

УДК 54-126: 678-19: 66.061.3

Структура и свойства мезопористых сетчатых гибридных полициануратов

О.П. Григорьева¹, К.Г. Гусакова¹, А.М. Файнлейб¹, D. Grande²

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 мезопористые пленочные материалы на основе термостойких полициануратов, полученных in situ путем синтеза полициануратной сетки (ПЦС) в присутствии линейного поли-ε-капролактона (ПКЛ). Мезопористая структура в исследуемых гибридных ПЦС/ПКЛ материалах формировалась после экстракции химически невстроенного ПКЛ. Методами ИК-спектроскопии, ДСК, ТГА, ДСК-термопорометрии и СЭМ исследованы структура и свойства исходных и пористых гибридных ПЦС/ПКЛ пленочных материалов.

Известно, что сетчатые полицианураты (ПЦ) имеют ценный комплекс свойств, а именно: высокую термо- и огнестойкость, адгезию к металлам и стекловолокну, стойкость к агрессивным средам, а также низкие диэлектрические потери и водопоглощение [1–3]. Поэтому представляло интерес изучить возможность получения гибридных сетчатых полициануратов с химически встроенными лабильными гетероцепными фрагментами, при частичном разрушении которых в материале будет формироваться пористая структура и, следовательно, данные материалы можно использовать в качестве мембран, способных работать, например, в агрессивных средах при повышенных температурах. В наших предыдущих работах [3–8] изучены структура и свойства гибридных ПЦС/ПКЛ пленочных материалов, в которых пористая структура формировалась в результате гидролиза линейного ПКЛ, который частично химически был встроен в структуру ПЦС. Обнаружено, что в процессе гидролиза от 20 до 60 % ПКЛ (в зависимости от исходного содержания ПКЛ) разрушается и удаляется из гибридной сетки ПЦС/ПКЛ. Вследствие этого формировалась пористая структура: средний размер (диаметр) пор был равен ~33–45 нм, а максимальный размер пор не превышал ~150 нм. В работах [8, 9] показано, что пористую структуру в сетчатых ПЦС можно создать путем проведения реакции полициклотримеризации ДЦБЕ в присутствии высококипящего растворителя (диметилфталата), который по окончании синтеза удалялся, что приводило к формированию пор со средним размером ~20–50 нм.

Целью данной работы было изучить возможность получения мезопористых сетчатых гибридных ПЦС/ПКЛ пленочных материалов путем синтеза *in*

situ сетчатого полицианурата в присутствии поли-ε-капролактона, ПКЛ, с последующей экстракцией химически невстроенного ПКЛ. В данной работе исследованы структура и основные свойства полученных исходных и пористых гибридных ПЦС/ПКЛ пленочных материалов.

Экспериментальная часть

Гибридные сетчатые ПЦС/ПКЛ пленочные материалы получены путем циклотримеризации 1,1'-бис(4-цианатофенил)этана (ДЦБЕ, фирма HUNSTMAN) в присутствии поли-ε-капролактона (ПКЛ, $M_w \sim 2000$, фирма ALDRICH). Предварительно ПКЛ растворяли в расплаве ДЦБЕ при 100 °С, вакуумировали в течение 5 мин., затем расплав ДЦБЕ/ПКЛ заливали в пресс-форму, покрытую антиадгезионной пленкой, помещали в программируемый термощкаф, где осуществляли ступенчатый нагрев образцов (от 150 до 210 °С в течение 9 ч.). Были получены пленки ПЦС/ПКЛ толщиной до 100 мкм следующих составов: 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 70/30, 60/40 и 50/50 % мас.

Для получения пористых ПЦС-содержащих систем проведена экстракция ПКЛ с использованием аппарата Сокслета (в кипящем ацетоне в течение 16 ч.). Степень встраивания ПКЛ в ПЦС-сетку рассчитывали исходя из предположения о полном экстрагировании ПКЛ, который не был химически встроен в ПЦС-сетку.

Фурье ИК-спектры получены с использованием «Bruker Tensor 27 DTGS» спектрометра в области от 4000 до 450 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} .

ДСК исследования выполнены с использованием калориметра «Perkin-Elmer-7» в атмосфере азота, масса образцов составляла ~10 мг, скорость нагрева равна 20 °С/мин.

ТГА исследования выполнены с использованием «Setaram TG TDA92 Thermobalance», при этом образцы массой 10–15 мг нагревали в интервале температур от 20 до 900 °С со скоростью, равной 10 °С/мин. в инертной среде.

Для характеристики пористой структуры образцов использовали метод ДСК-термопорометрии, позволяющий определить диаметр пор и их распределение по размерам в пористых образцах, базируясь на эффекте Гиббса-Томпсона, а именно, фиксируя изменение температуры плавления ($T_{пл}$) растворителя (в нашем случае воды), находящегося непосредственно в порах [11–13]. С этой целью проводили набухание образцов пористых пленок в деионизированной воде в течение ~ 250 ч. Затем записывали ДСК-термограммы с использованием калориметра “ТА Instruments Q100” в температурном интервале от -50 до +5 °С со скоростью нагрева 1 град./мин. Масса образца составляла 0,010–0,015 г. Диаметр пор ($D_{пор}$), рассчитывали по формуле [11–13]:

$$D_{пор} = 2 \cdot \left(0,68 - \frac{32,33}{T_{пл} - T_{пл0}} \right), \quad (1)$$

где: $T_{пл}$ и $T_{пл0}$ – температуры плавления воды, находящейся непосредственно в порах и в остальном объеме образца соответственно. Распределение пор по размеру, (dV/dR), определяли с использованием уравнения [11–13]:

$$dV/dR = \frac{dq/dt \cdot (T_{пл} - T_{пл0})^2}{32,33 \cdot \rho \cdot v \cdot m \cdot \Delta H(T)}, \quad (2)$$

где: V – объем пор; R – радиус пор; dq/dt – тепловой поток, определяющийся по ДСК; ρ – плотность воды; v – скорость нагрева образца; m – масса образца; $\Delta H(T)$

– энтальпия плавления воды. Значения $\Delta H(T)$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta H(T) = 332 + 11,39 \cdot (T_{пл} - T_{пл0}) + 0,155 \cdot (T_{пл} - T_{пл0})^2. \quad (3)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры индивидуальных образцов ПЦС и ПКЛ (кривые 1 и 4 соответственно), а также образца гибридной сетки состава ПЦС/ПКЛ=80/20 (% мас.) до (кривая 2) и после (кривая 3) частичной экстракции ПКЛ. Отсутствие в спектре индивидуального ПЦС полос поглощения цианатных групп при 2236–2272 см^{-1} свидетельствует о том, что реакция полициклотримеризации ДЦБЕ с образованием ПЦС прошла полностью [1–3, 14]. Аналогично, в ИК-спектре образца состава ПЦС/ПКЛ=80/20 (% мас.) (как и в образцах других составов) не был зафиксирован непрореагировавший мономер ДЦБЕ. Одновременно в спектрах данных образцов присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1357 и 1557 см^{-1} , которые относят, соответственно, к валентным колебаниям триазинового цикла и связи фенил-кислород-триазин ПЦС.

О присутствии ПКЛ в образцах ПЦС/ПКЛ (до и после экстракции невстроенного ПКЛ) свидетельствует интенсивная полоса поглощения при 1729 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ ($\nu \text{C}=\text{O}$) из ПКЛ [15]. Однако, видно, что в спектре индивидуального ПКЛ интенсивная полоса поглощения $\nu \text{C}=\text{O}$ расположена при 1724 см^{-1} , т. е. в образцах состава ПЦС/ПКЛ=80/20 (до и после экстракции) имеет место частотный сдвиг полосы $\nu \text{C}=\text{O}$ и, кроме того, наблюдается ее расщепление и появление низкочастотного максимума при 1704 или 1711 см^{-1} (рис. 1, кривые 2 и 3). Последнее, как известно [16], свидетельствует о присутствии связанных водородными связями групп $\text{C}=\text{O}$. Аналогичные данные были получены для образцов других составов (спектры не приводятся). Отметим также, что в образцах ПЦС/ПКЛ после экстракции невстроенного ПКЛ имеет место снижение интенсивности полосы поглощения $\nu \text{C}=\text{O}$ (рис. 1, кривая 3), что подтверждает факт уменьшения доли ПКЛ в этих образцах (в сравнении с исходными).

Поскольку химически невстроенный ПКЛ, макромолекулы которого имеют ОН-группы на концах цепи, удаляется в процессе экстракции из гибридной ПЦС/ПКЛ сетки, то можно предположить, что часть макромолекул ПКЛ встраивается в ПЦС-сетку только одним концом (рис. 2), вследствие чего оставшиеся ОН-группы макромолекул ПКЛ могут участвовать в формировании водородных связей с группами $\text{C}=\text{O}$.

Факт химического встраивания ПКЛ в растущую ПЦС-сетку подтверждается данными гель-фракции, представленными на рис. 3. Видно, что экспериментальные значения гель-фракции для всех композиций выше соответствующих теоретических значений, рассчитанных из предположения полного отсутствия

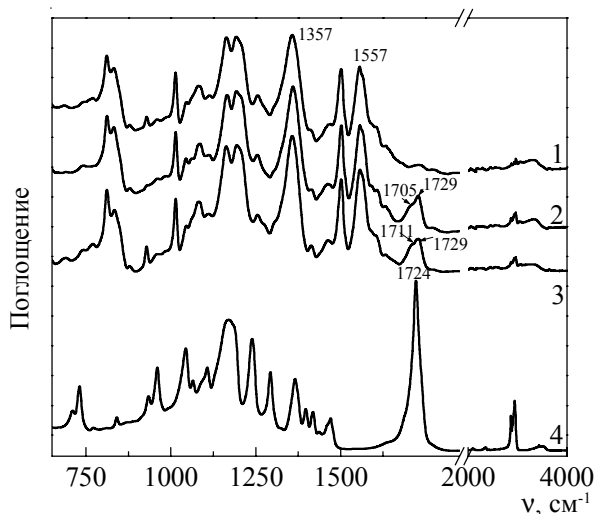


Рис. 1. ИК-спектры: индивидуальный ПЦС (1); образцов гибридных ПЦС/ПКЛ сеток с исходным содержанием ПКЛ 20 % мас. до (2) и после (3) частичной экстракции ПКЛ; индивидуальный ПКЛ (4)

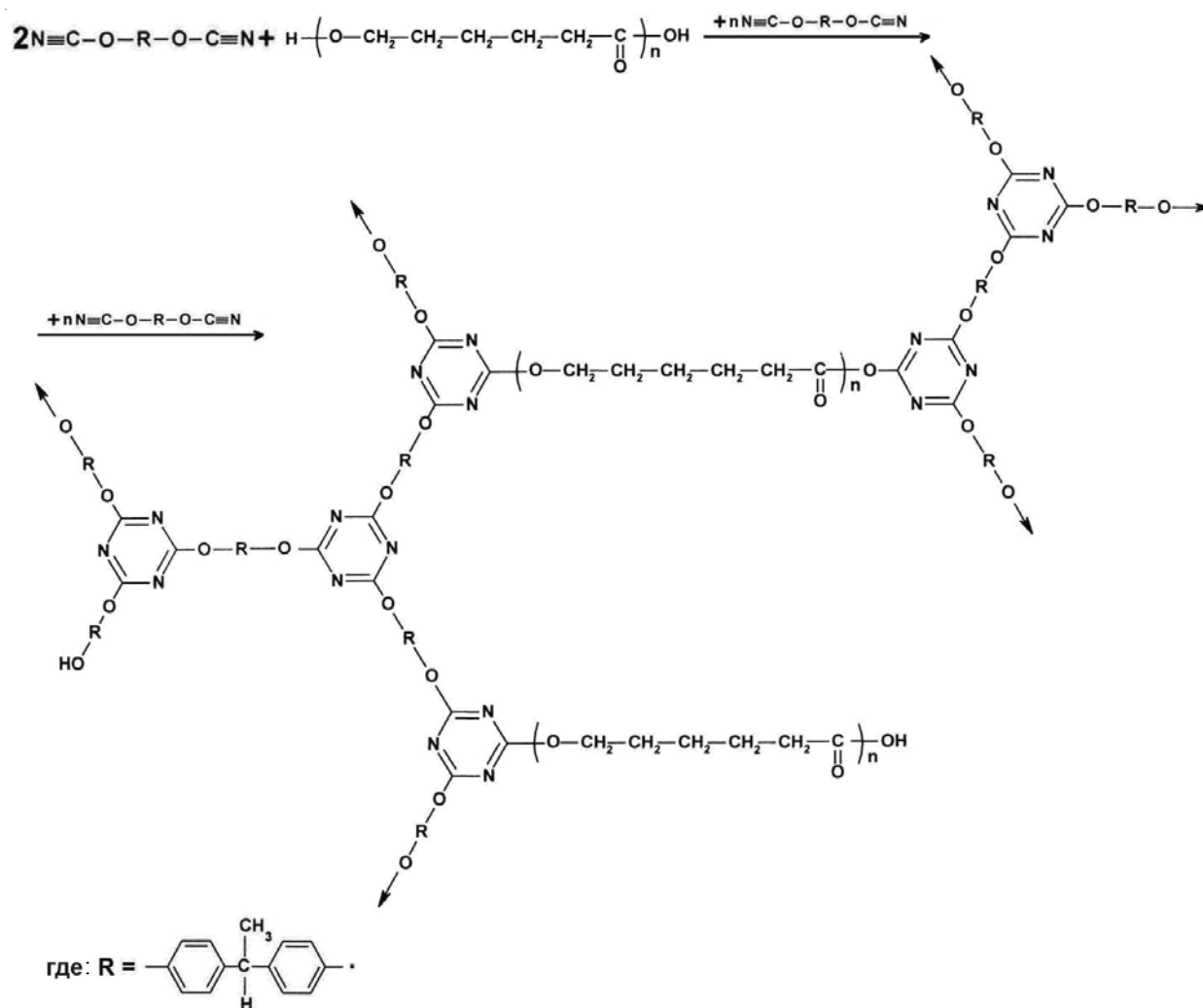


Рис. 2. Схема формирования гибридной ПЦС/ПКЛ сетки за счет химического встраивания макромолекул ПКЛ в структуру *in situ* формирующейся ПЦС

химического встраивания ПКЛ в ПЦС. Из полученных данных были рассчитаны доля химически встроеного и невстроенного ПКЛ, а также степень встраивания ПКЛ в ПЦС-сетку (рис. 4). Видно, что степень встраивания ПКЛ во всех образцах достаточно высокая и составляет 52÷71 %; с ростом доли ПКЛ от 5 до 50 % она закономерно повышается, при этом содержание встроеного ПКЛ достигает 35,7 %, а невстроенного – 14,3 % практически не изменяясь в образцах с исходным содержанием ПКЛ 30÷50 %. Можно предположить, что при формировании гибридной сетки ПЦС/ПКЛ, которая характеризуется меньшей эффективной плотностью сшивки и имеет большее сродство к ПКЛ, диффузия макромолекул ПКЛ в объеме образца происходит легче, что приводит к росту степени встраивания ПКЛ. Полученные данные согласуются с результатами исследований, представленными ранее в работах [17–22], где были изучены особенности модификации ПЦС различными реакционноспособными полиэфирами и каучуками.

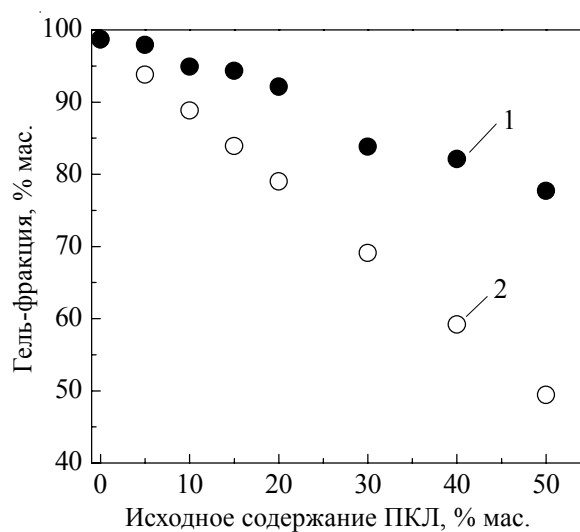


Рис. 3. Концентрационная зависимость гелевой фракции образцов ПЦС/ПКЛ: экспериментальные (1) и аддитивные данные (2)

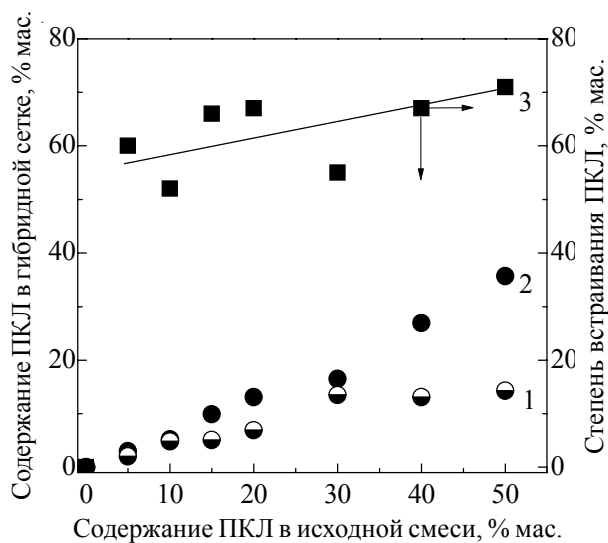


Рис. 4. Концентрационные зависимости содержания в гибридной сетке невстроенного (1) и химически встроенного ПКЛ (2), а также степени встраивания ПКЛ (3)

Представляло интерес исследовать и сравнить теплофизические и термические свойства образцов гибридных ПЦС/ПКЛ сеток до и после экстракции невстроенного ПКЛ в зависимости от доли ПКЛ в исходной смеси. На рис. 5 приведены типичные ДСК-термограммы для ПЦС/ПКЛ систем с различным исходным соотношением компонентов. Прежде всего, следует отметить, что индивидуальный ПКЛ является полукристаллическим полимером ($T_{пл} \sim 49^\circ\text{C}$; $T_{см} \sim -66^\circ\text{C}$), однако ни в одном из исследованных образцов ПЦС/ПКЛ плавление ПКЛ-компонента не проявляется, что свидетельствует, очевидно, о подавлении процесса кристаллизации маромолекул ПКЛ (как химически встроенных, так и невстроенных) вследствие формирования густосшитой гибридной ПЦС/ПКЛ сетки. Индивидуальная ПЦ-сетка является аморфным полимером с $T_{см} \sim 241^\circ\text{C}$.

Сравнивая представленные ДСК термограммы можно заключить, что, во-первых, во всех исходных образцах ПЦС/ПКЛ (до экстракции) в отличие от индивидуального ПЦС, присутствие 20 ÷ 50 % ПКЛ обуславливает существенное снижение значений $T_{см}$ ПЦС-компонента (до $\sim 173 \pm 55^\circ\text{C}$) и расширение температурного интервала стеклования ($\Delta T_{см}$). Оба эти факта свидетельствуют о том, что релаксационная подвижность кинетических сегментов (очевидно, межузловых фрагментов) гибридной ПЦС/ПКЛ сетки в образцах ПЦС/ПКЛ существенно выше в сравнении с образцом ПЦС, что обусловлено как снижением эффективной плотности сшивки гибридной сетки (за счет химического встраивания макромолекул ПКЛ), так и пластифицирующим эффектом невстроенного ПКЛ. Кроме того, в работе [4] нами было показано, что гибридная ПЦС/ПКЛ сетка характеризуется

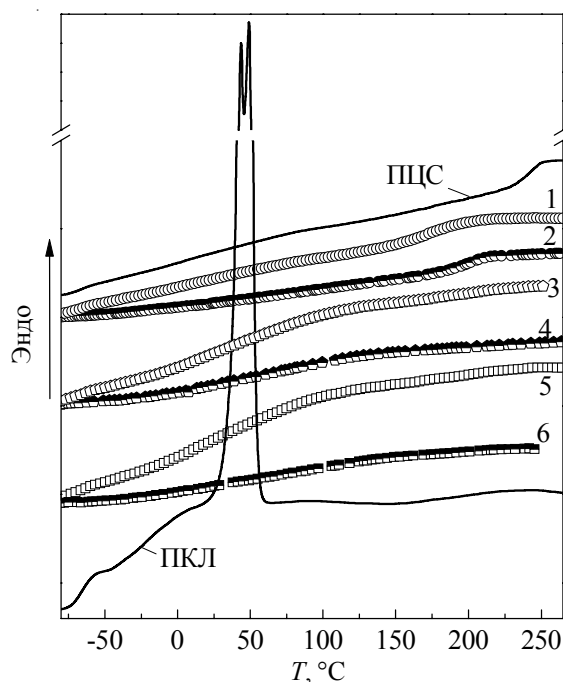


Рис. 5. ДСК-термограммы (для лучшего сравнения кривые последовательно сдвинуты по оси “у”) исследуемых образцов: индивидуальные ПЦС и ПКЛ (указано на графике); гибридные ПЦС/ПКЛ исходные (открытые символы) и пористые (полузакрытые символы) с исходным содержанием ПКЛ: 20 (1, 2); 40 (3, 4) и 50 % мас. (5, 6)

существенной неоднородностью структуры: было обнаружено, что в образце состава ПЦС/ПКЛ=70/30 эндотермический переход, соответствующий процессу стеклования, является суперпозицией, как минимум, двух релаксационных переходов с $T_{см1} \sim 47^\circ\text{C}$ и $T_{см2} \sim 98^\circ\text{C}$. Было установлено, что эндотермический переход с $T_{см1} \sim 47^\circ\text{C}$ обусловлен релаксационной подвижностью макромолекул невстроенного линейного ПКЛ, подвижность кинетических сегментов которого значительно ограничена химическими узлами гибридной сетки, в то время как переход при $T_{см2} \sim 98^\circ\text{C}$ соответствует процессу стеклования гибридной сетки ПКЛ/ПЦС, густота которой значительно меньше по сравнению с индивидуальной ПЦС. Аналогичная неоднородность сетчатой структуры наблюдается во всех исследованных гибридных образцах ПЦС/ПКЛ, при этом с повышением доли ПКЛ значения $T_{см}$ закономерно снижаются, а структурная неоднородность растет.

В образцах ПЦС/ПКЛ после экстракции химически невстроенного ПКЛ (рис. 5, кривые 2, 4 и 6) наблюдается значительное сужение интервала $\Delta T_{см}$ и повышение значений $T_{см}$ по сравнению с аналогичными образцами до экстракции. Например, образец ПЦС/ПКЛ с исходным содержанием ПКЛ 20 % характеризуется $T_{см} \sim 173^\circ\text{C}$ и $\Delta T_{см} \sim 58^\circ\text{C}$, однако после экстракции $\sim 7,9\%$ невстроенного ПКЛ, значение

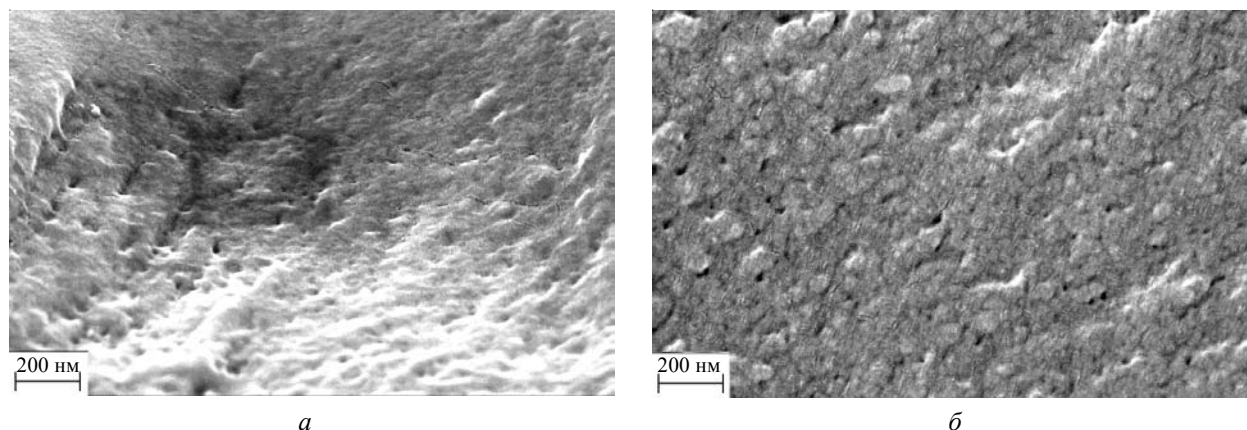


Рис. 6. Микрофотографии СЭМ образцов пористых гибридных ПЦС/ПКЛ (после экстракции) с исходным содержанием ПКЛ: 40 (а) и 50 % мас. (б)

T_{cm} стало равно ~ 206 °С, а $\Delta T_{cm} \sim 37$ °С. Аналогичные изменения наблюдались для других исследованных образцов ПЦС/ПКЛ (рис. 5, кривые 4 и 6). Тот факт, что величина T_{cm} ПЦ-составляющей в образцах после экстракции невстроенного ПКЛ меньше в сравнении с T_{cm} индивидуальной ПЦС, объясняется как присутствием химически встроенного ПКЛ, так и формированием в образце пористой структуры.

Присутствие пор в образцах ПЦС/ПКЛ после частичной экстракции ПКЛ-составляющей, экспериментально подтверждается СЭМ микрофотографиями, представленными на рис. 6. Видно, что образцы после экстракции имеют пористую структуру (на фотографиях поры – это темные сфероподобные участки), при этом в зависимости от исходного содержания ПКЛ в образцах изменяется форма, размер и плотность пор.

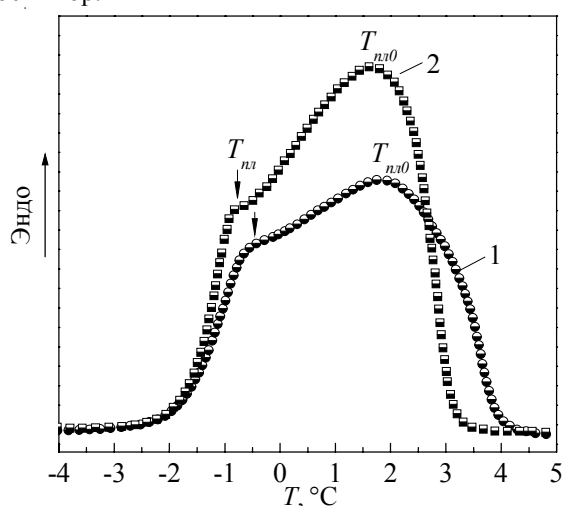


Рис. 7. Фрагменты ДСК термограмм для ряда образцов пористых гибридных ПЦС/ПКЛ пленок (после частичной экстракции ПКЛ и набухания образцов в воде) с исходным содержанием ПКЛ: 40 (1) и 50 % мас. (2). Стрелкой обозначен эндотермический пик, соответствующий T_{nl} воды непосредственно в порах

Методом ДСК-термопорометрии, используя выше приведенные уравнения (1–3), в пористых образцах ПЦС/ПКЛ были определены такие характеристики пористой структуры, как диаметр пор ($D_{пор}$) и распределение пор по размерам, (dV/dR). На рис. 7 приведены соответствующие фрагменты ДСК термограмм (в температурной области $T = -4 \div 5$ °С) для образцов пористых гибридных ПЦС/ПКЛ пленок (после частичной экстракции ПКЛ и набухания образцов в воде, см. экспериментальную часть) с разным исходным содержанием ПКЛ, а на рис. 8 представлены кривые зависимости $dV/dR = f(D_{пор})$ для этих образцов. Видно, что при нагревании данных пористых образцов на их ДСК-термограммах появляются два эндотермических максимума, которые, как известно [11–13], свидетельствуют о плавлении воды непосредственно в порах (T_{nl}) и в остальном объеме образца (T_{nl0}). Видно, что чем больше в образцах исходное содержание ПКЛ, тем более интенсивный первый эндотермический переход (в области температур от $\sim -2,0$ до $0,0$ °С),

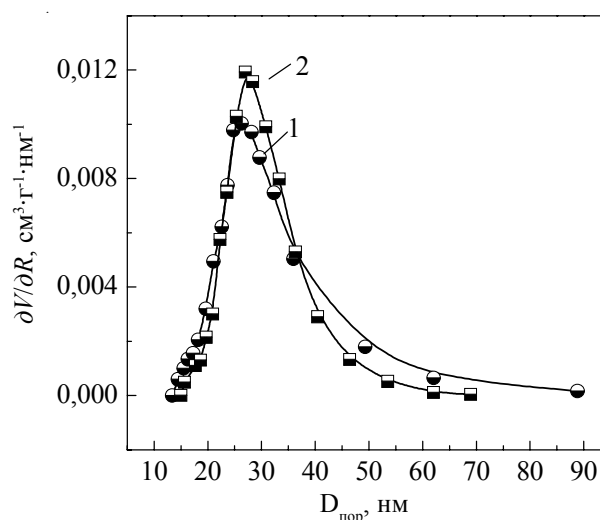


Рис. 8. Распределение пор по размерам (dV/dR) для пористых гибридных ПЦС/ПКЛ пленок с исходным содержанием ПКЛ 40 (1) и 50 % мас. (2)

Таблица. Термические характеристики индивидуальных компонентов, а также гибридных ПЦС/ПКЛ композиций до и после экстракции ПКЛ

Состав образцов, % мас.	$T_{d(5\%)}^a$, °C	$T_{d(max)}^{b)}/(\Delta m)^b$, °C/мас.%	$T_{d(50\%)}^r$, °C	$m_{\text{кокс}}$, % мас.
ПЦС 100	411	427 (17)	698	46
ПЦС/ПКЛ = 90/10 (исходный)	391	421 (73)	470	35
ПЦС/ПКЛ = 94,8/5,2 (после экстракции)	394	424 (73)	516	40
ПЦС/ПКЛ = 70/30 (исходный)	268	409 (52)	411	20
ПЦС/ПКЛ = 83,5/16,5 (после экстракции)	335	415 (51)	415	21
ПЦС/ПКЛ = 50/50 (исходный)	252	397 (49)	396	4
ПЦС/ПКЛ = 64,3/35,7 (после экстракции)	355	413 (53)	414	16
ПКЛ 100	280	393 (67)	381	2

^{a)} $T_{d(5\%)}$ – температура деструкции, определенная при 5 % потери образцом массы; ^{b)} $T_{d(max)}$ – температура максимальной скорости деструкции; ^{b)} Δm – потеря образцом массы при $T_{d(max)}$; ^{r)} $T_{d(50\%)}$ – температура деструкции, определенная при 50 % потери образцом массы; ^{л)} $m_{\text{кокс}}$ – коксовый остаток

который соответствует $T_{пл}$ воды непосредственно в порах (рис. 7), также повышается интенсивность максимума на зависимости $dV/dR = f(D_{пор})$ (рис. 8). Это свидетельствует о повышении объема воды, которая находится в этих образцах внутри пор, а значит суммарный объем пор тут выше. Расчеты показали, что в исследованных образцах максимальный размер пор не превышает 70–90 нм, при этом подавляющее большинство пор имеет диаметр ~ 26–30 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с выше приведенными данными СЕМ. По классификации ИЮПАК полученные пористые ПЦС/ПКЛ пленки относятся к мезопористым материалам [23].

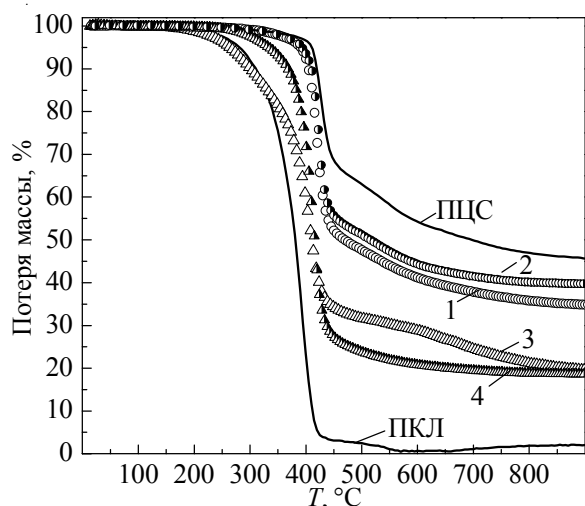


Рис. 9. ТГА кривые потери массы образцами: индивидуальные ПЦС и ПКЛ, а также гибридные ПЦС/ПКЛ композиции исходные (открытые символы) и пористые (полузакрытые символы) с исходным содержанием ПЦС: 90 (1, 2) и 70 % мас. (3, 4)

Методом ТГА была изучена термостойкость исходных и пористых образцов гибридных ПЦС/ПКЛ пленок в зависимости от содержания в них ПКЛ. На рис. 9 представлены соответствующие ТГА кривые, а в таблице приведены основные термические характеристики исследуемых образцов. Сравнительный анализ данных, представленных на рис. 9 и в таблице позволяет сказать следующее:

1) термическая стойкость пористых образцов гибридных ПЦС/ПКЛ пленок несколько ниже, чем у индивидуального ПЦС, но существенно выше, чем у аналогичных исходных (до экстракции) образцов, о чем свидетельствуют более высокие значения температур деструкции ($T_{d(5\%)}$, $T_{d(max)}$, $T_{d(50\%)}$) и величина коксового остатка ($m_{\text{кокс}}$). Очевидно, это, прежде всего, обусловлено отсутствием невстроенного ПКЛ и формированием менее регулярной (в сравнении с ПЦС) гибридной ПЦС/ПКЛ сетки, поэтому мы считаем, что присутствие пор практически не влияет на термостойкость исследованных образцов;

2) термическая деструкция в области температур ~ 220–400 °C в исследованных образцах состава ПЦС/ПКЛ обусловлена присутствием ПКЛ (химически встроенного и невстроенного), очевидно, что после экстракции невстроенного ПКЛ, значения температур деструкции и коксового остатка закономерно повышаются;

3) все исследованные гибридные ПЦС/ПКЛ композиции можно отнести к классу термостойких полимеров, поскольку термостойкость образцов (пористых и исходных) с небольшим содержанием ПКЛ (~ 10 %) близка к термостойкости индивидуального ПЦС, и даже для образца состава ПЦС/ПКЛ=50/50 температура потери 5 % массы выше 250 °C.

Выводы

Синтезированы и исследованы новые мезопористые гибридные ПЦС/ПКЛ пленочные материалы, полученные *in situ* путем полициклотримеризации ДЦБЕ в присутствии 5÷50 % мас. ПКЛ, что сопровождается химическим встраиванием 52÷71 % ПКЛ (в зависимости от доли ПКЛ) в растущую полимерную гибридную сетку. После частичной экстракции ПКЛ-компонента в образцах формируется пористая структура, однако исследования с использованием ИК-спектроскопии и результаты гель-фракции подтвердили, что полного извлечения ПКЛ из гибридной ПЦС/ПКЛ сетки не происходит. Данные ДСК анализа свидетельствуют о том, что в образцах ПЦС/ПКЛ после экстракции химически невстроенного ПКЛ наблюдается значительное сужение интервала ΔT_{cm} и

повышение значений T_{cm} по сравнению с аналогичными исходными образцами. Микрофотографии СЕМ и данные ДСК-термопорометрии свидетельствуют о наличии в образцах после экстракции мезопористой структуры, проведенные расчеты показали, что максимальный размер пор не превышает 70–90 нм, при этом подавляющее большинство пор имеет диаметр ~26–30 нм.

Авторы выражают благодарность НАН Украины и CNRS (Франция) за финансовую поддержку в рамках соглашения о международном сотрудничестве между Украиной и Францией (проект № 16813). Авторы также искренне признательны И.Ю. Даниленко за оказанную помощь в подготовке образцов к исследованиям.

Литература

1. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / ed. I. Hamerton. – Chapman & Hall, Glasgow, 1994. – 357 p.
2. Hamerton I., Hay J.N. Recent technological developments in cyanate ester resins // High Perform. Polym. – 1998. – V. 10. – P. 163–174.
3. Fainleib A., Grigoryeva O., Garda M.R., Saiter J.M., Laupretre F., Lorthioir C., Grande D. // J. Appl. Sci. – 2007. – Vol. 106. – P. 3929–3938.
4. Григор'єва О.П., Гусакова К.Г., Файнлейб О.М., N. Lacoudre, D. Grande // Полімер. журн. – 2008. – 30, № 1. – С. 27–36.
5. Гусакова К.Г., Гранде Д., Григор'єва О.П., Файнлейб О.М., Зелинский А.Г. // Міжнар. наук. конф. присвячена пам'яті М.Т. Брика „Мембранні та сорбційні процеси і технології”, 5–7 березня, 2007, Київ, Україна, Тези доп. – С. 24.
6. Grande D., Lacoudre N., Lorthioir C., Gusakova K., Grigoryeva O., Fainleib A. // Second International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials September 6-9, 2007 Varna, Bulgaria, Book of Abstracts. – P1-5 – P. 85.
7. Grande D., Lacoudre N., Lorthioir C., Gusakova K., Grigoryeva O., Fainleib A. // Polym. Mater. Sci. Eng. – 2007. – Vol. 97. – P. 426–427.
8. Grigoryeva O., Fainleib A., Gusakova K., Grande D., Lacoudre N., Lorthioir C. // 15th World Forum on Advanced Materials “Polychar – 15”, April 16–20, 2007, Rio de Janeiro, Brazil, Book of Abstracts – P. 183.
9. Gusakova K., Grigoryeva O., Fainleib A., Grande D., Lacoudre N., Lorthioir C. // 3rd International Symposium on “Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems in Melts, and at Interfaces” react2007, Sept. 23 - 26, 2007, Dresden, Germany, Abstract book. – P. 176.
10. Hedrick J.L., Labadie J.W., Russell T., Warharker V. // Polymer. – 1993. – Vol. 34. – P. 22.
11. Brun, M.; Lallemand, A.; Quinson, J.-F.; Eyraud, C. // Thermochim. Acta. – 1977. – Vol. 21. – P. 59.
12. Iza, M.; Woerly, S. Danumah, C.; Kaliaguine, S.; Bousmina, M. // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 5885.
13. Hay, J. N.; Laity, P. R. // Polymer. – 2000. – V. 41. – P. 6171.
14. Nair C. P. R., Mathew D., Ninan K. N. Cyanate ester resins, recent developments // Advances in Polymer Science. – 2000. – V. 155. – P. 1–99.
15. Elzein T., Nasser-Eddine M., Delaite C., Bistac S., Dumas P. // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – Vol. 273. – P. 381–387.
16. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
17. Grigoryeva O., Fainleib A., Sergeeva L.M. // Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers / ed. S. Fakirov. – Germany: WILEY-VCH. – 2005. – Chapter 12. – P. 325–354.
18. Fainleib A., Grigoryeva O., Pissis P. // J. Balkan Tribolog. Assoc. – 2005. – 11, № 3. – P. 303–334.
19. Fainleib A., Grenet J., Garda M.R., Saiter J.M., Laupretre F., Lorthioir C., Grande D. // Polym. Degr. Stab. – 2003. – 81, № 3. – P. 423–430.
20. A. Fainleib, D. Hourston, O. Grigoryeva, T. Shantali, L. Sergeeva // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 8361–8372.
21. Fainleib A.M., Grigoryeva O.P., Hourston D.J. // Int. J. Polym. Mat. – 2001. – 51, № 1-2. – P. 57–75.
22. Гриценко В.В. Модифікація сітчастих поліциануратів реакційноздатними олігомерами та полімерами: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. – Київ: ІХВС, 2004.
23. Брик М.Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. – Київ.: Вид. дім Києво-Могилянська академія, 2006 – Т.1. – 658 с.

Поступила в редакцію 21 января 2008 г.

Структура та властивості мезопористих сітчастих гібридних поліціануратів

О.П. Григор'єва¹, К.Г. Гусакова¹, О.М. Файнлейб¹, 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 – Université Paris XII, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Синтезовані та досліджені нові мезопористі плівкові матеріали на основі термостійких поліціануратів, отриманих in situ шляхом синтезу поліціануратної сітки (ПЦС) за наявності лінійного полі-ε-капролактону (ПКЛ). Мезопориста структура в досліджуваних гібридних ПЦС/ПКЛ матеріалах була сформована після екстракції хімічно невбудованого ПКЛ. Методами ІЧ-спектроскопії, ДСК, ТГА, ДСК-термопорометрії та СЕМ досліджено структуру та властивості вихідних і пористих гібридних ПЦС/ПКЛ плівкових матеріалів.

Structure and properties of mesoporous crosslinking hybrid polycyanurates

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

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

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

Novel mesoporous film materials based on thermostable polycyanurates generated in situ by synthesis of polycyanurate network (PCN) in the presence of linear poly-μ-caprolactone (PCL) have been synthesized and characterized. After extraction of non-embedded PCL mesoporous structure of hybrid PCN/PCL materials obtained was generated. Structure and properties of the initial and porous hybrid PCN/PCL film materials were studied by FTIR-spectroscopy, DSC, TGA, DSC-thermoporometry and SEM analysis.