

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІТКИ ІЗ БІСФТАЛОНІТРИЛУ БІСФЕНОЛУ А

Старостенко О.М., Гусакова К.Г., Григор'єва О.П., Шultzженко Д.М., Файнлейб О.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, o_starostenko@ukr.net

Протягом минулих десятиріч густозшиті фталонітрильні полімери, синтезовані із бісфталонітрилів (БФН), і композити на їх основі стали новим класом високоефективних матеріалів для використання в екстремальних умовах завдяки таким унікальним характеристикам як висока вогнестійкість, низьке водопоглинання, стійкість до ультрафіолету, висока хімічна стійкість та ін. Згідно наявних літературних даних фталонітрильні матеріали мають високу термічну стабільність, що робить можливим використовувати їх для заміни матеріалів, що наразі використовуються, зокрема термостійких епоксидних смол, поліімідів і густозшитих поліціануратів. Таким чином, полімери на основі БФН є прийнятною альтернативою композитів з високими механічними властивостями за температур понад 300 °C [1, 2].

У даній роботі за допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) було досліджено кінетику процесу формування полімерної сітки з БФН за присутності різних твердників, що містять аміногрупи. З цією метою були використані такі сполуки: мономер 2,2-біс[4-(3,4-диціанофенокси) фенілпропан (бісфталонітрил бісфенолу А, БФН) (> 95%, ПрАТ "Шосткинський завод хімічних реактивів", Україна); біс-(N,N'-диметилкарбамід)-дифенілметан (ДКДФМ, ТОВ "Таурус плюс"), 4,4'-діамінодифенілсульфон (ДАДФС, Sigma-Aldrich) і 4,4'-діамінодифенілметан (ДАДФМ, Sigma-Aldrich). Усі хімічні речовини використовували без додаткової очистки. Хімічні структури використаних сполук наведені на рис. 1.

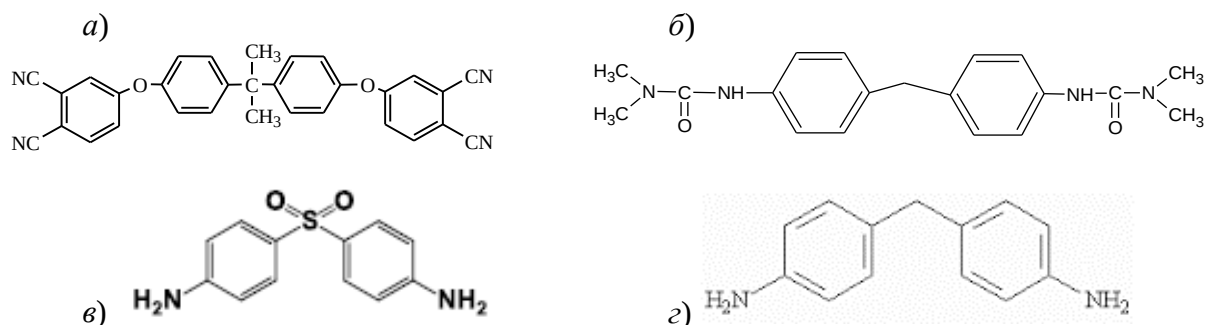


Рис. 1 Структурні формули БФН (а), ДКДФМ (б), ДАДФС (в) і ДАДФМ (г)

Суміші БФН з різними твердниками готували наступним чином. Мономер БФН плавив у металевій колбі на магнітній мішалці при $T = 200$ °C і нагрівали протягом $t = (40-50)$ хв зі швидкістю обертання мішалки 1300 об/хв до утворення розплаву темно-зеленого кольору. До отриманого розплаву додавали твердник у кількості 1 мас.%, після чого перемішували протягом 5 хв до отримання гомогенного розплаву. Для дослідження було використано 5 зразків: 1) індивідуальний вихідний БФН (вБФН), отриманий безпосередньо від виробника, і який був у вигляді порошку білого кольору, 2) індивідуальний БФН, який був розплавлений і змінив свій колір на зелений (плБФН), а також 3 зразки складів плБФН/ДКДФМ=99/1, плБФН/ДАДФС=99/1 і плБФН/ДАДФМ=99/1 мас.%.

Експериментальним шляхом було встановлено, що в процесі плавлення вихідного БФН спостерігається зміна кольору з білого до темно-зеленого. Для визначення структурних змін, які відбуваються під час нагрівання БФН за 200 °C, були проведені дослідження за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (ФТІЧ) з використанням спектрометра Tensor 37 фірми Bruker в області 4000-600 cm^{-1} . Для кожного спектра було усереднено 32 послідовні скани роздільної здатності 4 cm^{-1} .

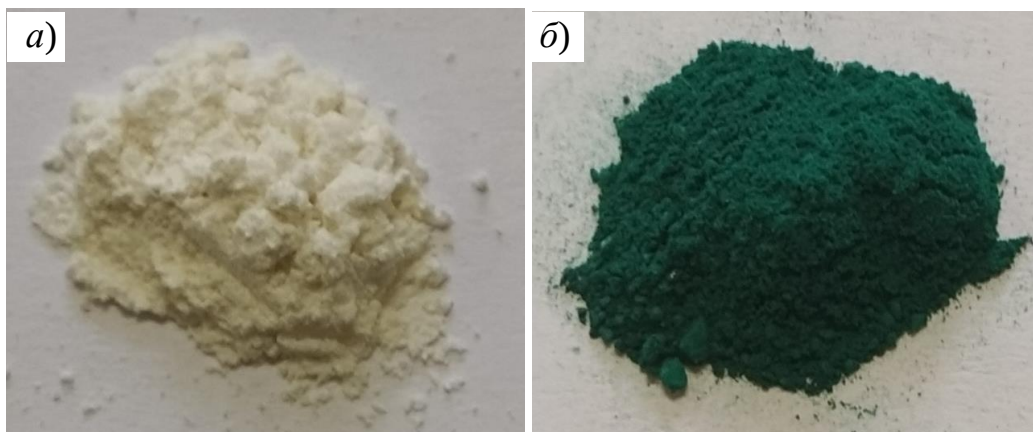


Рис. 2 Зовнішній вигляд вБФН (а) і плБФН (б)

На рис. 3 наведені ФТІЧ-спектри вихідного мономера вБФН та продукту його нагрівання плБФН. Так, у результаті термічної обробки (плавлення) мономера вБФН на ІЧ-спектрах спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання 2232 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) та зсув і перерозподіл інтенсивності смуг поглинання за 1290 , 1280 , 1086 , 1670 і 3291 cm^{-1} , що вказує на початок процесу полімеризації БФН.

ДСК термограми композицій на основі БФН отримували за допомогою калориметру "TA Instruments DSC Q2000" у температурному діапазоні від 40 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері азоту (рис. 4).

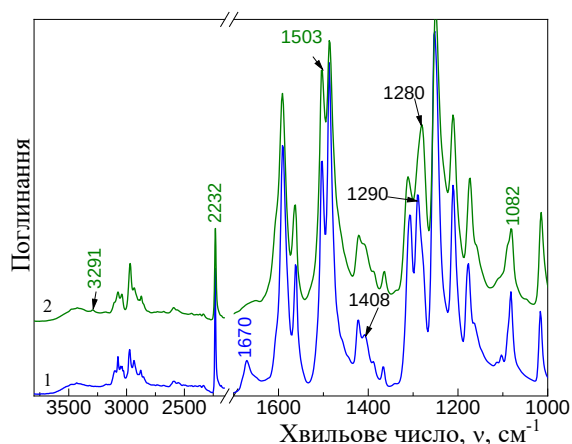


Рис. 3 ФТІЧ спектри вБФН (1) і плБФН (2)

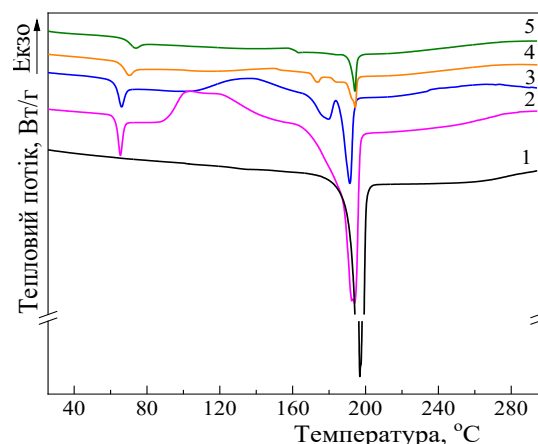


Рис. 4 ДСК термограми вБФН (1), плБФН (2), плБФН/ДКДФМ (3), плБФН/ДАДФС (4) і плБФН/ДАДФМ (5)

Із ДСК-термограм індивідуальних вБФН і плБФН (рис. 4, табл. 1) чітко видно вплив попередньої термічної обробки на фазову структуру мономера: вБФН (який не піддавався температурній обробці) характеризується одним ендотермічним переходом в інтервалі $\approx 190\text{--}205\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає плавленню кристалітів мономера, а також незавершеним малоінтенсивним екзотермічним переходом, який стартує за $T \approx 267\text{ }^{\circ}\text{C}$ і відповідає початку процесу полімеризації бісфталонітрилу з утворенням гетероциклів [3]. Для плБФН видно, що внаслідок попереднього нагрівання інтенсивність основного піку плавлення зменшується у порівнянні з вБФН, при цьому $\Delta H_{\text{пл}}$ зменшується на $\approx 15\text{ Дж/г}$, а $T_{\text{пл}}$ зсувається в область більш низьких температур на $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Окрім того, з'являється додатковий пік плавлення в області $\approx 60\text{--}69\text{ }^{\circ}\text{C}$, а початок процесу полімеризації БФН стає більш вираженим і зсувається

в область більш низьких температур на 12 °С (табл. 1). Дані зміни є наслідком структурної реорганізації та рекристалізації при нагріванні, тобто відбувається перерозподіл між кристалічною та аморфною фазами, з'являються кристаліти різного розміру та форми, в процесі олігомеризації мономеру БФН розпочинається утворення димерів, тримерів і т.д. Даний висновок узгоджується з результатами ІЧ-спектроскопії.

Таблиця 1

Основні теплофізичні характеристики зразків на основі БФН

Зразок	$T_{пл1},$ °С	$\Delta H_{пл1}$ Дж/г	$T_{пл2},$ °С	$\Delta H_{пл2}$ Дж/г	$T_{пл3},$ °С	$\Delta H_{пл3}$ Дж/г	$T_{поч.полім},$ °С
вБФН	–	–	–	–	197	80,34	267
плБФН	65	4,004	–	–	194	65,40	255
плБФН/ДКДФМ= 99/1 (мас.%)	66	3,638	179	6,28	191	14,02	231
плБФН/ДАДФС= 99/1 (мас.%)	70	2,078	173	0,88	194	5,34	222
плБФН/ДАДФМ= 99/1 (мас.%)	73	1,616	163	0,39	194	4,27	222

Додавання до плБФН лише 1 мас.% твердників призводить до ще більших змін на ДСК-термограмах: інтенсивність основного піку плавлення істотно зменшується у порівнянні з індивідуальним плБФН, при цьому $\Delta H_{пл}$ зменшується у $\approx 4,7$ -15 разів у залежності від твердника, а температурне положення самого піку для плБФН/ДАДФС і плБФН/ДАДФМ сумішей залишається незмінним, тоді як для плБФН/ДКДФМ він зсувається на 3 °С в область більш низьких температур; з'являється ще один додатковий пік плавлення в інтервалі 163-179 °С у залежності від твердника (табл. 1); початок процесу полімеризації плБФН ще більше (на ≈ 36 -45 °С) зсувається в область низьких температур у порівнянні з вБФН. Отже, можна зробити висновок, що використані у даній роботі твердники мають каталітичний ефект на процес полімеризації БФН, оскільки їх введення спричиняє зниження температури початку тверднення останнього. При цьому чітко видно, що твердники ДАДФС і ДАДФМ мають більший ефект у порівнянні із твердником ДКДФМ, очевидно за рахунок того, що у їх структурі присутні первинні аміно-групи, які є більш реакційноздатними по відношенню до нітрільних груп БФН у порівнянні із вторинними аміногрупами, що наявні у структурі ДКДФМ. Каталітична активність використаних твердників по відношенню до плБФН зростає в ряду ДКДФМ < ДАДФС < ДАДФМ.

1. McConnell V.P. Resins for the hot zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles // High-performance composites. – 2009. – September Issue. – P. 49-54.
2. Derradji M. Phthalonitrile resins and composites. properties and applications / M. Derradji, J. Wang, W.B. Liu – New York: Elsevier, 2018. – 391 p.
3. P., Chen W.J., Wei J.J., Li W.T., Liu X.B. Synthesis and characterization of a novel bisphthalonitrile containing benzoxazine // eXPRESS Polym. Let. – 2007. – 1, N 8. – P. 512-518.