

Таблица 2 - Инфракрасные спектры поглощения

Стабилизатор	Частота ν , см ⁻¹							
	S-S	C-H	C-N	N-H	C-O	аромат. ядро	COOH	OH
Полидисульфид оксалип дигидразина	510	—	1320	1515	1730	—	—	—
Полидисульфид гидразида малеиновой кислоты	510	—	1320	1520	1730	—	—	—
Полидисульфид флуоресцеина	510	950	—	—	1715	2020	2760	3250-3400

Таблица 3 - Светостарение стабилизированных композиций полиэтилена

Стабилизатор	[C]	Время экспозиции, час					
		0		50		100	
		ϵ_r , %	σ_r , МПа	ϵ_r , %	σ_r , МПа	ϵ_r , %	σ_r , МПа
Полидисульфид дигидразина	0.1	487	14.58	485	14.63	420	10.77
	0.2	507.5	12.46	592.5	13.64	150	8.17
	0.3	467	13.82	370	5.77	—	—
	0.5	472	14.45	400	11.02	152.5	7.54
Полидисульфид гидразида малеиновой кислоты	0.2	435	13.09	485	13.07	412.5	11.94
	0.3	410	10.77	450	9.71	260	9.70
	0.5	442	11.52	417.5	8.68	265	9.39
Полидисульфид флуоресцеина	0.2	390	12.19	415	13.38	385	12.86
	0.3	440	13.07	437	12.01	210	10.56
	0.5	452	12.12	450	9.7	432.5	9.72

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ
АЦИЛИРОВАНИЯ 3,3',4,4'-
ТЕТРААМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА МАЛЕИНОВЫМ
АНГИДРИДОМ**

Т.А. Сахар

**Научный руководитель - Э.Т. Крутько
Белорусский государственный технологический
университет**

Реакции ацилирования 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира диангидридами тетракарбоновых кислот различного химического строения лежат в основе получения важнейшего класса термостойких полимеров - полиимидазогирропонов. Несмотря на значительное число исследований таких реакций, многие вопросы механизма их протекания до конца не выяснены. Сложность исследования реакций ацилирования, особенно при синтезе высокомолекулярных полиаминоамидокислот, заключается в их обратимости. Кроме того, процесс образования полиаминоамидокислоты (ПААК) сопровождается рядом конкурирующих реакций синтеза и распада полимера, гидролиза концевых ангидридных групп выделяющейся в процессе циклодегидратации водой, имидизацией о-карбоксамидных групп с образованием имидных циклов.

В этой связи представляло интерес изучение реакции ацилирования 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида (ТАДФО) малеиновым ангидридом (МА), моделирующей получение

макромолекул ПААК. Для проведения исследования использован термохимический метод, основанный на измерении тепловыделения в ходе реакции, и применяемый для изучения реакции образования полиамидокислот на основе ароматических диаминов и диангидридов тетракарбонных кислот.

Измерение тепловыделения при ацилировании 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира малеиновым ангидридом проводили в изотермическом микрокалориметре при температуре 25°C в растворе диметилформамида (ДМФА). Исходные мономеры ТАДФО, МА очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей, их температуры плавления соответствовали литературным данным. Элементный анализ подтвердил соответствие их химическому строению. Диметилформамид высушивали и перегоняли в вакууме над гидридом кальция.

Концентрация ТАДФО в ДМФА составляла 0,0368 г/л. Концентрация малеинового ангидрида рассчитывалась исходя из числа ацилирующих аминогрупп в молекуле ТАДФО. Начальные концентрации мономеров подбирались экспериментально с учетом чувствительности прибора. Расчет энтальпий взаимодействия проводили по площадям, ограниченным дифференциальными кривыми тепловыделения, полученными в ходе эксперимента. Погрешность в определении величин энтальпий не превышала 5%.

Полученные результаты измерений энтальпий ацилирования ТАДФО малеиновым ангидридом показывает, что минимальное тепловыделение $4 \cdot 10^{-4}$ ккал/моль наблюдается при мольном соотношении мономеров 1:1, то есть в случае взаимодействия малеинового ангидрида с одной из четырех первичных аминогрупп ТАДФО. С увеличением количества вводимого в систему малеинового ангидрида вдвое, то есть при ацилировании двух первичных аминогрупп ТАДФО, как и предполагается, тепловыделение возрастает вдвое, $-\Delta H_{298}^{\circ}$ составляет $8 \cdot 10^{-4}$ ккал/моль. Однако дальнейшее увеличение содержания малеинового ангидрида в реакционной среде (соотношение ТАДФО:МА 1:3, 1:4, 1:6) не приводит к существенному изменению энтальпий взаимодействия реагентов.

Полученные в ходе эксперимента кинетические кривые тепловыделения имеют плавный характер и не содержат перегибов, что является доказательством отсутствия каталитического эффекта карбоксильных групп в исследованных системах. С увеличением концентрации исходных мономеров в системе, а также при изменении соотношений реагентов, наблюдается симбатное изменение тепловыделения, но характер кинетических кривых не изменяется; не наблюдается и скачкообразного изменения тепловыделения на всем протяжении реакции до достижения в системе состояния термодинамического равновесия.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать предположение о более низкой активности первичных аминогрупп, находящихся в о-положении к карбоксиамидным группам образующегося вначале производного ТАДФО и МА.

Установлено, что реакция ацилирования 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида малеиновым ангидридом в разбавленном растворе протекает преимущественно по двум аминогруппам.

С введением ацильных остатков в о-положение к аминогруппе ее активность при взаимодействии с малеиновым ангидридом снижается.

НАНЕСЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

С.Н. Рагозина, А.К. Болвако
Научный руководитель – А.А. Черник
*УО «Белорусский государственный
технологический университет»*

В последнее время в промышленности широко стали применяться композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля. Комбинированные покрытия позволяют улучшать поверхностные свойства изделий путем совмещения свойств гальванопокрытий со свойствами других материалов. В зависимости от природы вводимых порошков (оксиды, карбиды, тугоплавкие материалы, сухие смазывающие вещества, алмаз и др.) получают износостойкие, жаропрочные, алмазно-гальванические покрытия. КЭП на основе никеля нашли применение в различных областях промышленного производства, объем их внедрения с каждым годом возрастает.