

УДК 678.674

**Д.В. Карбушева, А.Т. Биктагиров, Д.В. Кочемасова,
С.В. Гришин, А.И. Ахметшина,
Л.К. Каримова, Т.Р. Дебердеев**

Казанский национальный исследовательский технологический университет

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИЭФИРАХ НА ОСНОВЕ 4-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Синтезирован поли(п-оксибензоил) двумя способами: на основе 4-гидроксibenзойной кислоты (4-ГБК) и на основе фенолового эфира 4-ГБК. Проведен анализ термических, фазовых и структурных свойств полученных веществ.

В связи с широким применением полимерных материалов перспективу имеет развитие их прочностных свойств, характеризуемых их тепло- и термостойкостью. Этого можно добиться, добавляя в полимер фрагменты веществ с уже известными характеристиками. Для изготовления изделий из термостойких полимеров необходимо, чтобы у образцов была достаточно высокая температура плавления, которая в то же время должна быть ниже температуры окислительной деструкции. Таким требованиям соответствуют в том числе и соединения на основе 4-гидроксibenзойной кислоты (4-ГБК), рассмотренные в данной работе.

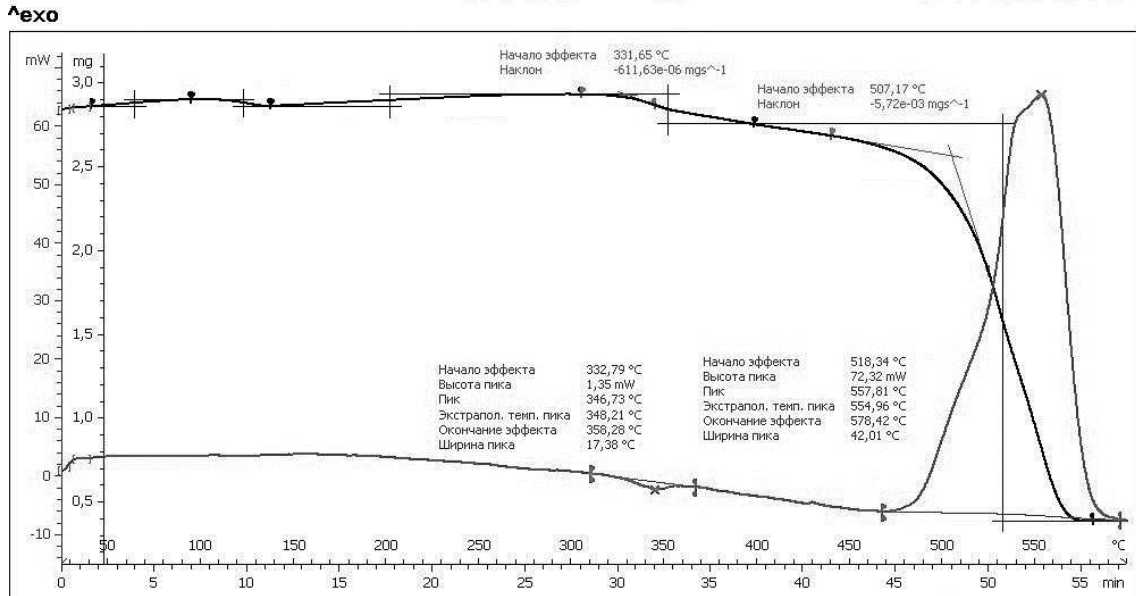
Целью этого исследования являлось изучение и сравнение теплофизических свойств поли(п-оксибензоил)а, полученного двумя способами: поликонденсацией 4-ГБК и фенолового эфира 4-ГБК. Второй метод был предложен в целях защиты карбоксильной группы от деструкции во время синтеза и повышения общей термической стабильности получаемого полимера.

Из литературных данных [1] известно, что поли(п-оксибензоил), как правило, при комнатной температуре содержит две фазы - фазу I и фазу II с орторомбической кристаллической решеткой. При нагревании до 350°C происходит их переход в псевдогексогональную фазу III. При этом фаза II преобладает в олигомерах с низкой молекулярной массой, тогда как содержание фазы I в образцах возрастает с увеличением продолжительности синтеза и температуры.

Исследования проводились с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа по дифракционным спектрам.

Известно, что в температурном интервале 325-360°C имеется эндотермический пик, связанный с обратимым переходом между

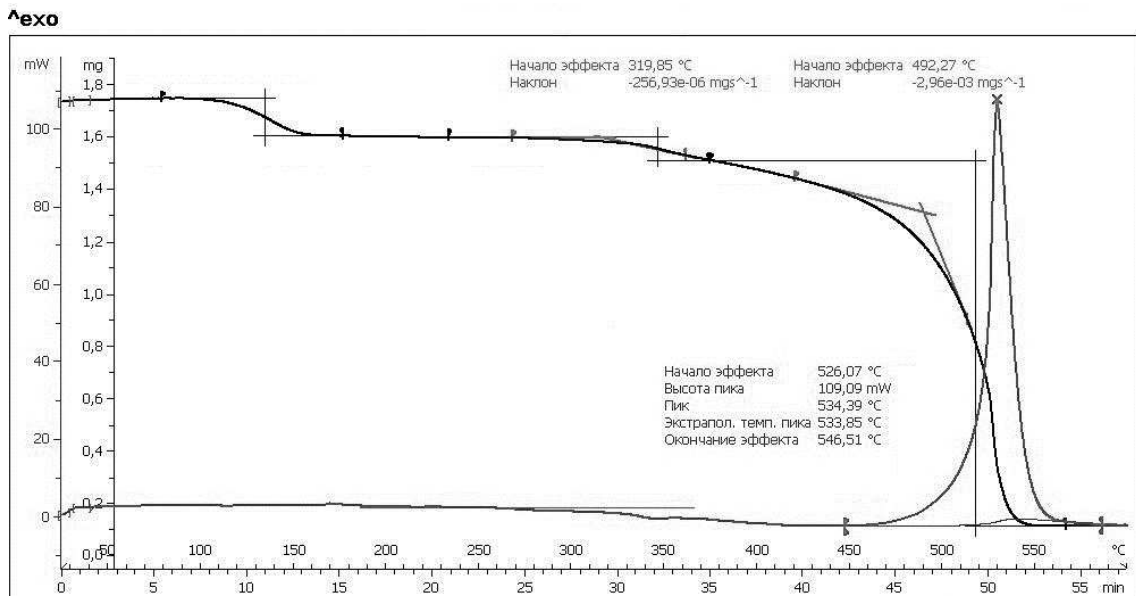
двумя кристаллическими модификациями полимера. Как видно из рис. 1 полимер, полученный поликонденсацией 4-ГБК претерпевает фазовый переход, сопровождающийся поглощением теплоты, при температуре 347°C.



Lab: METTLER

Рис. 1 - Термограмма ТГА, ДСК поли(п-оксибензоил)а на основе 4-ГБК

Для полимеров, полученных на основе фенолового эфира 4-ГБК, данный переход наблюдается в диапазоне 345-347 °C (рис. 2).



Lab: METTLER

Рис. 2 - Термограмма ТГА, ДСК поли(п-оксибензоил)а на основе фенолового эфира 4-ГБК

Из чего следует, что температура эндотермического пика на термограммах не зависит от способа получения поли(п-оксибензоил)а, что говорит об идентичности надмолекулярной организации полученных образцов полиэфиров.

По дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце. Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию фаз в нем.

На рис. 3 представлена рентгеновская дифрактограмма образца поли(п-оксибензоил)а на основе фенилового эфира 4-ГБК.

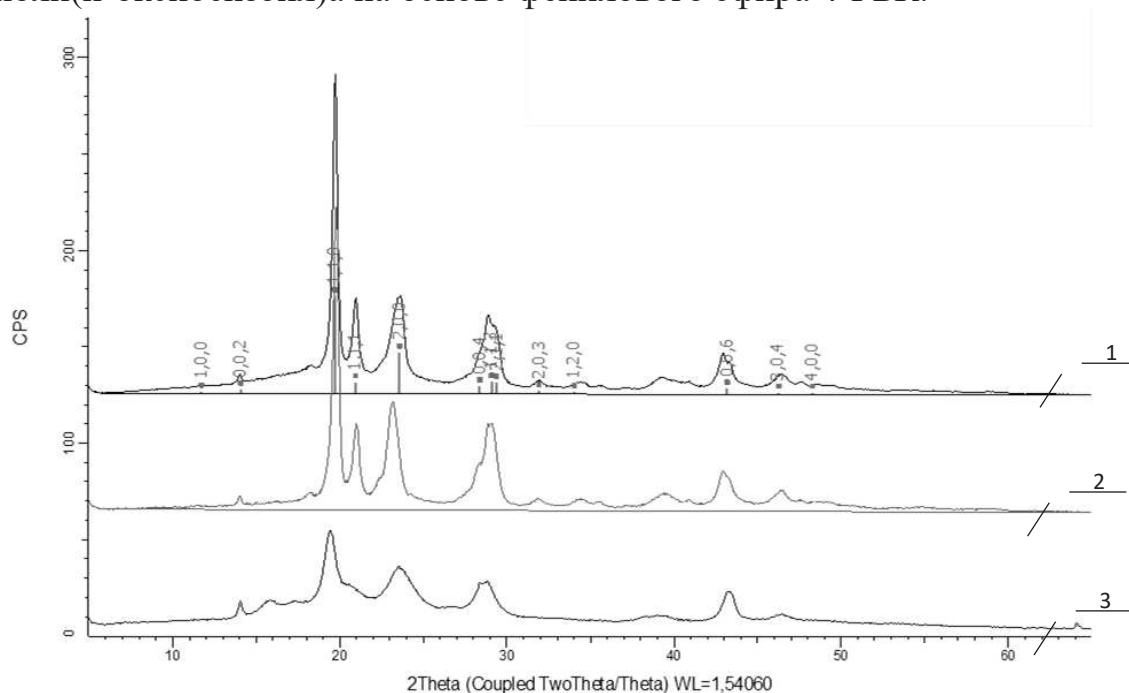


Рис. 3 - Дифрактограмма образца поли(п-оксибензоил)а на основе фенилового эфира 4-ГБК до (1) и после обработки при температуре 350°C (2) и 420°C (3)

Сопоставив данные дифрактограмм, характерные для фаз I и II, с полученными значениями, можно сказать, что при комнатной температуре образец содержит обе орторомбические фазы, с преимущественным содержанием I фазы. При нагревании образца до температуры 420°C происходит переход между фазами I и II, о чем свидетельствует появление новых рефлексов, характерных для фазы II, а уменьшение при этом интенсивности рефлексов, характерных для фазы I, может быть связано с процессом термодеструкции образца и уменьшения его молекулярной массы.

Список использованных источников

1. Iannelli P. Structures of Poly (P-Hydroxybenzoic Acid) (Phba) at Ambient-Temperature/ Iannelli P, Yoon DY // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1995. – Vol.33, №.6. – 977–983 pp.
2. Mathew J. Catalytic synthesis of poly(4-oxybenzoate) by melt polymerization: a detailed kinetic study. / J. Mathew, R.V. Bahulekar, R.S. Ghadage, C.R. Rajan // Macromolecules. –1992. – 7338–7346 pp.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под редакцией К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
4. Horowitz H. H. A new analysis of thermogravimetric traces / H. H. Horowitz, G. Metzger // Analytical Chemistry. – 1963. – 1464–1468 pp.
5. Костенко О.В. Рентгеноструктурный анализ полимеров: метод. указ-я к лаб. раб. / О.В. Костенко, Н.М. Иголинская, О.В. Касьянова. – Кемерово, 2007. – 18 с.
6. Костенко О.В. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии: метод. указ-я к лаб. раб. / Костенко О.В. – Кемерово, 2007. – 24 с.
7. Kihara M. Preparation of Poly(p-oxybenzoyl) Crystals Using Direct Polymerization of p-Hydroxybenzoic Acid in the Presence of Boronic Anhydrides / M.Kihara, S.Kohama, S.Umezono, K.Wakabayashi // Journal of polymer Science Part A Polymer Chemistry. – 2011. – №49(5). – 1088–1096 pp.

УДК 622.765.061.2

**С.М. Билялова, А.М. Есенгазиев, Н.Н. Мукатаева,
К.К. Нурпейсова, М. Зейнел, Д.Е. Чинасылова**
Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ

Аннотация. Проведены исследования с целью определения устойчивости эмульсии ультрамикрорегетерогенного флотореагента, полученного из смеси нефти Жанажолского месторождения и бутилового ксантогената в соотношениях нефть: БКс = 1:1; нефть: БКс = 2:1 и нефть: БКс = 4:1; нефть: БКс=6:1. Наибольшей стабильностью обладает микроэмульсия при соотношении нефть: БКс = 4:1, которая составила 99,3% через 120 часов выдержки. Обнаружено предполагаемое эмульгирующее действие бутилового ксантогената в симбиозе с природными эмульгаторами самой нефти над новообразованными глобулами УЗ