

СИНТЕЗ І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАКРИЛАТ / ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ ГІДРОФІЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ

Слісенко О.В., Будзінська В.Л., Андрущенко Т.Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна
olgasilenko@ukr.net

Включення неорганічної складової у полімерні гелі як зміцнюючого агенту призводить до покращення експлуатаційних характеристик за рахунок утворення додаткових вузлів зшивок між неорганічними компонентами та полімерними ланцюгами. Для отримання гідрофільних композитів було обрано натрію акрилат (АКNa), що широко використовується в синтезі гідрогелів для промислового, побутового та сільськогосподарського застосування. Полімеризацію АКNa (ступінь нейтралізації карбоксильних груп складала 25 мас.%) проводили в присутності зшиваючого агенту метиленбісакриламід у водному середовищі. Неорганічну складову N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриметоксисилану (АЕПТМС) вводили через розчин з наступною конденсацією силанольних груп попередньо одержаних гідролізом метокси-груп.

Метою дослідження було вивчити вплив неорганічної складової на кінетику та параметри сорбції/десорбції синтезованих органо-неорганічних високогідрофільних композитів.

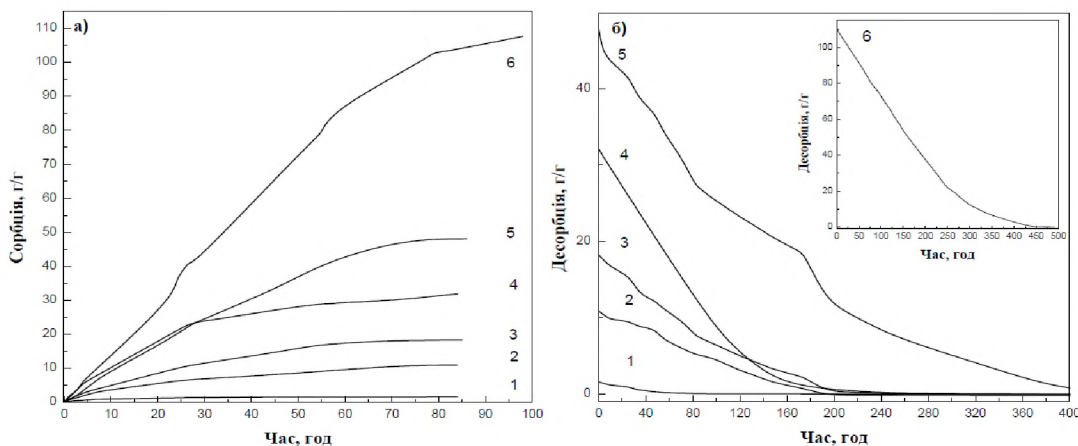


Рис. 1 Криві сорбції (а) / десорбції (б) індивідуальних ПАК (1), ПАКNa (4) і ПАКNa/АЕПТМС гідрофільних композитів з різним вмістом АЕПТМС (мас.%): 10 (6), 20 (5), 30 (3), 40 (2)

Отримані дані свідчать про те, що введення неорганічної складової приводить до значного підвищення сорбційної ємності композитів із вмістом АЕПТМС до 20 мас.%. Композити з високим вмістом АЕПТМС (більш ніж 20 мас.%) характеризуються появою додаткових вузлів зшивок, що збільшує щільність гідрогелів і, в свою чергу, спостерігається зменшення коефіцієнту набухання. Отже, кремнезем в полімерній сітці ПАКNa призводить до утворення більшої кількості вузлів зшивання та збільшення щільності зшивання, а потім полімерна сітка стає більш жорсткою. Гідрогелі з низьким вмістом АЕПТМС мали вищий рівноважний коефіцієнт набухання. Ми пояснили це явище адсорбцією води на кремнеземі та утворенням менш жорсткої та пухкої структури.

Кінетика десорбції індивідуальних ПАК та ПАКNa, визначена гравіметрично, демонструє монотонну втрату маси з часом, що вказує на те, що система поперечних зв'язків в даних гідрогелях є гомогенною. З іншого боку, гідрофільні композити ПАКNa/ПАЕПТМС характеризуються гетерогенною структурою та мають змінний у часі профіль швидкості десорбції, на їхніх кривих спостерігається декілька переходів (стадій). Гібридний гідрогель ПАКNa/ПАЕПТМС = 80/20 втратив 90% маси протягом 1 години при

кімнатній температурі в порівнянні з більш ніж 5 годинами для гідрогелю ПАКNa і більше ніж 30 годинами для ПАК.

Встановлено, що швидкість десорбції зменшується зі збільшенням вмісту кремнезему, що пояснюється тим, що десорбція або колапс гелю є результатом гідрофобної агрегації та є процесом, контрольованим дифузією, кінетика якого сильно залежить від розміру гелю, а також від структури гелю. Проте швидкість десорбції індивідуальних полімерних сіток нижча, ніж у гібридних гідрогелів. Причина цілком очевидна з точки зору складу сітки; в результаті високого вмісту гідрофільного кремнезему сильні взаємодії водневих зв'язків між гідрофільними групами (тобто гідрофільність) гідрогелю призводять до слабкої гідрофобної сили агрегації для зменшення набухання, що змушує гель лише повільно стискатися з часом. Отже, швидкість відгуку гідрогелю повільніша.

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОЛІБЕНЗОКСАЗИНУ БІСФЕНОЛУ А ЗА ПРИСУТНОСТІ ДИЦІАНОВОГО ЕСТЕРУ БІСФЕНОЛУ Е І ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТИВНА ЇХНЬОЇ ОСНОВИ

*Старостенко О.М.¹, Шульженко Д.М.¹, Michely L.², Григор'єва О.П.¹,
Файнлейб О.М.¹, Grande D.²*

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, starostenko@ukr.net

²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais, France

Полібензоксазини (ПБА) відносяться до класу високоефективних полімерів, оскільки вони характеризуються відмінними механічними властивостями, високотемпературною стабільністю, зокрема стійкістю до дії високих температур та вогнестійкістю, низьким водопоглинанням, низькими діелектричними втратами і високою температурою склування [1-3]. Ціананові естери бісфенолів також належать до класу термореактопластів і характеризуються високими термостійкістю ($T_d > 400$ °C), температурою склування ($T_{ск} > 270$ °C), вогне-, радіаційною та хімічною стійкістю, адгезією до різних субстратів, низькими водопоглинанням і діелектричною проникністю ($\epsilon = 2,64-3,11$). Поліціанурати (ПЦ), синтезовані з ціанових естерів бісфенолів, знайшли своє широке застосування як структурні і функціональні матеріали в аерокосмічній галузі і електроніці [4, 5].

Останнім часом було опубліковано ряд робіт з дослідження сумішей ціанатів з бензоксазином, оскільки обидва полімери є високоефективними термореактивними смолами, проте більшість відомих на сьогодні робіт у напрямку дослідження систем ціанат-бензоксазин були проведені на диціановому естері з бісфенолу А. У нашій роботі ми використовували диціановий естер бісфенолу Е.

Кінетичні дослідження особливостей процесів полімеризації з розкриттям оксазинового циклу бензоксазину (БОА) на основі біс фенолу А і аніліну (Huntsman Advanced Materials, Швейцарія) за присутності диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) (торгової марки PRIMASET™ LEC у Lonza, Швейцарія) методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) проводили з використанням калориметра TA Instrument DSC 25 в атмосфері азоту в температурному діапазоні від 50 °C до 350 °C і швидкості нагрівання зразків 5 °C/хв. Було досліджено такі композиції БОА/ДЦБЕ, мас. %: 95/5, 90/10, 75/25 і 50/50. Для оцінки визначення температури склування ($T_{ск}$) синтезованих ПБА/ПЦ композитів було проведено друге сканування ДСК зі швидкістю нагрівання 20 °C/хв в діапазоні температур від 50 °C до 350 °C в атмосфері азоту.

ДСК термограми полімеризації БОА за присутності різного вмісту ДЦБЕ наведені на рис. 1а, для порівняння на графік були додані ДСК термограми полімеризації індивідуальних БОА і ДЦБЕ (рис.1а, криві 1 і 6, відповідно), а основні теплофізичні характеристики наведені в табл. 1. Видно, що додавання ДЦБЕ до БОА призводить до зсуву температурного положення максимуму на екзотермі полімеризації сумішей ($T_{екзо\ БОА}$) в область більш низьких температур у порівнянні з індивідуальним БОА на ~5-10 °C у