Химические науки

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А., Абаев А.М.

В настоящее время широкое распространение получили методы получения полимерных композиционных материалов, в которых наполнитель вводится в полимер в процессе синтеза. При этом наполнитель влияет не только на кинетику полимеризации или поликонденсации, но и в значительной степени определяет структуру полимера, а следовательно, и свойства композиционного материала.

Осадительной поликонденсацией были получены полимерные композиции, в которых высококристаллический графит чешуйчатой формы марки ГЛ-1, в качестве наполнителя, вводился в полимер в процессе синтеза полигидроксиэфиров (ПГЭ). Далее эти композиции обозначаются ПГЭ+Гр-I(ПН) с необработанным графитом, и ПГЭ+Гр-II(ПН) с окисленным графитом.

В присутствии дисперсных частиц, с развитой поверхностью, происходит адсорбция мономеров на поверхности наполнителей. В результате увеличивается локальная концентрация мономеров у поверхности наполнителя.

Известно, что графиты обладают избирательной адсорбционной способностью. Органические вещества адсорбируются на поверхности графита тем сильнее, чем больше они содержат ароматических колец. Поэтому в присутствии высококристаллического графита происходит избирательная адсорбция 4,4′ - диоксидифенилпропана.

При адсорбции бисфенола А на поверхности графита возможно сопряжение π-электронных облаков ароматических колец 4,4′ - диоксидифенилпропана и графита. В результате такого взаимодействия снижается нуклеофильность фенольной гидроксильной группы, и как следствие происходит снижение реакционной способности фенольных гидроксильных групп.

На рис.1 приведены зависимости приведенной вязкости образующихся ПГЭ от содержания графита. В присутствии графита наблюдается монотонное снижение вязкости образующегося полимера (кривая 1).

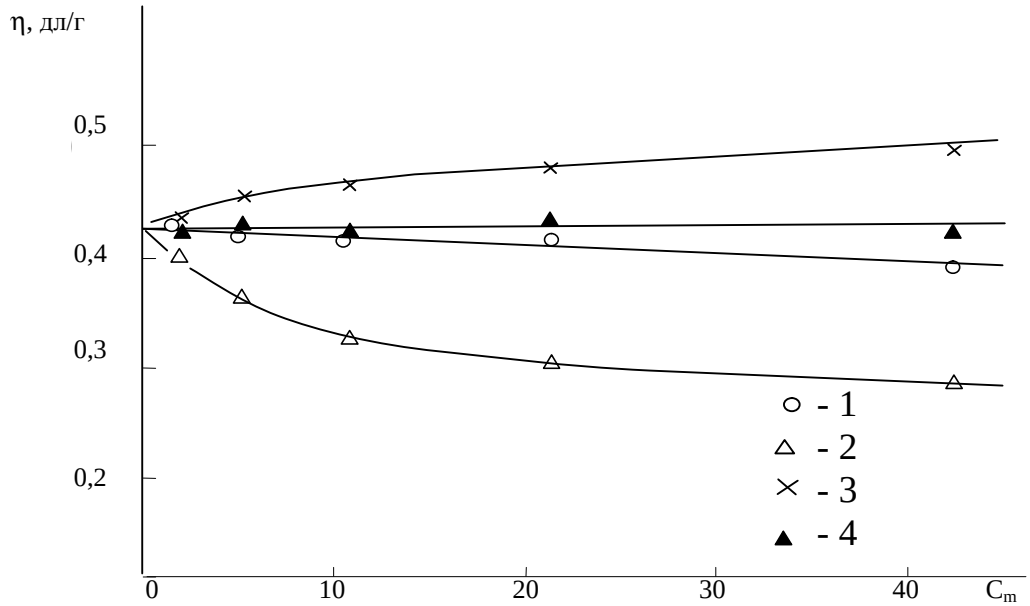


Рисунок 1. Влияние графита на приведенную вязкость полимера, получаемого в присутствии графита.
1 - графит марки ГЛ-1 не обработан, 2 - обработанный графит марки ГЛ-1.
3 – графит марки МПГ-8 не обработан, 4 – графит МПГ- 8 обработан.

С целью проверки предположения об избирательной адсорбционной способности кристаллического графита, был поставлен синтез ПГЭ в присутствии изотропного по свойствам синтетического графита марки МПГ-8. Результаты эксперимента показали, что в присутствии синтетического графита происходит увеличение вязкости образующегося полимера (кривая 3). Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что в результате избирательной адсорбции увеличивается локальная концентрация мономеров у поверхности наполнителя, что приводит к увеличению скорости реакции поликонденсации.

При окислении графита на его поверхности образуются различные, химически активные, кислородосодержащие группы, которые необратимо хемосорбируют бисфенол А на своей поверхности в результате химического взаимодействия гидроксильных групп бисфенола А с поверхностными группами графита, и как следствие снижение вязкости, синтезированного в присутствии графитов, полигидроксиэфира (кривые 2 и 4).

Косвенным подтверждением различного влияния обработки графита на полимерную матрицу может служить тот факт, что при растворении полимерной матрицы композитов в хлороформе происходит оседание частиц графита в образцах, полученных механическим смешением. Для образцов с обработанным графитом, полученных в процессе синтеза полимера, образуется достаточно устойчивая взвесь.

Прессование при температуре 180°С графитов, полученных после пятикратного экстрагирования полигидроксиэфира, дало следующий результат: все прессованные образцы необработанного графита рассыпались при извлечении из формы, в то время как окисленные, по крайней мере не рассыпающиеся при извлечении из формы. Это может свидетельствовать о наличии хемосорбции полигидроксиэфира на поверхности обработанного графита.

Таким образом, кристалличность графита оказывает влияние на реакционную способность бисфенола А, причем большую роль играет наличие на поверхности наполнителя химически активных функциональных групп, способных взаимодействовать с мономерами, изменяя функциональность последних.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНКООБРАЗУЩИХ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА А

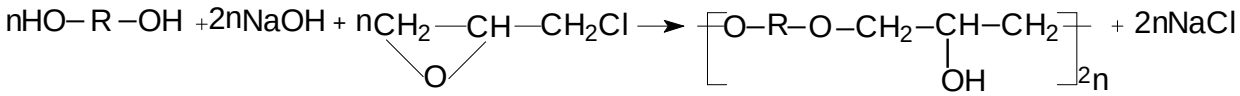
Беева Д.А., Беев А.А., Микитаев А.К., Беева З.А.

Экспериментальные данные и теоретические концепции, позволяющие количественно оценивать зависимости диффузионных характеристик различных полимерных материалов от их состава, структуры и фазового состояния, размеров и формы диффундирующих молекул, а также от условий эксплуатации, изучены многими учеными.

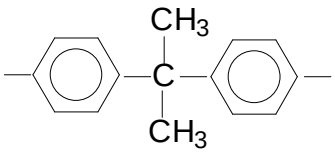
Выяснению природы селективной проницаемости полимеров также уделяется большое внимание. Под селективностью проницаемости полимеров подразумевается способность пленочных образцов пропускать различные газы и пары.

Проницаемость газов зависит от межмолекулярных взаимодействий: слабое межмолекулярное взаимодействие приводит к высоким значениям проницаемости, а наличие межмолекулярных и водородных связей обусловливает низкие значения проницаемости. Повышение проницаемости связано с ослаблением межмолекулярных связей и возможностью реализации гибкости цепных молекул, а понижение - с увеличением симметрии молекул полимера, повышением плотности, образованием дополнительных связей, а также образованием складчатых и спиральных структур.

Хроматографическим методом исследованы газопроницаемости пленочных образцов полигидроксиэфиров на основе бисфенола А, синтезированных по схеме:



где R - остаток бисфенола А:



Проницаемости определены по азоту, кислороду и диоксиду углерода. Хроматографический метод признан наиболее перспективным для определения проницаемости полимерных материалов.

Из полученных в ходе исследования результатов следует, что газопроницаемость пленок увеличивается линейно с повышением температуры для диоксида углерода, что соответствует известным закономерностям. Однако, аналогичная зависимость по азоту носит экстремальный характер. Максимум проявляется при температурах 55-70°С. Вероятно, уменьшение газопроницаемости в этом интервале связано с образованием молекулярных образований с более плотной упаковкой. Отсутствие таких максимумов на других зависимостях объясняется методическими особенностями при определении газопроницаемости пленок по азоту. В связи с низкими абсолютными значениями проницаемости азота, приходится увеличивать время накопления газа, что увеличивает время выдержки пленки при заданной температуре.

Полученные в работе данные представляют практический интерес для селективного разделения газовых смесей.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕЙ

Белоцерковец Н.И.
Тверской государственный университет

Тетраалкиламмониевые и другие четвертичные азотсодержащие соли (ЧС) общей формулы