

О.М. Файнлейб¹, О.П. Григор'єва¹, К.Г. Гусакова¹, В.І. Сахно²,
А.Г. Зелінський², Д. Гранде³

Нові нанопористі термостійкі поліціанурати для трекових мембран

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160, Україна, тел. (380)44 5595372, e-mail: fainleib@i.kiev.ua

²Інститут ядерних досліджень НАН України,
Проспект науки 47, м. Київ, 03680, Україна, тел. (380)445254575, e-mail: sakhno@kinr.kiev.ua

³Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Université Paris XII -
|Val-de-Marne, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France, тел. +33(0)149781177, e-mail: grande@icmpe.cnrs.fr

Представлені результати досліджень хімічної структури та морфологічних особливостей мезопористих плівкових матеріалів, отриманих шляхом синтезу *in situ* сітчастого поліціанурату в процесі поліциклотримеризації діціанового естера бісфенолу Е або А в присутності лінійного реакційноздатного полікапролактону або політетраметиленгліколю, з наступним бомбардуванням тонких плівок потоком α -частинок і травленням отриманих треків. Методами скануючої електронної мікроскопії та термопорометрії з використанням методу диференціальної скануючої калориметрії визначені характеристики пористої структури гібридних сітчастих поліціануратів.

Ключові слова: нанопористі термостійкі поліціанурати, полімерні плівки, гібридні полімерні матеріали, трекові мембрани, травлення, пористість.

Стаття поступила до редакції 16.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

Робота Fleischer і співавторів [1] стала однією з перших в області отримання тонких плівок пористих полімерних матеріалів з використанням радіаційних технологій. Сутність методу полягає в опроміненні тонких полімерних плівок зарядженими частинками з високими енергіями (іони, протони, α -, γ -опромінення та ін.) або осколками ділення важких ядер (аргону, криптону, ксенону, урану та ін.), в результаті чого в матеріалі відбувається радіаційна деструкція макромолекул і формуються ушкоджені канали (треки) [2]. В процесі подальшої обробки (травлення) опромінених плівок розчинами лугів, кислот, окислювачів й інших хімічних реагентів осколки матеріалу "вимиваються" з треків й утворюються пори. Метод одержання трекових мембран є універсальним і може застосовуватися для більшості полімерів і полімерних сумішей. На сьогодні більшість досліджень проведено для трекових мембран на основі поліетилентерефталату [3], а з термостійких полімерів – на основі поліамідів [4]. Такі мембрани використовують у медицині й мікробіологічному аналізі [5], а також в процесах мікро- та ультрафільтрації, для розділення газів в харчовій, медичній, фармацевтичній і хімічній

промисловостях [4].

В даній роботі вперше радіаційним методом отримані пористі плівки сітчастих поліціануратів (ПЦ) – нових перспективних полімерів, здатних до експлуатації в умовах високих температур, вологості та агресивних середовищ.

І. Експериментальна частина

При синтезі сітчастих поліціануратів були використані такі мономерні як 1,1'-Біс(4-ціанатофеніл)етан (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ, "Huntsman Advanced Materials Inc.", США) та 2,2'-біс(4-ціанатофеніл)ізопропіліден (диціановий естер бісфенолу А, ДЦБА, "Lonza Ltd.", Швейцарія). В якості модифікаторів були використані реакційноздатні полі- ϵ -капролактон (ПКЛ, $M_n \sim 2000$ г/моль, "Sigma-Aldrich Chemie GmbH", Німеччина) та політетраметиленгліколь (ПТМГ, марки "Поліфуріт-1000" виробництва Ферганського хімічного заводу фуранових продуктів, Узбекистан). ПТМГ попередньо сушили в вакуумі при 353 К протягом 6 годин, інші реагенти використовували без додаткового очищення.

Зразки складу ПЦ(Е)/ПКЛ та ПЦ(А)/ПТМГ було

синтезовано *in situ* шляхом поліциклотримеризації, відповідно, ДЦБЕ чи ДЦБА, в присутності ПКЛ чи ПТМГ. Синтез здійснювали шляхом ступеневого нагрівання від 423 К до 483 К протягом 9 годин. Були отримані й досліджені вихідні й пористі плівкові зразки (товщиною 35-50 мкм) складу ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30 (мас.%) і ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30 (мас.%).

Бомбардування α -частинками з енергією 27,2 МеВ протягом 0,5-3,0 хв. здійснювали на циклотроні У-2 при Інституті ядерних досліджень НАН України. Травлення треків, що утворилися, проводили 5 %-ним розчином КОН в етанолі при 70°C.

Фур'є ІЧ-спектри реєстрували з використанням спектрометра "Bruker Tensor 27 DTGS" в області хвильових чисел 4000-450 cm^{-1} із роздільною здатністю 4 cm^{-1} . Морфологію зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою мікроскопу LEO 1530 (Японія), при цьому на поверхню відколу зразка (зразок розколювали в рідкому азоті) наносили шар Pd/Au товщиною 4 нм за допомогою "Cressington 208 HR sputter-coater". Методом термопорометрії із використання диференційної скануючої калориметрії (ДСК) згідно методики, описаної в роботі [6] (було застосовано систему рівнянь, які базуються на ефекті Гіббса-Томпсона), визначали діаметр пор й їхній розподіл за розмірами. З цією метою проводили насичення пористих зразків (маса зразків становила ~10-15 мг) деіонізованою водою протягом ~250 годин, після чого записували ДСК-термограми при нагрівання зразків зі швидкістю нагрівання 1 К/хв у температурному інтервалі від 223 до 278 К використовуючи калориметра "TA Instruments Q100".

II. Результати і обговорення

Методом ІЧ-спектроскопії (спектри не наводяться) було досліджено зміни в хімічній структурі вихідних та пористих (після

бомбардування та травлення) тонких плівок складу ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ. Встановлено, що в результаті реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ (чи ДЦБА) утворюється ПЦ-сітка, що підтверджується присутністю інтенсивних смуг поглинання з максимумами при 1360 і 1560 cm^{-1} , які відносять, відповідно, до валентних коливань триазинового циклу й зв'язку феніл-оксиген-триазин у ПЦ [7].

Факт хімічного вбудовування ПКЛ у структуру сітки ПЦ(Е) і формування гібридної сітки складу ПЦ(Е)/ПКЛ було детально досліджено та підтверджено нами раніше в роботі [8]. Аналогічно, раніше в роботі [9] було доведено, що в умовах синтезу ПЦ-сітки в присутності ПТМГ, останній хімічно вбудовується в структуру зростаючої сітки, у результаті чого формується гібридна сітка складу ПЦ(А)/ПТМГ. В обох випадках це підтверджується як частотним зсувом характеристичних смуг поглинання ПЦ(Е) і ПЦ(А) (у порівнянні з відповідним індивідуальним сітчастим полімером), так і наявністю в спектрах смуг поглинання, характерних для ПКЛ або ПТМГ.

Встановлено, що хімічна структура зразків ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ після їх опромінення і наступного травлення треків в основному зберігається. Про це свідчить присутність в спектрах пористих зразків основних смуг поглинання, характерних для вихідних плівок ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ. Однак, в ІЧ-спектрі зразка ПЦ(А)/ПТМГ після його бомбардування α -частинками з'являється смуга поглинання в області $\nu \sim 1800-1650 \text{ cm}^{-1}$, де, як відомо [10], проявляються валентні коливання карбонільних груп (вільних або зв'язаних Н-зв'язками). Оскільки в хімічній структурі обох компонентів відсутні групи С=О, ми вважаємо, що при опроміненні зразка в місцях утворення треків відбувається руйнування локальних ділянок макромолекул компонентів, при цьому вільні радикали, що утворилися, ініціюють процеси окислювання, що обумовлює появу груп С=О. Оскільки після травлення треків інтенсивність смуг поглинання в області $\nu \sim 1800-1650 \text{ cm}^{-1}$ істотно

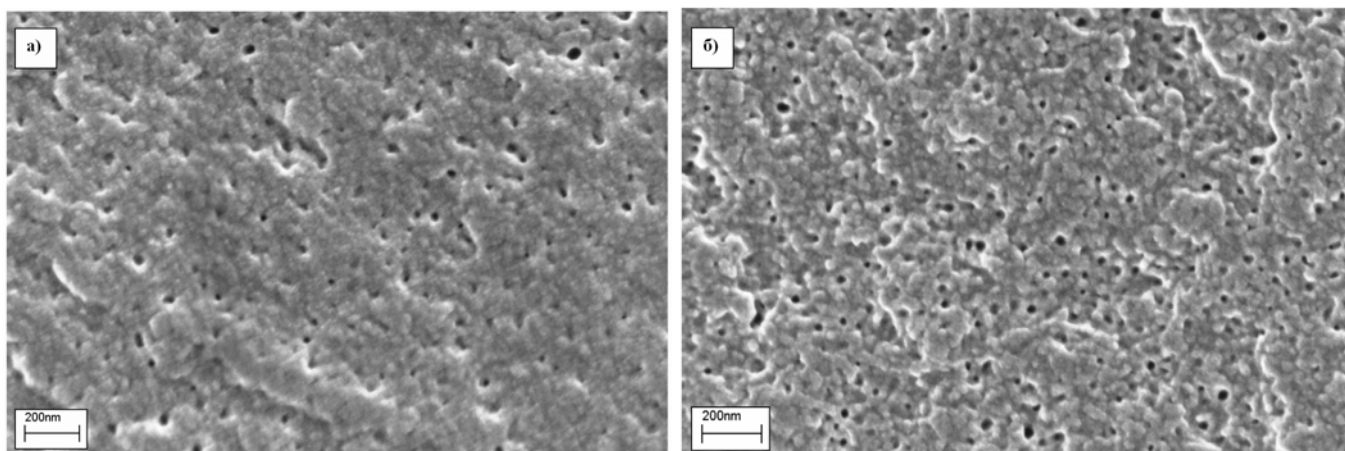


Рис. 1. СЕМ мікрофотографії поверхні пористих полімерних плівок, мас. %:
(а) ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30, (б) ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30.

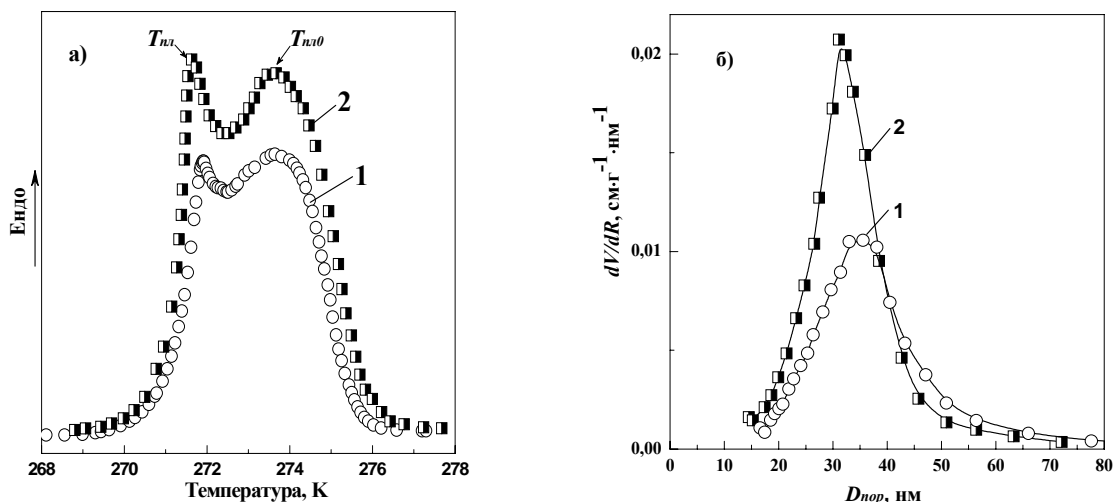


Рис. 2. ДСК термограми в області $T = 269 \div 277$ К (а) і розподіл пор по розміру (dV/dR) (б) зразків пористих гібридних сіток, мас.%. (1) ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30; (2) ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30.

знижується, то можна припустити, що деяка частина макромолекул із групами $C=O$ на кінцях (осколки, що перебувають усередині треків) видаляються в процесі травлення треків.

На рис. 1 (а, б) наведені, відповідно, мікрофотографії СЕМ поверхні плівкових зразків ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ після їхнього опромінення потоком α -частинок і травлення треків. Видно, що пори досить рівномірно розподілені по поверхні зразків, що досліджуються. З використанням програмного забезпечення скануючого мікроскопа LEO-1540, були виявлено, що зразки мають пори, середній діаметр яких для системи ПЦ(Е)/ПКЛ становить $\sim 40\text{--}45$ нм, а для системи ПЦ(А)/ПТМГ $\sim 30\text{--}35$ нм. Встановлено, що в обох зразках мінімальний розмір пор становить близько 5-7 нм, а максимальний – не перевищує 60-70 нм. Відзначимо, що в процесі травлення треків має місце також деяке руйнування поверхні зразка, однак швидкість травлення треків у кілька разів вища. Крім того, швидкість травлення а, отже, й утворення пор, залежать від хімічної природи (хімічної стійкості) компонентів зразка. Із представлених мікрофотографій видно, що в зразку ПЦ(А)/ПТМГ густина розташування пор на одиницю поверхні трохи вище, ніж для зразка ПЦ(Е)/ПКЛ. Оскільки умови опромінення обох зразків потоком α -частинок і травлення треків були ідентичні, то можна припустити, що зразок ПЦ(Е)/ПКЛ виявився

більш стійкий до дії розчину для травлення, що використовувався (5%-ний розчин КОН в етанолі).

На рис. 2 (а) наведено фрагменти ДСК термограм у температурній області $T = 268\text{--}278$ °С для зразків пористих гібридних сіток складу ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30 і ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30. На кривих ДСК чітко проявляються два ендотермічні піки, які відповідають плавленню кристалітів води безпосередньо в порах (T_{m1}) і в об'ємі зразка (T_{m0}). Видно, що інтенсивність обох ендотермічних піків для композиції ПЦ(А)/ПТМГ вища у порівнянні зі зразком ПЦ(Е)/ПКЛ, тобто сорбція води в першому випадку є більшою, при цьому, оскільки інтенсивність першого ендотермічного піка в області температур $T = 271\text{--}273$ °С також вища, то це свідчить про більшу масову частку води, що перебуває безпосередньо всередині пор а, отже, сумарний об'єм пор у зразку ПЦ(А)/ПТМГ має бути більшим. Використовуючи рівняння, описані в роботі [6], було визначено основні параметри пористості, такі як: ступінь насичення полімерного матеріалу ($q_{нас}$), об'єм пор ($V_{пор}$), загальна пористість (P), результати представлені в табл. Отримані результати добре узгоджуються з даними ДСК-термопорометрії та СЕМ і свідчать про те, що зразок ПЦ(А)/ПТМГ має більш виражену пористу структуру у порівнянні зі зразком ПЦ(Е)/ПКЛ.

На рис. 2 (б) наведені криві залежності $dV/dR = f(D_{пор})$ для даних зразків. Встановлено, що для обох

Таблиця.

Характеристики пористої структури досліджених гібридних сіток

Склад зразків, мас.%	Середній діаметр більшості пор, $D_{пор}$, нм	Загальний об'єм пор, $V_{пор}$, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	Загальна пористість, P , %
ПЦ(Е)/ПКЛ = 70/30	34-38	0,084	9,0
ПЦ(А)/ПТМГ = 70/30	30-32	0,154	11,0

зразків характерний вузький розподіл пор за розмірами, тобто пориста структура, в основному, складається з пор однакового розміру, при цьому максимальний діаметр пор не перевищує ~70-80 нм. У зразку ПЦ(Е)/ПКЛ більшість пор має середній діаметр ~34-38 нм, а в зразку ПЦ(А)/ПТМГ середній діаметр більшості пор дещо нижчий і складає ~30-32 нм (див. рис. 2б, крива 2).

Таким чином, досліджені пористі зразки гібридних сіток складу ПЦ(Е)/ПКЛ і ПЦ(А)/ПТМГ, отримані шляхом синтезу *in situ* сітчастого поліціанурату в процесі поліциклотримеризації ДЦБЕ або ДЦБА в присутності лінійного ПКЛ або ПТМГ, з наступним бомбардуванням плівкових матеріалів потоком α -частинок і травленням отриманих треків, відповідно до класифікації ІЮПАК [11] відносяться до мезопористих плівкових матеріалів. Встановлено, що використання ядерних технологій дозволяє одержувати пористі плівкові матеріали із термостійких сітчастих поліціануратів

без істотного руйнування їхньої хімічної структури.

Автори висловлюють щирю подяку НАН України та CNRS (Франція) за фінансову підтримку в рамках угоди про міжнародне співробітництво між Україною та Францією (проект № 16813).

Файнлейб О.М. – доктор хімічних наук, професор, провідний науковий співробітник;

Григор'єва О.П. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник;

Гусакова К.Г. – аспірант;

Сахно В.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач сектору;

Зелінський А.Г. – головний інженер дослідної установки;

Гранде Даніель (Grande Daniel). – PhD, CNRS Researcher.

- [1] R.L. Fleischer, P.B. Price, E.M. Symes. Novel filter for biological materials // *Science*, **143**, pp. 249-250 (1964).
- [2] Г.Н. Флеров, П.Ю. Апель, А.Ю. Дидык, В.И. Кузнецов, Р.Ц. Оганесян. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран // *Атомная энергия*, **67**(4), сс. 274-280 (1989).
- [3] P. Apel, R. Schultz, R. Spohr, C. Trautmann, V. Vutsadakis. Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions // *Nucl. Instr. and Meth. B.*, **146**, pp. 468-474 (1998).
- [4] А.И. Виленский, В.А. Олейников, Н.Г. Марков, Б.В. Мчедlishvili, Э.П. Донцова. Полиимидные трековые мембраны для ультра- и микрофльтрации // *Высокомолек. соед. А.*, **36**(3), сс. 475-485 (1994).
- [5] H.-P. Hentze. Porous polymers and resins for biological and biomedical application // *Reviews in Molecular Biotech.*, **90**, pp. 27-53 (2002).
- [6] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry // *Thermochim. Acta*, **21**(1), pp 59-88 (1977).
- [7] V.A. Bershtein, L.M. Egorova, V.A. Ryzhov, P.N. Yakushev, A.M. Fainleib, T.A. Shantali, P. Pissis. Structure and segmental dynamics heterogeneity in hybrid polycyanurate-polyurethane networks // *J. Macromol. Sci.-Physics.*, **B40**, pp. 105-131 (2001).
- [8] A. Fainleib, O. Grigoryeva, M.R. Garda, J.M. Saiter, F. Lauprêtre, C. Lorthioir, D. Grande. Synthesis and Characterization of Polycyanurate Networks Modified by Oligo(ϵ -caprolactone) as Precursors of Porous Thermosets // *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, pp. 3929-3938. (2007).
- [9] A. Fainleib, D. Hourston, O. Grigoryeva, T. Shantali, L. Sergeeva Structure development in aromatic polycyanurate networks modified with hydroxyl-terminated polyethers // *Polymer*, **42**, pp. 8361-8372 (2001).
- [10] О.П. Григор'єва, К.Г. Гусакова, А.М. Файнлейб, D. Grande. Структура и свойства мезопористых сетчатых гибридных полициануратов // *Полімерний журнал*, **30**(2), сс. 125-132 (2008).
- [11] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure. Appl. Chem.*, **57**(4), pp. 603-619 (1985).

О.М. Fainleib¹, О.П. Grigoryeva¹, К.Г. Gusakova¹, V.I. Sakhno²,
A.G. Zelinsky², D. Grande³

Novel nanoporous thermostable polycyanurates for track membranes

¹*Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkivske shose 48, Kyiv 02160, Ukraine, tel. (380)44 5595372, e-mail: fainleib@i.kiev.ua*

²*Institute of Nuclear Research of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Prospekt nauki 47, Kyiv, 03680, Ukraine, tel. (380) 445254575, e-mail: sakhno@kinr.kiev.ua*

³*Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est,
UMR 7182 CNRS – Université Paris XII - Val-de-Marne, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France,
tel. +33(0)149781177, e-mail: grande@icmpe.cnrs.fr*

This report describes the investigation of chemical structure and morphological peculiarities of mesoporous film materials obtained by the *in situ* synthesis of crosslinked polycyanurates *via* polycyclotrimerization of dicyanate ester of bisphenol E or A in the presence of linear reactive poly(ϵ -caprolactone) or poly(tetramethyleneglycol), followed by their α -particle irradiation and a track-etching procedure. The main characteristics of the porous structures derived from hybrid polycyanurate networks have been determined using scanning electronic microscopy and thermoporometry through differential scanning calorimetry.

Keywords: thermostable polycyanurate, polymer films, hybrid polymeric materials, track membranes, etching, nanoporosity.