

фенілену і олігомеру. При цьому можливо відбувається два типи координації: 1) координація ароматичних кілець фенілену з кремнієм (рис. 2 а); 2) координація фенольних і метоксільних груп олігомеру навколо кисню (рис. 2 б).

Висновки

Були синтезовані олігомери на основі монтмориллоніту і фенілену. Показана можливість розшарування монтмориллоніту в олігомері після синтезу. Результати вивчення ІЧ-спектрів дають можливість припустити, що існує два типи структур в олігомері. При цьому при підвищенні концентрації монтмориллоніту відбувається перехід однієї структури в другу.

Предложено использование монтмориллонита как наполнителя для получения материалов инструментального назначения. Получены олигомерные соединения на основе фенолена, структурированные данным наполнителем. По влиянию количества введенного монтмориллонита на колебания атомных группировок цепей олигофенолена изучена структура полученного композиционного олигомера. Показана также интеркаляция алюмосиликатных слоев наполнителя в межцепное пространство олигофенолена.

Ключевые слова: олигомер, наполнитель, инструментальный композит, олигофенолен, монтмориллонит.

E.O. Pashchenko, V.M. Bychukhin, D.O. Savchenko, S.A. Kukharenko, V.V. Shatokhin, O.V. Lajevska, I.V. Leshchuk, A.M. Chernenko, S.V. Skorohod, N.A. Shchur, A.G. Dovgan, O.M. Koshkin
V. Bakul Institute for Superhard Materials NASU, 2, Avtozavodska str., 04074, Kiev, e-mail: lab6_1@ukr.net

STUDYING OF PHENYLENE'S OLIGOMERS STRUCTURED WITH MONTMORILLONITE

The usage of montmorillonite as a filler for obtaining materials for instrumental purposes is proposed. Oligomeric compounds based on phenylene, structured by the filler are obtained. The structure of the obtained composite oligomers was studied with the influence of the montmorillonite's amount on the vibrations of the atomic groups of oligophenylene's chains. Intercalation of aluminosilicate layers into the interchain space of oligophenylene is also shown.

Key words: oligomer, filler, instrumental composite, oligophenylene, montmorillonite

Надійшла 10.07.19

УДК 621.921

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-513-516

Є. О. Пашченко, д-р техн. наук, В. М. Бичихін; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко, В. В. Шатохін, О. В. Лажевська, І. В. Лещюк, кандидати технічних наук; А. М. Черненко, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. Г. Довгань, О. М. Кошкін

*Институт надтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська, 2,
04074, Київ, e-mail: lab6_1@ukr.net*

ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ В ОЛІГОМЕРІ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛЛОНІТУ ТА ОЛІГОФЕНІЛЕНУ

Досліджено вплив монтмориллоніту на структуру олігомеру на основі фенілену. Вивчено вплив рН реакційного середовища на формування структури отриманого композиційного олігомера. Показано, що підвищення концентрації лужного розчину вихідного олігофенолена приводить до зростання молекулярної маси органічних фрагментів олігомера. При цьому відбувається розшарування монтмориллоніта на складові алюмосилікатні пакети. Також було запропоновано механізм утворення додаткових зв'язків типу -Si-O-C- між феніленовими і алюмосилікатними фрагментами. Дані припущення обґрунтовуються результатами ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова: олігомер, наповнювач, інструментальний композит, олігофенолен, монтмориллоніт

Вступ

Взаємодія шаруватого мінерала монтморілоніта з полімерами – це один з актуальних напрямків полімерного матеріалознавства. Інтерес до цього напрямку пов'язаний з властивостями монтморілоніта і його особливостями взаємодії з макромолекулами полімеру.

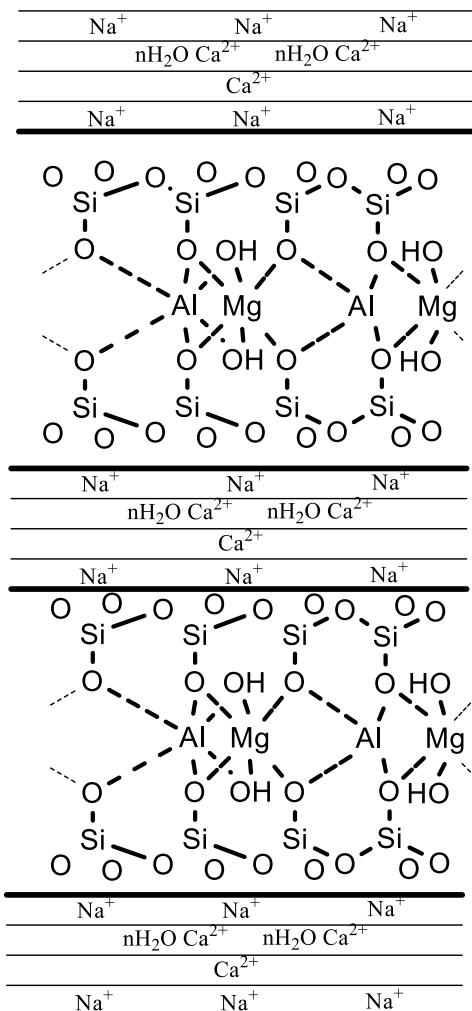


Рис. 1. Кристалічна будова монтморілоніту

цінним при створенні газо-селективних мембран.

Відомо багато прикладів використання матеріалів на основі монтморілоніта. Однак, в літературі немає відомостей щодо використання матеріалів на основі монтморілоніта як зв'язуючого для створення шліфувального інструменту. Наш досвід свідчить про перспективність використання поліфеніленів для створення таких зв'язуючих. Початковим етапом отримання даного класу полімерів є синтез олігомерів.

Метою даної роботи було вивчення впливу кислотності реакційного середовища на синтез олігофеніленів, що містять алюмосилікатні пакети монтморілоніта.

Експериментальна частина

Для того, щоб вивчити вплив рН середовища на синтез, олігомери були отримані в такий спосіб: 1) готували 4 розчини монтморілоніту: 5 г монтморілоніту додавали в 100гр води. Після чого розчини нагрівали протягом 4 діб при температурі 40°C; 2) готували 4 розчини лугу 10; 15; 20; 30% по масі і розчиняли 4 порції фенілену по 25 г, при температурі

Монтморілоніт – мінерал, що має шарувате розташування катіонів та аніонів в кристалічній ґратці (рис. 1).

Основними частинами кристалічної решітки монтморілоніту є: 1) алюмосилікатні пакети, що складаються з кремнійкисневих тетраедрів і алюомагній-гідроксильних октаедрів; 2) перехідні шари між пакетами, що містять молекули води, катіони натрію, калію, кальцію, магнію.

Пакети пов'язані між собою силами Ван дер Ваальса, в результаті чого під дією зовнішніх факторів, може відбуватися їх розшарування. Зовнішніми факторами можуть бути вплив води, полярних рідин, молекул з розчинів низькомолекулярних органічних речовин, макромолекул з розчинів органічних полімерів.

В результаті взаємодії шаруватих алюмосилікатних пакетів монтморілоніту з макромолекулами полімеру може відбуватися прищеплення макромолекул на поверхні пакетів з утворенням зв'язку Si-O-C. Наявність таких зв'язків може спричинити підвищення фізичних та механічних властивостей полімерів, змінювати характер взаємодії речовин в газовому стані з поверхнею полімерів, що є

60°C і постійному перемішуванні протягом 4 діб; 3) після 4 діб набряклий у воді монтморилоніт додавали в 100 г розчину фенолену; отриману суміш перемішували і гріли при температурі 80 °С протягом доби; 4) через добу випадав осад олігомеру фенолену модифікованого монтморилонітом, який відфільтровували і сушили. Вплив рН середовища на процес отримання олігомерів вивчався за даними ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри оліго- і поліфенілена реєструвалися на Фур'є-спектрометрі фірми Bruker в області 400-4000 см⁻¹.

Результати та обговорення

Результати дослідження структури синтезованого олігомеру представлені на рис. 2.

На рис. 2 продемонстроване зростання інтенсивності смуг, що характеризують такі коливання: C=C ароматичного кільця (1610 і 1513 см⁻¹), C-H в аліфатичній групі (1478 см⁻¹), -

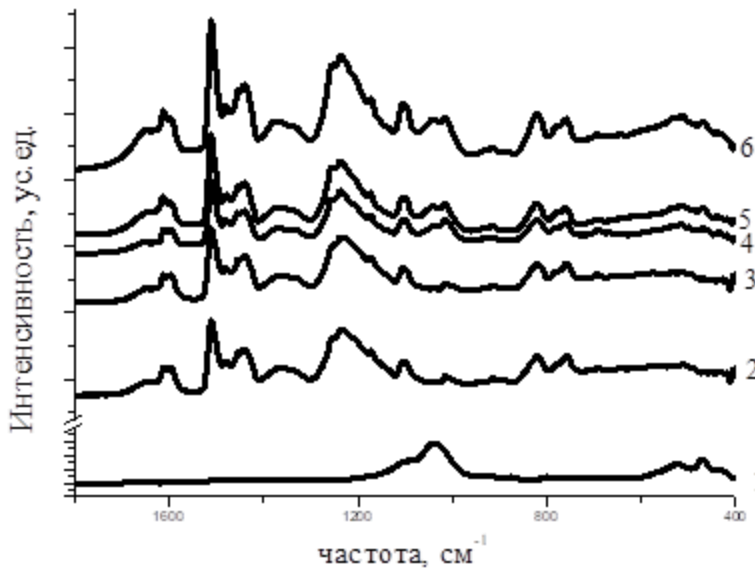


Рис. 2. Вплив кількості введеного лугу на структуру олігофенілену, де 1–спектр монтморилоніту, 2–спектр фенолену, 3,4,5,6–спектр олігомеру, отриманий на основі 10, 15, 20, 30% мас. розчину лугу відповідно

утворення олігомерів з хімічними зв'язками -CH₂- і -C-O-C- між частинами органічної складової олігомери, та хімічні зв'язки типу C-O-Si з алюмосилікатними шарами (рис. 3).

Існування такої структури можна обґрунтувати наступним чином: відбувається сильне зростання інтенсивності смуг, що відповідають за коливання груп C=C в ароматичному кільці, метиленових містках -CH₂-, ефірних угруповань C-O-C. При цьому смуга 1106 см⁻¹, яка відповідає коливанням групи C-O-C, може також вказувати і на коливання C-O-Si. В результаті можна припустити, що в процесі олігомеризації органічні фрагменти фенолену з'єднуються між собою за допомогою містків C-O-C і -CH₂-, а з

CH₂- зв'язку (1440 см⁻¹), коливання групи OH (1370 і 1330 см⁻¹), C-C-OH фенольного угруповання (1237 см⁻¹), C-O-C ефірного угруповання (1106 см⁻¹), C-O в -CH₂OH (1039 см⁻¹), гідроксильної групи OH в -CH₂OH (1008 см⁻¹). Також з'являються смуги, що описують коливання атомної групи Si-O (514 і 470 см⁻¹). Не змінюється інтенсивність смуг, що характеризують коливання C-O в C-O-C (1170 см⁻¹).

На основі цих даних можна припустити, що введення лугу приводить до

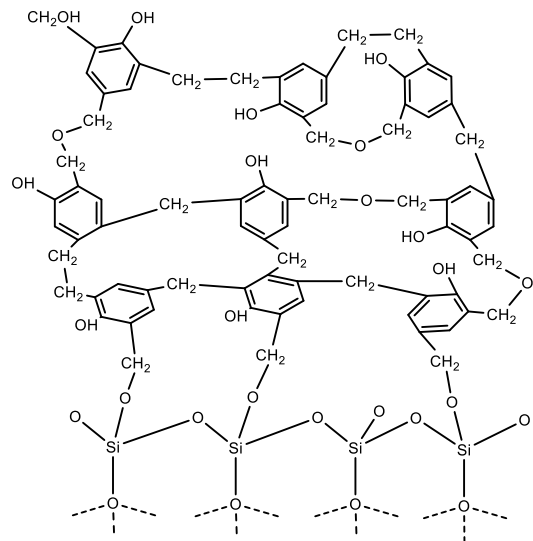


Рис. 3. Фрагмент структури олігофенілена, здатної змінюватись під впливом кислотності реакційного середовища на процес олігомеризації

алюмосиликатными шарами монтмориллониту утворюють хімічні зв'язки типу С-О-Si. При цьому сам монтмориллоніт в процесі олігомеризації розшаровується, входячи до складу олігомеру.

Висновок

Синтез олігомерів на основі фенілену є багатоступеневим процесом. Кислотність середовища впливає на характер і кількість цих ступенів. Особливо сильно цей вплив позначається на органічній складовій олігофенілена, в якій відбувається процес зростання ланцюгів олігомера з попереднім хімічним прищепленням їх на поверхню алюмосиликатних пакетів монтмориллоніту.

Исследовано влияние монтмориллонита на структуру олигомера на основе фенилена. Изучено влияние pH реакционной среды на формирование структуры полученного композиционного олигомера. Показано, что повышение концентрации щелочного раствора исходного олигофенилена приводит к росту молекулярной массы органических фрагментов олигомера. При этом происходит расслоение монтмориллонита на составляющие алюмосиликатные пакеты. Также было предложен механизм образования дополнительных связей типа –Si-O-C– между фениленовыми и алюмосиликатными фрагментами. Данные предположения обосновываются результатами ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: олигомер, наполнитель, инструментальный композит, олигофенилен, монтмориллонит

E.O. Pashchenko, V.M. Bychykhin, D.O. Savchenko, S.A. Kukharenko, V.V. Shatokhin, O.V. Lajevska, I.V. Leshchuk, A.M. Chernenko, S.V. Skorohod, N.A. Shchur, A.G. Dovgan, O.M. Koshkin
V. Bakul Institute for Superhard Materials NASU, 2, Avtozavodska str., 04074, Kiev, e-mail: lab6_1@ukr.net

THE INFLUENCE OF ACIDITY OF THE ENVIRONMENT ON STRUCTURAL CHANGES AFTER SYNTHESIS IN THE OLIGOMERS ON THE BASIS OF MONTHMORILLONITE AND OLIGOPHENYLENE

The effect of montmorillonite on the structure of phenylene-based oligomer was studied. The influence of the pH of the reaction medium on the formation of the structure of the obtained composite oligomer was studied. It is shown that an increase in the concentration of the alkaline solution of the initial oligophenylene leads to an increase in the molecular weight of the organic fragments of the oligomer. While this process, the exfoliation of montmorillonite into the constituent aluminosilicate packets is occurred. A mechanism was also proposed for the formation of additional bonds of the –Si – O – C– type between the phenylene and aluminosilicate fragments. These assumptions are proposed with the results of IR spectroscopy.

Key words: oligomer, filler, instrumental composite, oligophenylene, montmorillonite