

БІОСУМІСНІ НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ВПС І НАНОНАПОВНЮВАЧІВ З ПОВЕРХНЯМИ, МОДИФІКОВАНИМИ БАС: ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЇ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОНЕНТІВ З НАПОВНЮВАЧАМИ

Бондарук О.М., Карабанова Л. В.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 02160, Харківське
шосе 48, Київ-160, Україна; BondarukOksanaM@i.ua

Синтезовані наноккомпозити на основі багатоккомпонентної полімерної матриці, що складається з поліуретану (ПУ), полі(2-гідроксиетилметакри-лату) (ПГЕМА), та наповнювачів на основі кремнезему з механо-активованою поверхнею та з поверхнею, модифікованою амінокислотами: гліцином, триптофаном; солями: нітратом срібла та сульфатом цинку. Наповнювачі в кількості 3-15% вводили в системи на стадії синтезу ПУ [2].

На основі експериментальних даних з дослідження сорбції парів розчинників зразками наноккомпозитів проведена оцінка термодинамічної спорідненості полімерних компонентів, що складають матрицю, до наповнювачів. Основою для розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів та нанонаповнювачів в наноккомпозитах були експериментальні ізотерми сорбції парів низькомолекулярних розчинників вказаними вище зразками за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей [1].

На рис. 1 наведені розраховані значення вільної енергії змішування полімерів та наповнювача з хлористим метиленом Δg^m для напів-ВПС, для наноккомпозитів та для наповнювача денсилу. Видно, що спорідненість хлористого метилена до напів-ВПС з 17% ПГЕМА є найвищою. При введенні в полімерну матрицю денсилу спорідненість хлористого метилена до наноккомпозитів зменшується. Спорідненість хлористого метилена до напів-ВПС з 37% ПГЕМА менша в порівнянні з напів-ВПС з 17% ПГЕМА.

Спорідненість хлористого метилену до наноккомпозитів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС з 37% ПГЕМА, зменшується із вмістом наповнювача.

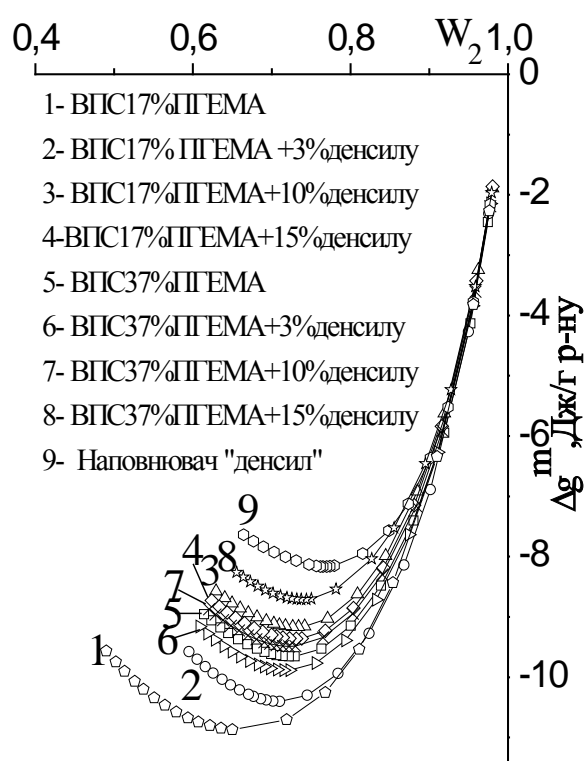


Рис. 1 - Вільна енергія змішування полімерів та наповнювача з хлористим метиленом Δg^m для наноккомпозитів, що містять денсил

На основі даних, наведених на рис.1, розрахована вільна енергія взаємодії денсилу з полімерною матрицею. Результати розрахунків представлені в табл. 1.

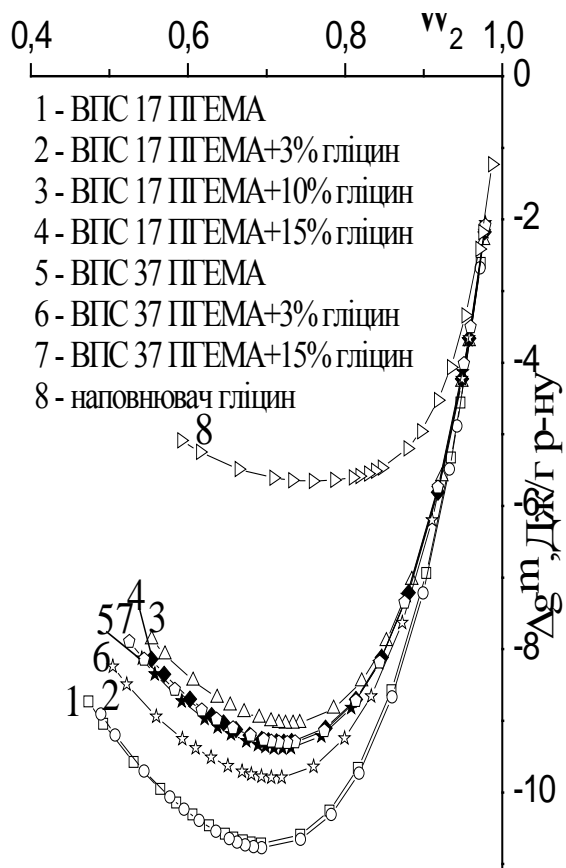
Таблиця 1 - Вільна енергія взаємодії напів-ВПС з нанонаповнювачами $\Delta G^*_{п-н}$ відносно концентрації останніх

Склад зразка	$\Delta G^*_{п-н}$ для наноккомпозитів з денсилом	$\Delta G^*_{п-н}$ для наноккомпозитів з гліцином	$\Delta G^*_{п-н}$ для наноккомпозитів з триптофаном	$\Delta G^*_{п-н}$ для наноккомпозитів з ZnSO4	$\Delta G^*_{п-н}$ для наноккомпозитів з AgNO3
Напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 3% нап.	-3,16	-0,53	-2.53	-2,01	+2.55
Напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 5% нап.	-	-	-	-2,44	+3.41
Напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 10% нап.	-5,11	-3.82	-3.17	-3,43	+2.69
Напів-ВПС з 17% ПГЕМА + 15% нап.	-4,92	-2.80	-2.42	-3,39	-
Напів-ВПС з 37% ПГЕМА + 3% нап.	+0,55	+1.39	+0.69	-2,24	-
Напів-ВПС з 37% ПГЕМА + 10% нап.	+0,02	-	-	-1,62	-
Напів-ВПС з 37% ПГЕМА + 15% нап.	-1,54	+0.92	-0.81	-3,69	-

На рис. 2 наведені розраховані значення Δg^m для напів-ВПС, для наноккомпозитів та для наповнювача денсилу з поверхнею, що модифікована амінокислотою гліцин. При введенні в полімерну матрицю наповнювача,

спорідненість хлористого метилену до наноккомпозитів зменшується.

Спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 37% ПГЕМА менша в



порівнянні з напів-ВПС з 17% ПГЕМА.

Спорідненість хлористого метилену до наноккомпозитів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС з 37% ПГЕМА, зменшується із вмістом наповнювача.

Рис. 2 - Вільна енергія змішування полімерів та наповнювача з хлористим метилом Δg^m для наноккомпозитів, що містять денсил, модифікований амінокислотою гліцин

Вільна енергія взаємодії денсилу, модифікованого амінокислотою гліцин, з полімерною матрицею, яка є напів-ВПС з 17% ПГЕМА (таблиця 1), має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача. При збільшенні вмісту ПГЕМА у напів-ВПС, вільна енергія взаємодії переходить в додатну площину, що є результатом конкуренції двох процесів: формування щільних поверхневих шарів на поверхні наповнювача, та формування міжфазних прошарків з надлишковим вільним об'ємом.

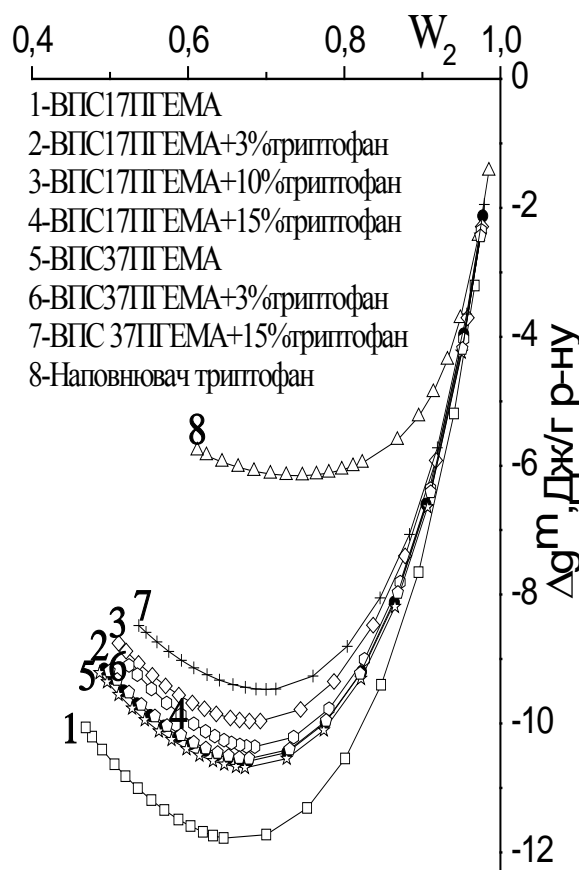
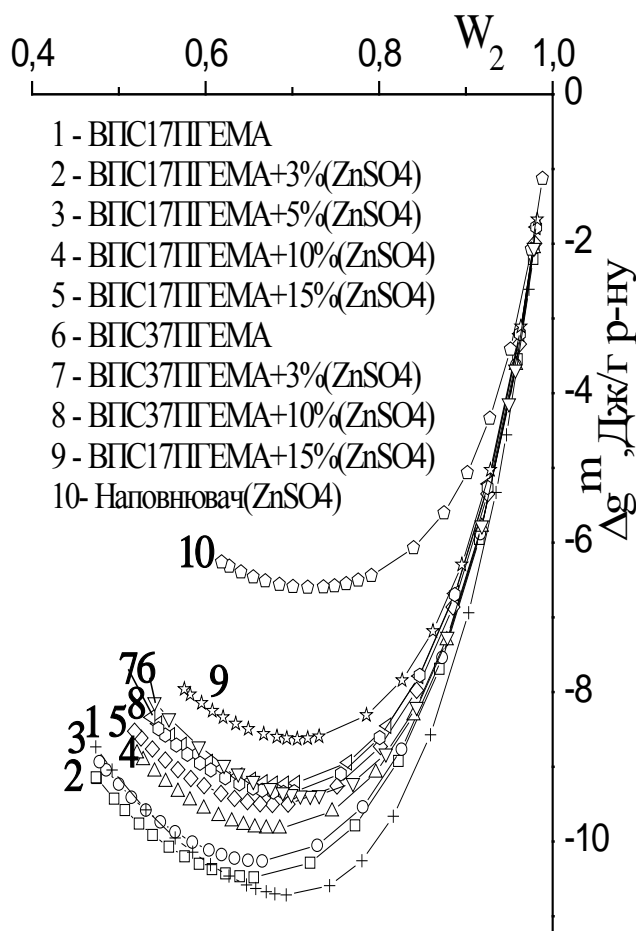


Рис. 3 - Вільна енергія змішування полімерів та наповнювача з хлористим метилом Δg^m для наноккомпозитів, що містять денсил, модифікований амінокислотою триптофан

З рис. 3 видно, що при введенні в полімерну матрицю наповнювача,

модифікованого триптофаном, спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів зменшується, як і у випадку денсила. Спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 37% ПГЕМА менша в порівнянні з напів-ВПС з 17% ПГЕМА. Спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС з 37% ПГЕМА, із вмістом наповнювача триптофан менша від напів-ВПС 37% ПГЕМА.

Вільна енергія взаємодії денсилу, модифікованого амінокислотою триптофан, з полімерною матрицею, яка є напів-ВПС з 17% ПГЕМА, має



від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача (таблиця 1). При збільшенні вмісту ПГЕМА у напів-ВПС, $\Delta G^*_{п-н}$ переходить в додатну площину, так же як у випадку з наповнювачем, модифікованим гліцином.

Рис. 4 - Вільна енергія змішування Δg^m полімерів та наповнювача з хлористим метиленом для нанокompозитів, що містять денсил, модифікований сульфатом цинку

З рис. 4 видно, що, спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 17% є найвищою.

При введенні в дану полімерну матрицю наповнювача, модифікованого сульфатом цинку, спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів зменшується. Спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 37% ПГЕМА менша в порівнянні з напів-ВПС з 17% ПГЕМА.

Вільна енергія взаємодії денсилу, модифікованого сульфатом цинку, з полімерними матрицями, що містять 17% ПГЕМА та 37% ПГЕМА, має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача (таблиця 1). Це свідчить

про термодинамічну стійкість та стабільність даних нанокompозитів, про високу адгезію полімерних компонентів до наповнювача, що модифікований сульфатом цинку.

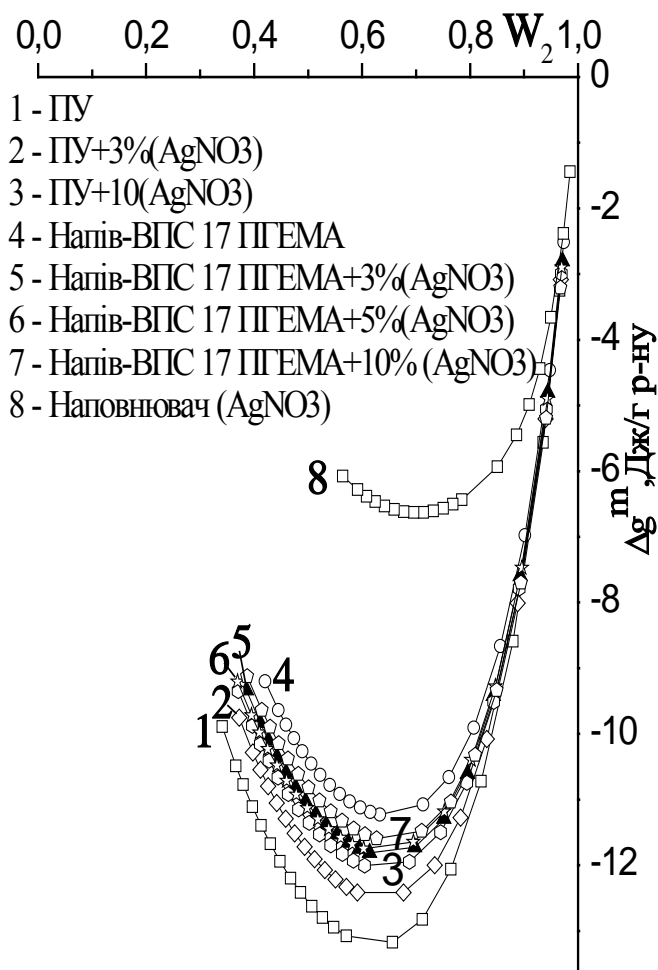


Рис. 5 - Вільна енергія змішування полімерів та наповнювача з хлористим метиленом Δg^m для нанокompозитів, що містять денсил, модифікований нітратом срібла

З рис.5 видно, що спорідненість хлористого метилену до напів-ВПС з 17% ПГЕМА менша в порівнянні з ПУ. Спорідненість хлористого метилену до нанокompозитів на основі полімерної матриці, що є напів-ВПС з 17% ПГЕМА, які містять наповнювач, модифікований нітратом срібла, більша ніж для вихідної матриці.

Вільна енергія взаємодії денсилу, модифікованого нітратом

срібла, з полімерною матрицею, яка є напів-ВПС з 17% ПГЕМА, має додатні значення для всіх досліджених концентрацій наповнювача. Це може свідчити про низьку адгезію полімерних компонентів до поверхні наповнювача, про формування нещільних поверхневих шарів матриці на поверхні наповнювача, модифікованого нітратом срібла.

4. *Карабанова Л.В., Бондарук О.М.* Термодинаміка взаємодій полімер-наповнювач у нанокompозитах на основі поліуретан-поліакрилатної матриці та синтетичних наноалмазів // Укр. хім. журн. – 2012. – 78, № 8. – С. 116–123.

5. *Карабанова Л. В., Гомза Ю.П., Бондарук О.М., Несін С.Д., Воронін Є.П., Носач Л.П.* Нанокompозити на основі поліуретан-полі(2-гідроксиетилметакрилат)ної матриці та наноаповнювача денсилу: термодинаміка взаємодій та особливості мікроструктури // Укр. хім. журн. – 2015. – 81, № 9. – С. 52–59.