

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

залежності від вмісту ДЦБЕ. Окрім того, для сумішей складів БОА/ДЦБЕ=75/25 мас.% і БОА/ДЦБЕ=50/50 мас.% з'являються два додаткових максимуми на екзотермах полімеризації, один із них в інтервалі температур $\sim 150\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$, а інший – в інтервалі $\sim 255\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$. Очевидно, що низькотемпературний максимум за $T_{\text{екзо}} \approx 175\text{ }^\circ\text{C}$ чи $\approx 166\text{ }^\circ\text{C}$ для сумішей БОА/ДЦБЕ=75/25 мас.% чи БОА/ДЦБЕ=50/50 мас.%, відповідно, зумовлений хімічною реакцією між функціональними групами БОА і ДЦБЕ, а другий, високотемпературний екзотермічний пік для вище зазначених сумішей за $T_{\text{екзо ДЦБЕ}} \approx 259\text{ }^\circ\text{C}$ і $\approx 262\text{ }^\circ\text{C}$, відповідно, зумовлений гомополімеризацією ДЦБЕ. В роботі [6] автори показали, що тримеризація ціанату та розкриття бензоксазинового циклу відбуваються майже одночасно, спостерігається взаємний каталіз. Під час полімеризації деякі фенольні групи, що утворилися в результаті розкриття оксазинового кільця, можуть реагувати з ціанатними групами з утворенням проміжного продукту імінокарбонату, який в кінцевому підсумку формує поліціануратну сітку з триазиновими фрагментами вузлах. Автори зробили висновок, що внаслідок реакції між бензоксазином і ціанатом утворюється сітчаста структура, в якій полібензоксазин містить триазинові фрагменти [6].

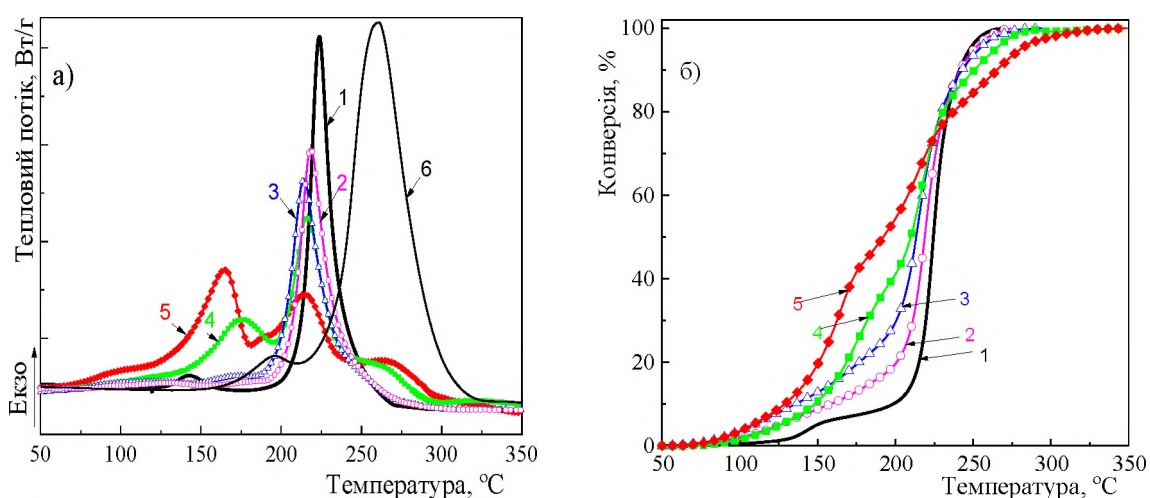


Рис.1 ДСК термограми полімеризації (а) і температурні залежності конверсії оксазинових циклів (б) БОА/ДЦБЕ реакційних сумішей, що містять ДЦБЕ, мас. %: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50; 6 – 100

Знайдено, що теплота полімеризації, ΔH , для БОА і ДЦБЕ становить 336 і 835 Дж/г, відповідно, і це вказує на те, що екзотермічність БОА нижча від ДЦБЕ. Проте, екзотермічність усіх досліджуваних сумішей (сумарно по всіх піках) є нижчою значень, розрахованих за адитивним внеском кожного компоненту (див. табл. 1), що непрямо свідчить про те, що полімеризація сумішей є відмінною у порівнянні з незалежною гомополімеризацією мономерів БОА і ДЦБЕ.

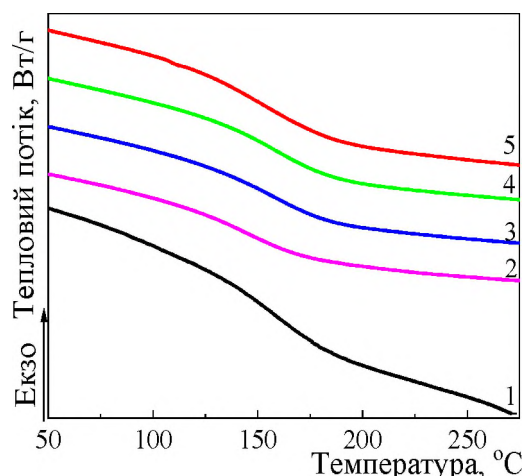
Таблиця 1

Основні теплофізичні характеристики зразків досліджуваних реакційних сумішей БОА/ДЦБЕ (1^{ий} скан)

Суміш БОА/ДЦБЕ вміст ДЦБЕ, мас. %	$T_{\text{екзо БОА}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{екзо}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{екзо ДЦБЕ}},$ $^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ Дж/г	$\Delta H_{\text{адд}},$ Дж/г
0	224	—	—	336	336
5	219	—	—	274	361
10	214	—	—	261	386
25	217	175	259	375	461
50	215	166	262	403	586
100	—	—	261	835	835

На рис. 1б наведено температурні залежності конверсії всіх досліджуваних БОА/ДЦБЕ сумішей, а також індивідуального БОА. Видно, що полімеризація БОА характеризується наявністю індукційного періоду, який становить близько 15 хв. Варто відмітити, що зі збільшенням вмісту ДЦБЕ в суміші індукційний період полімеризації БОА зменшується на 5-9 хв у залежності від співвідношення компонентів і, отже, реакція відбувається швидше. Отже, можна зробити висновок, що термічна полімеризація БОА каталізується ДЦБЕ переважно на ранніх стадіях полімеризації.

Методом ДСК були визначені теплофізичні властивості зразків ПБА/ПЦ залежно від співвідношення складових їх компонентів, відповідні ДСК термограми наведено на рис. 2, а теплофізичні характеристики – в табл. 2. Видно, що усі досліджувані зразки є аморфними і характеризуються наявністю лише одного ендотермічного переходу, який відповідає розкловуванню, в області температур 154-160 °С, що може свідчити про відсутність гетерогенності в структурі синтезованих ПБА/ПЦ композитів. Знайдено, що додавання ціанату в бензоксазин забезпечує дещо вищу температуру силювання $T_{ск}$ (на 2-6 °С) у порівнянні з індивідуальним ПБА (табл. 2). Із табл. 2 також видно, що із збільшенням вмісту ПЦ у ПБА/ПЦ композитах зростають величини $\Delta T_{ск}$ і ΔC_p . Така поведінка може спостерігатися за рахунок формування більш «дефектної» структури, у нашому випадку внаслідок хімічного вбудовування фрагментів поліціанурату в щільноупаковану сітку бензоксазину.



Таблиця 2
Основні теплофізичні характеристики зразків досліджуваних ПБА/ПЦ композитів (2й скан)

Зразок ПБА:ПЦ, мас. %	$T_{ск\ поч.}$, °С	$T_{ск}$, °С	$\Delta T_{ск}$, °С	ΔC_p , Дж/(г·°С)
100:0	137	154	34	0,289
90:10	137	159	44	0,324
75:25	138	160	44	0,342
50:50	130	156	52	0,469

Рис.2 Термограми ДСК, отримані для композитів ПБА/ПЦ, щомістять ПЦ, мас. %:
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 25; 5 – 50

Стійкість до термічної деструкції зразків ПЦ/ПБА композитів досліджували методом ТГА на обладнанні Setaram SETSYS evolution 1750 thermobalance в атмосфері аргону в інтервалі температур від 50 °С до 800 °С зі швидкістю нагрівання 20 °С/хв. Вага зразків становила ~ 10 мг.

На рис. 3 наведені ТГА і відповідні їм ДТГ криві для зразків ПБА/ПЦ композитів, а відповідні термічні характеристики подані в табл. 3. Термограма індивідуального ПБА характеризується наявністю інтенсивної стадії втрати ваги в інтервалі температур 350-500 °С, яка відповідає деструкції фенольних фрагментів основного полімерного ланцюга [1]. Для всіх досліджених зразків ПБА/ПЦ композитів спостерігається зміщення у високотемпературну область температури початку деструкції ($T_{д 5\%}$), температури 10% втрати ваги, а також температури максимальної швидкості втрати ваги ($T_{д макс}$) із збільшенням вмісту ПЦ, що вказує на те, що ПЦ підвищує термічну стабільність ПБА.

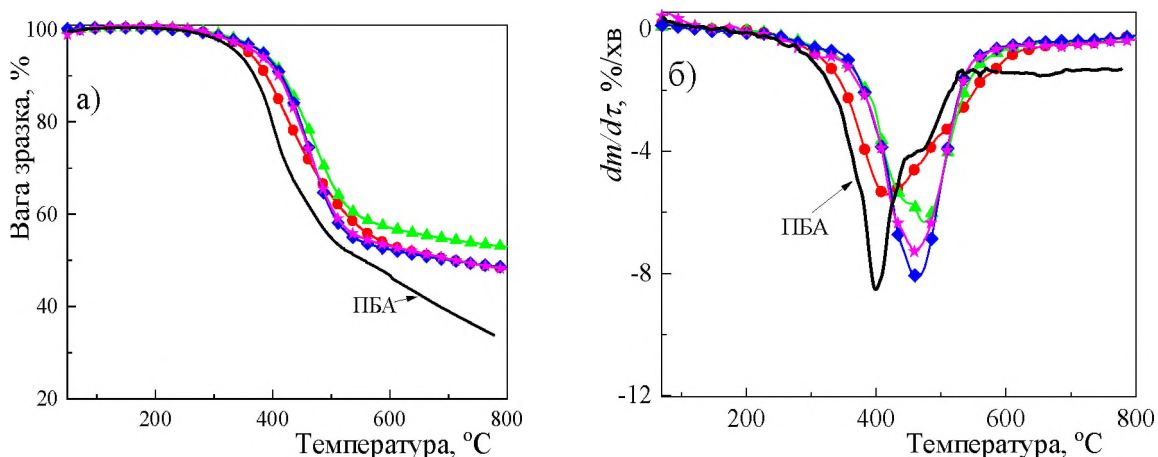


Рис.3. ТГА (а) і відповідні їм похідні ДТГ (б) термограми для ПБА/ПЦ композитів, що містять ПЦ, мас. %: ★ – 5; ◆ – 10; ▲ – 25; ◻ – 50

Таблиця 3

Стойкість до термоокисної деструкції зразків ПБА/ПЦ композитів

Зразок ПБА-ПЦ, вміст ПЦ мас. %	$T_{д5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{д10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{д\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	Коксовий залишок при 780 °С, %
0	340	369	397	34
5	373	410	456	49
10	382	414	459	49
25	384	418	472	53
50	360	389	418	49

Варто також відмітити, що якби полімерна матриця була сумішшю двох окремих компонентів, то деструкція відбувалася б у дві стадії, проте характер ТГА і ДТГ кривих підтверджує, що полімерна матриця, утворена шляхом спільної полімеризації, відрізняється від суміші двох незалежних гомополімерів.

Як видно із табл. 3, підвищення вмісту ПЦ у ПБА/ПЦ композитах призводить до зростання коксового залишку, що покращує їх вогнестійкість. Збільшення величини коксового залишку свідчить про зниження горючості полімерів, а також підтверджує їх високу термічну стабільність.

Таким чином, отримані ПБА/ПЦ композити характеризуються високою термостабільністю, а це, у свою чергу, відкриває широкі можливості для їх різноманітного застосування.

1. Ishida H., Agag T. (eds.) Handbook of Benzoxazine Resins. – Elsevier: Oxford, 2011. – 712 p.
2. Ishida H., Froimowicz P. (eds) Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. – Elsevier: Oxford, 2017. – 1126 p.
3. Rimdusit S., Jubsilp C., Tiptipakorn S. Alloys and Composites of Polybenzoxazines. Properties and Applications. – Springer: Singapore, 2013. – 159 p.
4. Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. – Chapman & Hall: London, 1994. – 357 p.
5. Fainleib A. Thermostable Polycyanurates. Synthesis, Modification, Structure and Properties / A. Fainleib (ed). // Nova Science Publisher: New York, 2011. – 362 p.
6. Li X., Gu Y. The benzoxazine-cyanate system's co-curing process and the copolymers' thermal properties // Polym. Chem. 2011. – Vol. 2. – P. 2778-2781.