

УДК 541-26: 678-19: 544.023.26

Нові нанопористі матеріали на основі термостійких поліціануратів

О.П. Григор'єва¹, К.Г. Гусакова¹, О.М. Файнлейб¹, N. Lacoudre², D. Grande²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Equipe "Systemes Polymeres Complexes", Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris XII, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Синтезовані та досліджені нові нанопористі плівкові матеріали на основі термостійких поліціануратів, отриманих шляхом синтезу in situ поліціануратної сітки (ПЦС) за присутності гідролітично лабільного полі-ε-капролактону (ПКЛ). Встановлено, що ПКЛ під час синтезу частково хімічно вбудовується в ПЦС, що формується, а при подальшому гідролізі ПКЛ частково видаляється із утвореної гібридної сітки ПКЛ/ПЦС, внаслідок чого в зразках формується пориста структура. Методами ІЧ-спектроскопії, ДСК, ТГА, ДСК-термопорометрії та СЕМ досліджено структуру та властивості вихідних і пористих гібридних ПКЛ/ПЦС матеріалів.

Вступ

Пористі полімерні матеріали використовуються в багатьох галузях промисловості як мембрани, сорбенти та фільтри в процесах розділення, очищення, фільтрації тощо [1]. Залежно від сфери застосування пористі матеріали повинні мати високі технологічні та експлуатаційні характеристики, у тому числі термічну, хімічну та біологічну стійкість тощо [1, 2]. Термостійкі сітчасті поліціанурати (ПЦ) добре відповідають цим вимогам, а у поєднанні з високою адгезією до металів і скловолокна, а також низькими показниками діелектричних втрат, волого- та водопоглинання [3, 4] пористі полімерні матеріали на їх основі перспективні у виробництві мембран, сорбентів і фільтрів для використання в "екстремальних" умовах (високі температури, вологість, агресивне середовище тощо). Формування в поліціануратах пористої структури також сприятиме зниженню їх крихкості [5, 6].

Пористі матеріали на основі термостійких полімерів зазвичай отримують шляхом їх опромінення (α -частинками або іонами важких металів) [7–9] або шляхом їх синтезу *in situ* за присутності різних порогенів (наприклад, газів, розчинників, термічно або хімічно лабільних модифікаторів), які потім видаляють з матеріалу, що приводить до утворення пор [5, 6, 10]. Було опубліковано лише дві роботи з одержання пористих матеріалів на основі сітчастих ПЦ. Так, Кіфер та ін. [11] синтезували мікропористі ПЦ-сітки (ПЦС) з диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) за присутності циклогексану, який потім видаляли шляхом вакуумування зразків, у результаті чого було отримано пори, що підтверджено методом скануючої електронної мікроскопії. В роботі [5] "Хедрік" та ін.

синтезували ПЦС на основі 4,4'-(гексафторізопропілідену) дифенілціанату (фторованого аналога диціанового естеру бісфенолу А) за присутності поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) і пропіленоксид/уретанового кополімеру, що вбудовувались у ПЦС, у результаті чого було отримано ПЦС з термічно лабільними блоками. Автори вважали, що при подальшому термічному розкладі ці блоки зруйнуються і в ПЦС буде сформована пориста структура. Однак, додаткова термообробка отриманих гібридних ПЦС, у процесі якої одночасно відбувалося руйнування термічно лабільних блоків і "доформування" сітчастої структури ПЦС (при $T > T_{cm}(ПЦС)$), призвела до того, що пори "закрилися".

Метою даної роботи було вивчення можливостей отримання термостійких нанопористих плівкових матеріалів на основі сітчастих поліціануратів шляхом синтезу *in situ* ПЦС за присутності гідролітично лабільного полі-ε-капролактону (ПКЛ), що здатний хімічно вбудовуватися в ПЦ-сітку, що формується, а після завершення синтезу в процесі гідролізу може руйнуватися, що має призвести до формування пористої структури. В даній роботі досліджено структуру та основні властивості отриманих вихідних і пористих гібридних ПКЛ/ПЦС матеріалів.

Експериментальна частина

ПЦС синтезовано із 1,1'-Біс(4-ціанатофеніл)етану (ДЦБЕ, фірма HUNSMAN), а зразки складу ПКЛ/ПЦС синтезовано *in situ* із ДЦБЕ за присутності ПКЛ (фірма ALDRICH, $M_w \sim 2000$, $T_{nl} = 322$ К, $T_{cm} = 207$ К). ПКЛ розчиняли в розтопі ДЦБЕ за температури 100 °С, гомогенну суміш дегазували протягом 5 хв., потім суміш заливали в прес-форму, вкриту антиадгезійною плівкою, і ставили в термошафу. Цикл тверднення

композицій складався із трьох стадій: 150 °С (5 год.), 180 °С (3 год.) і 210 °С (1 год.). Було отримано тонкі (товщиною < 60 нм) плівки ПКЛ/ПЦС складу: 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70 і 40/60 % мас. Процес синтезу контролювали методом ІЧ-спектроскопії за зникненням смуг поглинання при 2236–2272 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням ОСN-груп ДЦБЕ.

З метою формування пористої структури проведено селективний гідроліз ПКЛ-складової синтезованих систем. Для цього зразки витримували протягом 15 днів за температури 70 °С в розчині із рН ≈ 8,16, який готували змішуючи водні розчини КН₂РО₄ (1,35 %) і NaOH (0,43 %) із С₂Н₅ОН у пропорції 1:1 (за об'ємом). Після цього зразки промивали до нейтрального рН і висушували у вакуумі за температури 60 °С до постійної ваги. Частку гідролізованого ПКЛ визначали за рівнянням:

$$w_{\text{гідр}}(\%) = \frac{\Delta m}{w_{\text{ПКЛ}}} \cdot 100 = \frac{m_1 - m_2}{w_{\text{ПКЛ}}} \cdot 100, \quad (1)$$

де: Δm – втрата зразком маси при гідролізі; m_1 і m_2 – маси зразка до та після гідролізу відповідно; $w_{\text{ПКЛ}}$ – вміст ПКЛ у вихідній композиції (ПКЛ/ДЦБЕ).

Вміст ПКЛ у зразках ПКЛ/ПЦС після гідролізу визначали за рівнянням:

$$w_{\text{ПКЛ}(n_2)}(\% \text{ мас.}) = \frac{w_{\text{ПКЛ}} - \Delta m}{w_{\text{ПЦС}} + (w_{\text{ПКЛ}} - \Delta m)} \cdot 100, \quad (2)$$

де: $w_{\text{ПЦС}}$ – вміст ПЦС у зразках.

Фур'є ІЧ-спектри записували на спектрометрі Bruker Tensor 27 DTGS в інтервалі від 4000 до 500 см⁻¹ з роздільною здатністю 4 см⁻¹. Спектри були нормовані до однакової товщини зразка.

ТГА дослідження проводили нагріваючи зразки масою 10–20 мг у платиновому тиглі зі швидкістю 10 °С/хв. у температурному інтервалі від 20 до 900 °С, використовуючи «Setarom SETSYS Evolution» в атмосфері інертного газу N₂, або суміші газів O₂/N₂ = 1/1.

Теплофізичні властивості зразків досліджували методом ДСК із використанням калориметра «TA Instruments Q100» в атмосфері інертного газу N₂. Сканування проводили в інтервалі температур від -5 до 300 °С (для деяких зразків від -85 до 300 °С) зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв. у режимі «нагрівання–охолодження–нагрівання», маса зразка становила ~ 10 мг. Для подальшого аналізу використовували ДСК-термограми, отримані при повторному скані, температуру склування ($T_{\text{ск}}$) визначали як температуру половини стрибка теплоємності (ΔC_p).

Для характеристики пористої структури зразків складу ПКЛ/ПЦС (після гідролізу) було використано метод ДСК-термопорометрії, який дає змогу визначити діаметр пор ($D_{\text{пор}}$, нм) та їх розподіл за розміром (dV/dR , см³·нм⁻¹·г⁻¹) у пористих зразках базуючись на ефекті Гіббса-Томпсона, а саме фіксуючи зниження

температури плавлення ($T_{\text{пл}}$) розчинника (в нашому випадку води), який знаходиться безпосередньо в порах [12–14]. Для цього спочатку проводили набухання зразків (маса зразків становила ~ 10–20 мг) складу ПКЛ/ПЦС (після гідролізу) в деіонізованій воді впродовж ~ 250 год, потім записували ДСК-термограми в атмосфері інертного газу N₂, сканування проводили в інтервалі температур від -50 до 5 °С зі швидкістю нагрівання 1 °С/хв.

Діаметр пор розраховували використовуючи рівняння [12–14]:

$$D_{\text{пор}}(\text{нм}) = 2 \cdot \left(0,68 - \frac{32,33}{T_{\text{пл}} - T_{\text{пл}0}} \right), \quad (3)$$

де: $T_{\text{пл}}$ та $T_{\text{пл}0}$ – температури плавлення води, що знаходиться безпосередньо в порах і в решті об'єму зразка відповідно.

Розподіл пор за розміром визначали використовуючи рівняння [12–14]:

$$dV/dR (\text{см}^3 \cdot \text{нм}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}) = \frac{dq/dt \cdot (T_{\text{пл}} - T_{\text{пл}0})^2}{32,33 \cdot \rho \cdot v \cdot m \cdot \Delta H(T)}, \quad (4)$$

де: V – об'єм пор; R – радіус пор; dq/dt – тепловий потік, визначений за ДСК; ρ – густина води; v – швидкість нагрівання зразка; m – маса зразка; $\Delta H(T)$ – ентальпія плавлення води. Значення $\Delta H(T)$ розраховували із рівняння:

$$\Delta H(T) (\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}) = 332 + 11,39 \cdot (T_{\text{пл}} - T_{\text{пл}0}) + 0,155 \cdot (T_{\text{пл}} - T_{\text{пл}0})^2. \quad (5)$$

Метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) було використано для отримання мікрофотографій поверхні сколу досліджуваних зразків. Дослідження проводили використовуючи електронний мікроскоп «LEO 1530», оснащений високовакуумною колонкою «Gemini» (10⁻¹⁰ мм.рт.ст.). Для отримання мікрофотографій з поверхні зразка було зроблено скол (використовуючи рідкий азот), потім на поверню сколу було нанесено шар Pd/Au товщиною 4 нм за допомогою «Cressington 208 HR sputter-coater».

Густину зразків (середнє значення п'яти вимірів) вимірювали методом гідростатичного зважування в ізооктані за температури 20 ± 2 °С.

Результати і обговорення

ІЧ-спектри (рис. 1) індивідуальної ПЦ-сітки та зразків ПКЛ/ПЦС свідчать про відсутність смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням ціанатних груп з мономеру ДЦБЕ (при 2236–2272 см⁻¹) [3, 4, 15], водночас на спектрі присутні інтенсивні смуги поглинання при 1358 і 1557 см⁻¹, які відносять до валентних коливань триазинового циклу та зв'язку феніл-кисень-триазин у ПЦС відповідно. Отже, в отриманих композиціях ДЦБЕ повністю циклотримеризувався в ПЦС [3, 4]. Про присутність ПКЛ у системах ПКЛ/ПЦС свідчить наявність інтенсивної смуги поглинання при 1729 см⁻¹, яку відносять до валентних коливань груп С=О із ПКЛ [16].

Раніше в роботах [10, 17–23] було показано, що

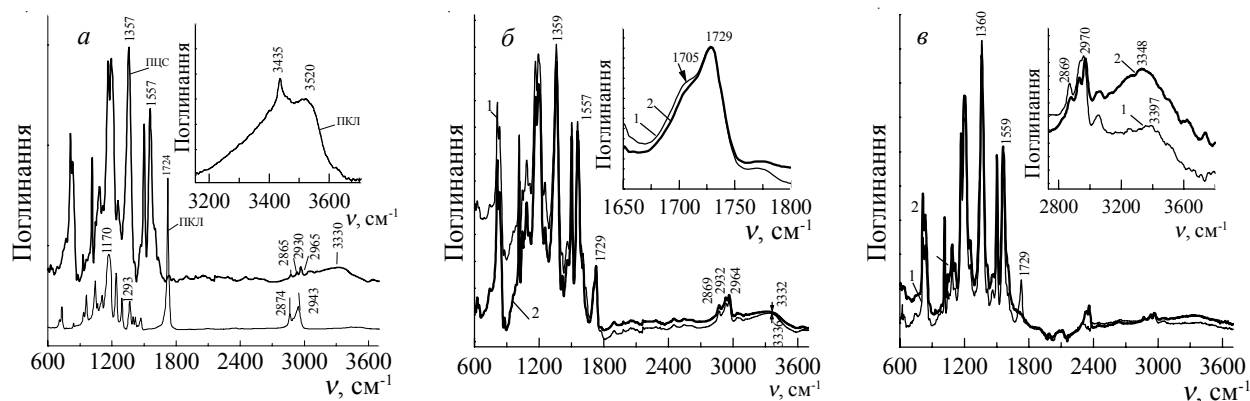


Рис. 1. ІЧ-спектри індивідуальних ПКЛ і ПЦС (а) (вказано на графіку), та зразків ПКЛ/ПЦС із вихідним вмістом ПКЛ 20 (б) та 30 % мас. (в): до (1) і після гідролізу (2)

під час синтезу ПЦС *in situ* за присутності поліуретанів, поліефірів (чи поліестерів) або каучуків, утворюються так звані гібридні ПЦ-сітки, оскільки наведені полімери повністю або частково вбудовуються в структуру ПЦС, що формується. Було встановлено, що це відбувається за рахунок хімічної взаємодії ціанатних груп диціанового ефіру бісфенолу А (ДЦБА) з уретановими групами (при використанні поліуретанів) [10, 17–20], з кінцевими реакційноздатними гідроксильними групами (у випадку використання поліефірів) [10, 21] чи гідразидними, ацилгідразоновими та ізоціанатними групами (у випадку каучуків) [23]. В роботах [22, 24, 25] ми встановили, що ПКЛ, що має кінцеві реакційноздатні гідроксильні групи, також частково (~50–70 %) хімічно вбудовується в структуру ПЦС, що формується. На рис. 2 наведено схему хімічного вбудовування макромолекул ПКЛ у сітчастий ПЦ, що формується, під час реакції циклотримеризації ДЦБЕ.

Типові ІЧ-спектри, наведені на рис. 1 (б, в) зразків складу ПЦС/ПКЛ з різним вихідним вмістом ПКЛ свідчать про те, що в цих зразках макромолекули ПКЛ зберегли свою хімічну індивідуальність, про що свідчить наявність у спектрах смуг поглинання, притаманних індивідуальному ПКЛ: $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ при 2669 cm^{-1} та $\nu(\text{C}=\text{O})$ при $\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$. Однак макромолекули ПКЛ втратили здатність до кристалізації, про що свідчить відсутність смуги поглинання $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ при 1293 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням цих груп, що знаходяться в кристалічній фазі ПКЛ [26]. Цей висновок підтверджено нижче даними ДСК.

Цікаво відмітити, що в зразках ПЦС/ПКЛ до і після гідролізу (рис. 1 б, в) присутній низькочастотний максимум при $\nu \sim 1705 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про те, що частина $\text{C}=\text{O}$ -груп ПКЛ зв'язані водневими зв'язками з групами OH [27]. У даних зразках це можливо в тому випадку, якщо частина макромолекул ПКЛ вбудовується в ПЦ-сітку лише одним кінцем (див. схему на рис. 2), внаслідок чого частина OH -груп, що не

прореагувала, може брати участь у формуванні водневих зв'язків з карбонільними групами ПКЛ. Смуги поглинання валентних коливань OH -груп ПКЛ в області $\nu \sim 3150\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1а) співпадають із широкою смугою поглинання при $\nu \sim 2750\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$, яка присутня в ПЦС, тому немає змоги зафіксувати низькочастотний зсув смуги поглинання $\nu(\text{OH})$, що відповідає коливанням зв'язаних водневими зв'язками OH -груп ПКЛ.

Після часткового гідролізу ПКЛ-складової в ІЧ-спектрах зразків, що містили 5–40 % мас. ПКЛ, інтенсивність смуг поглинання, які належать до валентних коливань груп $-\text{CH}_2-$ та $\text{C}=\text{O}$ ПКЛ-складової, суттєво зменшується (див. рис. 1 б, в), що підтверджує факт лише часткового гідролізу вбудованого ПКЛ, при цьому ми вважаємо, що невбудований ПКЛ повністю видаляється із зразків під час гідролізу. Ці висновки підтверджуються розрахунками, наведеними в табл. 1, з яких видно, що із підвищенням у зразках ПКЛ/ПЦС долі ПКЛ від 5 до 40 % мас. збільшується вміст хімічно вбудованого ПКЛ (від 4,0 до 23,1 %), але одночасно зростає його частка (від 20 до 56–60 %), яка видаляється під час гідролізу. Очевидно це можна пояснити тим, що значний вміст ПКЛ у вихідній суміші ПКЛ/ДЦБЕ призводить до формування більш дефектної гібридної сітки ПКЛ/ПЦС, що в подальшому полегшує процес гідролізу ПКЛ (вбудованого і невбудованого).

Було досліджено структуру та основні властивості гібридних ПКЛ/ПЦС систем у залежності від вмісту ПКЛ та аналогічних зразків після часткового гідролізу ПКЛ-складової. На рис. 3 подано експериментальні значення густини зразків ПКЛ/ПЦС до та після гідролізу. Видно, що після гідролізу густина всіх зразків дещо зменшується, що можна пояснити видаленням частки ПКЛ (під час гідролізу) та утворенням у зразках пористої структури. Останнє підтверджено нижче даними СЕМ та ДСК-термопорометрії.

Методом ДСК були вивчені теплофізичні характеристики вказаних зразків. На рис. 4 наведено

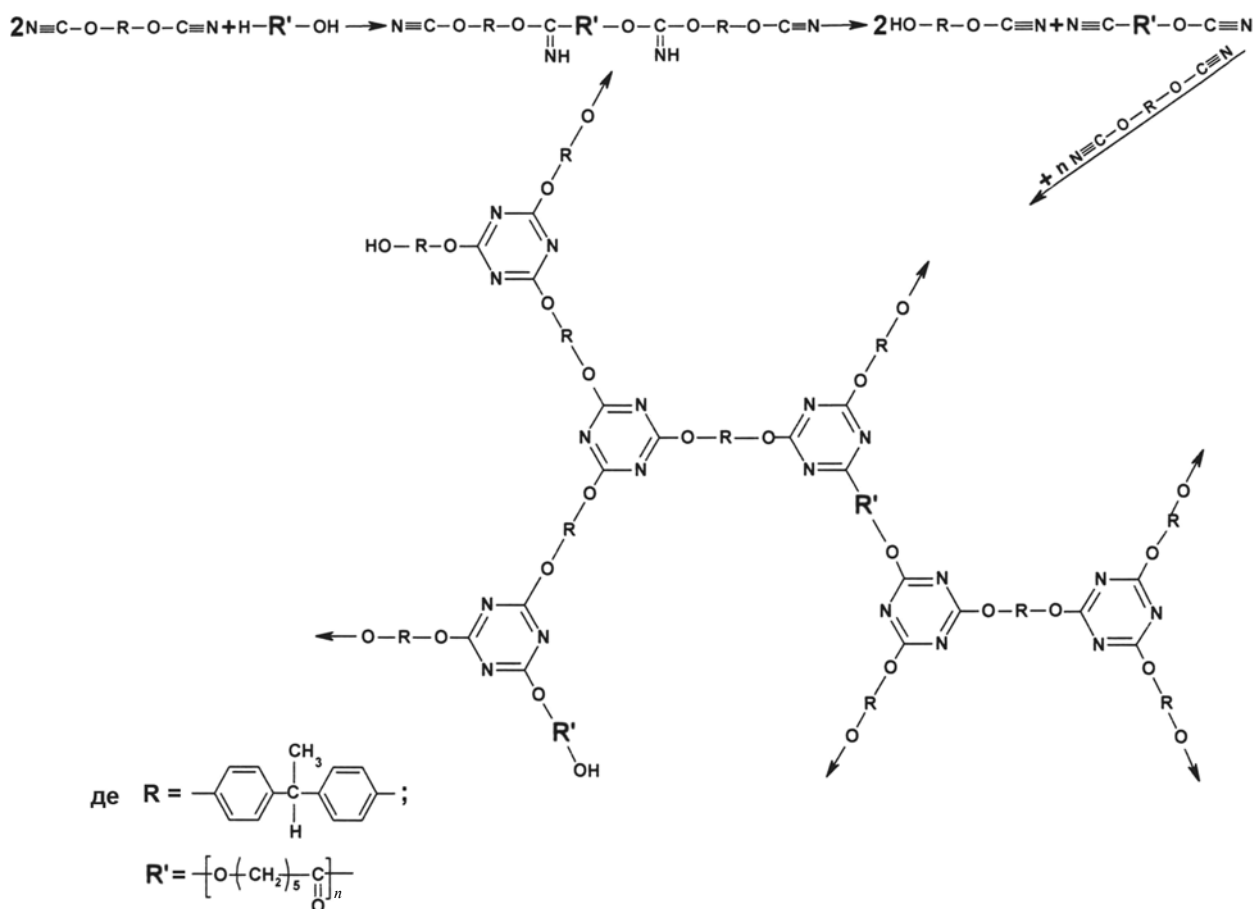


Рис. 2. Схема хімічного вбудовування ПКЛ у ПЦС

ДСК-термограми зразків індивідуальних ПКЛ (крива 1) і ПЦС (крива 2), а також зразка складу ПКЛ/ПЦС із вихідним вмістом ПКЛ 30 % мас. до (крива 3) та після (крива 4) гідролізу. Видно, що індивідуальний ПКЛ – напів-кристалічний полімер (ступінь кристалічності $X_{кр} \sim 51\%$), про що свідчить присутність інтенсивного ендотермічного піка з максимумом при $T_{nl} = 49\text{ }^\circ\text{C}$, який обумовлений плавленням кристалітів ПКЛ, і наявність ендотермічного переходу в області температур від -74 до $-57\text{ }^\circ\text{C}$, де фіксується температура склування ПКЛ ($T_{cm} = -66\text{ }^\circ\text{C}$),

основні теплофізичні характеристики ПКЛ наведені в табл. 2. Індивідуальна ПЦ-сітка – аморфний полімер із $T_{cm} = 241\text{ }^\circ\text{C}$ (див. табл. 2). Із поданих залежностей $C_p = f(T)$ зразків ПКЛ/ПЦС із вихідним вмістом ПКЛ 30 % мас. до та після гідролізу можна зробити висновок про те, що, по-перше, в цих зразках відсутній ендотермічний перехід, що відповідає плавленню ПКЛ-компонента, тобто формування ПЦ-сітки перешкоджає кристалізації макромолекул ПКЛ як хімічно вбудованих до ПЦС, так і невбудованих (у зразку до гідролізу). По-друге, видно, що в зразку

Таблиця 1. Втрата маси, частка гідролізованого ПКЛ і його вміст у зразках ПКЛ/ПЦС після їх гідролізу

Вихідний вміст ПКЛ у зразках ПКЛ/ПЦС ($w_{ПКЛ}$), % мас.	Втрата маси при гідролізі (Δm), % мас.	Частка гідролізованого ПКЛ ($w_{гідр}^a$), %	Вміст ПКЛ у зразках ПКЛ/ПЦС після гідролізу, ($w_{ПКЛ(n2)}^b$), % мас.
0	0	-	-
5	<1	<20	~ 4,0
10	4	40	6,3
15	6	40	9,5
20	11	55	10,1
30	18	60	14,6
40	22	56	23,1
100	100	100	-

Примітка – ^a визначали за рівнянням (1); ^b визначали за рівнянням (2).

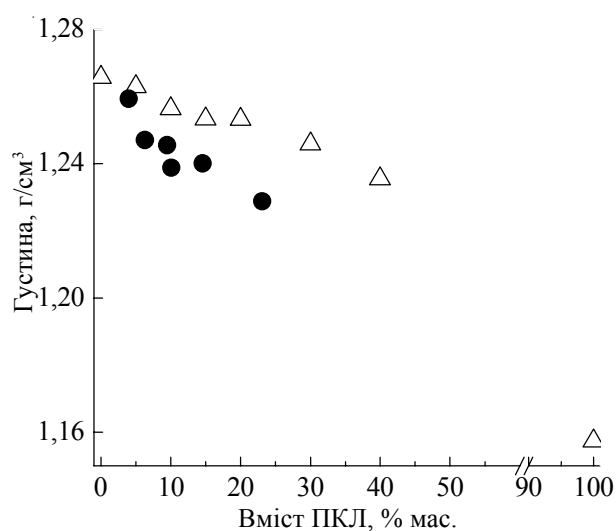


Рис. 3. Залежність густини гібридних зразків складу ПКЛ/ПЦС від вмісту ПКЛ: до (Δ) і після гідролізу (\bullet)

ПКЛ/ПЦС (до гідролізу) на відміну від індивідуального ПЦС, присутність 30 % мас. ПКЛ обумовлює значне розширення температурного інтервалу склування ($\Delta T_{ск}$) і зростання значень стрибка теплоємності (ΔC_p) (див. табл. 2), а на відповідній диференційній кривій (рис. 4б, крива 3) присутні, щонайменше, дві $T_{ск}$ з максимумами при 47 та 98 °С, наявність яких є результатом різної релаксаційної рухливості кінетичних сегментів компонентів системи, що свідчить про значну неоднорідність структури гібридної сітки цього зразка. По-третє, видно, що в зразку ПЦС/ПКЛ (після гідролізу) після видалення ~ 60 % ПКЛ (див. табл. 1) інтервал $\Delta T_{ск}$ значно звужується, зменшується величина ΔC_p , та зростає значення $T_{ск}$ ($T_{ск} = 166$ °С, див. табл. 2), видно також, що на диференційній кривій цього зразка (рис. 4б, крива 4) в області температур до ~ 130 °С відсутні будь-які ендотермічні переходи. Вказані зміни дають змогу зробити висновок, що знайдений у вихідному зразку (до гідролізу) ендотермічний перехід з $T_{ск} = 47$ °С обумовлений релаксаційною рухливістю макромолекул невбудованого лінійного ПКЛ, рухливість кінетичних сегментів якого значно обмежена хімічними вузлами гібридної сітки, в той час як перехід за $T_{ск} = 98$ °С відповідає процесу склування

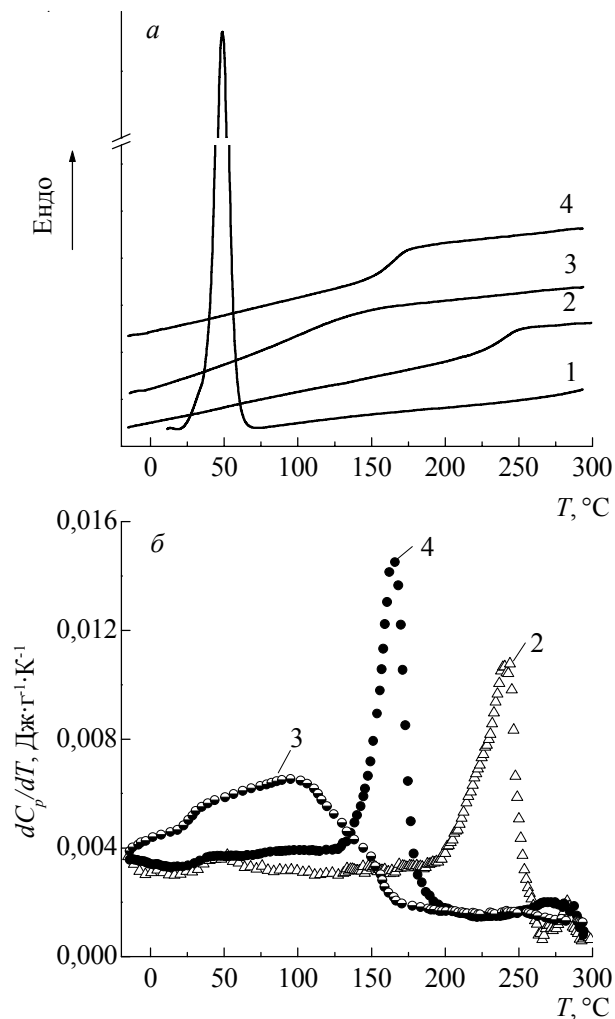


Рис. 4. ДСК-термограми (а) (для кращого порівняння криві здвинуті по осі Y) та відповідні диференційні криві dC_p/dT (б) для зразків індивідуальних ПКЛ (1) і ПЦС(2), та гібридних ПКЛ/ПЦС систем із вихідним вмістом ПКЛ 30 % мас.: до (3) та після гідролізу (4)

гібридної сітки ПКЛ/ПЦС, щільність якої, очевидно, значно менша в порівнянні із індивідуальним ПЦС.

Той факт, що величина $T_{ск}$ ПЦС-складової у вказаного зразка після гідролізу менша в порівнянні з $T_{ск}$ індивідуальної ПЦС (166 і 241 °С відповідно, див. табл. 2), ми пов'язуємо з двома причинами: 1) наявністю $\sim 14,6$ % хімічно вбудованого ПКЛ, тобто структура

Таблиця 2. Дані ДСК для індивідуальних ПЦС і ПКЛ, а також для зразків ПКЛ/ПЦС до та після їх гідролізу

Склад зразка	Вміст ПКЛ, % мас.	$T_{ск}$, °С	$\Delta T_{ск}$, °С	ΔC_p , Дж·г ⁻¹ ·К ⁻¹	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}^*$, Дж/гр	$X_{кр}$, %
ПЦС	0	241	34	0,286	-	-	-
ПКЛ/ПЦС							
- до гідролізу	30,0	47; 98	133	0,854	-	-	-
- після гідролізу	14,6	166	26	0,356	-	-	-
ПКЛ	100	-66	17	0,046	49	72,1	51

*Ентальпія 100 % кристалічного ПКЛ $\Delta H_f^0 = 142$ Дж/гр [D. Keroack, Y. Zhao, R.E. Prudhomme, Polymer 40 (1998) 243; B. Wunderlich, in: Macromolecular Physics, vol. 3, Academic Press, New York, 1973]

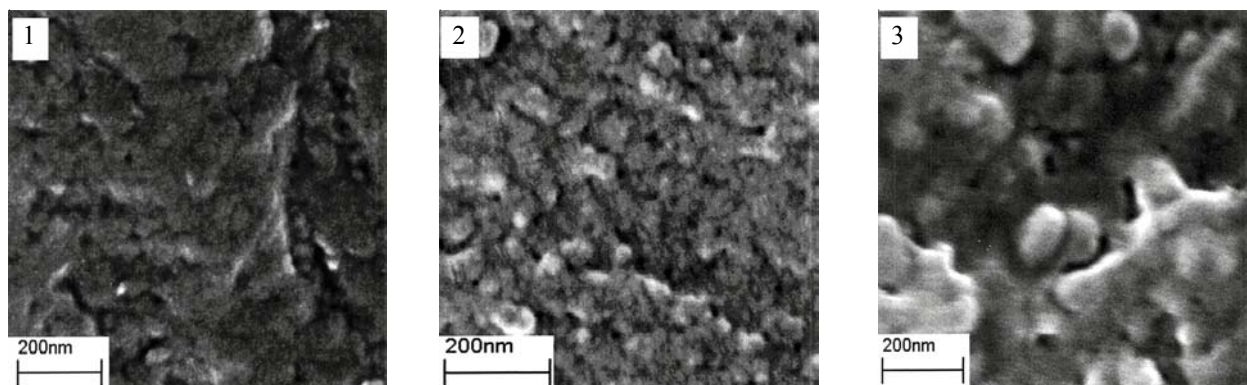


Рис. 5. Мікрофотографії СЕМ зразків пористих гібридних ПКЛ/ПЦС (після гідролізу) із вихідним вмістом ПКЛ: 10 (1), 30 (2) і 40 % мас. (3)

сітки ПКЛ/ПЦС гібридна і, отже, менш щільна; 2) появою пор у структурі зразка після видалення частки ПКЛ, тобто має місце формування пористої структури.

Наявність пор у зразках ПКЛ/ПЦС після часткового гідролізу ПКЛ-складової експериментально

підтверджується СЕМ мікрофотографіями, поданими на рис. 5. Видно, що зразки після гідролізу мають пори (на фотографіях це темні сфероподібні ділянки), при цьому в залежності від вмісту ПКЛ у зразках змінюються форма, розмір і щільність пор.

Методом ДСК-термопорометрії використовуючи

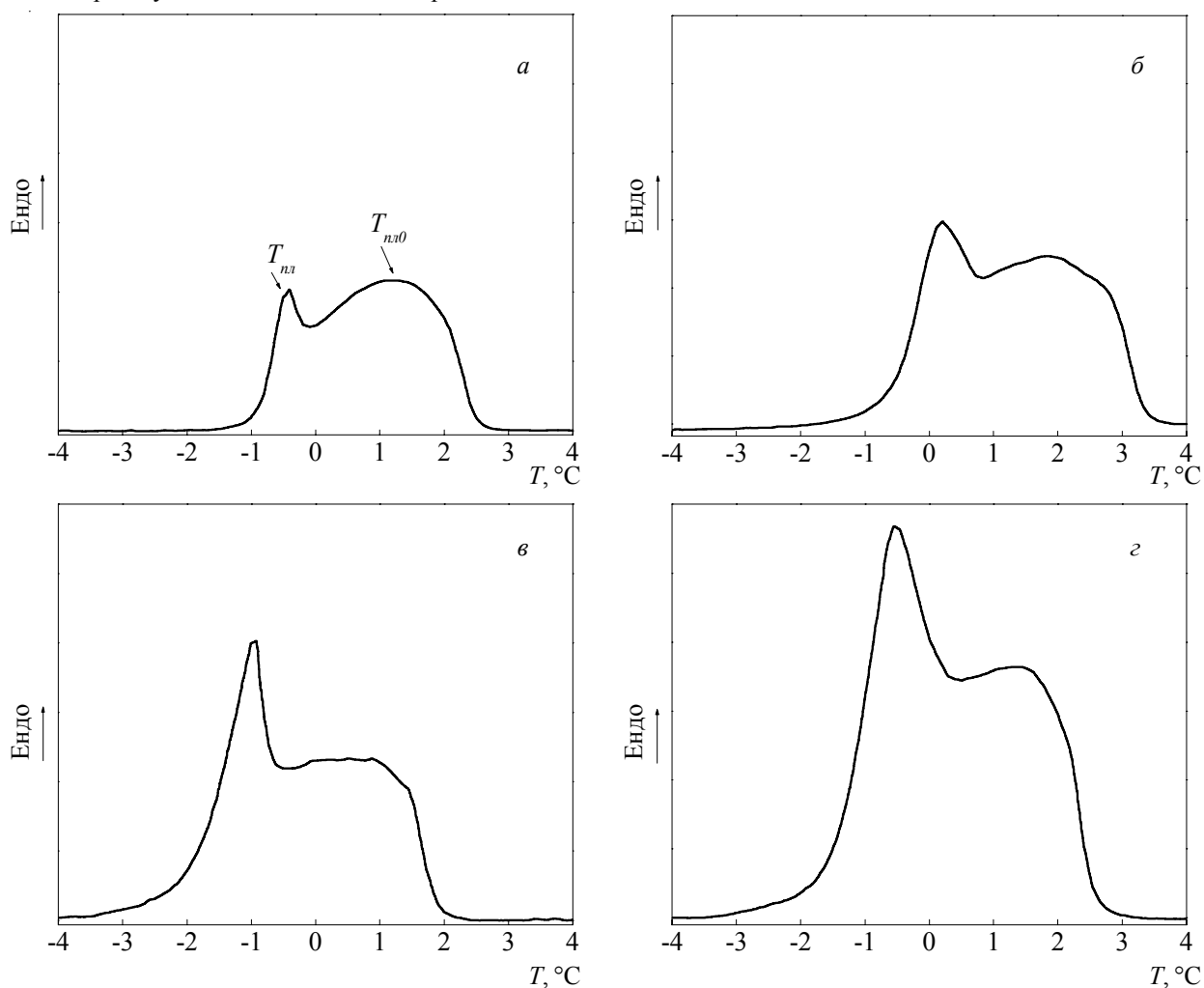


Рис. 6. Фрагменти ДСК термограм (в температурній області $T = -4 \div 4$ °С) для зразків пористих гібридних ПКЛ/ПЦС (після часткового гідролізу ПКЛ і набухання зразків у воді) із різним вихідним вмістом ПКЛ: 5 (а); 10 (б); 20 (в) і 30 % мас. (г)

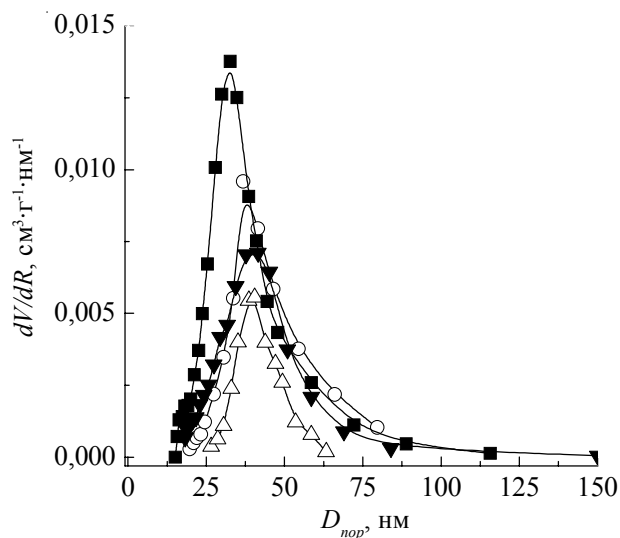


Рис. 7. Розподіл пор за розміром для пористих гібридних ПКЛ/ПЦС плівкових матеріалів із вихідним вмістом ПКЛ: 5 (Δ); 10 (\blacktriangledown); 20 (\circ) і 30 (\blacksquare) % мас.

вище наведені рівняння (3–5) у зразках ПКЛ/ПЦС (після гідролізу) було визначено такі характеристики пористої структури як діаметр пор, ($D_{пор}$), і розподіл пор за розміром, ($dV/dR = f(D_{пор})$). На рис. 6 наведені відповідні фрагменти ДСК термограм (у температурній області T від -4 до 4 °C) для зразків пористих гібридних ПКЛ/ПЦС (після часткового гідролізу ПКЛ і набухання зразків у воді) з різним вихідним вмістом ПКЛ, а на рис. 7 подані криві залежності $dV/dR = f(D_{пор})$ для цих зразків. Видно, що при нагріванні зразків на ДСК термограмах даних пористих зразків (які попередньо набухали в воді, як описано в експериментальній частині) з'являються два ендотермічні максимуми, які, як відомо [12–14], відповідають T_{nl} води, що знаходиться безпосередньо в порах (T_{nl}), та в решті об'єму зразка (T_{nl0}). Видно, що чим більший вихідний вміст ПКЛ у зразках, тим інтенсивніший перший ендотермічний перехід (в області температур від $\sim -2,5$ до $+0,5$ °C), що відповідає T_{nl} води в порах (рис. 6), також значно зростає інтенсивність

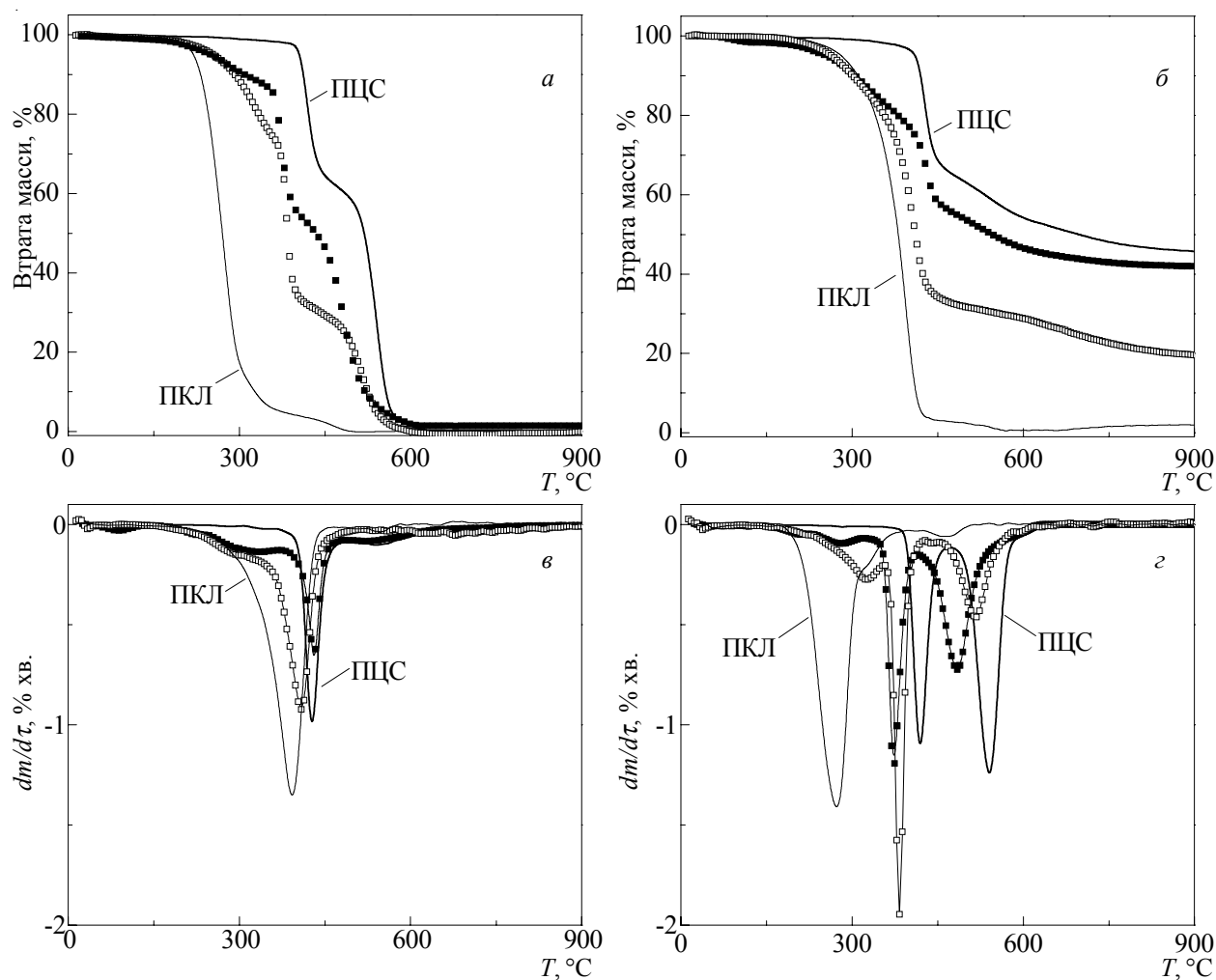


Рис. 8. ТГА криві втрати маси для зразків ПЦС, ПКЛ і гібридних сіток ПКЛ/ПЦС із вихідним вмістом ПКЛ 30 % мас. до (\square) і після гідролізу (\blacksquare): в атмосфері N_2 (а) та в атмосфері сумішей газів $N_2/O_2=1/1$ (б). На графіках (в) і (г) подані відповідні диференційні криві

Таблиця 3. Характеристики пористої структури зразків гібридних ПКЛ/ПЦС (після гідролізу)

Склад зразків гібридних ПКЛ/ПЦС, % мас.		Середній діаметр пор, $D_{пор(ср)}$, нм	Розподіл пор за розміром, $D_{пор}$, нм
до гідролізу	після гідролізу		
5 / 95	4,0 / 96,0	39	25–65
10 / 90	6,3 / 93,7	38	20–80
20 / 80	10,1 / 89,9	40	15–115
30 / 70	14,6 / 85,4	33	20–150
40 / 60	23,1 / 76,9	45	20–100

максимуму на залежності $dV/dR = f(D_{пор})$ (рис. 7). Це свідчить про збільшення об'єму води, що знаходиться в цих зразках всередині пор, а значить сумарний об'єм пор тут вищий. Розрахунки показують, що в цих зразках максимальний розмір пор не перевищує 150 нм, при цьому переважна більшість пор має діаметр ~ 33–45 нм (табл. 3).

Представляло інтерес оцінити як формування пористої структури впливає на термічні властивості досліджуваних зразків. На рис. 8 подані типові ТГА криві втрати маси під час термічної (в N_2) або термоокиснювальної (в $O_2/N_2=1/1$) деструкції зразками індивідуальних ПЦС і ПКЛ, а також зразка гібридної сітки ПКЛ/ПЦС із вмістом ПКЛ 30 % мас., і цього ж зразка після часткового гідролізу ПКЛ-складової. Основні термічні характеристики досліджених зразків наведено в табл. 4. Особливості термічної та термоокиснювальної деструкції вихідних (до гідролізу) зразків гібридних сіток ПКЛ/ПЦС у залежності від вмісту в них ПКЛ було вивчено детально раніше в роботі [25].

Порівняльний аналіз даних рис. 8 і табл. 4 дає змогу зробити такі основні висновки:

1) стійкість до термічної та термоокиснювальної деструкції вихідного зразка гібридної сітки ПКЛ/ПЦС=

30/70 і отриманого після гідролізу пористого зразка складу ПКЛ/ПЦС=14,6/85,4 нижча, ніж у індивідуального ПЦС, але значно вища, ніж у ПКЛ;

2) перша стадія термічної деструкції в обох зразках гібридних сіток обумовлена присутністю ПКЛ (хімічно вбудованого і невбудованого), видно, що після видалення під час гідролізу ~60 % ПКЛ, величина T_{d1} зростає на 10 °С, а втрата маси за T_{d1} дещо зменшується;

3) термічна стійкість пористого зразка гібридної сітки ПКЛ/ПЦС вища в порівнянні з вихідним зразком (до гідролізу), про що свідчать більш високі значення T_{d1} , $T_{d2(max)}$ і $T_{d(50\%)}$ і, відповідно, менші величини втрати маси m_1 і m_2 , а також високий коксовий залишок ($m_{коч} = 42\%$). Очевидно, що це, в першу чергу, пов'язано із меншим вмістом ПКЛ, тому ми вважаємо, що формування пористої структури істотно не впливає на термостійкість цих зразків;

4) стійкість до термоокиснювальної деструкції у пористого зразка гібридної сітки ПКЛ/ПЦС також вища в порівнянні із аналогічним зразком до гідролізу, особливо в температурному діапазоні 305–485 °С, видно, що крива втрати маси за формою наближається до кривої ПЦС. Це дає підставу вважати, що при більш

Таблиця 4. Термічні властивості індивідуальних компонентів, а також зразків ПКЛ/ПЦС до та після їх гідролізу (дані ТГА)

Склад зразка, % мас.	T_{d1}^a , °С	$T_{d2(max)}$, °С	T_{d3} , °С	$T_{d(5\%)}^b$, °С	$T_{d(50\%)}^b$, °С	m_1^r , % мас.	m_2 , % мас.	m_3 , % мас.	$m_{коч}^d$, % мас.
Термічна деструкція (в N_2)									
ПЦС 100	-	427	544	411	698	-	17	59	46
ПКЛ/ПЦС = 30/70 (до гідролізу)	299	409	-	268	411	11	48	-	20
ПКЛ/ПЦС = 14,6/85,4 (після гідролізу)	309	431	536	267	548	9	33	51	42
ПКЛ 100	-	393	-	280	381	-	67	-	2
Термоокисна деструкція (в $O_2/N_2=1/1$)									
ПЦС 100	-	420	540	406	518	-	19	69	0,2
ПКЛ/ПЦС = 30/70 (до гідролізу)	328	383	518	253	386	17	47	87	0,1
ПКЛ/ПЦС = 14,6/85,4 (після гідролізу)	279	374	484	230	426	8	30	73	0,6
ПКЛ 100	-	275	461	220	270	-	56	98	0,3

^a $T_{d(i)}$ – температура максимальної швидкості деструкції i -тої стадії деструкції; ^b $T_{d(5\%)}$ – температура деструкції визначена при 5 %-вій втраті маси зразком; ^b $T_{d(50\%)}$ – температура деструкції визначена при 50 %-вій втраті маси зразком; ^r m_i – втрата маси зразка за температур деструкції $T_{d(i)}$; ^d $m_{коч}$ – коксовий залишок.

повному гідролізі ПКЛ можна одночасно удосконалити пористу структуру зразків і підвищити їхні термічні властивості.

Висновки

Таким чином синтезовані та досліджені нові нанопористі плівкові матеріали на основі термостійких ПЦС, отриманих шляхом синтезу *in situ* поліціануратної сітки із ДЦБЕ за присутності гідролітично лабільного ПКЛ, вихідний вміст ПКЛ був 5–40 %. Встановлено, що ПКЛ під час синтезу частково хімічно вбудовується в ПЦС, що формується, а при подальшому гідролізі ПКЛ частково видаляється (20–60 % у залежності від вихідного вмісту ПКЛ) із утвореної гібридної сітки ПКЛ/ПЦС, внаслідок чого в зразках формується пориста структура. ДСК дослідження показали, що формування ПЦ-сітки перешкоджає кристалізації макромолекул ПКЛ (як хімічно вбудованих, так і невбудованих), отримані вихідні та пористі

гібридні сітки ПКЛ/ПЦС повністю аморфні. Встановлено, що T_{ck} пористого зразка складу ПКЛ/ПЦС = 14,6/85,4 (% мас.) на 75 °С нижча в порівнянні з T_{ck} індивідуального ПЦС, що ми пов'язуємо як із зменшенням щільності гібридної сітки (через присутність ~14,6 % хімічно вбудованого ПКЛ), так і з появою пор. Знайдено, що стійкість до термічної та термоокиснювальної деструкції пористих зразків гібридної сітки ПКЛ/ПЦС вища в порівнянні із аналогічними вихідними зразками. Розрахунки показали, що максимальний розмір пор не перевищує 150 нм, при цьому переважна більшість пор має діаметр ~ 33-45 нм.

Автори висловлюють щире подяку НАН України та CNRS (Франція) за фінансову підтримку в рамках угоди про міжнародне співробітництво між Україною та Францією (проект № 16813).

Література

1. Брик М.Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. –К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2006 –Т.1. – 658 с.
2. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2000. – 43, № 6. – С.764–768.
3. Hamerton I, editor. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. – Glasgow: Chapman & Hall, 1994. –358 p.
4. Nair C. P. R., Mathew D., Ninan K. N. Cyanate ester resins, recent developments // Advances in Polymer Science.–2000.–V.155.– P.1–99.
5. Hedrick J.L., Russell T.P., Hedrick J.C., Hilborn J.G. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. –1996. –34. – P.2879–2888.
6. Hedrick J.L., Labadie J.W., Russell T., Warharker V. // Polymer. –1993. –34. – P.22.
7. C.Trautmann, W. Bruchle, R. Spohr et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. –1996. – B 111. – P.70–74.
8. R.G. Musket. // J. Appl. Phys. –2006. – 99. – P.114314.
9. Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Dmitriev S.N et al.// J. Membrane Sci. –2006. –282. – P.393–400.
10. Fainleib A., Grigoryeva O., Pissis P. in “Focus on Natural and Synthetic Polymer Science”, C. Vasile, G.E. Zaikov, editors. – N.Y.: Nova Science Publishers, 2006. – Chapter 3. – P.49–84.
11. Kiefer J., Hilborn J.G., Hedrick J.L. et al.// Macromolecules.–1996.–29.– P.8546–8648.
12. Brun, M.; Lallemand, A.; Quinson, J.-F.; Eyraud, C.// Thermochim. Acta. –1977. –21. – P.59.
13. Iza, M.; Woerly S.; Danumah, C.; et al. // Polymer. – 2000. –41. – P.5885.
14. Hay J. N.; Laity P. R.// Polymer. –2000. –41. – P.6171.
15. Bershtein V.A., Egorova L.M., Ryzhov V.P. et al. // J. Macromol.Sci., Phys. –2001. –B40, № 1. – P.105–131.
16. T. Elzein, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, et al. // J. Colloid Interface Sci. –2004. –273. – P.381–387.
17. Fainleib A., Kozak N., Grigoryeva O. et al. // Polym. Degr. Stab.–2002.–76, № 3.–P.393–399.
18. Fainleib A., Grigoryeva O., Hourston D. // Macromol. Symp.–2001.–164.– P.429–442.
19. Fainleib A., D. Hourston, O. Grigoryeva et al. // Polymer.–2001.–42.– P.8361–8372.
20. Fainleib A.M., Grigoryeva O.P., Hourston D.J.// Int. J. Polym. Mat.–2001.–51, №1–2.–P.57–75.
21. Fainleib A., Grenet J., Garda M. R. et al. // Polym. Degr. Stab.–2003.– 81, № 3.– P.423–430.
22. Grande D., Lacoudre N., Lorthioir C. et al. // Polym. Mater. Sci. Eng. –2007. –97. – P.426–427.
23. Гриценко В.В. Модифікація сітчастих поліціануратів реакційноздатними олігомерами та полімерами: Автореф. дис... канд-та хім. наук. – К.: IXBC. – 2004.
24. Fainleib A., Grigoryeva O., Garda M.R. et al. Appl. Polym. Sci.–2007.–106.– P.3929–3938.
25. Григорьева О.П., Гусакова К.Г., Файнлейб А.М. et al. Успіхи полімерної науки. –Київ–Львів: Українська академія друкарства, хххх. – С. 217-229.
26. M.M. Coleman, J. Zarian // J. Polym. Sci. –1979. – B17. – P. 837.
27. Тарутіна Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральний аналіз полімерів. –Л.: Хімія, 1986.-248 с.

Надійшла до редакції 22 жовтня 2007 р.

Новые нанопористые материалы на основе термостойких полициануратов

О.П. Григор'єва¹, К.Г. Гусакова¹, А.М. Файнлейб¹, D. Grande², N. Lacoudre²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Equipe “Systemes Polymeres Complexes”, Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris XII, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Синтезированы и исследованы новые нанопористые пленочные материалы на основе термостойких полициануратов, полученных путем синтеза in situ полициануратной сетки (ПЦС) в присутствии гидролитически лабильного поли-ε-капролактона (ПКЛ). Установлено, что ПКЛ в процессе синтеза частично химически встраивается в формирующуюся ПЦС, а при дальнейшем гидролизе ПКЛ частично извлекается из образованной гибридной сетки ПКЛ/ПЦС, вследствие чего в образцах формируется пористая структура. Методами ИК-спектроскопии, ДСК, ТГА, ДСК-термопорометрии и СЕМ исследовано структуру и свойства исходных и пористых гибридных ПКЛ/ПЦС материалов.

New nanoporous materials based on thermosetting polycyanurates

O.P. Grigoryeva¹, K.G. Gusakova¹, A.M. Fainleib¹, D. Grande², N. Lacoudre²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske, shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Equipe “Systemes Polymeres Complexes”, Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris XII, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

New nanoporous film materials based on thermosetting polycyanurates, obtaining by synthesis in situ of polycyanurate network (PCN) in the presence of labile poly-ε-caprolactone (PCL) were developed and investigated. It was established, that during synthesis PCL partially incorporates into PCN formed, and after the following hydrolysis is partially removed out of the hybrid PCL/PCN network. Consequently, porous structure in the samples was generated. Structure and properties of initial and porous hybrid PCL/PCN materials were characterized using IR-spectroscopy, DSC, TGA, DSC-thermoporometry and SEM analysis.