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 A, синтезированных по схеме:

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

$$R - \stackrel{+}{N} R_1 R_2 R_3 A^-$$

где R- гидрофобный радикал,  $N^{\dagger}R_1R_2R_3$  гидрофильный центр,  $A^{-}$  анион, благодаря дифильному строению молекулы обладают поверхностной активностью и находят широкое применение в качестве эффективных ингибиторов коррозии, антистатиков, бактерицидов, катализаторов и т.д.

Известно, что поверхностная активность и связанные с ней адсорбция и мицеллообразование таких соединений зависят не только от величины углеводородного радикала R-, но также от природы аниона Aи структуры гидрофильного центра молекулы ЧС. Ранее нами на основе доступного сырья получено и охарактеризовано более 50 азотсодержащих ЧС с различным строением гидрофобного радикала, гидрофильного центра и аниона [1]. Для полученных соединений были рассчитаны *стерические константы* <u>Rs</u> количественно характеризующие пространственный эффект заместителей и зависящие от степени экранирования заместителями адсорбционноактивного центра молекулы - атома азота. Значения Rs определены согласно модели фронтального стерического эффекта [2]. Константы Rs использованы нами в качестве количественной характеристики при изучении влияния структуры молекулы на свойства ЧС.

Изучение УФ-спектров полученных четвертичных солей N-алкилпиридиния показало, что на распределение электронной плотности в молекуле ЧС влияет как величина гидрофобного радикала у атома азота катиона, так и природа аниона. Наблюдается линейное увеличение интенсивности поглощения пиридиниевого кольца в зависимости от стерической константы Rs гидрофобного радикала, что свидетельствует об изменении электронного взаимодействия радикала с ароматической системой и об увеличении вероятности  $\pi$  -  $\pi$  \*-электронного перехода в случае более длинных радикалов. Характер УФ-спектров говорит также о различном взаимодействии катиона N-алкилпиридиня с анионом в зависимости от природы последнего: с увеличением поляризуемости аниона наблюдается батохромный сдвиг и линейный рост логарифма молярной экстинции при 210 -226 нм (Еполоса).

При исследовании ингибиторного действия ряда ЧС на коррозию стали в кислых средах обнаружена линейная зависимость между логарифмом скорости коррозии и стерической константой Rs. Такая зависимость наблюдалась в нескольких рядах ЧС с одним и тем же анионом, но разными катионами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белоцерковец Н.И. Синтез поверхностно-активных азотсодержащих четвертичных солей на основе доступного сырья. В кн.: Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение /Межвуз. сб. Тверь: Изд-во Твер. гос. ун-та, 2001. С.15-22.
- 2. Галкин В.И., Саяхов Р.Д., Черкасов Р.А.//Металлоорганич. химия, 1990. Т. 3. -№5.- С.986.

## ТЕПЛОВОЙ РАЗГОН В ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Галушкин Д.Н., Галушкина Н.Н. Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса, Шахты

Во время заряда некоторых никель-кадмиевых (НК) аккумуляторов при постоянном напряжении может возникнуть явление так называемого теплового разгона. В этом случае ток заряда в аккумуляторах начинает резко возрастать, электролит мгновенно вскипает и превращается в пар. Возможно также оплавление и разрыв полиамидного корпуса аккумулятора, вылетание пробок под действием пара, обильное дымообразование и даже возгорание.

Данное явление очень необычное и мало изученное [1,2]. Такое отсутствие внимания к данному явлению мало обоснованно, так как, например, аккумулятор марки НКБН-25-У3, при эксплуатации которого встречается явление теплового разгона, устанавливается в бортовую систему самолетов многих типов. Данный аккумулятор находится в бортовой системе самолета в составе батареи 20НКБН-25-У3, которая работает в буферном режиме. В виду того, что тепловой разгон происходит самопроизвольно, и в настоящее время по мало понятным причинам, то не исключено его возникновение во время полета. Самолет сам по себе является средством повышенной опасности, а возникновение такого бурного неуправляемого процесса во время полета, сопровождаемого парообразованием, задымлением, возможно, коротким замыканием в бортовой системе самолета и т. д., неминуемо приведет к кризисной ситуации с различными последствиями.

С целью выявления причин теплового разгона, был выполнен анализ эксплуатации щелочных аккумуляторов различных типов на предприятиях Ростовской области. Никель-железные и никель-кадмиевые ламельные аккумуляторы с большой емкостью очень широко используются в промышленности и на транспорте. Они являются основными источниками питания электродвигателей машин напольного безрельсового электрифицированного транспорта, рудничных (шахтных) электровозов. В качестве аварийных источников питания они используются в вагонах железнодорожных пассажирских электропоездов, в трамваях и троллейбусах. В силу очень больших токов заряда зарядное устройство для тяговых никель-железных (НЖ) и никель-кадмиевых аккумуляторов чаще всего представляет собой понижающий трансформатор с диодным мостом, то есть заряд данных аккумуляторов происходит при постоянном напряжении. Что касается НЖ и НК аккумуляторов, используемых для аварийного питания, то чаще всего они работают в буферном режиме постоянного заряда [3] (стр. 127). То есть, данные аккумуляторы, заряжаются или эксплуатируются в режимах, способствующих тепловому разгону.

На основании анализа эксплуатации ламельных НЖ и НК аккумуляторов на предприятиях Ростовской области можно сделать следующие выводы: