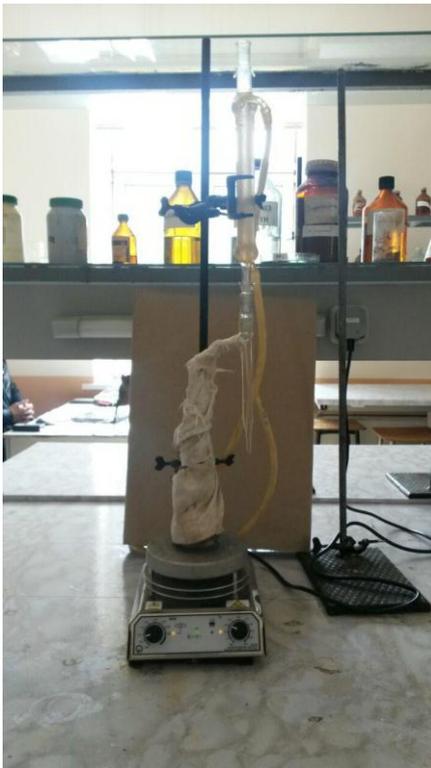
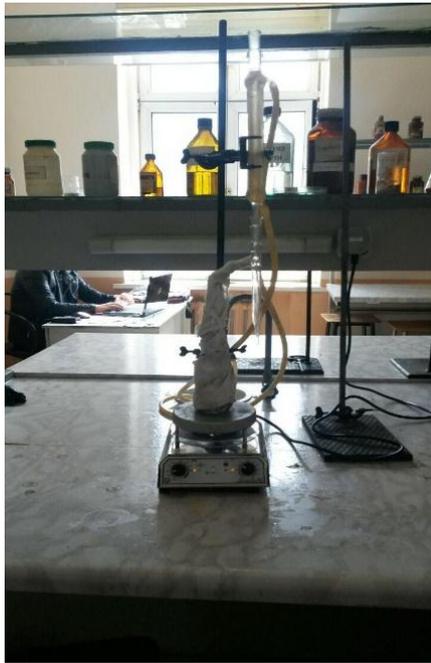
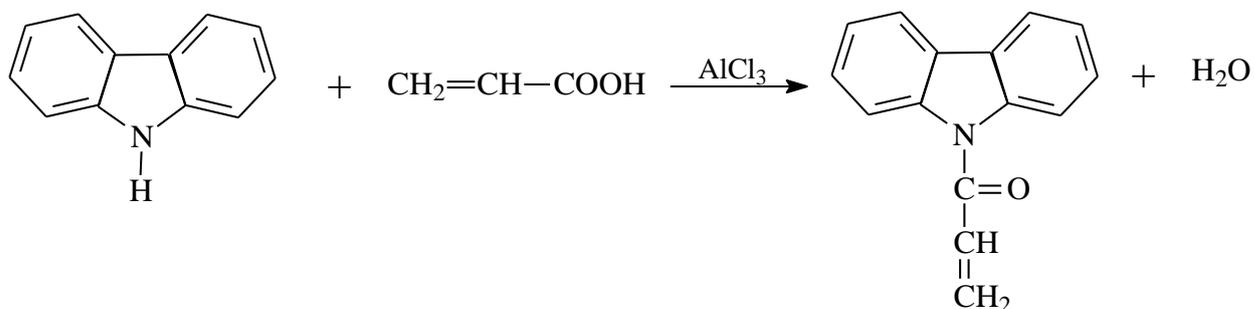


Рисунок 7. Фотографии лабораторного эксперимента

Для реакции мы взяли 0,1 моль карбазола, 0,3 моль акриловой кислоты, гидрохинон и $2 \cdot 10^{-4}$ моль $AlCl_3$ в качестве катализатора. В качестве растворителя для этой реакции мы использовали толуол, ацетон и деметилформамид. В этом эксперименте механизм реакции протекает по S_N2 , причина этому эксперименте проводился с катализатором и без катализатора. Если эксперимент проводить с катализатором то, тогда реакция будет протекать по механизму S_N1 , потому что используемый катализатор апротонный катализатор. А с растворитель реакция протекает по механизму S_N1 . В результате эксперимента у нас выделяется вода. Из этого мы можем сказать наше реакция протекает по электрофильному механизму S_N1 .

Мы проводили реакции карбазола с хлорацетилом месте с катализатором. После этого мы решили проводить с акрилхлоридом без участие катализатора.

Механизм нашей реакции следующая:



Эту реакцию мы проводили с катализатором и без катализатора, полученные данные мы можем посмотреть на следующем картинке:

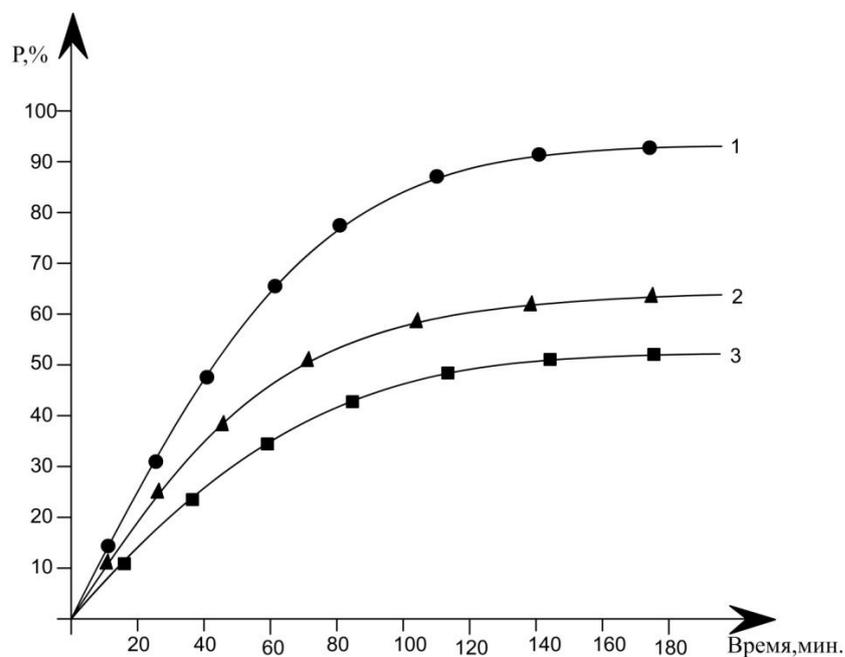


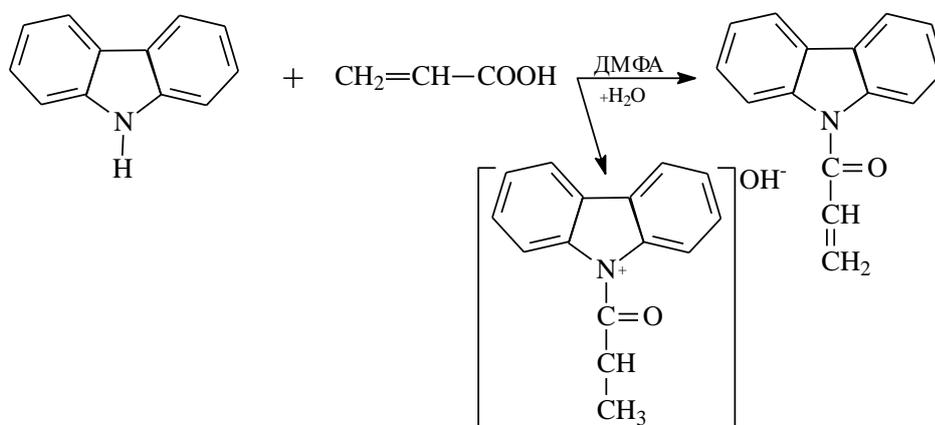
Рисунок 8. Влияние растворителя на синтез акрилоилокарбазола, карбазол : акриловая кислота 1:3, растворителя ДМФА, ацетон, толуол катализатор $AlCl_3$.

Первая линия в картинке это карбазол 0,1 моль и акриловая кислота 0,3 моль, растворитель ДМФА и у нас выход акрилоилокарбазол получается 92%. В такой же пропорции и растворителем толуолом у нас выход 63% и с ацетоном у нас выход акрилоилокарбазол получается 51%. Значит растворитель играет большую роль для получение акрилоилокарбазола.

В следующем эксперименте мы проводили реакции карбазола с акриловой кислотой без участия катализатора. Начальные реагенты мы взяли 3 разных концентрации и проводили реакции, изучали полученные результаты.

Для реакции мы взяли 0,1 моль карбазола, 0,3 моль акриловой кислоты, гидрохинон и проводили реакцию без участие катализатора. В этой реакции у нас получается четвертичные аммониевые соли. Когда эту же реакцию мы проводили 1:5 соотношении у нас получился N-(винилкарбинол)карбазол. В этой реакции в качестве растворителя мы использовали диметилформамид. Проведённый эксперимент этой реакции возможно протекает по механизму S_N2 , потому что эту реакцию можно проводит с катализатором и без катализатора. Если эксперимент проводить с катализатором то, тогда реакция будет протекает по механизму S_N1 , потому что используемый катализатор апротонный катализатор. А с растворитель реакция протекает по механизму S_N1 . В результате эксперимента у нас выделяется вода. Из этого мы можем сказать наше реакция протекает по электрофильному механизму S_N1 .

Реакция карбазола и акриловой кислоты без участие катализатора протекает по следующему механизму:



Чистота синтезированных продуктов определялся способом тонкой слоистой хроматографии с пластинками Silufol. Система: элюент-бензол-

ацетон, йодные пары. $R_f=0.8$. Синтезированный N-арилоилокарбазол изучался с помощью ИК- и ЯМР ^1H – спектрами. Были получены ИК-спектры начальных и полученных продуктов. Сравнивая их мы пришли к выводу, что к карбозольной структуре одной и двойной связи было присоединяется новая группа. Были замечены в 1722 см^{-1} колебание валентности C=O группы и в $1369\text{-}1294\text{ см}^{-1}$ валентная колебание N-C связи. Кроме этого колебание CH_2 группы в $1409\text{-}1472\text{ см}^{-1}$ и деформационная колебание в 725 см^{-1} . Начальные продукты и синтезированные соединения были изучены ИК-спектр на спектрофотометр аппарате СИСТЕМ-200.

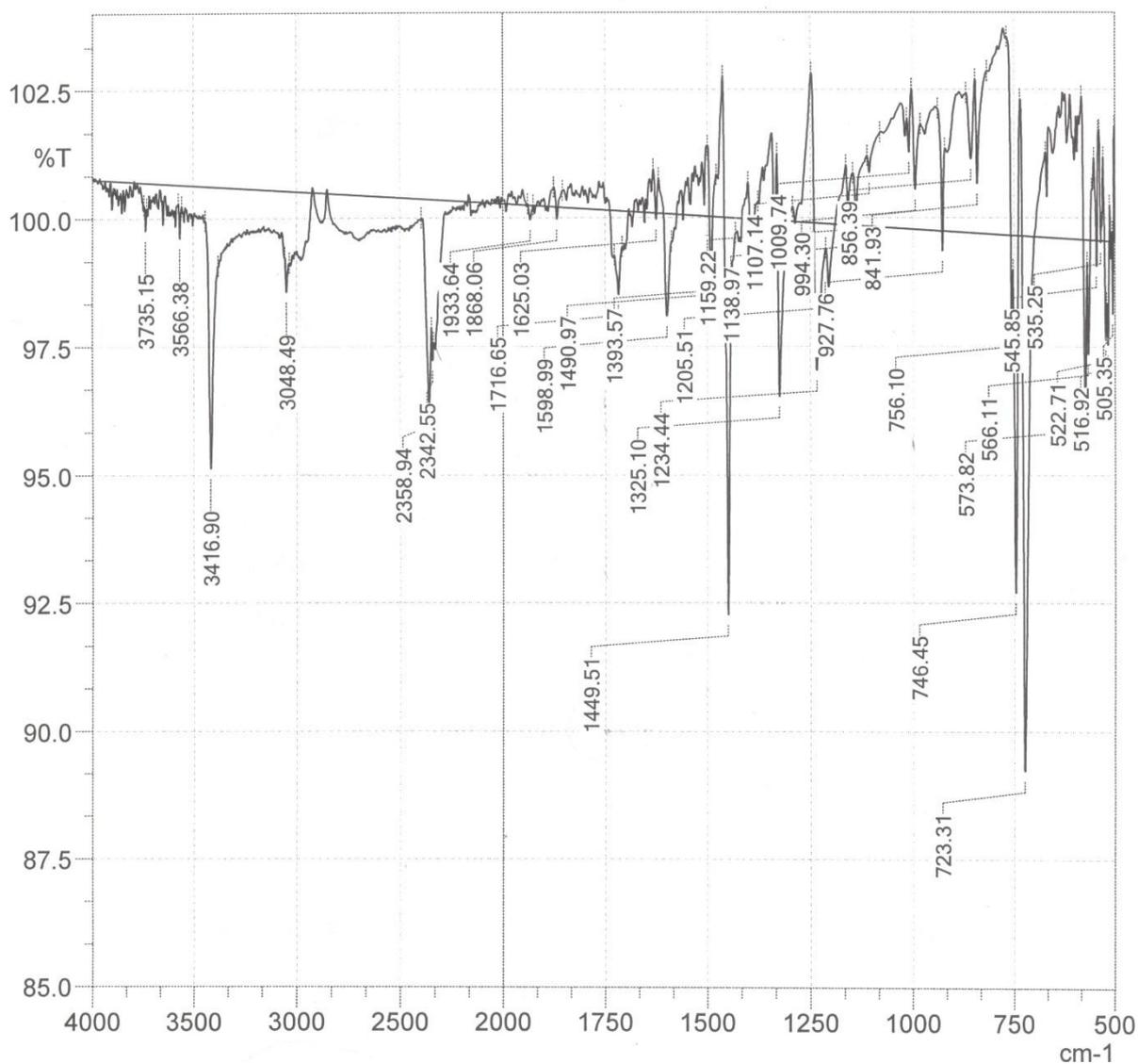
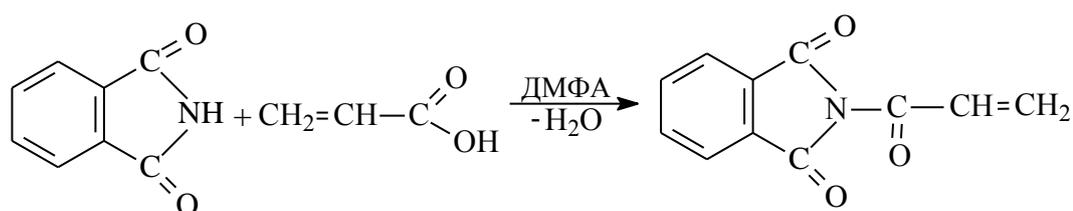


Рисунок 9. ИК-спектр акрилоилокарбазола

3.2. Исследование реакции взаимодействия фталамида с акриловой кислотой.

Реакция фталамида и акриловой кислоты основан на том, что в азотном атоме фталамида есть непарные электроны. В этом реакции одновременно может идти по O-,C-,N- связям и N-атоме происходит реакции ацетилирование и алкилирование. Вторичные амины и карбоновые кислоты вступают реакцию с фталамидом за счёт непарным электроном азотного атома. Не насыщенные карбоновые кислоты вступают реакцию хуже чем насыщенные. Из-за этого мольного акриловою кислоту берём больше чем фталамида. В этом реакции гидроксильная группа акриловой кислоты очень подвижна и она приходит место водорода в амин группе. Имея все эти информации мы взяли начальные реагенты 1:1, 1:3, 1:5 пропорциях и изучили вход продукта. Этих реакциях выход продукта получился 82 % , когда мы взяли начальные реагенты в 1:5 мольных пропорциях.

Реакция акриловой кислоты и фталамида протикает по следующей схеме:



N-Акрилоилофталимидни олиш учун реакция бир оғизли колбада аввал тўғри совутгичда ва ёнида Дина-Стартт асбоби ёрдамида эритувчи диметилформамид иштирокида реакция 3 соат давомида олиб борилди.. Олинган N- Акрилоилофталимид синтези учун бошланғич реагентларни 1:1, 1:3 1:5 нисбатларда олиб борилиб синаб кўрилди. Фталимид 0,01 моль ва

акрил кислота 0,01 моль реакция олиб борилди. Шундан сўнг аралашмага кам миқдорда гидрохинон ишлатилди.

Реакцияда давомида чиқаётган H_2O Дина–Старт ёрдамида ажратиб турилди. Аралашмадаги эритувчи ажратилиб, қолган аралашма хона хароратида бир кечага қолдирилди. Аралашмада тушган чўкма этил сипртида қайта кристаллаб ювиб олинди. Олинган янги маҳсулот юпқа қатлам хроматографияси анализ усули билан текширилиб, система бензол:ацетон очилтиргич йод бугларидан фойдаланилди. Олинган Акрилоилофталимид суюқланиш температураси $198-200^{\circ}C$ ни ташкил этиб, энг юқори маҳсулот унуми 80%ни ҳосил қилди.

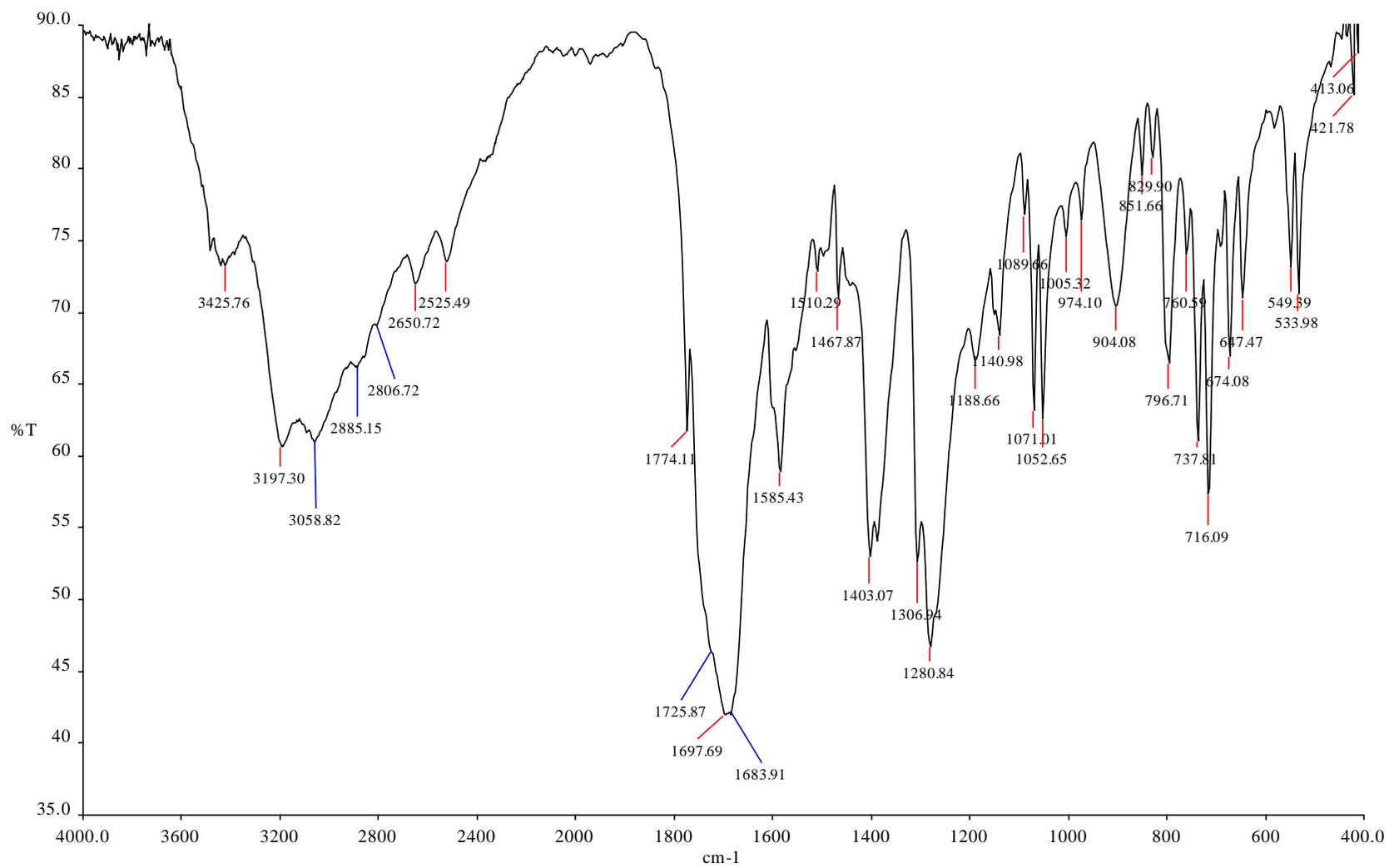
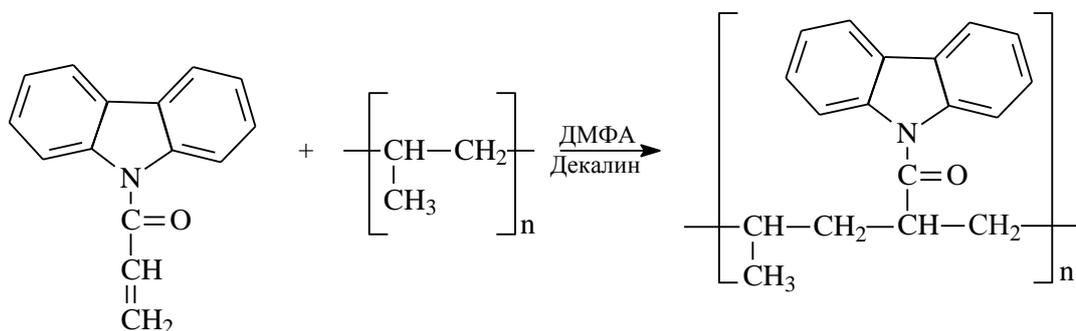


Рисунок 10. ИК- спектр N-Акрилоилофталимида

3.3. Исследование модификации полипропилена с акрилоилокарбазолом

Модификация полипропилена с акрилоилокарбазолом проводилась при комнатной температуре и 80 °С, в качестве растворителя использовались диметилформамид (ДМФА) и декалин. Для этого мы взяли 1г полипропилена, 0,2 г акрилоилокарбазола и 1% инициатором ДАК, в модификации растворителями были ДМФА и декалин. Реакцию проводили на водной бане в течении 3 часов. Когда модификация проводилос с ДМФА в полипропилен был поглощён 0,01% акрилоилокарбазола. А во второй реакции с декалином поглощение акрилоилокарбазола составила 0,04%.

Реакция модификации полипропилена с акрилоилокарбазолом выглядит следующим образом:



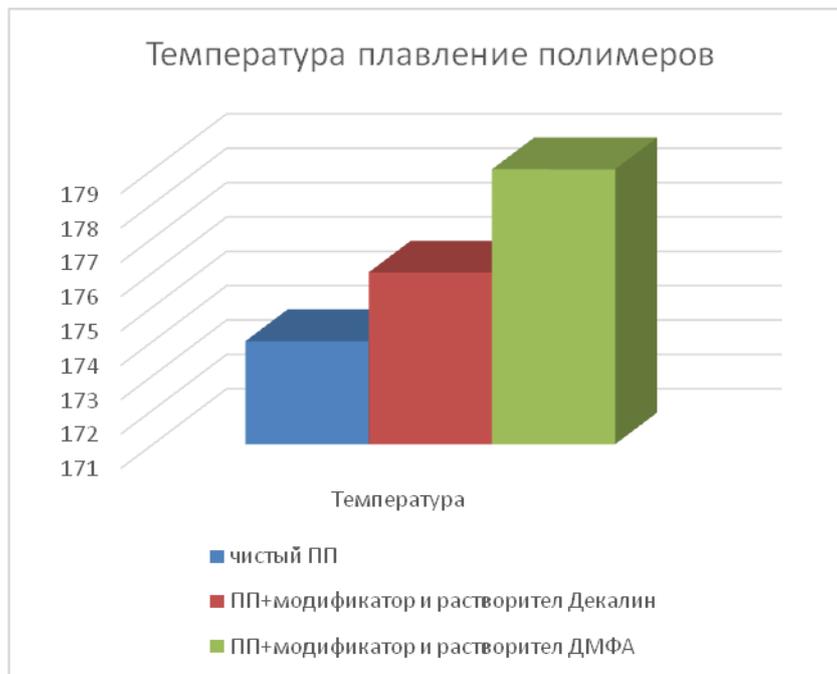


Рисунок 11. Температура плавление полимеров

На этом диаграмме показывается температура плавление обычного полипропилена и модифицированного полипропилена. Температура плавление полипропилена составила 173°C, а модифицированный с растворителям декалина 175°C. Самый лучший показатель получился когда мы модифицировали полипропилен с аркилоилокарбазолом и в качестве растворителя использовали ДМФА. Температура плавление этого полимера 178°C.

На основе проведенных экспериментов по синтезу модификатора нами предлагается принципиальная технологическая схема получения акрилоилокарбазола и модификация полипропилена (рисунок 12)

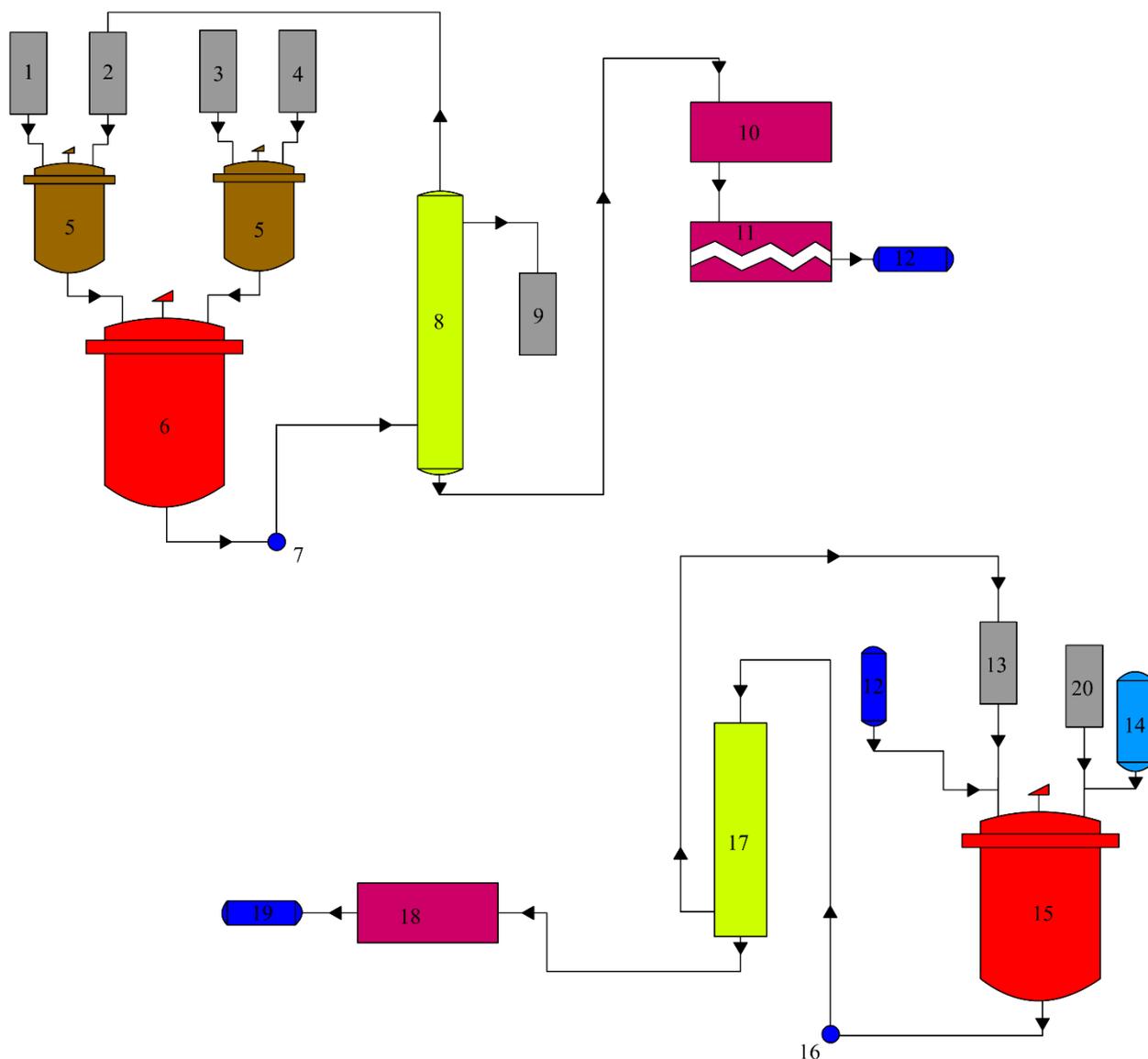


Рисунок 12. Принципиальная технологическая схема получения акрилоилокарбазола и модификация полипропилена. 1-бункер карбазола; 2,13-бункер ДМФА; 3-бункер аркиловой кислоты; 4-бункер гидрохинона; 5-мешалки; 6-реактор синтеза; 7,16- насосы; 8-разделительная колонна; 9-бункер для воды; 10,18-сушильный аппарат; 11-дробилка; 12-бункер для акрилоилокарбазола; 14-бункер азота; 15-реактор модификации; 17-фильтр; 19-бункер модификационного полипропилена; 20-бункер полипропилена;

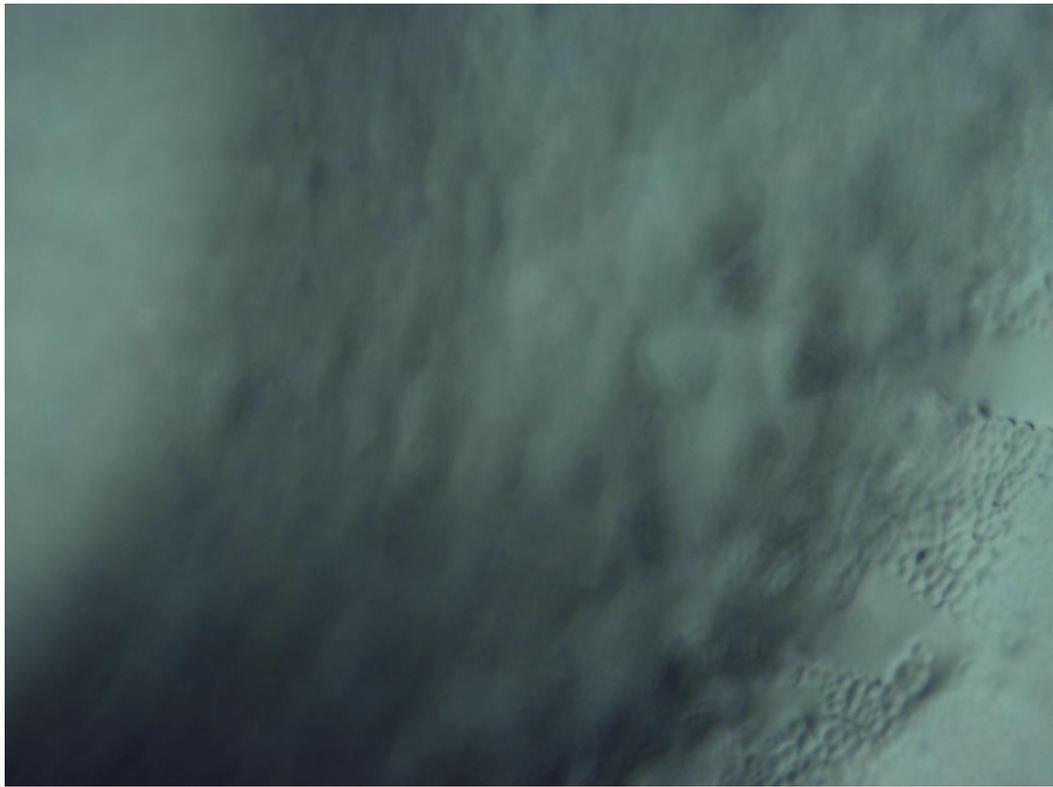


Рисунок 13. Фото полипропилена на лабораторном электромикроскопе



Рисунок 14. Фото модифицированного полипропилена на лабораторном электромикроскопе

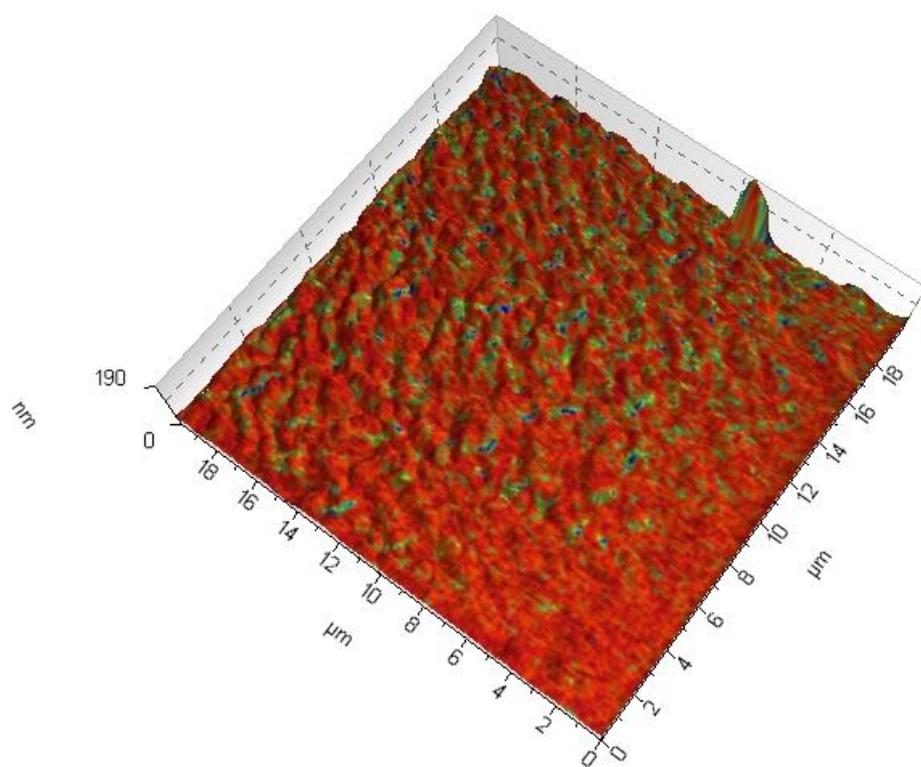


Рисунок 15. Фото полипропилена на электромикроскопе

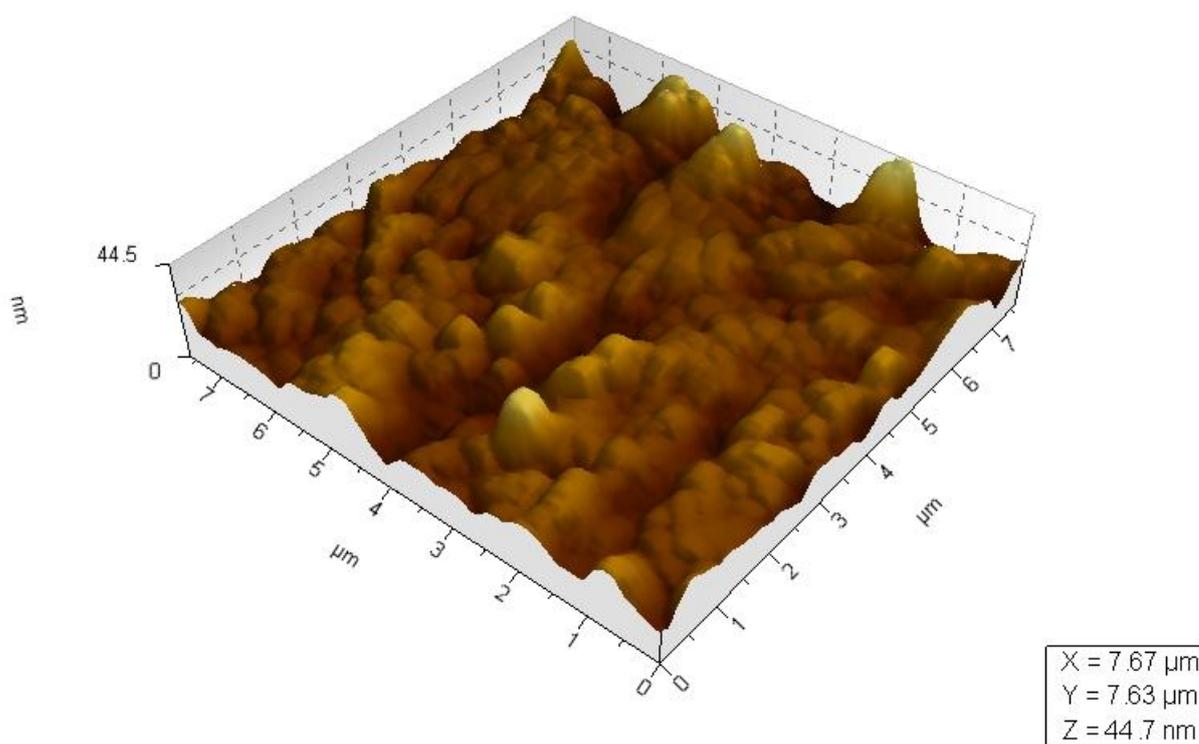


Рисунок 16. Фото модифицированного полипропилена на электромикроскопе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полиолефины являются наиболее крупнотоннажными, доступными и востребованными из всего ассортимента выпускаемых промышленностью полимеров. Поэтому поиск технических решений, направленных на упрощение переработки полиолефинов и создание новых типов композиционных материалов на их основе, – является актуальной задачей. Одним из способов улучшения механических свойств полиолефинов является введение модификаторов, часто показывающих высокую эффективность при относительно невысоком содержании в композиционном материале, что позволяет рассчитывать на значительную экономическую целесообразность такого подхода. На сегодняшний день полиолефины с различными марками в достаточном количестве выпускаются на предприятиях нашей республики, однако их ассортимент не всегда удовлетворяет неуклонно повышающиеся требования переработки пластических масс.

Данной работе я синтезировал азот- и кислородсодержащих соединений и на их основе провел модификацию полипропилена.

Целью работы была синтез и исследование производных карбазола, фталимида с акриловой кислотой и на их основе модификация полипропилена.

Работа включает решение следующих основных задач:

- исследование реакции взаимодействия карбазола с акриловой кислотой ;
- изучение реакции взаимодействия карбазола с метакриловой кислотой;

- модификация полипропилена с синтезированными азот и кислородсодержащими новыми соединениями.

Из экспериментов мы можем прийти к выводу, что модификация полипропилена с акрилоилокарбазолом дал хорошие результаты. На пример во время модификации мы в качестве растворителя использовали декалин и ДМФА. С декалином температура плавления полимера выросла на 2 градуса, а с ДМФА на 5 градусов.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ

Диметилфориамид обладает довольно сильным раздражающим действием на слизистые оболочки и кожные покровы. Проникая в организм, проявляет резорбтивное действие: повреждает печень и почки. Центральную нервную систему угнетает слабо. Отравления возможны в результате приёма вещества внутрь и его всасывания с поверхности кожи. Примерная смертельная доза 10 г. ДМФА раздражает кожу и слизистые оболочки, проникает через неповреждённую кожу, проявляет общетоксическое и эмбриотоксическое воздействие на организм. Вызывает поражение печени, почек, сердца.

Предполагается, что ДМФА является канцерогеном, также ему приписывают появление врождённых патологий. Для проведения многих реакций он может быть заменён диметилсульфоксидом. Раздражает слизистые оболочки глаз. ПДК в воздухе рабочей зоны N,N-диметилформамида — 10 мг/м³.

Акриловая кислота сильно раздражает кожные покровы. Раздражает слизистую оболочку глаз (порог раздражающего действия 0,04 мг/л). При попадании в глаза вызывает сильные ожоги роговицы глаза и может вызвать необратимые повреждения. Вдыхание паров может вызвать раздражение дыхательных путей, головную боль, при больших концентрациях или экспозиции — отёк лёгких. Хотя наличие запаха ещё не означает какой-либо угрозы здоровью, необходим мониторинг воздуха. Предельно допустимая концентрация составляет 5 мг/м³.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Matyushina, N.V. Synthesis and properties of substituted indolo[3,2-b]carbazoles / N.V. Matyushina, L.A. Myagkova, V.M. Svetlichnyi // Fifth International Conference on Organic Chemistry for Young Scientists «Universities Contribution in the Organic Chemistry Progress» June 22-25, 2009. – Saint-Petersburg, Russia, 2009. – Book-2 of abstracts. – P-1-91. – P. 251.
2. Кострюкова Т.С., Ивановская Н.П., Лямин А.И., Романов Д.В., Осин Н.С., Затонский Г.В., Васильев Н.В. *ЖОХ* 2012, 82. –С.462-467.
3. Пат. РФ № 2373200. Оpubл. 20.11. 09г., Бюл № 32. Романов Д.В., Осин Н.С. и др. Эффективно люминесцирующих комплексов фторированных β-дикетонов.
4. Пат. РФ № 2296756. Оpubл. 10.04.07г. Бюл № 10. Романов Д.В., Осин Н.С., Васильев Н.В. Ивановская Н.П. и др.
5. А.Н. Бакиев, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев. Синтез новых карбазолсодержащих мономеров и исследование их оптических свойств электрохимического поведения // *ХГС*, 2016, -С. 52
6. Е.В. Шепеленко, Н.И. Макарова, К.С. Тихомирова, А.Д. Дубонос, В.А. Брень, В.И. Минкин // *Дигетарилэтены с бензокраунсодержащим пирролдионовым мостиком*. 2011. Том 15, № 3. –С. 107–109.
7. Исследование люминесценции производных карбазола. Для создания органических фоточувствительных материалов. Из отходов коксохимической промышленности. С.С. Рогачева, О.В. Ротарь, В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. *Региональные проблемы*. 2010. Том 13, № 1. –С. 87–89.
8. Производные карбазола в качестве функциональных 5-ht6 лигандов. Рамакришна Венката Сатъя Нирोगи, Камбхампати Рама Састри, Ширсатх Викас Шрикришна, Конда Джагадиш Бабу, Вишвакарма Сантош, Джастии Венкатесварлу (IN) 2010.12.30

9. Сополимеризация N-дифенилакриламида с 9-винилкарбазолом. В.М. Сутягин, А.А. Ляпков, О.В. Ротарь. Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 4 –С 113-115

10. Синтез и исследование мономеров и сопряженных электропроводящих полимеров, содержащих карбазольные фрагменты. Сюткин, Роман Вячеславович. Пермь, 2009. –С 146.

11. Е.Б. Морошкина¹, А.А. Богданов, М.О. Колонистова, О.Б. Седова, Т.А. Урусова. Влияние природы противоионов в растворе на взаимодействие с днк производных феноксазона, ксантона и карбазола, содержащих бензокраун-группировки // Журнал структурной химии. 2009. Том 50, № 5. –С. 1027 – 1033.

12. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола. А.А. Ляпков, В.М. Сутягин, В.П. Лопатинский. Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4. –С. 108-113.

13. Полимеризация 9-аллилкарбазола, эпоксикарбазолилпропана и карбазолилтирирана. Н.М. Ровкина, Л.М. Батырова, Н.В. Изергина, Е.И. Ватюк. Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 3. –С. 129-132.

14. Исследование фотопроводимости поливинилкарбазола. О.В. Ротарь, В.М. Сутягин, А.В. Лымарева. ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2010 162-165. –С. 67-69

15. Исследование возможности взаимодействия поли-п-эпоксипропилкарбазола с трифенилметановыми красителями. Н.С. Коботаева, В.Д. Огородников, Е.В. Микубаева, Е.Е. Сироткина. Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 6 –С. 101-104.

16. Структура и электропроводность композиционных пленок из поли-п-винилкарбазола с добавлением одностенных углеродных нанотрубок. С.Н. Степаненко, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников. Журнал структурной химии. 2008. Том 40, № 5. –С. 1011 – 1015

17. Патент:RU(11) 2 382 770(13) С2. Производные тетрагидрокарбазолов, способ их получения и фармацевтические композиции, содержащие их. Емлов Генриетта (DE), КунБернд (CH), МАСЧЯРДРИ Рафаэлло (CH), ПАНДАЙ Нерендра (CH), РАТНИ Насане (FR), РАЙТ Маттью Блейк (CH).

18. Металлокомплексные соединения в контролируемой радикальной полимеризации виниловых мономеров. Исламова Регина Маратовна. Диссертационное соискание ученой степени доктора химических наук Уфа – 2010.

19. Кукушкин, Сергей Юрьевич. Синтез и исследование свойств новых гетероциклических соединений на основе тетрагидрокарбазол-1 и 4-онов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03 / Кукушкин Сергей Юрьевич; [Место защиты: ГОУВПО "Московский государственный текстильный университет"] - Москва, 2006 - Количество страниц: 125 с. Москва, 2006 –С. 125 .

20. Синтез и свойства новых флуорен - и карбазолсодержащих 1,3-дитиол-2-халькогенонов и тетрагидрофульваленов. Лебедев Константин Юрьевич. Пермь – 2007.

21. Синтез и электрохимические исследования халконов, содержащих карбазольные и фенотиазинные фрагменты. Абашев Г.Г. Соснин Е.А. 2012, Т. 55, №. 3 -С. 80-82.

22. Линейные соотношения в радикальной полимеризации непредельных производных карбазола. В.М. Сулягин, А.А. Ляпков, О.В. Ротарь. Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 3. –С 96-99.

23. А. Баран, А. Плотнищева, А. Соболев, Б. Виганте, М. Гостева, В. Ольховика. Синтез и фотолюминесцентные свойства новых катионных карбазолсодержащих люминофоров. ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 2012. — № 2. — С. — 305—313.

24. Алкоголизем-дихлорциклопропановых производных карбазола, фенотиазина и феноксазина. В.А.Анфиногенов, И.Н.Охтеменко, А.И.Хлебников, В.Д.Огородников. Опубликовано: Журнал органической химии, 2001, Т.37, Вып.1, -С.122-125

25. Кислотный гидролиз 9-(2-ацилоксиалкенил)карбазолов. В.А.Анфиногенов, С.А.Зуйкова, А.И.Хлебников. Опубликовано: Журнал органической химии, 2000, Т.36, Вып.9, -С.1375-1377.

26. Ацилирование 9-(2-гидрокси-1-метоксиалкил)карбазолов и синтез 9-(2-ацилоксиалкенил)карбазолов. В.А.Анфиногенов, А.И.Хлебников, С.А.Зуйкова. Опубликовано: Журнал органической химии, 2000, Т.35, Вып.8, -С.1246-1251

27. N-Гетарилэтилены. XIII. Конформационный анализ и спектры ЯМР ¹³C N-алкенильных производных карбазола, феноксазина и фенотиазина. В.А.Анфиногенов, А.И.Хлебников, В.Д.Филимонов, В.Д.Огородников. Опубликовано: Журнал органической химии, 2000, Т.35, Вып.3, -С.481-488

28. Влияние заместителей у олефиновой связи и природы гетероцикла на реакционную способность n-алкенильных производных феноксазина, фенотиазина и карбазола в кислотном гидролизе. В.А.Анфиногенов, И.Н.Охтеменко, А.И.Хлебников, В.Д.Филимонов. Опубликовано: Журнал органической химии, 2001, Т.33, Вып.7, -С.1097-1102

29. Дихлорциклопропанирование n-винильных производных карбазола, феноксазина и фенотиазина. Анфиногенов В.А., Охтеменко И.Н., Огородников В.Д. Опубликовано: Журнал органической химии, 2002, Т.33, Вып.7, -С.1094-1096

30. pat. US4470988A. Benzazocinone and benzazoninone derivatives, and their pharmaceutical use : [Electronic resource]: / Jeffrey W. H. Watthey, N.Y. Chappaqua. – Publ. date 09.11.1984 – Mode ofaccess: <https://patentimages.storage.googleapis.com/41/5c/12/aecb1bf86b1cac/US4470988.pdf> – Date ofaccess: 24.11.2017.

31. A survey of nonxanthine derivatives as adenosine receptor ligands / Suhaib M. Siddiqi [etal.] // *Nucleosides & Nucleotides*. – 2006. – Vol. 15, № 1–3. – P. 693–717

32. Синтез производных бенз[*b*]азонинов путем периодатного окисления замещенных 1,2,3,4-тетрагидрокарбазолов. Студ. А.И. Савельев, А.В. Сивец, аспирант А.С. Орёл. УДК 547.759.32

33. Направленный синтез и биологическая активность полифармакофорных препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний. В. Б. Соколов, Г. Ф. Махаева, А. Ю. Аксиненко, В. В. Григорьев, Е. Ф. Шевцова. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2017, № 10. –С 202-204.

34. Азарова, И. Н. Расширение возможностей высокоэффективной жидкостнойхроматографии при работе с базами данных "ВЭЖХ-УФ" / И. Н. Азарова, С. С. Барсегян, Г. И.Барам // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока: матер. VIII научн. конф.*, г. Томск, 13–18 окт.2008 г. – Томск, 2008. – С. 160–161.

35. Венгер, О. П. Дослідження препарату "Нормазидол" у пацієнтів із тривожно-фобічними і тривожно-депресивними розладами / О. П. Венгер, О. В. Гуковський // *Вісник наукових досліджень*. – 2008. – № 1. – С. 7–19.

36. Машковский М. Д. Лекарственные средства: 15-е изд. / М. Д. Машковский – М.:ООО «Издательство Новая Волна», 2006. – С. 94–95.

37. Bun'kova, K. M. Efficacy and tolerability of clomipramine, pirlindole and escitalopram in the treatment of neurotic level depression / K. M. Bun'kova. – *Zh. Nevrol. Psikhiatr. Im. S. S.Korsakova*. – 2008. – V. 108 (3). – P. 29–32.

38. Разработка методики анализа антидепрессанта Пиразидола методом высоко эффективной жидкостной Хроматографии смультиволновым Спектрофотометрическим детектированием для целей Химико-токсикологического анализа. Орлова Е.В., Карпушина С.А., Баярка С.В. *Инновации в медицине и фармации* 2015.

39. Синтез и исследование 2-алкокси(2-алкилсульфанил)- 4,6-дистирилпиримидинов, содержащих терминальный карбазольный фрагмент. Екатерина А. Комиссарова^{1,2}, Игорь В. Лунегов², Елена В. Шкляева³, Георгий Г. Абашев. Химия гетероциклических соединений 2016, 52(4), -С 257–261
40. Биологически активные амиды карбазола. Ф.М. Садырбаева, У.Б.Исаева. 2015. УДК 547.823:615.212
41. Кинетические закономерности катионной полимеризации. А.А. Иванова, И.И. Петров. 2014. УДК 541.64:547.759.32
42. Сирота А.Г. Модификация Структуры и свойства полиолефинов.– Л.: Химия– С.66–78.
43. Химическая модификация атактического полипропилена. Д.Н. Дегтярев, К.А. Самарова. XV Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва. 2010 г. –С 270-272.
44. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, -С 2010.–140 .
45. Слоистый композиционный материал. Петрушеня Александр Фёдорович; Яценко Валентина Владимировна. Республика Беларусь. 2006.01.
46. Polymer nanocomposites. Eds. Mai Yiu-Wing, Yu Zhong-Zhen. – Cambridge: Woodhead publ., 2006, -P 686.
47. Functional Fillers for Plastics. Ed. M.Xanthos. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010, -P 531.
48. Микромеханические характеристики нанокомпозитов на основе полипропилена. В.Лысенко, д.ф.-м.н., А.Свириденко, д.т.н., академик НАН Беларуси, А.Кравцевич, С.Микулич. Журнал Нано Индустрия #1 / 47 / 2014
49. Пол, Д. Р. Полимерные смеси / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл под ред. Д. Р. Пола и К.Б. Бакнелла –СПб.: НОТ, 2009. –Том 2. –С 606 .

50. Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems /A. Galeski //Prog. Polym. Sci. –2003. –v.28. –P 1643.

51. Delhaye, V. Influence of stress state and strain rate on the behaviour of a rubber-particle reinforced polypropylene / V. Delhaye, A.H. Clausen, F. Moussy, R. Othman, O.S. Hopperstad, //International Journal of Impact Engineering. –2011. –v.38, –P 208.

52. Paul, D.R. Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence/D.R. Paul, C.B. Bucknall //Polymer. –2009. –v.23. –P 5539.

53. Paul, D.R. Notched impact behavior of polymer blends: Part 2: Dependence of critical particle size on rubber particle volume fraction/D.R. Paul, C.B. Bucknall//Polymer. –2009. –v.50. –P 5539.

54. Van der Wal, A. Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behavior /A. Van der Wal, J.J. Malder, J. Oderkerk, R.G. Gaymans //Polymer.–2008. –v.39. –P 6781.

55. Inoue, T Selective Crosslinking in Polymer Blends. II. Its Effect on Impact Strength and Other Mechanical Properties of Polypropylene/Unsaturated Elastomer Blends /T. Inoue //Journal of Applied Polymer Science. –2004. –v.54. –P 723.

56. Ishikawa, M. Mechanism of Toughening for Polypropylene Blended with Ethylene-Propylene-Diene Rubber Following Selective Crosslinking /M. Ishikawa, M. Sucimoto, T. Inoue, //Journal of Applied Polymer Science. –2006. –v.62. –P 1495.

57. Inoue, T. Selective Crosslinking Reaction in Polymer Blends. III. The Effects of the Crosslinking of Dispersed EPDM Particles on the Impact Behavior of PP/EPDM Blends /T. Inoue, T. Suzuki //Journal of Applied Polymer Science. –2005. –v.56. –P 1113.

58. Ma, Li-Feng Toughening of Polypropylene with β -Nucleated Thermoplastic Vulcanizates Based on Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Rubber Blends /Li-Feng Ma, Wei-Kang Wang, Rui-Ying Bao, Wei Yang, Bang-Hu Xie, Ming-Bo Yang, //Materials and Design. –2013. –v.51. –P 536–543

59. Shariatpanahi, H. Re-lationship between interfacial tension and dispersed-phase particle size in polymer blends. I. PP/EPDM / H. Shariatpanahi, H. Nazokdast, B. Dabir, K. Sadaghiani, M. Hemmati //Journal of applied polymer science. –2002. –v.86. –P 3148.

60. Tortorella, N.F. High impact strength polymers having novel nano-structures produced via reactive extrusion. PhD thesis /N.F. Tortorella. Florida.: University. 2005. –P 288 .

61. Бауман, Н.А. Получение высокоударопрочных композиций на основе полипропилена и этиленпропиленового каучука: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Н.А. Бауман. –Казань.: КГТУ, 2010. –С 154 .

62. Заявка 2011/0118400 US, МПК C08K5/098, C08L23/30 A1. Process for Preparing Modified Polypropylene Compositions [Текст] / Peter Neuteboom: заявитель Saudi Basic Industries Corporation. –№ 13/054607, заявл. 10.07.2009, опубл. 19.05.2011.

63. Патент 1354901 EP, МПК C08F10/06, C08F255/00, C08F255/02, C08F297/08, C08L23/10, C08L51/06. Propylene polymer composition with improved mechanical properties [Текст] / Reichelt Norbert, Pham Tung: заявитель Borealis GMBH. –№ 20020008711, заявл. 18.04.2002, опубл. 22.10.2003.

64. Pham, T. Interfacial strengthening of high-impact polypropylene compounds by reactive modification /Tung Pham, Markus Gahleitner //Composite Interfaces. –2005. –v.12. –No. 8-9. –P 707.

65. Moczo, J. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties /Janos Moczo, Bela Pukanszky //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. –2008. –No. 14. –P 535.

66. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. –М.:, «Химия», 2001. –С 260 .

67. McGenity, P. M. Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength / P. M. McGenity, J. J. Hooper, C. D. Paynter, A. M. Riley, C. Nutbeem, N. J. Elton and J. M. Adams //Polymer. – 2002. –v.33. –No. 24. –P.5215.

68. Fujiyama, M. Structures and properties of injection moldings of crystallization nucleator-added polypropylenes. I. Structure–property relationships / M. Fujiyama, T. Wakino //J. Appl. Polym. Sci. –2001. –v.42, – P.2739.

69. Argon, A.S. Toughenability of polymers / A.S. Argon, R.E. Cohen, //Polymer. –2003. –v.44. –P.6013.

70. Mareri, P. Mechanical behavior of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment / P. Mareri, S. Bastide, N. Binda, A. Crespy //Composites Science and Technology. –1998. –v.58. –P.747.

71. Garcia-Martinez, J.M. A dynamic–mechanical study of the role of succinil-fluoresceine grafted atactic polypropylene as interfacial modifier in polypropylene/talc composites. Effect of grafting degree / J.M. Garcia-Martinez, O. Laguna, S. Areso, E.P. Collar //European Polymer Journal. –2002. –v.38. – P.1583.

72. Collar, E.P Succinyl fluorescein grafted atactic polypropylene as an interface modifier in polypropylene/talc composites: a thermal study under dynamic conditions / E.P Collar, O. Laguna, S. Areso, J.Ma García-Martínez //European Polymer Journal. –2003. –v.39. –Issue 1. –P.157.

73. Zuiderduin, W.C.J Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles / W.C.J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huetink, R.J. Gaymans //Polymer. – 2003. –v.44. –P.261.

74. Нестеренкова, А.И. Тальконаполненные композиции на основе полипропилена / А.И. Нестеренкова, В.С. Осипчик, //Пластические массы. – 2007. –№6. –С.44.

75. Zhou, Xing-Ping Intercalated structure of polypropylene/in situ polymerization-modified talc composites via melt compounding / Xing-Ping Zhou, Xiao-Lin Xie, Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai, //Polymer. –2007. –v.48. –p.3555.

76. Jancar, J. In: Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites / J. Jancar, M. Kummer, J. Kolarík, Ed. H. Ishida. –New York.: Elsevier, 2000. –P 705 .

77. Felix, J.M. Formation of entanglements at brushlike interfaces in cellulose–polymer composites / J.M. Felix, P. Gatenholm //J. Appl. Polym. Sci. – 2001. –v.50. –P.699.

78. Moritomi, S. Polypropylene Compounds for Automotive Applications /Satoru Moritomi, Tsuyoshi Watanabe, Susumu Kanzaki //R&D Report “SUMITOMO KAGAKU”. –2010. –v. I.

79. Pukanszky, B. In: Polypropylene: structure, blends and composites / Ed. Karger-Kocsis J. –London.: Chapman&Hall, 2001. –Chapter 1.

80. Baker, R.A. Handbook of filler for plastics /Baker R.A., Koller L.L., Kummer P.E. –New York.: Van Nostrand Reinhold, 2007. –2nd ed.

81. Thio, Y.S. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles /Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. //Polymer. –2002. –v.43 –p.3661.

82. Дубникова, И.Л. Получение и свойства композитов на основе полипропилена и ультрадисперсного карбоната кальция /И.Л. Дубникова, Е.И. Нижегородцева, С.М. Ломакин, В.Г. Крашенников, А.Я. Горенберг, В.Н. Кулезнев, //Высокомолекулярные соединения. –2008. –т.50. –№ 12. –С.2102.

83. Jerabek, M. Filler/matrix-debonding and micro-mechanisms of deformation in particulate filled polypropylene composites under tension / Michael Jerabek, Zoltan Major, Károly Renner, János Móczó, Béla Pukánszky, Reinhold W. Lang, //Polymer. –2010. –v.51. –P.2040.

84. Дубникова, И.Л. Влияние размера включений на межфазное расслоение и предел текучести наполненных пластичных полимеров / И.Л. Дубникова, В.Г. Ошмян //Высокомолекулярные соединения. Серия А. –2000. –т.40. –№9. –С.1481.

85. Дубникова, И.Л. Влияние межфазной адгезии на деформационное поведение и энергию разрушения дисперсно наполненного полимера / И.Л. Дубникова, С.М. Березина, В.Г. Ошмян, В.Н. Кулезнев //Высокомолекулярные соединения. Серия А. –2003. –т.45. –№9. –С.1494.

86. М.М. Сухорослова, В.Т. Новиков, В.Г. Бондалетов. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ. – Томск: Изд. ТПУ, 2002. –С 132 .

87. Е.Н. Уломский, Л.И. Русинова, В.Л. Русинов. Органическая химия. Методические указания к лабораторному практикуму. ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005. Екатеринбург, 2005. –С 58.

88. Куренкова В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров
Издательство:Химия ISBN: 1990. –С 153 .

89. А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федулина. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учебное пособие. СПб.: СПбГЛТА, 2007, -С 54 .

90. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»). – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. –С 95.

ПРИЛОЖЕНИЕ