Вишневський Дмитро Георгійович, провідний інженер кафедри хімії високомолекулярних сполук, Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Назва дисертації: &laquo;Синтез та дослідження нових пентазадієнів та їх застосування у модифікації полімерів&raquo;. Шифр та назва спеціальності 02.00.06 хімія високомолекулярних сполук. Спецрада Д26.001.25 Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ВИШНЕВСЬКИЙ ДМИТРО ГЕОРГІЙОВИЧ

УДК 547.415.3+541.64+544.527.22

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ ПЕНТАЗАДІЄНІВ ТА ЇХ

ЗАСТОСУВАННЯ У МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІМЕРІВ

02.00.06. – хімія високомолекулярних сполук

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,

результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_(Вишневський Д.Г.)

Науковий керівник

Колендо Олексій Юрійович

доктор хімічних наук, професор

Київ 2021

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.................................................................................................... 2

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ......................................... 8

Список умовних скорочень........................................................................ 15

Прийняті позначення .................................................................................. 18

ВСТУП ......................................................................................................... 20

РОЗДІЛ 1 СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОАТОМНИХ

НІТРОГЕНВМІСНИХ СПОЛУК ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ПОЛІМЕРНІЙ

ХІМІЇ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)...................................................................... 25

1.1. Синтез 3-алкіл триазенів ............................................................. 25

1.2. Синтез пентаза-1,4-дієнів............................................................ 27

1.3. Дослідження алкіл-триазенів та пентаза-1,4-дієнів та їх

застосування в полімерній хімії....................................................................... 34

1.3.1. Дослідження алкіл-триазенів................................................. 34

1.3.2. Дослідження пентаза-1,4-дієнів ............................................ 41

РОЗДІЛ 2 СИНТЕЗ ДОСЛІДЖУВАНИХ ПЕНТАЗА-1,4-ДІЄНІВ........ 48

2.1. Синтез біс-пентаза-1,4-дієнів...................................................... 49

2.2. Синтез моно-пентаза-1,4-дієнів.................................................. 52

2.1. Експериментальна частина ......................................................... 53

2.1.1. Вихідні речовини та методи їх очистки ............................... 53

2.1.2. Методики синтезу біс-пентаза-1,4-дієнів............................. 56

2.1.3. Методики синтезу моно-пентаза-1,4-дієнів ......................... 59

2.1.4. Доведення будови пентаза-1,4-дієнів спектральними

методами 62

РОЗДІЛ 3 РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ ІНІЦІЙОВАНА ПЕНТАЗА-1,4-ДІЄНАМИ .......... 64

13

3.1 Радикальна полімеризація метилметакрилату ініційована біспентаза-1,4-дієнами........................................................................................... 66

3.2 Радикальна термополімеризація метилметакрилату ініційована

моно-пентаза-1,4-дієнами................................................................................. 73

3.3 Порівняльна характеристика кінетичних параметрів радикальної

полімеризації ММА ініційованої біс- та моно-пентаза-1,4-дієнами з AIБН

............................................................................................................................. 77

3.4 Експериментальна частина. ............................................................. 81

3.4.1 Методика дилатометричного дослідження кінетики

термоініційованої полімеризації.................................................................. 81

3.4.2 Визначення стаціонарної швидкості полімеризації та

сумарної константи швидкості (КΣ)............................................................ 83

3.4.3 Визначення порядку реакції полімеризації за ініціатором.... 83

3.4.4 Визначення порядку реакції полімеризації за мономером.... 84

РОЗДІЛ 4 ФОТОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТЕЗОВАНИХ

СПОЛУК ................................................................................................................ 85

4.1 Дослідження фотолітичного розкладу біс-пентаза-1,4-дієнів...... 87

4.2 Дослідження фотолітичного розкладу моно-пентаза-1,4-дієнів.. 97

4.3 Експериментальна частина ............................................................ 110

4.3.1 Вимірювання спектрів поглинання........................................ 110

4.3.2 Розрахунок квантових виходів фотолізу ............................... 111

РОЗДІЛ 5 ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТІВ,

ОДЕРЖАНИХ ПРИ ДІЇ ПЕНТАЗАДІЄНОВИХ ІНІЦІАТОРІВ, ДЛЯ

СТВОРЕННЯ РЕЄСТРУЮЧИХ СЕРЕДОВИЩ.............................................. 113

5.1 Реєстрація голограми плоского хвильового фронту з

використанням одержаних полімерів як матриць ....................................... 114

5.2 Експериментальна частина ............................................................ 121

5.2.1 Виготовлення плівок зразків................................................... 121

14

5.2.2 Методика запису голограм плоского хвильового фронту... 122

РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКУЮЧОГО ВПЛИВУ НОВИХ

ІНІЦІАТОРІВ НА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ......................................................................... 123

6.1 Експериментальна частина ............................................................ 127

6.1.1 Визначення параметрів термоокиснювальної деструкції

ПММА.......................................................................................................... 127

ВИСНОВКИ............................................................................................... 128

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ................................................. 129

ДОДАТКИ.................................................................................................. 146

ВИСНОВКИ

Впершесинтезованотаохарактеризованоновізаміщені

бісбісфенілпентазадієнілетанитазаміщені

бісфенілпентазадієнілетанолиізрізнимизамісникамиу

положеннідоазозвязків

Вивченопроцесфотолітичногорозкладупентазадієніві

показанощойогошвидкістьзбільшуєтьсяіззростаннямдонорності

замісниківприцьомуспостерігаєтьсяїїсуттєвезбільшенняприпереходівід

монопентазадієнівдобіспохідних

Дослідженотермолізпентазадієнівіпоказанощоконстантиїх

розкладублизькідотакихдляазобісізобутиронітрилущодоводить

можливістьвикористанняпентазадієнівякініціаторіврадикальної

полімеризації

Встановленокінетичнізакономірностірадикальної

термоініційованоїполімеризаціїметилметакрилатузаучастюсинтезованих

пентазадієнівВиявленощошвидкістьполімеризаціїзнижуєтьсяіз

зменшеннямдонорностізамісникауположеннідоазозвязкуумолекулі

ініціатораПрицьомуспостерігаєтьсякореляціяміжкількістюазогрупі

швидкістюполімеризації

Показанощонаосновіотриманихполімерівможливестворення

матрицьдляреєструючихсередовищдлязаписуполяризаційнихголограм

Прицьомунаявніпринциповівідмінностівкінетицінаростанняірелаксації

дифракційноїефективностівпорівнянніізаналогічнимПММАодержанимза

участюБН

Виявленосповільненийхарактерпротіканнятермоокиснювальної

деструкціїПММАотриманогозаучастюпентазадієніввпорівнянніз

отриманимзаучастіАІБНтарекомендованоїхзастосуванняякініціаторівтермостабілізаторівполіметилметакрилатуоскількиприцьому

уповільнюєтьсяпроцесйогодеструкції