# ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

## ВАЩУК АЛІНА ВІТАЛІЇВНА

УДК 54-126:678.01:678.8: 544.354-128

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІЦІАНУРАТІВ ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ, ОДЕРЖАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ІОННИХ РІДИН

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело \_\_\_\_\_\_ А.В. Ващук

Науковий керівник <u>Файнлейб Олександр Маркович, член-кореспондент</u> НАН України, доктор хімічних наук, професор

Науковий консультант <u>Даніель Гранде (Grande Daniel), доктор хімії,</u> <u>старший науковий співробітник (Франція)</u>

### АНОТАЦІЯ

Ващук А.В. Синтез, структура і властивості сітчастих поліціануратів та нанопористих матеріалів, одержаних з використанням іонних рідин. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.06 "Хімія високомолекулярних сполук". – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена синтезу термостійких сітчастих поліціануратів (ПЦС) з диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) за присутності іонних рідин різної хімічної будови, а саме апротонних ([OMIm][BF<sub>4</sub>] та [HPyr][BF<sub>4</sub>]) протонного ([HEAIm][HCl]), або полімерного протонного ([PHMG][TS]).

Вивчення кінетики формування поліціанурату в ізотермічних умовах (T = 150 °C, t = 360 xb) з використанням методу Фур'є трансмісійної інфрачервоної спектроскопії (ФТІЧ-спектроскопії), вперше показало мас.% інертного ефективність використання 1,0  $[OMIm][BF_4]$ як каталізатора реакції поліциклотримеризації, що проявляється у скороченні у ~3 рази часу початку автоприскорення (індукційного періоду) та зменшенні у ~1,7 рази тривалості реакції. Методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) вперше було визначено ентальпію утворення поліціанурату (ПЦС) та розраховано конверсію ціанатних (O-C=N) груп ДЦБЕ залежно від вмісту ІР (0,5 до 5,0 мас.%). Підтверджено, що інертний апротонний [OMIm][BF<sub>4</sub>] здійснює значний каталітичний ефект на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ, навіть, за найменшої концентрації IP (0,5 мас.%). Так, на І-му етапі синтезу у зразках значення ентальпії утворення поліціанурату за присутності IP збільшуються у ~32-44 рази (залежно від вмісту іонної рідини), а реакція доотверднення ДЦБЕ починається за температур нижчих на ~73-76 °C порівняно зі зразком ПЦС. Методами ДСК та ФТІЧ спектроскопії

зафіксовано, що на відміну від індивідуального ДЦБЕ, синтезованого у надтонкому шарі безпосередньо на NaCl склі, збільшення майже у 100 разів товщини зразка (з 0,02 мм до 2,0 мм) на І-му етапі синтезу призвело до радикального зниження конверсії О–С=N груп з 89 % до ~1-2 %, що, вірогідно, пов'язано з масштабним фактором та низьким коефіцієнтом теплопровідності ціанових естерів бісфенолів ( $\lambda \sim 0,12$  Вт/м·К). Проте, для всіх зразків після ІІ-го етапу синтезу конверсія сягає ~ 100 %. Визначено, що каталітична активність [OMIm][BF4] обумовлена здатністю утворювати з О–С=N групами ДЦБЕ проміжний комплекс [CN]<sup>8+</sup>[OMIm]<sup>8<sup>-</sup></sup> та запропоновано механізм каталізу реакції поліциклотримеризації.

Синтезовано гібридні полімерні сітки на основі поліціанурату та реакційноздатних іонних рідин, а саме протонного [HEAIm][HCl] або полімерного протонного [PHMG][TS], із вмістом іонної рідини 1,0 мас.%. Методом ФТІЧ спектроскопії досліджено кінетику утворення гібридних сіток складу ПЦС/[HEAIm][HCl] та ПЦС/[PHMG][TS] і встановлено, що за введення 1,0 мас.% IP час початку автоприскорення скорочується, відповідно, у ~ 1,8-1,5 рази, час досягнення максимуму швидкості реакції зменшується на ~ 7-24 % та максимальна швидкість зростає на ~15-10 %. Методом ФТІЧ вперше на модельних зразках складу ДЦБЕ/IP = 50/50 (мас.%) підтверджено хімічне вбудовування даних реакційноздатних ІР до структури ПЦС та запропоновано хімізми формування гібридних ПЦС/ІР сіток. Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) визначено, що синтезовані гібридні ПЦС/ІР сітки зберігають високу термостійкість з температурою початку деструкції ~ 420-424 °C та характеризуються високим коксовим залишком ~45-46 %. Методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) вперше виявлено суттєвий вплив на в'язко-ПЦС/ІР пружні властивості гібридних хімічного вбудовування [HEAIm][HCl] або [PHMG][TS] (1,0 мас.%) до структури ПЦС, що проявляється в зменшенні, відповідно, на 15-21 °С значень Т<sub>с</sub> та зростанні

4

у ~1,8 разів висоти *tan*  $\delta_{max}$ , що обумовлене збільшенням рухливості кінетичних сегментів у сітчастому поліціанураті за рахунок вбудовування молекул IP. Зафіксовано, що вплив полімерного протонного [PHMG][TS] на зміну рухливості кінетичних сегментів ПЦС виявився більш суттєвим, що обумовлене вбудовуванням лінійних макромолекул полімерної IP (M = 12520-15650 г/моль). Отже, в процесі формування поліціанурату протонні IP відіграють багатофункціональну роль, а саме каталізатори та реакційноздатні модифікатори.

Методом ФТІЧ вперше визначено кінетичні параметри процесу поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності апротонного [HPyr][BF<sub>4</sub>] і зроблено висновок, що залежно від вмісту іонної рідини (1,0-40 мас.%) зростають максимальна конверсія ДЦБЕ (на 0,8-16,7 %) та максимальна швидкість реакції (у 1,6-2,1 рази), водночає час початку автоприскорення зменшується на 37-40 хв (за виключенням зразка зі вмістом іонної рідини 40 мас.%). Неочікувано, за присутності 40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] 100 %-на конверсія О-С=N груп досягається вже за 150 хв від початку нагрівання даного зразка в ізотермічних умовах (*T*<sub>const</sub> ≈ 150 °C), що, вірогідно, обумовлено прискоренням дифузії ціанатних груп після переходу системою точки гелю за рахунок наявності ІР у жорсткій ПЦС матриці. Методом ФТІЧ спектроскопії зафіксовано, що присутність [HPyr][BF<sub>4</sub>] у зразках ПЦС/IР призводить до аномального зсуву (на 5-8 см<sup>-1</sup>) в область високих частот основних смуг поглинання триазинових кілець ПЦС, а також значного зміщення (на 6-13 см<sup>-1</sup>) характеристичних смуг поглинання аніону [BF<sub>4</sub>] в область низьких частот. Зафіксовані зміни вказують на взаємодію [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> з електрофільними центрами триазинових кілець, локалізованих на атомах карбону. Методом ДМТА зафіксовано значне пружності у склоподібному стані для зростання модуля зразків ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>], що обумовлено наявністю додаткових фізичних зв'язків між компонентами системи за рахунок формування вище зазначеного комплексу між атомами карбону С<sup>6+</sup> ПЦС матриці та атомами фтору з

[BF<sub>4</sub>]. Даний висновок також підтверджується зростанням фізикомеханічних показників даних зразків. Виявлено, що з підвищенням температури вищезазначений комплекс руйнусться, а IP починає, переважно, відігравати роль пластифікатору, що зумовлює зниження температури склування до 217 °C, 151 °C та 111 °C, відповідно, для зразків ПЦС/ІР із вмістом ІР 20, 30 та 40 мас.%. Методом сканувальної електронної мікроскопії, СЕМ, комбінованого з енергодисперсійною рентгенівською (ЕДР) спектроскопією вперше визначено морфологічні особливості та знайдено, що відміну на від вихідних зразків ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>], які характеризуються однорідною структурою без ознак фазового поділу компонентів, після екстракції іонної рідини в даних зразках формується розвинена нанопориста структура з високим ступенем регулярності пор та середнім діаметром пор ~40-65 нм. Як і очікувалося, в отриманих нанопористих зразках методом ЕДР зафіксовано відсутність елементів В та F, що підтверджує повну екстракцію IP. Методом газової адсорбції з використанням теорії полімолекулярної адсорбції – теорії БЕТ (автори Brunauer, Emmet, Teller) були розраховані питомі площі синтезованих поліціануратів. Зростання питомої площі поверхні, що спостерігається для пористих зразків порівняно з вихідним ПЦС, пояснюється екстракцією пороутворювача  $\Pi \amalg C / [HPyr] [BF_4].$ 3 Встановлено, ЩО екстракція 20-40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] обумовлює збільшення питомої площі, відповідно, у ~4,0-7,7 разів (76-147 м<sup>2</sup>/г) порівняно з вихідним ПЦС. Методом ТГА визначено, що стійкість до термодеструкції нанопористих зразків ПЦСекст є високою (температура початку інтенсивної термодеструкції *T*<sub>д</sub> ≈ 395-399 °C, залежно від вмісту IP) порівняно i3 ПЦС/ІР вишою відповідними зразками та  $(T_{\rm II} \approx 335-340 \, {\rm ^{\circ}C})$ . Термостійкість отриманих нанопористих зразків, практично, не залежить від вихідної концентрації іонної рідини в зразках ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>]. Таким чином, інертний апротонний [HPyr][BF<sub>4</sub>] під час синтезу ПЦС/[HPyr][BF4] ефективно виконує роль каталізатора реакції

поліциклотримеризації ДЦБЕ, а також є інертним модифікатором та наповнювачем цих систем. Під час отримання нанопористих ПЦС шляхом екстракції [HPyr][BF<sub>4</sub>], іонна рідина виступає у ролі ефективного пороутворювача, при цьому зберігається достатньо висока термостійкість отриманих нанопористих ПЦС.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що розроблені нові підходи щодо ефективного застосування іонних рідин різного типу як мультифункціональних агентів у синтезі термостійких сітчастих поліціануратів та нанопористих матеріалів, а також виявлені закономірності контрольованого регулювання структури і властивостей отриманих матеріалів з підсиленим комплексом властивостей розширюють перспективи їх застосування як термостійких конструкційних матеріалів у таких сучасних галузях індустрії, як мікроелектроніка, авіаційна, космічна, автомобільна тощо. Встановлено, що протонні іонні рідини, які містять функціональні – NH та – OH групи, незалежно від молекулярної маси, хімічної будови катіона та аніона, вбудовуються до поліціануратної сітки, отже отримані гібридні матеріали з фрагментами іонних рідин можуть бути ефективними, наприклад, для створення термостійких полімерелектролітних мембран у паливних елементах. Поліціануратні сітки з допантами апротонної іонної рідини можуть бути корисні для створення фоточутливих структур на їх основі. Також інертні апротонні ІР, наприклад типу [HPyr][BF<sub>4</sub>], під час синтезу ПЦС можуть бути ефективними порогенами багаторазового використання, що дозволить створювати замкнуті технологічні цикли. Отримані нові наукові знання є підґрунтям для ефективного застосування нетоксичних, термостабільних, вибухобезпечних іонних рідин для створення нових термостійких матеріалів з контрольованою структурою поліціанурат-вмісних та покращеним комплексом фізико-хімічних та механічних властивостей.

Ключові слова: поліціанурат, іонні рідини, каталізатор, мультифункціональний агент, пороутворювач, нанопористі матеріали.

#### Список публікацій здобувача

 <u>Vashchuk A.</u> Structure-property relationships in nanocomposites based on cyanate ester resins and 1-heptyl pyridinium tetrafluoroborate ionic liquid / <u>A. Vashchuk</u>, A. Rios de Anda, O. Starostenko, O. Grygoryeva, P. Sotta, S. Rogalsky, P. Smertenko, A. Fainleib, D. Grande // Polymer. – 2018. - V. 148, P. 14-26.

 <u>Vashchuk A.</u> Application of ionic liquids in thermosetting polymers: epoxy and cyanate ester resins / <u>A.Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, D. Grande // eXPRESS Polymer Letters. – 2018. – V. 12, № 10. P. 898-917.

 Файнлейб О.М. Вплив іонних рідин на особливості формування сітчастого поліціанурату / О.М. Файнлейб, <u>А.В. Ващук</u>, О. М. Старостенко, О.П. Григор'єва, С.П. Рогальський, D. Grande // Полімерний журнал. – 2018. – Т. 40, № 2. С. 71-79.

4. Fainleib A. Nanoporous polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids / A. Fainleib, <u>A.Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V. 12, № 126. P.1-9.

5. Fainleib A. Acceleration effect of ionic liquids on polycyclotrimerization of dicyanate esters / A. Fainleib, O. Grigoryeva,
 O. Starostenko, <u>A.Vashchuk</u>, S. Rogalsky, D. Grande // eXPRESS Polymer Letters. – 2016. – V. 10, № 9. P. 722-729.

 Пат. 112043 Україна, МПК С08G73/00. Спосіб одержання поліціанурату / О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва, О.М. Старостенко, <u>А.В. Ващук</u>, С. П. Рогальський, І. Ю. Даниленко, Д. Гранде. Опубл. 11.07.2016. – Бюл. № 13.

 Fainleib A. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E ester resin with ionic liquids / A. Fainleib, O. Grigoryeva, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, S. Rogalsky, D. Grande // 4<sup>th</sup> International caucasian symposium on polymers and advanced materials. –Georgia, Batumi, 2015. – P. 114.

8

 Fainleib A. Polycyclotrimerization of bisphenol E dicyanate ester catalysed by ionic liquid / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 3<sup>rd</sup> CEEPN Workshop on polymer science. – Romania, Iasi, 2015. – P. 111-114.

9. Fainleib A. Curing kinetics and network formation of cyanate ester resins in presence of different imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 11<sup>th</sup> International Saint-Petersburg conference of young scientists "Modern problems of polymer science". – Russia, Saint-Petersburg, 2015. – P. 83.

10. Fainleib A. Design of porous polycyanurate materials using ionic liquids / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and sorption processes and technologies". – Kyiv, 2015. – P. 229-232.

11. <u>Ващук А. В.</u> Одержання пористого поліціанурату з використанням іонної рідини як порогена / А.В. Ващук // XVI Міжнародна науковопрактична конференція молодих учених і студентів "Політ. Сучасні проблеми науки". – Київ, 2016. – С. 90.

12. <u>Ващук А. В.</u> Кінетичні особливості формування поліціанурату в присутності іонних рідин / А.В. Ващук // XVI Міжнародна науковопрактична конференція молодих учених і студентів "Політ. Сучасні проблеми науки". – Київ, 2016. – С. 91.

 Fainleib A. Novel porous polycyanurates generated using ionic liquids as porogens / A. Fainleib, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, O. Grigoryeva,
 S. Rogalsky, D. Grande // 24<sup>th</sup> annual world forum on advanced materials. – Poland, Poznan, 2016. – P. 181-182.

14. Fainleib A. Novel nanoporous polycyanurates created using ionic liquids as porogen / A. Fainleib, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface". – Kyiv, 2016. – P. 157.

 Fainleib A. Development of thermostable nanoporous polymer films using ionic liquids / A. Fainleib, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, O. Grigoryeva,
 S. Rogalsky, D. Grande // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)". – Lviv, 2016. – P. 236.

16. <u>Vashchuk A.</u> Thermostable cyanate ester resin/ionic liquid networks: viscoelastic properties / A. Vashchuk // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. – Київ, 2016. – С. 102-104.

17. <u>Vashchuk A.</u> Novel nanoporous cyanate ester resins generated using ionic liquids as porogens / <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, D. Grande // Journee de doctorants ICMPE. – France, Paris, 2016. – P. 37.

18. <u>Vashchuk A.</u> Influence of porogen on thermal stability of novel nanoporous cyanate ester resin films / <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення". – Вінниця, 2017. – C. 251.

<u>Vashchuk A.</u> Novel thermostable nanoporous polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens / <u>A. Vashchuk</u>,
 A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // Materials resistant to extreme conditions for future energy system. – Kyiv, 2017. – P. 91.

20. <u>Vashchuk A.</u> Synthesis, morphology, and thermal stability of nanoporous cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens / <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // European polymer federation congress. – France, Lyon, 2017. – P. 314.

21. Fainleib A. Structure-properties relationships for nanoporous polycyanurates and their nanocomposites / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>,
O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, E. Espuche,
D. Grande // International Research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)". – Chernivtsi, 2017. – P. 183.

22. Grande D. Nanoporous thermostable polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogen / D. Grande, <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen // 46<sup>th</sup> Annual meeting of the French polymer group. – France, Paris, 2018. – P. 1-2.

23. Grande D. Thermostable nanoporous cyanate ester resins newly designed by using ionic liquids as porogen / D. Grande, <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen // 10<sup>th</sup> International conference on porous media (InterPore). – USA, New Orleans, 2018. – P. 51-52.

24. Starostenko O. Adsorption properties of thermostable nanoporous cyanate ester resins / O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // II Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи". – Житомир, 2018. – C.319-320.

#### SUMMARY

*Vashchuk A.V.* Synthesis, structure and properties of crosslinked polycyanurates and nanoporous materials, generated by using ionic liquids. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Chemical Science Degree (Philosophy Doctor) in speciality 02.00.06 "Macromolecular Chemistry". – Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the synthesis of polycyanurates (PCNs) based on dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) in the presence of various ionic liquids, *viz* aprotic ([OMIm][BF<sub>4</sub>] and [HPyr][BF<sub>4</sub>]) protic ([HEAIm]HCl]) or polymeric protic ([PHMG][TS]).

The kinetic peculiarities of DCBE polycyclotrimerization during their isothermal curing (T = 150 °C, t = 360 min) have been investigated by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The presence of 1,0 wt.% aprotic [OMIm][BF<sub>4</sub>] accelerates the cyanate (O-C≡N) groups conversion already at early stages of PCN network formation providing reducing by 3 times the reaction induction period and decreasing by  $\sim 1.7$  times the reaction time. The polycyclotrimerization reaction of DCBE in the presence of 0,5-5,0 wt.% of [OMIm][BF<sub>4</sub>] has been investigated using differential scanning calorimetry (DSC) and FTIR techniques. It has been verified that inert aproton IL has a significant catalytic effect on the DCBE polycliclotrimerization process even at the lowest concentration of IL (0,5 wt.%). Thus, enthalpy of the DCBE curing process in the presence of IL at the 1<sup>st</sup> stage of the synthesis increases by  $\sim$  32-44 times (depending on the IL content), and the post-curing process begins at temperatures lower by ~ 73-76 °C compared to the individual DCBE. It is noteworthy that in contrast to the individual DCBE synthesized in an ultrathin layer directly on NaCl window, an increase of the sample thickness by 100 times (from 0,02 mm to 2,0 mm) in the first stage of the synthesis led to a radical reduction of the conversion of O–C $\equiv$ N groups from 89 % to ~ 1-2 % probably due to the scale factor and the low heat transfer coefficient of DCBE  $(\lambda \sim 0.12 \text{ W/m}\cdot\text{K})$ . However, for all the samples after the post-curing (second stage) the conversion values reached ~100 %. A reaction mechanism associated with the ionic liquid-catalyzed DCBE polycyclotrimerization is newly proposed *via* the formation of the intermediate complex [CN]<sup> $\delta+$ </sup>[OMIm]<sup> $\delta^-$ </sup>.

Hybrid polymer networks based on polycyanurates and reactive ionic liquids (1,0 wt. %°), namely proton [HEAIm][HCl] or polymeric proton [PHMG][TS] were synthesized. The kinetic peculiarities of hvbrid PCN/[PHMG][TS] networks PCN/[HEAIm][HCl] and formation were investigated by using FTIR analysis. It was found that adding of 1,0 wt. % of reactive protic [HEAIm][HCl] or protic polymer [PHMG][TS] to DCBE reduced the reaction induction time by ~ 1,8-1,5 times and the time to the maximal reaction rate by ~ 7-24 %, as well as increased the maximum rate of reaction by ~ 15-10 %. Using FTIR spectroscopy on model compounds DCBE/IL = 50/50 (wt.%) the chemical incorporation of the reactive ILs to PCN network has been confirmed and the probable mechanisms of formation of the hybrid networks have been suggested. TGA results have revealed that catalytic amounts of ILs have no significant influence on thermal stability of PCN/IL networks compared to the individual PCN and the samples PCN/IL retain high thermal stability with  $T_{\rm d} \sim 420-424$  °C and high char residue ~ 45-46 %. It was found that the chemical incorporation of [HEAIm][HCl] and [PHMG][TS] into PCN resulted in decreasing  $T_{\alpha}$  values on 15-21 °C and increasing by ~ 1,8 times the height of tan  $\delta_{max}$  for corresponding PCN/IL networks caused by formation of the hybrid chemical structure. The chemical incorporation of [PHMG][TS] into PCN leads to significant increase in the mobility of the kinetic segments of the polymer matrix due to the embedding linear macromolecules of polymeric IL (M = 12520-15650 g/mole). Consequently, during PCN network formation protic ILs play a multifunctional role, they act as catalysts and as reactive modifiers.

The peculiarities of DCBE polycyclotrimerization in the presence of 1,0-40 wt.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] were studied using FTIR. It was found that the

presence of IL significantly accelerated the conversion of O–C=N groups, *i.e.* increased maximum conversion by 0,8-16,7 % and the maximum reaction rate by 1,6-2,1 times, while the induction time of the reaction decreased by 37-40 minutes (except sample containing 40 wt.% IL). Surprisingly, the highest content of IL (40 wt.%) used allowed achieving a full conversion (~100 %) of O–C=N groups after heating at T = 150 °C just for 150 min probably due to the acceleration of cyanate groups diffusion after gel point caused by presence of IL in a rigid PCN matrix. One can suppose that after reaching a gel point the presence of a liquid microphase of IL inside the rigid PCN formed enables diffusion of the residual O-C=N groups and promotes reaching maximal conversion. Interestingly, FTIR investigations showed a shift of 5-8 cm<sup>-1</sup> toward the higher frequencies for the bands of PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>] sample attributed to triazine ring compared to the individual PCN. On the contrary, the bands corresponding to  $[BF_4]$  anion shifted by 6-13 cm<sup>-1</sup> to the lower frequencies. These changes denote to interaction between  $[BF_4]^-$  and electrofilic centres of triazine rings localized at C atoms. The effect of [HPyr][BF<sub>4</sub>] on the viscoelastic properties of the PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>] hybrid networks was evaluated by DMTA. It is noticeable that the incorporation of  $[HPyr][BF_4]$  led to an increase in E' value compared to the individual PCN network in the temperature range below the glass transition that can be explained by an improvement of the network stiffness due to formation of the above mentioned complex between  $[BF_4]^-$  and  $C^{\delta+}$  atoms of the PCN matrix. This conclusion is also confirmed by the results of physical-mecahanical measurements. Then, with increasing temperature, this complex is destroyed, and the presence of detached [HPyr][BF<sub>4</sub>] led to reduced T<sub>g</sub> values up to 217 °C, 151 °C, and 111 °C, respectively, for PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>] samples with 20, 30 and 40 wt.% IL. As it was expected, both the PCN and the PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>] samples exhibited non-porous structure, whereas after extraction the samples displayed a nanoporous structure with average pore diameter of ~ 40-65 nm, depending on the IL content in the initial composition. Besides in the EDX spectra of the porous samples studied any traces of B and F

elements were absent that confirmed a complete extraction of IL from PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>] precursor samples. The data of specific surface area for all the networks synthesized were calculated utilizing the multipoint Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The increase in the specific surface area observed for the porous samples compared to the individual PCN can be explained by extraction of the IL porogen from the PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>]. Thus, extraction of 20-40 wt.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] causes an increase in the specific surface area (76-147  $m^2/g$ ) in comparison with the individual PCN by ~ 4,0-7,7 times. TGA results showed the high thermal resistance of nanoporous PCNs samples (the temperature of the intensive thermal degradation  $T_d = 395-399$  °C, depending on the IL content) that was higher compared to the one corresponding to PCN/IL precursors  $(T_{\rm d} = 335-340 \text{ °C})$ . Interestingly, the thermal stability of the nanoporous samples obtained does not depend on the initial concentration of the IL in the PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>]. Hence, during the *in situ* synthesis of PCN/[HPyr][BF<sub>4</sub>] composites, the aprotic [HPyr][BF<sub>4</sub>] effectively acted as multifunctional agent, namely as catalyst of DCBE polycyclotrimerization, inert filler and porogen.

The practical significance of the results obtained is that new approaches to the efficient use of ionic liquids of various types as multifunctional agents in the synthesis of thermosetting polycyanurates and nanoporous materils have been developed, as well as the revealed patterns of controlled regulation of the structure and properties of the materials obtained with the enhanced complex of properties extend the prospects for their application as heat-resistant structural materials in such modern industries as microelectronics, aviation, space, automotive and others. It has been established that proton ionic liquids containing functional -NH and -OH groups, regardless of molecular weight, chemical structure of cation and anion, incorporate to polycyanurate network, thus the resulting hybrid materials with fragments of ionic liquids can be effective, for example, for creation of heat-resistant polymer-electrolyte membranes in fuel cells. Polycyanurate networks with dopants of aprotic ionic liquids can be promising materials for producing photosensitive structures. The inert aprotic ILs, *i.e.* [HPyr][BF<sub>4</sub>], can be used as porogen *in situ* PCN polymerization allowing developing closed loop cycles with IL reusing ability. New scientific knowledge obtained is the basis for the effective using of non-toxic, thermostable, non-explosive ionic liquids in creation of new thermostable polycyanurate-containing materials with a controlled structure and an improved complex of physic-chemical and mechanical properties.

**Key words:** cyanate ester resins, ionic liquids, catalyst, multifunctional agent, porogen, nanoporous materials

# 3MICT

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	19
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІМЕРІВ,	
ОТРИМАНИХ У ПРИСУТНОСТІ ІОННИХ РІДИН (Огляд	
літератури)	27
1.1. Іонні рідини. Структура та властивості	27
1.2. Застосування іонних рідин для сітчастих полімерів	32
1.2.1. Іонні рідини як каталізатори або твердники епоксидних смол	34
1.2.2. Іонні рідини як іон-провідні наповнювачі в епоксидних смолах	37
1.2.3. Іонні рідини як пластифікатори епоксидних смол	41
1.2.4. Іонні рідини як лубриканти епоксидних смол	43
1.2.5. Іонні рідини як пороутворювачі епоксидних смол	45
1.3. Іонні рідини в поліціануратних сітках (ПЦС)	49
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ	
ПОЛІЦІАНУРАТНИХ СІТОК ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ,	
ОДЕРЖАНИХ З ДИЦІАНОВОГО ЕСТЕРУ БІСФЕНОЛУ Е ЗА	
ПРИСУТНОСТІ ЮННИХ РІДИН	55
2.1. Характеристика вихідних реагентів для синтезу та інших	
хімічних речовин, використаних у роботі	55
2.2. Синтез поліціануратних сіток поліциклотримеризацією	
диціанового естеру бісфенолу Е у присутності інертних або	
реакційноздатних іонних рідин	57
2.4. In situ синтез ПЦС/[НРуг][ВF4] композитів поліциклотримеризацією	
диціанового естеру бісфенолу Е за присутності 1,0-40 мас.% іонної рідини	59
2.5. Методи та методики досліджень	59
2.5.1. ЯМР спектроскопія ( <sup>1</sup> Н ЯМР)	59
2.5.2. Методика розрахунку параметрів розчинності Гільдебрандта	60
2.5.3. Фур'є трансмісійна інфрачервона (ФТІЧ) спектроскопія	60

2.5.4. Диференційна сканувальна калориметрія(ДСК)		
2.5.5. Визначення вмісту гель-фракції		
2.5.6. Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) з електронною		
дисперсійною рентгенівською (ЕДР) спектроскопією		
2.5.7. ДСК-термопорометрія	63	
2.5.8. Динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА)	65	
2.5.9. Фізико-механічні випробування		
2.5.10. Термогравіметричний аналіз (ТГА)		
2.5.11. Діелектрична релаксаційна спектроскопія (ДРС)	67	
2.5.12. Вимірювання характеристик струму-напруги	67	
2.5.14. Метод газової адсорбції (БЕТ аналіз)	68	
РОЗДІЛ З. ВПЛИВ ІНЕРТНОГО АПРОТОННОГО [OMIm][BF4] НА		
ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ		
СІТЧАСТОГО ПОЛІЦІАНУРАТУ	70	
3.1. Кінетика формування поліціанурату за присутності [OMIm][BF <sub>4</sub> ]	70	
3.2. Вплив концентрації [OMIm][BF4] на процес формування		
поліціанурату в умовах динамічного доотверднення ДЦБЕ	73	
3.3. Механізм поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності апротонного		
[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	77	
3.4. Вплив [OMIm][BF <sub>4</sub> ] на в'язко-пружні властивості ПЦС	80	
3.5. Вплив [OMIm][BF <sub>4</sub> ] на термічну стійкість поліціанурату	83	
РОЗДІЛ 4. ГІБРИДНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ НА ОСНОВІ		
ПОЛІЦІАНУРАТУ ТА РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ПРОТОННИХ		
ІОННИХ РІДИН	86	
4.1. Кінетичні особливості формування гібридних сіток на основі		
поліціанурату за присутності [HEAIm][HCl] та полімерного [PHMG][TS]	86	
4.2. Хімізм поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [HEAIm][HCl]	90	
4.3. Хімізм поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [PHMG][TS]		
4.4. В'язко-пружні властивості гібридних поліціануратних сіток		
4.5. Стійкість гібридних ПЦС/[HEAIm][HCl] та ПЦС/[PHMG][TS] сіток		

17

до термічної деструкції	98	
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІНЕРТНОГО [HPYR][BF4] НА		
ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ, СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ		
ПОЛІЦІАНУРАТНИХ СІТОК ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ	101	
5.1. Кінетичні особливості формування ПЦС за присутності [HPyr][BF <sub>4</sub> ]	101	
5.2. Дослідження впливу [HPyr][BF <sub>4</sub> ] на фізико-хімічні властивості		
ПЦС/[HPyr][BF <sub>4</sub> ] композитів	107	
5.2.1. Теплофізичні, в'язкопружні властивості і сегментальна рухливість	108	
5.2.2. Механічні властивості.	118	
5.2.3. Фоточутливість	119	
5.2.4. Термостійкість	120	
5.3. Дослідження нанопористих ПЦС, одержаних з використанням		
[HPyr][BF4] як пороутворювача	122	
5.3.1. Дослідження хімічної структури нанопористих плівок: ФТІЧ		
спектроскопія, золь-гель аналіз, <sup>1</sup> Н ЯМР аналіз золь фракції	122	
5.3.2. Вивчення морфологічних особливостей і параметрів пористості		
ПЦС-плівок методом СЕМ		
5.3.3. Визначення параметрів нанопористої структури ПЦС-плівок		
методом ДСК-термопорометрії	128	
5.3.4. Термостійкість нанопористих ПЦС-плівок	130	
5.3.5. Питома площа поверхні нанопористих ПЦС-плівок	132	
ВИСНОВКИ	135	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		
ДОДАТОК. Список опублікованих праць за темою дисертації		

# СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ДМТА –	динамічний механічний термічний аналіз	
ДСК –	диференційна сканувальна калориметрія	
ДРС –	діелектрична релаксаційна спектроскопія	
ДЦБЕ —	диціановий естер бісфенолу Е	
ЕДР —	електронна дисперсійна рентгенівська спектроскопія	
IP –	іонні рідини	
KTIP –	Кімнатно-Температурі Іонні Рідини	
ПЦС –	поліціануратні сітки	
CEM –	сканувальна електронна мікроскопія	
ΤΓΑ –	термогравіметричний аналіз	
ФТІЧ –	Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія	
<i>E</i> —	відносне подовження	
$\sigma-$	міцність на розрив	
$\Delta m_i -$	втрата маси зразка за температури деструкції $T_{{ m d}({ m i})}$	
т <sub>кокс</sub> —	коксовий залишок	
ε′-	діелектрична константа	
$\tau-$	час релаксації	
E'-	модуль пружності	
$E^{\prime\prime}-$	модуль втрат	
$E'_{\rm R}-$	модуль пружності на високоеластичному плато	
$G_{ m R}$ –	теоретичний модуль пружності	
tan $\delta$ –	тангенс кута механічних втрат	
$E_{a}-$	енергія активації	
$D_{nop\ (cep)}-$	середній діаметр пор	
$D_{nop}$ —	діаметр пор	
$V_{nop}$ —	загальний об'єм пор	
M-	молекулярна маса	
$T_{ m c}$ –	температура склування	

$\Delta T_{ m c}$ –	температурний інтервал склування
Т <sub>пл</sub> -	температура плавлення
$T_{\rm max}-$	максимум температури
$T_{\mu}$ –	температура деструкції
$T_{{ m I\!$	температура деструкції при втраті зразком 5 % маси
$T_{A(\max)} -$	температура максимальної швидкості деструкції
$T_{ m _{J}(50\%)}-$	температура деструкції при втраті зразком 50 % маси
$\Delta H_{ m II(gootb)t}-$	ентальпія утворення ПЦС у певний момент часу t реакції
	на II-му етапі синтезу зразка
$\Delta H_{ m 3ar}$ —	загальна ентальпія утворення ПЦС за 100%-ної конверсії
	ціанатних груп ДЦБЕ
W-	швидкість реакції
$\alpha -$	конверсія –О–С≡N груп
$\alpha_{\rm a}$ –	конверсія –О–С≡N груп у момент початку
	автоприскорення
$lpha_{ m max}$ –	максимальна конверсія –O–C≡N груп
<i>v</i> –	хвильове число
υ-	частота
$t_{\mathrm{a}}$ –	час початку автоприскорення
$t_{\rm max}$ –	час досягнення $W_{\text{max}}$
[OMIm][BF <sub>4</sub> ] –	1-октил-3-метилмідазолій тетрафторборат
[HPyr][BF <sub>4</sub> ] –	1-гептилпіридиніум тетрафлуороборат
[HEAIm][HCl] –	2-(гідроксиетиламіно) імідазоліній хлорид
[PHMG][TS] –	полігексаметилен гуанідин толуїленсульфонат

#### ВСТУП

Сучасний інтенсивний розвиток високотехнологічних галузей промисловості обумовлює постійно зростаючу потребу у створенні нових мультифункціональних матеріалів, які відповідатимуть заданим експлуатаційним вимогам та здатні працювати в екстремальних умовах (за високих температур та вологості, в агресивних середовищах тощо). Перспективними мономерами для створення термостійких полімерних матеріалів є диціанові естери бісфенолів, поліциклотримеризацією яких отримують поліціануратні сітки (ПЦС) – густосітчасті полімери, характерними особливостями яких є високі термо- та вогнестійкість, температура склування ( $T_c \approx 250-400$  °C), адгезія до різних матеріалів (металів, скло- та вуглепластиків та інш.), тощо. Проте, незважаючи на комплекс цінних властивостей, синтез ПЦС є довготривалим та потребує високих температур або специфічних каталізаторів, використання більшість з яких токсичні.

За останнє десятиріччя екстремально зросла зацікавленість до іонних рідин (IP) – органічних солей з температурою плавлення нижче 100 °С [1]. Це відносно новий клас сполук, унікальність яких обумовлена незначним насиченої відмінною термостабільністю, тиском пари, високою каталітичною активністю, електропровідністю, вибухобезпечністю, більшість IP мало токсичні і залишаються рідинами у широкому діапазоні температур ( $T_{III} \sim$  (-90)-350 °C). Саме тому IP придатні до застосовування у високотемпературних синтезах полімерів [2-12].

Натепер IP ефективно використовуються як каталізатори та/або зшиваючі агенти, пластифікатори, лубриканти, іон-провідні наповнювачі у синтезах густосітчастих полімерів на основі епоксидних смол. Проте комплексні дослідження щодо застосування IP у синтезі поліціануратів досі не проводились.

Тому подальший прогрес полімерної хімії пов'язаний також з

розробкою економічно ефективних методів синтезу термостійких ПЦС та нанопористих матеріалів з використанням іонних рідин як мультифункціональних агентів, а саме каталізаторів, інертних або реакційноздатних модифікаторів, наповнювачів, пороутворювачів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дана відділі хімії гетероланцюгових полімерів та робота виконана у взаємопроникних полімерних сіток IXBC НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт інституту: «Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі. Вивчення закономірностей формування пористих функціональних матеріалів з регульованими характеристиками на основі ВПС» (2012-2016) номер реєстрації 0111U009680, «Створення державної i вивчення закономірностей формування пористих функціональних матеріалів з регульованими характеристиками на основі лінійних та сітчастих полімерів і ВПС» (2017-2021) номер державної реєстрації 0117U004028. Дисертаційна робота також виконувалась в Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (Франція) згідно з "Угодою про міжнародну спільну підтримку дисертаційної роботи" між IXBC HAH України та Університетом Paris-Est (Париж, CNRS, Франція) та за погодженням з Міністерством освіти і науки України, лист № 1/11-12825 від 04.10.2016.

Мета і завдання дослідження. *Метою* роботи є встановлення закономірностей формування сітчастих поліціануратів у присутності іонних рідин залежно від їх хімічної будови та вмісту, та визначення впливу іонної рідини як мультифункціонального агенту на комплекс фізико-хімічних властивостей синтезованих полімерів та нанопористих матеріалів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

 розробити методи синтезу поліціануратів з диціанового естеру бісфенолу Е у присутності іонних рідин;  встановити кінетичні особливості впливу інертних апротонних іонних рідин на формування сітчастого поліціанурату, запропонувати механізми каталізу та визначити функціональну роль іонної рідини, встановити її вплив на фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів;

 визначити вплив реакційноздатної протонної або полімерної протонної іонної рідини на процес формування та властивості гібридних поліціануратних сіток, запропонувати хімізм реакцій залежно від будови іонної рідини;

 синтезувати композити на основі сітчастих поліціануратів з високим ступенем наповнення інертною апротонною іонною рідиною та визначити їх в'язкопружні, теплофізичні та термічні властивості залежно від вмісту наповнювача - іонної рідини;

– розробити спосіб створення нанопористих поліціануратних сіток з використанням іонної рідини як пороутворювача, та визначити параметри їх пористої структури, термічні та інші властивості залежно від вмісту пороутворювача і основні напрямки їх можливого практичного застосування.

Основні результати роботи було одержано за допомогою таких методів дослідження: кінетика реакцій і хімічна структура – Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія (ФТІЧ-спектроскопія) i диференційна сканувальна калориметрія (ДСК); морфологія плівкових матеріалів досліджувалась за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ); фазова структура і теплофізичні властивості визначали з використанням диференційної сканувальної калориметрії (ДСК); для встановлення в'язко-пружних характеристик використовували метод термічну динамічного механічного термічного аналізу (**ДМТА**); стабільність визначали за допомогою методу термогравіметричного аналізу (ТГА). Пористість і розподіл пор за розміром визначали з використанням методів СЕМ та ДСК-термопорометрії, а питому поверхню – методом газової адсорбції (БЕТ аналіз).

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

розроблені нові підходи щодо синтезу термостійких сітчастих поліціануратів з використанням іонних рідин як ефективних мультифункціональних агентів;

 започатковані комплексні дослідження щодо визначення впливу іонних рідин на процес формування поліціануратів з метою контрольованого регулювання структури і властивостей отриманих термостійких матеріалів;

 на основі модельних досліджень запропоновано хімізми формування поліціанурату за присутності протонних іонних рідин різного типу;

 розроблено спосіб синтезу поліціануратів з високим ступенем наповнення апротонною іонною рідиною та визначено комплекс фізикохімічних властивостей одержаних композитів;

 розроблено ефективний спосіб створення в ПЦС/ІР плівкових матеріалах розвиненої нанопористої структури, досліджено їх базові характеристики.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що розроблені нові підходи щодо ефективного застосування іонних рідин різного типу як мультифункціональних агентів у синтезі термостійких сітчастих поліціануратів, виявлені закономірності а також контрольованого регулювання структури і характеристик отриманих полімерів підсиленим комплексом властивостей 3 розширюють перспективи їх застосування як конструкційних матеріалів у таких високотехнологічних галузях індустрії, як мікроелектроніка, авіаційна, космічна, автомобільна тощо.

Особистий внесок автора дисертації полягає у проведенні синтезів, підготовці зразків, проведенні досліджень методами ФТІЧ спектроскопії, ДСК, ТГА, ДМТА, СЕМ, ДСК-термопорометрії і ін., аналізі літературних джерел та участі у інтерпретації експериментальних даних, узагальненні результатів, підготовці статей, заявки на патент і тез доповідей. Планування етапів проведення роботи, обговорення та інтерпретацію отриманих результатів проводили спільно з науковим керівником чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф. Файнлейб О. М. та з науковим консультантом докт. Grande D. (Université Paris-Est, France). В обговоренні та інтерпретації отриманих наукових результатів також брали активну участь д.ф-м.н., проф. Мамуня Є.П., к.х.н., с.н.с. Григор'єва О. П., к.х.н. Старостенко О. М. к.х.н., с.н.с. Рогальський С.П. (Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України), та докт. Rios de Anda A. і докт. Nguyen T-Th-T. (Université Paris-Est, France).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на 4<sup>th</sup> International caucasian symposium on polymers and advanced materials (Batumi, Georgia, 2015); 3rd CEEPN Workshop on polymer science (Iasi, Romania, 2015); 11<sup>th</sup> International Saint-Petersburg conference of young scientists "Modern problems of polymer science" (Saint-Petersburg, Russia, 2015); II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and sorption processes and technologies" (Kyiv, Ukraine, 2015); XVI Міжнародна науково-практична конференція молодих учених і студентів "Політ. Сучасні проблеми науки" (Київ, Україна, 2016); 24<sup>th</sup> Annual world forum on advanced materials "POLYCHAR-24" (Poznan, Poland, 2016); Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" (Kyiv, Ukraine, 2016); International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials "NANO-2016" (Lviv, Ukraine, Відкрита українська конференція молодих вчених з 2016): VIII високомолекулярних сполук (Київ, Україна, 2016); Journee de doctorants ICMPE (Paris, France, 2016); Х Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення" (Вінниця, Україна, 2017); "Materials resistant to extreme conditions for future energy systems" (Kyiv, Ukraine, 2017); "European polymer federation congress" (Lyon, France, 2017); International research and

practice conference: nanotechnology and nanomaterials "NANO-2017" (Chernivtsi, Ukraine, 2017); 46<sup>th</sup> Annual meeting of the French polymer group (Paris, France, 2018); 10<sup>th</sup> International conference on porous media (InterPore) (New Orleans, USA, 2018), II Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" (Житомир, Україна, 2018).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 157 посилань, додатка. Загальний обсяг дисертації становить 159 сторінок, містить 27 таблиць та 59 рисунків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми досліджень, сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі узагальнено та систематизовано літературні дані щодо синтезу сітчастих полімерів у присутності іонних рідин, на основі проведеного аналізу літератури обґрунтовано напрямки власних досліджень.

У другому розділі описано об'єкти досліджень, умови їх синтезу, наведено методики та методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі наведено результати дослідження впливу інертного aпротонного [OMIm][BF<sub>4</sub>] на кінетику утворення ПЦС з ДЦБЕ, визначено вплив вмісту IP на властивості синтезованих зразків.

У четвертому розділі відображені результати дослідження впливу реакційноздатних протонного [HEAIm][HCl] та полімерного протонного [PHMG][TS] на процес формування ПЦС та комплекс фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів.

У п'ятому розділі представлено результати щодо визначення мультифункціональної ролі апротонного [HPyr][BF<sub>4</sub>], інертного до ДЦБЕ, у синтезі ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів та нанопористих матеріалів з цінним комплексом фізико-хімічних властивостей.

# РОЗДІЛ 1 СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТИХ ПОЛІМЕРІВ, ОТРИМАНИХ У ПРИСУТНОСТІ ІОННИХ РІДИН (Огляд літератури)

У даному розділі проаналізовано сучасні публікації, а також узагальнено та систематизовано літературні дані присвячені вивченню синтезу, структури та властивостей сітчастих полімерних матеріалів, одержаних з використанням іонних рідин, для широкого застосування. Щоб уникнути неоднозначностей спочатку наведено загальні відомості про структуру та властивості іонних рідин.

### 1.1. Іонні рідини. Структура та властивості

Іонні рідини (ІР) – органічні солі з температурою плавлення нижче  $T_{nn} < 100$  °C. Вперше ІР з  $T_{nn} \approx 12$  °C одержано у 1914 році [13]:

$$EtNH_2 + HNO_3 = [EtNH_3]^+[NO_3]^-$$
(1.1)

Проте, вищезгадана IP виявилася нестійкою і не викликала значного інтересу в науковому товаристві до відкриття бінарних IP, одержаних з сумішей хлориду алюмінію (III) та N-алкілпіридинію [14] або 1,3-діалкілімідазолій хлориду [15]. Тим не менш, основний недолік усіх хлоралюмінатів (III), а саме чутливість до вологи, так і залишався невирішеним. Так, іонні рідини пройшли довгий шлях з моменту їх відкриття до широкого застосування, а прорив у їхньому дослідженні настав лише у 1992 році, коли Wilkes та Zawarotko [16], працюючи над пошуком нових електролітів для батарей, отримали перші IP стійкі до повітря і вологи – солі імідазолію з аніонами [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup> і [CH<sub>3</sub>COO]<sup>–</sup>.

Протягом останніх років число публікацій, у яких досліджуються ІР експоненціально зростає: починаючи з 10 статей у 1990 році до більш ніж 8000 робіт, опублікованих у 2017 році (рис. 1.1). Варто відмітити, що

перші роботи з використання IP у полімерній хімії з'явилися лише в 2002 році. Проте, завдяки бурхливому розвитку даного напрямку за останні 15-20 років опубліковано ряд оглядових статтей [17-23] та книгу [24], в яких подано підсумки/прогнози застосування IP в полімерних матеріалах на основі аналізу наукових публікаціяй [2-44].



Рис. 1.1. Публікації з використанням ключових слів «іонні рідини» згідно ISI Web of Science® станом на 12 грудня, 2017

Іонні рідини, на відміну від розчинів електролітів, не потребують розчинника для дисоціації на катіони та аніони, що однозначно відрізняє їх від класичних солей (NaCl, KBr), у яких дисоційована сіль розчинена в розчиннику, а сам розчинник не дисоціює. Як відомо, розплави солей та IP – це рідкі солі, що складаються виключно з іонів (рис. 1.2), проте в розплавлених солях катіони та аніони симетричні, що робить гратку добре запакованою, а її розрив потребує великих енергетичних затрат. Тому, солі плавляться за високих температур ( $T_{пл NaCl} = 801$  °C,  $T_{пл KCl} = 770$  °C). Принциповою відмінністю IP є те, що вони, як правило, містять принаймні один органічний катіон чи аніон великого розміру, що запобігає укладанню кристалів. Таким чином, IP мають відносно низькі температури

плавлення (*T*<sub>пл</sub> < 100 °C) [25-27], зокрема Кімнатно-Температурі Іонні Рідини (КТІР) є рідинами вже за температури навколишнього середовища.



Рис. 1.2. Схематичне зображення іонної структури: а) — розплав солі (висока температура плавлення; висока в'язкість) б) — іонна рідина (рідина з  $T_{nn} < 100$  °C; низька в'язкість)

Іонні рідини – легкоплавкі або рідкі сольові сполуки, структурна будова яких відіграє дуже важливу роль, а їх основні властивості легко контролюються шляхом підбору унікальних комбінацій катіонів, аніонів та/або довжини ланцюгів (10<sup>18</sup> потенційних структур [28]). Найбільш поширені класи катіонів та аніонів наведені на рис. 1.3. Так, зміна аніону суттєво впливає на фізичні властивості ІР такі як гідрофобність, в'язкість, температура плавлення, а також термічна стійкість. Наприклад, термічна стабільність ( $T_{,,}$  °C) імідазолієвої ІР з катіоном [C<sub>2</sub>MIm]<sup>+</sup>, зі зміною аніона зменшується в наступному порядку: [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (450 °C) > [I]<sup>-</sup> (303 °C) > > [C1]<sup>-</sup> (285 °C) > [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (275 °C) > [SCN]<sup>-</sup> (226 °C) [29-32]. Важливим є також контроль за основними забруднювачами ІР, такими як вода та іони хлоридів [33].

Хоча, IP часто відносять до класу «зелених розчинників», але такий їх характер є спірним. Так, IP з галоген-вмісними аніонами викликають занепокоєння через їхню погану гідролітичну стабільність аніону (для  $[AlCl_4]^-$  та  $[PF_6]^-$ ) або за їх термічної обробки [29]. В обох випадках відбувається викид токсичних та корозійних HF або HCI у навколишнє середовище.



Рис. 1.3. Структури основних катіонів та аніонів у іонних рідинах

Залежно від типу іонної групи, ІР поділяють на протонні (ПІР) та апротонні (АІР) [34-37]. ПІР утворюються в результаті реакції нейтралізації між еквімолярною кількістю органічних кислот та основ Бренстеда. Важливою особливістю ПІР є здатність формувати сітку водневих зв'язків, тоді як в АІР така сітка формуватися не може. Можливість переносу протонів у сітці водневих зв'язків обумовлює високу провідність ПІР систем навіть за відсутності молекул води. АІР не мають «вільних» протонів і демонструють властивості, що істотно відрізняють їх від ПІР [38] (табл. 1.1). Слід зазначити, що АІР проявляють вищу термічну та електрохімічну стійкість у порівнянні до відповідних ПІР.

## Таблиця 1.1



### Основні типи IP: протонні та апротонні

Завдяки високій термостійкості і можливості повторного використання, ІР потенційно здатні вирішити проблеми пов'язані з використанням токсичних летких органічних сполук (ЛОС), а саме: втрати розчинника, спричинені неконтрольованим випаровуванням або сліди розчинника в кінцевому продукті [39]. В ІР реалізуються міжмолекулярні взаємодії, які притаманні ЛОС (водневі зв'язки, дипольно-дипольні та ван-дер-ваальсові взаємодії), а також іонні взаємодії (взаємне електростатичне притягування або відштовхування заряджених частинок), що сприяє їхньому хорошому змішуванню з полярними сполуками. Підсумовуючи вищесказане можна зробити висновок, що ІР характеризуються комплексом властивостей, які значно відрізняються від властивостей органічних розчинників (табл. 1.2).

## Таблиця 1.2

Властивість	Органічні розчинники	Іонні рідини
Число розчинників	>1000	>1000000
Використання	однофункціональні	багатофункціональні
Каталітична здатність	рідко	поширено з можливістю варіювання
Хіральність	рідко	поширено з можливістю варіювання
Тиск пари	згідно рівняння Клаузіуса- Клапейрона	незначний за нормальних умовах
Горючість	зазвичай горючі	зазвичай негорючі
Сольватація	слабкі сольванти	сильні сольванти
Регулювання	обмежений діапазон	необмежений діапазон
властивостей	доступних розчинників	«дизайнерські розчинники»
Полярність	Поняття полярності	поняття полярності сумнівне
	застосовується	
Вартість	Зазвичай недорогі	від 2 до 100 разів дорощі за
		органічні розчинники
Утилізація	Зелений принцип	Економічний принцип
В'язкість, с П	0,2-100	22-40 000
Густина, г∙см⁻ <sup>3</sup>	0,6-1,7	0,8-3,3
Показник заломлення	1,3-1,6	1,5-2,2

Порівняння іонних рідин з органічними розчинниками [20]

## 1.2. Застосування іонних рідин для сітчастих полімерів

Перехід лінійних ланцюгів до розгалужених тривимірних сіток і, нарешті, до густих сітчастих структур істотно змінює комплекс фізикохімічних властивостей одержаних матеріалів (рис. 1.4). Полімери лінійної структури можна перевести в розчин або у в'язкотекучий стан, тоді як сильно зшиті полімери нерозчинні, неплавкі і нездатні до високоеластичних деформацій.

У термореактивних полімерах атоми, що утворюють ланцюги макромолекул, з'єднані між собою хімічними зв'язками у поздовжньому та поперечному напрямках (рис. 1.4), тому поняття макромолекула для сітчастих полімерів втрачає сенс, оскільки кожний з ланцюгів втрачає свою індивідуальність. Відомо, що густозшиті полімери характеризуються високою механічною міцністю, термічною стійкістю до розчинників та агресивних середовищ, проте їх основним недоліком є низька еластичність. Тому, використання ІР для створення високоефективних матеріалів на основі сітчастих полімерів набуває широкого наукового інтересу.



Рис. 1.4. Схематичне зображення структури термопластів, еластомерів та сітчастих полімерів

Аналіз літератури показав, що за умов синтезу сітчастих полімерних матеріалів ІР застосовуються як каталізатори/твердники, іон-провідні наповнювачі, пластифікатори, лубриканти та пороутворювачі (рис.1.5).



Рис. 1.5. Потенціальне використання іонних рідин у сітчастих полімерах

1.2.1. Іонні рідини як каталізатори або твердники епоксидних смол

Іонні рідини є новим класом каталітичних агентів для одержання сітчастих полімерів, в основному епоксидних смол [40-50]. Перше використання IP, а саме 1-бутил-3-метилімідазолію тетрафторборату [BMIm][BF<sub>4</sub>], для синтезу епоксидної смоли описано у 2003 році авторами Kowalczyk та Spychaj [41]. Пізніше, Palmese та співавтори [47] встановили, що за використання 1-етил-3-метил імідазолію диціанаміду [EMIm][N(CN)<sub>2</sub>] в діапазоні 3-20 мас.% формування епоксидної сітки починає відбуватися за нижчих температур порівняно зі згаданою вище IP – [BMIm][BF<sub>4</sub>] [41].

Згідно літератури [40-42], імідазолієві ІР діють як каталізатори/твердники епоксидних систем лише за високотемпературного синтезу, що веде до термічної деструкції ІР з утворенням продуктів, які також можуть брати участь у процесі каталізу. Liebner та співавтори [51] виявили, що імідазолієва ІР за високих температур зазнає деструкції з утворенням продуктів розкладу, зокрема імідазолу. А висока каталітична активність імідазолів по відношенню до епоксидних смол відома [52]. Досліджено також механізми перетворення дигліцидилового ефіру бісфенолу A (ДГЕБА) за присутності імідазолу та 1-метил імідазолу [53].

Мака та інші [46] також повідомляють, що реакційна активність IP по відношенню до епоксидних груп пов'язана з особливостями термічного розкладу IP. У даній роботі проведенний порівняльний аналіз впливу концентрації імідазолієвої IP (1, 3 або 8 мас.%), довжини алкільного замісника (бутил або децил), а також аніону ([N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Cl]<sup>-</sup>) на кінетику формування епоксидних сіток. На підставі отриманих результатів, автори прийшли до висновку, що процес формування сітки за присутності IP з аніоном [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> починається за T = 120-150 °C, тоді як у випадку [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> необхідна вища температура (T = 200-240 °C); довжина алкільної ланки катіона імідазолу не має істотного впливу на температуру початку тверднення і становить T = 200-240 °C для децильного та T = 210-230 °C для бутильного замісників; ДСК термограми свідчать про, як правило, бімодальний характер тверднення.

У роботі [49] проведено порівняння двох диціанамідних IP з різними катіонів: імідазолієм, 1-етил-3-метилімідазолій типами а саме диціанамідом  $([EMIm][N(CN)_2])$ фосфонієм, i а саме тригексилтетрадецилфосфоній диціанамідом  $([THTDP][N(CN)_2]).$ Показано, що ДСК термограми для композицій із [EMIm][N(CN)<sub>2</sub>] мають бімодальний характер з першим максимумом (T<sub>max</sub>) в інтервалі температур T = 136-133 °C, а другий – T = 180-164 °C. У даній роботі було виявлено залежність між термічною стійкістю ІР та її зшиваючою активністю по  $T_{\rm max}$ відношенню ДО епоксидних груп: значення для другого екзотермічного піку процесу тверднення корелює з початком термічної деградації ІР. На відміну від композицій з [EMIm][N(CN)<sub>2</sub>], суміші з [THTDP][N(CN)<sub>2</sub>] мають унімодальні термограми з  $T_{\text{max}} = 170-180$  °C. Слід відмітити, що епоксидним композиціям з 6 мас.% [THTDP][N(CN)<sub>2</sub>], прозорість (≈ 85%) у порівнянні з властива більша 3 мас.% [EMIm][N(CN)<sub>2</sub>] (чорна непрозора) [49].

У роботі [43] проведено порівняльне дослідження впливу ІР з довгими алкільними ланцюгами різних катіонів (імідазолію, піридинію та фосфонію) на тверднення ДГЕБА за високих температур. Результати IP основі імідазолію піридинію підтвердили, ЩО на та за високотемпературного синтезу зазнають розкладання з утворенням, відповідно, імідазолу [54] і піридину [54-56], які можуть слугувати додатковими твердниками в синтезі епоксидних сіток. Водночас, фосфонієві ІР не беруть участь у процесі твердненя, що пояснюється високою термічною стабільністю, або, якщо вони і розкладаються, то утворені продукти інертні по відношенню до епоксидного преполімеру.

Проте, в літературі існують також інші дані щодо каталітичної активності фосфонієвих ІР у процесі формування епоксидних сіток. Так,

Nguyen та ін. [57] обґрунтовали використання різного вмісту (9, 17, 23 мас.%) трибутил(етил)фосфонію диетилфосфату (СҮРНОЅ<sup>®</sup>ІР169) та тригексил(тетрадецил)фосфоніум біс-2,4,4-(триметилпентил)фосфінату (СҮРНОЅ<sup>®</sup>IP104) для твернення ДГЕБА. Виявлено, що IP з фосфатним аніоном характеризуються нижчою реакційною здатністю, що пояснюється нижчою основністю в порівнянні з фосфінатним аніоном (вище рКа). Згідно до одержаних результатів, 9 мас.% СУРНОЅ<sup>®</sup>ІР104 є відмінною альтернативою великій кількості амінів (наприклад, 40 мас.% Jeffamine D400), необхідних для одержання епоксидних сіток. Знайдено, що у всіх випадках зразки були однорідними, за винятком сумішей з 17 і 23 мас.% СУРНОЗ<sup>®</sup> IP104, в яких спостерігалося випотівання IP на поверхню. Пізніше, Soares та ін. [58] встановили, що СУРНОЅ<sup>®</sup>ІР104 відіграє подвійну роль у синтезі матеріалів на основі епоксидних смол, а саме як твердник епоксидного преполімеру та диспергуючий агент лля багатошарових вуглецевих нанотрубок (MWCNTs). Використання IP дозволило отримати матеріали з відмінними електропровідністю та високими термічними властивостями.

Мака та ін. [50] повідомили, що тригексилтетрадецилфосфоній біс-(2,4,4-триметилпентил)фосфінат проявляє потрійну функцію у синтезі нанокомпозитів на основі епоксидних смол: диспергуючий агент для вуглецевих нанотрубок, зшиваючий агент та антипірен. Зі збільшенням вмісту ІР (3—8 мас.%) в системі формування сітки починається за більш низьких температур, а саме  $T = 145 \rightarrow 125$  °C (згідно з результатами реометрії) або  $T = 133 \rightarrow 118$  °C (за результатами ДСК аналізу). Важливо відмітити, що присутність в системі 0,25-1,0 мас.% вуглецевих нанотрубок або графену практично не впливає на основні характеристики тверднення епоксидних смол.

Nguyen та ін. [59] повідомили про новий спосіб синтезу епоксидних сіток за присутності 9-23 мас.% фосфонієвої ІР з різними аніонами, а саме фосфінатним, карбоксилатним та фосфатним. Усі досліджені ІР
продемонстрували високу реакційну здатність по відношенню до епоксидних преполімерів, що дозволило отримати матеріали з високою конверсією епоксидних груп ( $\alpha_{max} \approx 90$  %). Автори зазначають, що реакційна здатність IP контролюється їх основністю і зменшується у наступному порядку: карбоксилат > фосфінат > фосфат [59]. Таким чином, згідно з результатами досліджень, використання IP для синтезу епоксидних сіток є ефективною альтернативою звичайним амінам завдяки меншим кількостям зшиваючого агенту: 9 мас.% фосфінату чи карбоксилату, 23 мас.% фосфату, у порівнянні з 25 мас.% Jeffamine D230 або 35 мас.% 4,4'-метилен-біс(3-хлор-2,6-діетиланіліну) (MCDEA).

Отже, аналіз літератури показав ефективність використання імідазолієвих IP як каталізаторів, або твердників у процесі формування епоксидних полімерів.

## 1.2.2. Іонні рідини як іон-провідні наповнювачі в епоксидних смолах

Завдяки низькій в'язкості та відмінній провідності аж до температур розкладання, IP є перспективними для створення нових високоефективних електролітів для електрохімічних пристроїв, таких як літій-іонні батареї та електронні двошарові конденсатори. Тим не менш, недоліком для їх практичного застосування є те, що рідка ІР може спричинити витік електроліту. Для вирішення цієї проблеми, Ohno та його колеги намагалися імідазолій-заміщені заполімеризувати метакрилати [60-62],проте полімеризація іонних сполук зменшує молекулярну рухливість і, як наслідок, веде до зниження іонної провідності. Тому науковий інтерес матриці сітчастих полімерів, становить використання ЯК які характеризуються високою густотою зшивок та відмінними фізикохімічними властивостями. Так, у роботі [63] зроблено порівняльний аналіз систем ДГЕБА/Jeffamine D400 модифікованих довголанцюговими іонними рідинами, а саме N,N'-діоктадецилімідазолій йодидом ([DOdIm][I]) та

октадецилтрифенілфосфоній йодидом ([OdTPP][I]). Система ДГЕБА/D400/[OdTPP][I] продемонструвала підвищену електропровідність, проте отримані значення були все ще недостатньо високими для твердого електроліту, ймовірно, через низьку кількість введеної IP (2,5 і 5,0 мас.%).

сітки Епоксидні були синтезовані В присутності 1-етил-3метилімідазолій біс(трифторметансульфоніл)іміду ([EMIm][TFSI]) [64] шляхом *in situ* полімеризації суміші ДГЕБА та тетрафункціональних епоксидних смол (TetradX) з використанням тетраетиленпентаміну (ТЕПА). Встановлено, що вміст ІР має суттєвий вплив на іонну провідність, механічну міцність та морфологію одержаних матеріалів. Так, за вмісту [EMIm][TFSI] до 40 мас.% матеріал характеризується низькою іонною провідністю з високим модулем Юнга, що є логічним, оскільки жорсткі полімерні сітки обмежують локальний рух вільних іонів у системі. За вмісту [EMIm][TFSI] більше 40 мас.%, ІР пронизує полімерну матрицю утворюючи канали, і як наслідок матеріали характеризуються високою ДГЕБА/TetradX/TEПА/[EMIm][TFSI] іонною провідністю. Так. для системи з 50 мас.% IP іонна провідність становила  $\sigma = 1,0-12,0\times10^{-2}$  См/м у діапазоні частот  $\upsilon = 1-100$  кГц, що є досить високим і відповідає приблизно 1/8 від значення провідності індивідуальної [EMIm][TFSI]  $(\sigma = 84.0 \times 10^{-2} \text{ Cm/m}).$ 

Згодом, Matsumoto та ін. [65] синтезували гнучкі іон-провідні плівки епоксидної триметиламмонію на основі смоли 3 додаванням біс(трифторметансульфоніл)іміду [GTMA][TFSI]. Як діепоксиди використовували дигліцидиловий етиленгліколю (EGGE), етер дигліцидиловий етер поліетиленгліколю (PEGGE) та дигліцидиловий етер поліпропіленгліколю (РРОGЕ); а як твердники – біс-3-амінопропіловий етер етиленгліколю (EGBA), біс-3-амінопропіловий дигліцидиловий етер поліетиленгліколю (PEGBA) біс-2-амінопропіловий та етер поліпропіленгліколю (РРОВА). Сітчасті полімери з сегментами PEGGE показали високу іонну провідність  $\sigma > 0.1 \times 10^{-2}$  См/м уже за кімнатної температури. Тоді як системи EGGE-[GTMA][TFSI]-1,2/PEGBA та PEGGE/[GTMA][TFSI]-1,2/PEGBA характеризувалися провідністю (T = 90 °C) відповідно  $\sigma = 5,8 \times 10^{-2}$  См/м для та  $\sigma = 4,1 \times 10^{-2}$  С/м, що є досить високим значенням для твердого полімерного матеріалу. Одержані матеріали є достатньо міцними для отримання тонких плівок з високою термічною стабільністю ( $T_{\mu}$  (5%) > 270 °C) і можуть використовуватися як іон-провідні мембрани в електрохімічних пристроях.

Livi синтезували та iн. [66] дослідили властивості та наноструктурованих епоксидних сіток високими механічними 3 властивостями та термостійкістю ( $T_{I} > 400$  °C), одержаних за присутності тригексил(тетрадецил)фосфонієвої диціанамідним IP 3 аніоном (СҮРНОЅ<sup>®</sup>IP105). Із мікрофотографій ТЕМ видно, що за найбільших концентрацій СҮРНОЅ®ІР105 (23 мас.%) утворюються іонні кластери розміром 20-30 нм з відмінним розподілом в епоксидній матриці (білі вкраплення на рис. 1.6). Автори прийшли до висновку, що одержані результати є перспективними та відкривають нові можливості в галузі енергетики, де іонні рідини можуть використовуватися як іонні канали для літієвих солей для забезпечення провідності [66].



Рис. 1.6. ТЕМ мікрофотографії епоксидних сіток залежно від концентрації СУРНОЅ<sup>®</sup>ІР105, мас.%: а) – 5; б) – 9; в) – 23 [66]

Shirshova та ін. [67] синтезували та дослідили матеріали на основі епоксидних смол для визначення оптимальної мікроструктури, необхідної для досягнення високого рівня багатофункціональності. Структурні електроліти на основі повністю сформованих комерційно доступних епоксидних смол (MVR<sup>®</sup>444, MTM<sup>®</sup>57 та VTM<sup>®</sup>266) одержували шляхом додавання електроліту. Як електроліт використовували суміш 17 мас.% літієвої солі біс(трифторметан)сульфоніміду (LiTFSI) 1-етил-3-В метилімідазолій біс(трифторметилсульфоніл) імідній іонній рідині ([EMIm][TFSI]). Дослідження температурних залежностей іонної провідності проводилися з використанням діелектричної спектроскопії в інтервалі температур T = (-30)-60 °C. Значення іонної провідності були одержані в області плато для кожного діелектричного спектру (рис. 1.7).



Рис. 1.7. Температурна залежність іонної провідності для матеріалів від вмісту епоксидної смоли, мас.%: *1* – 30; *2* – 50; *3* – 40; *4* – 50; *5* – 50. Криві *1*, *3*, *5* – на основі MVR<sup>®</sup>444; *2* – VTM<sup>®</sup>57; *4* – VTM<sup>®</sup>266 [67]

Встановлено, що матеріали товщиною 2-3 мм на основі 30 мас.% MVR<sup>®</sup>444 та 70 мас.% електроліту характеризуються іонною провідністю  $\sigma = 0.5 \times 10^{-2}$  См/м навіть за T = -20 °C та модулем Юнга, E = 0.2 ГПа. Автори встановили, що одержані за кімнатної температури значення провідностей ( $\sigma = 8.0 \times 10^{-2}$  См/м) не лише бажані для застосування матеріалів як суперконденсаторів, але і досить високі, щоб потенційно розглядати тонкі плівки MVR<sup>®</sup>444/30 як розділювальні мембрани для Li-ioнних батарей [67].

Soares та ін. [68] дослідили вплив іонних рідин на основі біс(трифторметансульфоніл)іміду, тетраалкілфосфонію (3 аніоном диціанаміду, або додецилбензолсульфонату) на іонну провідність епоксидних сіток, одержаних з ДГЕБА. Значне збільшення іонної провідності ( $\sigma = 0.01 \times 10^{-2}$  См/м за T = 110 °C) спостерігалося за присутності 13 мас.% СҮРНО $S^{\circledast}105$ , переважно за температур вище  $T_{c}$ , коли підвищується рухливість іонів. Описані в літературі системи характеризуються вищими значеннями провідності, проте за значно більшого вмісту IP (60-80 мас.% [67]). Так, введення 50 мас.% 1-децил-3метилімідазолій броміду ([DMIm][Br]) в епоксидну матрицю дозволило отримати гнучкий електроліт з високою термостійкістю та іонною провідністю близько  $\sigma = 0,1 \times 10^{-2}$  См/м за кімнатної температури, яка зростає до  $\sigma = 10,0 \times 10^{-2}$  С/м за T = 170 °С [69]. Зроблено висновок, що такий електроліт потенційно може застосовуватися в електрохімічних пристроях (акумуляторах та суперконденсаторах) за високих температур, водночас зберігаючи гнучкість за низьких температур. Більш того, випотівання іонної рідини не спостерігалося.

1.2.3. Іонні рідини як пластифікатори епоксидних смол

Пластифікатори — це речовини, які вводять до складу полімерних матеріалів для підвищення їх гнучкості та функціональності. Як правило, пластифікатори мають великий вплив на фізичні, хімічні та електрохімічні властивості модифікованих полімерів: зменшують в'язкість, знижують температуру склування ( $T_c$ ) або модуль пружності полімеру. В промисловості як пластифікатори зазвичай використовуються похідні фталатів, які становлять близько 70 % ринку. Проте через їхню токсичність існує необхідність пошуку нових альтернативних пластифікаторів.

Як відомо, пластифікатор повинен відповідати загальними вимогами: 1) низька температура плавлення, 2) сумісність із полімером, 3) хімічна інертність, 4) нелеткість за кімнатних умов, 5) відсутність запаху. Фактично, КТІР можуть використовуватися як ефективні пластифікатори для регулювання механічних властивостями сітчастих полімерів. Більш того, спостерігається вища термічна стабільність одержаних матеріалів у порівнянні з традиційними пластифікаторами та відсутність випотівання ІР на поверхню, і як наслідок, збільшення терміну експлуатації виробів.

Lu та ін. повідомили [3], що використання різних типів IP веде до значного зниження  $T_c$  епоксидних сіток, і такий ефект є більш вираженим у системах, модифікованих імідазолієвою IP. Soares та ін. успішно використовували *N*,*N'*-діоктадецилімідазолій йодид з довгими алкільними ланцюгами як новий модифікатор для епоксидних сіток [42] і виявили, що значення  $T_c$ , визначене з максимуму *tan*  $\delta$ , зменшується зі збільшенням вмісту IP у системі. Такий пластифікуючий ефект автори пояснюють присутністю в структурі IP двох довгих алкільних ланцюгів. Неочікуваним виявилося, що введення IP спричинює зростання модуля пружності за температур нижче  $T_c$ . Автори пояснюють такі результати наявністю сильних взаємодій між IP та полімерною матрицею (рис. 1.8) [42]. За температур вище  $T_c$ , модуль пружності системи з 1 мас.% IP виявився вищим, ніж у випадку індивідуальної епоксидної сітки. Проте, з подальшим збільшенням вмісту IP модулі пружності композитів



Рис. 1.8. Температурні залежності модуля пружності, *E*', та *tan* δ ДГЕБА/ІР сіток від вмісту ІР, мас.%: *1* – 0; *2* – 1,0; *3* – 1,6; *4* – 3,0 [42]

зменшуються, тобто пластифікуючий ефект, спричинений довгими алкільними ланцюгами в молекулі ІР, є сильнішим за взаємодію між компонентами.

Sanes та ін. [70-76] також повідомляють, що введення IP в епоксидні сітки не лише спричиняє зростання рухливості ланцюгів та забезпечує пластифікуючий ефект, але також знижує коефіцієнт тертя та швидкість зношування одержаних матеріалів.

#### 1.2.4. Іонні рідини як лубриканти епоксидних смол

Лубриканти – речовини, які знижуть термічний або механічний вплив на полімерні матеріали в процесі їх експлуатації, захищаючи від появи мікротріщин. Першою іонною рідиною, яку використано як лубрикант для епоксидних систем була коротколанцюгова 1-етил-3-метилімідазолій тетрафторборат ([EMIm][BF<sub>4</sub>]) в інтервалі від 0,5 до 3,3 мас.% [70]. Встановлено, що зі збільшенням вмісту ІР коефіцієнти сухого тертя зменшились експоненціально від 0,73 до 0,29. Введення 2,7 мас.% [EMIm][BF<sub>4</sub>] призвело до зростання зносостійкості на кілька порядків.

Натееd та співавт. [77] завдяки наповненню епоксидних сіток 10-60 мас.% 1-бутил-3-метилімідазолій хлориду ([BMIm][Cl]) вдалося регулювати механічну поведінку одержаних матеріалів: від крихкої до пластичної і навіть до еластомерної. Так, наявність вільних іонів [BMIm][Cl] призвела до зростання гнучкості сітки і як наслідок зменшення  $T_c$ . Вперше, авторами роботи було запропоновано утворення електронно-донорних та електронно-акцепторних комплексів між гідроксильними групами епоксидних ланцюгів та іонами [BMIm][Cl], які руйнуються за підвищених температур.

Saurín та ін. [71-72] виявили високу трибологічну стійкість і, навіть, самовідновлення пошкодженої поверхні епоксидної смоли, яка вміщувала 7-12 мас.% 1-октил-3-метилімідазолію тетрафторборату ([OMIm][BF<sub>4</sub>]). Проаналізувавши роботу [71] можна зробити висновки, що присутність

[OMIm][BF<sub>4</sub>] веде до зменшення міцності на розрив; збільшення подовження за розриву на 42 %; відновлення поверхні приблизно на 55 % через t = 5 год; самозаліковування пошкодженої поверхні (в результаті численних подряпин) з 41 %-вим відновленням через t = 30 хв та повним відновленням через t = 22 год за кімнатної температури. Зафіксовано, що поверхня з одиничними подряпинами (одержаними за максимального навантаженням 20 Н) за кімнатної температури самозаліковалася на 88 % через t = 24 год.

У дослідженні [72] виявлено, що матеріал з 7 мас.% [OMIm][BF<sub>4</sub>] продемонстрував нижчий коефіцієнт тертя у порівнянні з індивідуальною епоксидною сіткою. Встановлено, що зі збільшенням концентрації [OMIm][BF<sub>4</sub>] самозаліковувальна здатність поверхні збільшується і досягає мас.% максимального значення за використання 9  $[OMIm][BF_4]$ (самозаліковування відбувається на 96,2 % через t = 22 год за кімнатної температури). Топографія поверхні та поперечні профілі в процесі самозаліковування подряпин на поверхні епоксидних матеріалів за вмісту 12 мас.% [OMIm][BF4] показані на рис. 1.9 [72]. Автори прийшли до висновку, що взаємодія між катіон-аніонними парами [OMIm][BF<sub>4</sub>] та групами полімерних ланцюгів зменшує пошкодження, полярними спричинені появою та/або розповсюдженням тріщини під навантаженням, і спричиняє самовідновлення поверхні.

Введення в епоксидну матрицю разом з [OMIm][BF<sub>4</sub>] наночастинок ZnO [73], графена [74] або одностінних вуглецевих нанотрубок (OBHT) [75] продемонструвало синергічний ефект зростання зносостійкості контакту між нержавіючою сталлю та епоксидною сіткою. Так, додавання OBHT та IP в епоксидну смолу дозволило зменшити коефіцієнт тертя на 53 % та швидкість зношування на 86 % у порівнянні з індивідуальною матрицею [75].



Рис. 1.9. а) – топологія поверхні та б) – поперечні профілі в процесі самозаліковування подряпин на поверхні епоксидних матеріалів за вмісту 12 мас.% [OMIm][BF<sub>4</sub>] [72]

Нещодавно, Avilés [76] та ін. синтезували та охарактеризували нові самовідновлювальні, зносостійкі епоксидні матеріали, одержані шляхом додавання 9 мас.% протонної КТІР – три-(біс(2-гідроксиетил)амоній цитрату (DCi). Одержані результати показали, що коефіцієнт тертя вдалося знизити більше ніж на 50 % у порівнянні з індивідуальною епоксидною матрицею.

1.2.5. Іонні рідини як пороутворювачі епоксидних смол

Однією з особливостей ІР як «дизайнерських розчинників» є можливість їх використання як пороутворювачів для розробки пористих

полімерних матеріалів заданим комплексом властивостей 3 для конкретного застосування. Відомо, ЩО пороутворювачі повинні відповідати ряду вимог, а саме: температура кипіння вище, ніж температура синтезу полімеру; інертність відносно основних компонентів синтезу; заздалегідь визначене співвідношення полярності та параметрів розчинності мономера, полімеру та пороутворювача.

Параметр розчинності (δ, (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>) має вирішальне значення для вибору пороутворювача, забезпечуючи чисельну оцінку ступеня взаємодії між компонентами, і використовується для порівняння сольватації, змішування і властивостей набухання використаних компонентів, та визначається як квадратний корінь з густини енергії когезії за кімнатної температури [78].

Розгляд природи та можливих взаємодій пороутворювач-полімер, пороутворювач-мономер та пороутворювач-ініціатор також є важливим для синтезу пористих матеріалів. Mohamed та співавт. [79] повідомили, що чим ближчі значення параметрів розчинності пороутворювача та реагуючих речовин (мономер, зшивач, полімер), тим більша площа поверхні і менший об'єм пор в утворених матеріалах. Унімодальні полімерні матеріали (мікро-, мезо- або макропористі) отримують шляхом варіювання типу та кількості пороутворювача, тоді як бімодальна пористість (мікро-мезо-, мезо-макро- або мікро-макро) формується за пороутворювачів та/або використання суміші варіюванням ïχ співвідношення. Пороутворювач з низькою молекулярною масою, як правило, вважається кращим для отримання меншого розміру пор, що веде до зростання площі поверхні [80]. Збільшення молекулярної маси пороутворювача збільшує в'язкість реакційної композиції, TOMY високомолекулярні пороутворювачі рекомендується використовувати у комбінації з низькомолекулярними [81].

Використання КТІР як пороутворювачів для одержання пористих полімерів [82-86] має деякі видимі переваги: ІР є термічно стійкими і

46

нелеткими, а завдяки здатності до регенерації, вони можуть використовуватися повторно; морфологія та пориста структура можуть контролюватися шляхом правильного вибору IP з урахуванням їх структурних особливостей; можливість регулювання діаметру пор шляхом варіювання вмісту IP; можливість використання IP без будь-яких додаткових розчинників внаслідок їх надзвичайно низької в'язкості.

Хімічна природа органічних катіонів та аніонів IP відіграє важливу роль у розподілі іонних доменів у полімерній матриці. Так, імідазолієва та піридинієва IP утворюють агрегати з іонних кластерів, а фосфонієві – генерують наномасштабне структурування, відоме як «павутина» [52]. Тобто підбір IP різної хімічної структури та молекулярної маси забезпечує можливість контролю топології уже в процесі формування сітчастих структур.

Огляд літератури показав, що дослідження в області синтезу сітчастих полімерів з використанням IP як пороутворювачів, а також визначення властивостей одержаних пористих матеріалів до цього часу не проводились. Хоча, Matsumoto i Endo провели дослідження щодо можливостей екстрагування IP, а саме [EMIm][TFSI], [HMIm][TFSI], [BMIm][TFSI] з епоксидних ДГЕБА/Теtrad-Х/ТЕПА/IP композитів [64], а отримані результати показані на рис. 1.10.



Рис. 1.10. Залежність екстракції ІР з плівки ДГЕБА/Теtrad-Х/ТЕПА/ІР від часу (екстрагуючий розчинник: ацетон) [64]

Так, вилучення IP зменшується у ряді [EMIm][TFSI] > [HMIm][TFSI] > [BMIm][TFSI], що відповідає зростанню алкілького ланцюга в катіоні (рис. 1.10.). Причини такої поведінки невідомі, проте автори припустили, що гексильні або бензильні групи катіону можуть збільшувати сумісність IP з епоксидною матрицею, що забезпечує посилену сегментальну рухливість сітки і веде до легкої екстракції IP.

Shirshova та ін. [67] повідомили про можливість екстрагування більше 95 мас.% електроліту ([EMIm][TFSI] + 17 мас.% LiTFSI) з епоксидної сітки на основі MVR<sup>®</sup>444 (рис. 1.11). Автори прийшли до висновку, що такі системи, одержані з комерційно доступних компонентів, можуть застосовуватися для розробки електричних енергозберігаючих пристроїв.



Рис. 1.11. СЕМ мікрофотографії епоксидних плівок після екстракції різної кількості електроліту, мас.%: a) – 60; б) – 70 [67]

Як висновок, IP позиціонують себе як багатофункціональні агенти, придатні для розробки нових високоефективних епоксидних матеріалів (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Полімер	Іонна рідина	Результати	Літ.
ДГЕБА	[DiOIm][I]	зшиваючий ефект, пластифікатор	[42]
	[DodIm][I] [OdPyr][I] [OdTPP][I] [OdTPP][PF <sub>6</sub> ]	каталізатор, пластифікатор	[43]
	[apbIm][NTf <sub>2</sub> ] [N4444][Leu]	каталізатор, зростання провідності	[40]

Загальний огляд впливу іонних рідин на епоксидні смоли

49

Полімер	Іонна рідина	Результати	Літ.
ДГЕБА	CYPHOS <sup>®</sup> IL104	каталізатор, зростання термостійкості	[44]
	[BMIm][N(CN) <sub>2</sub> ] [BMIm][BF <sub>4</sub> ] [DMIm][N(CN) <sub>2</sub> ] [DMIm][BF <sub>4</sub> ] [DMIm][Cl]	каталізатор	[46]
	[EMIm][N(CN) <sub>2</sub> ]	каталізатор	[47]
	CYPHOS <sup>®</sup> IL104 CYPHOS <sup>®</sup> IL169	каталізатор, зростання гідрофобності та термостійкості	[57]
	CYPHOS <sup>®</sup> IL104	каталізатор, диспергуючий агент для MWCNT	[58]
	[OdTPP][I] [DOdIm][I]	каталізатор, фазове розділення, зростання провідності	[63]
	CYPHOS® IL105	каталізатор, фазове розділення	[66]
	[DMIm][Br]	твердий та гнучкий електроліт з $T_{\rm A}$ >180 °C	[69]
	[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	каталізатор; матеріали самовідновлювальні за кімнатної температури	[70] [72] [74]
ДГЕБА, ТЕПА	[EMIm][TFSI] [HMIm][TFSI] [BMIm][TFSI]	мікрофазове розділення, морфологія та властивості залежать від вмісту IP	[64]
Бісфенол А епіхлоргідрин	[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	матеріали, самовідновлювальні за кімнатної температури	[71]
PEGGE, PPOBA, PEGBA	[GTMA][TFSI]	висока термостійкість, гнучкість, іонна провідність	[65]
Бісфенол А	[BMIm][SCN]	каталізатор	[48]
на основі Епідіан 6	[EMIm][N(CN) <sub>2</sub> ] [THTDP][N(CN) <sub>2</sub> ]	каталізатор	[49]
MVR <sup>®</sup> 444 MTM <sup>®</sup> 57 VTM <sup>®</sup> 266	[EMIm][TFSI]	зростання провідності	[67]

Загальний огляд впливу іонних рідин на епоксидні смоли

### 1.3. Іонні рідини в поліціануратних сітках (ПЦС)

Термостійкі ПЦС, які отримують реакцією поліциклотримеризації диціанових естерів бісфенолів А (ДЦБА), Е (ДЦБЕ), М (ДЦБМ) та ін., викликають науковий і практичний інтерес завдяки унікальному комплексу фізико-хімічних властивостей: висока термостійкість (температура початку деструкції  $T_{\pi} > 400$  °C), висока температура склування ( $T_c > 250$  °C), вогнестійкість, висока адгезія до металів (титану, алюмінію тощо), вугле- і скловолокна, до композиційних матеріалів, низькі значення діелектричної константи ( $\varepsilon' \sim 2,5-3,2$ ), незначне волого- і водопоглинання (< 2,5 %), стійкість до дії агресивного середовища (кислот, лугів і нафтопродуктів), тощо (рис. 1.12). Саме завдяки такому комплексу властивостей поліціанурати використовуються в електронній, аерокосмічній та інших високотехнологічних галузях промисловості як ефективні матриці, адгезиви, герметики тощо.



Рис. 1.12. Схема поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу Е

Як відомо, некаталітична полімеризація ДЦБЕ відбувається повільно і залежить від концентрації домішок у вихідному мономері (сліди фенолів або інші залишки від синтезу). Для контрольованої поліциклотримеризації необхідно використовувати каталізатор, який є одним з ключових факторів для одержання матеріалів з високими характеристиками. Як каталізатори зазвичай використовують суміші солей перехідних металів (ацетилацетонати Cu, Co, Zn, Fe, Mn, Cr та ін.) з ініціаторами, що містять активний водень (зазвичай нонілфенол). Проте, зростає занепокоєння щодо широкого використання фенолів внаслідок їх токсичності. Для усунення вищезазначеної проблеми вкрай важливо знайти нову і просту технологію каталізу поліциклотримеризації органічних ціанатів. Тож пошук ефективних каталізаторів має науковий і практичний інтерес. Отже, застосування IP як каталізаторів може відкрити нові можливості регулювання реакції поліциклотримеризації.

Огляд літератури показав, що в 2016 році паралельно Throckmorton і Palmese [87] та Fainleib та ін. [87] вперше повідомили про новий спосіб прискорення реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності іонних рідин як альтернативних каталітичних систем для створення термостійких матеріалів з цінним комплексом фізко-хімічних властивостей на основі сітчастих поліціануратів.

У роботі [87] Throckmorton дослідив диціанамідні Кімнатно-Температурі Іонні Рідини, КТІР, ([DCNA]<sup>–</sup>) з різними катіонами, а для порівняння було також використанно недиціанамідну 1-етил-3метилімідазолій тетрафторборат КТІР ([EMIm][BF<sub>4</sub>]) (рис. 1.13).



Рис. 1.13. Структури КТІР: *1* – 1-етил-3-метил імідазолій диціанамід; 2 – 1-(3-ціанопропіл)-3-метил імідазолій диціанамід; *3* – 1-(2гідроксиетил)-3-метилмідазолійдиціанамід; *4* – 1-бутил-3-метилпіридиній диціанамід; *5* – 1-бутил-1-метилпіролідиній диціанамід; *6* – 1-етил-3-метил імідазолій тетрафторборат [87]

Аналіз цієї роботи показав, що за присутності досліджених КТІР екзотерми поліциклотримеризації ДЦБЕ на ДСК-термограмах суттєво зміщуються сторону тобто реакція В низьких температур, поліциклотримеризації ДЦБЕ більш розпочинається низьких за температур, що підтверджує каталітичний вплив досліджених КТІР на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ (рис. 1.14).



Рис. 1.14. ДСК-термограми поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу Е, ДЦБЕ, за присутності 2 мас. % ІР: *1* – 1-(2-гідроксиетил)-3-метилімідазоліум диціанамід; *2* – 1-(3-ціанопропіл)-3-метил імідазоліум диціанамід; *3* – 1-етил-3-метил імідазоліум диціанамід; *4* – 1-бутил-3-метил піридиніум диціанамід; *5* – 1-бутил-1-метил піролідиніум диціанамід; *6* – 1-етил-3-метил імідазоліум тетрафторборат; *7* – ДЦБЕ [87]

Методом ФТІЧ-спектроскопії було показано, що під час синтезу зразків КТІР хімічно вбудовуються до структури поліцінатуратної сітки. Зі збільшенням вмісту недиціанамідної КТІР (0,5-10 мас.%) було зафіксовано зменшення густини поліціануратної сітки та закономірне зниження значень  $T_c$ , при цьому зниження  $T_c$  на ~80 °C досягалося за введення ~10 мас.% КТІР. Незважаючи на те, що каталіз формування ПЦС за

присутності диціанамідних КТІР був досліджений, проте не було визначено ентальпію утворення ( $\Delta H$ ) ПЦС з ДЦБЕ, не було розраховано конверсію ціанатних груп залежно від типу та вмісту застосованих КТІР, також не було запропоновано механізму каталізу реакції поліциклотримеризації недиціанамідною КТІР.

\*\*\*

На підставі огляду літератури можна зробити висновок, що натепер у більшості наукових публікаціях іонні рідини досліджено як ефективні каталізатори та/або зшиваючі агенти, пластифікатори, лубриканти, іонпровідні наповнювачі для отримання матеріалів на основі епоксидних смол.

Проте дотепер не було проведено комплексних досліджень щодо застосування іонних рідин різної хімічної будов як мультифункціональних як каталізаторів, реакційноздатних агентів, а саме або інертних модифікаторів, наповнювачів, пороутворювачів для створення сітчастих поліціануратів, у тому числі нанопористих, з цінним комплексом властивостей. Досі не були проведені систематичні дослідження щодо визначення впливу іонних рідин на процес формування сітчастих поліціануратів з метою контрольованого регулювання структури і властивостей отриманих термостійких матеріалів. Дотепер у літературі відсутня інформація щодо можливих механізмів каталізу процесу поліциклотримеризації ціанових естерів бісфенолів інертними апротонними або реакційноздатними протонними іонними рідинами. Також не проводились роботи щодо розробки способів синтезу поліціануратів з високим ступенем наповнення IP, та способів створення в ПЦС/ІР плівкових матеріалах розвиненої нанопористої структури.

Тому у даній дисертаційній роботі було поставлено за мету вирішити актуальну задачу полімерної хімії щодо розробки ефективних методів синтезу термостійких ПЦС та нанопористих матеріалів з використанням іонних рідин різної хімічної будови як мультифункціональних агентів, а саме як каталізаторів, інертних або реакційноздатних модифікаторів, наповнювачів, пороутворювачів.

#### **РОЗДІЛ 2**

# МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІЦІАНУРАТНИХ СІТОК ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ, ОДЕРЖАНИХ З ДИЦІАНОВОГО ЕСТЕРУ БІСФЕНОЛУ Е ЗА ПРИСУТНОСТІ ІОННИХ РІДИН

У даному розділі наведені основні характеристики вихідних компонентів, що використовувалися для синтезу сітчастих поліціануратів із диціанового естеру бісфенолу Е за присутності ІР різної хімічної будови, а також описані умови синтезу та способи формування полімерних плівкових матеріалів, у тому числі нанопористих. Наведено методики та методи експериментальних досліджень синтезованих сітчастих ПЦС та гібридних сіток на їхній основі.

# 2.1. Характеристика вихідних реагентів для синтезу та інших хімічних речовин, використаних у роботі

1,1'- біс(4-ціанатофеніл) етен (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ) марки Pimaset<sup>®</sup> LECy, «Lonza Ltd.», Швейцарія з такими основними характеристиками:  $T_{пл} = 29$  °C, M = 264 г/моль. На основі мономера ДЦБЕ були отримані зразки сітчастих поліціануратів, які далі по тексту будуть позначені як ПЦС.

Синтез іонних рідин різної хімічної будови було виконано співавторами роботи [87-89]. В табл. 2.1 наведені хімічна структура та основні фізичні характеристики використаних компонентів.

Хімічну структуру синтезованих IP підтверджено методами <sup>1</sup>Н ЯМР і <sup>19</sup>F ЯМР. Спектри реєстрували за допомогою Varian (300 МГц) ЯМР спектрометра за T = 23 °C з використанням як розчинників дейтерованого диметилсульфоксида ДМСО-D<sub>6</sub> або хлороформа CDCl<sub>3</sub>.

Елементний аналіз синтезованих IP здійснювали у відповідності до відомих методик [90].

56

Хімічна структура та основні фізичні характеристики використаних

Назва	Скорочення	Структура	Характеристика				
1,1-біс (4-	ДЦБЕ		M = 264 г/моль;				
ціанатофеніл) етан			$T_{\pi\pi} = 29^{\circ}\mathrm{C};$				
			$T_{\rm A} = 434^{\circ}{\rm C}$				
Апротонні інертні IP:							
1-октил-3-	[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	M = 282 г/моль;				
метилмідазолій		Ź(+)) BF₄ <sup>−</sup>	$T_{\rm nn} = -88^{\circ}{\rm C};$				
тетрафторборат		ĊН₃	$T_{\rm A}$ = 401°C				
1-гептилпіридиніум	[HPyr][BF <sub>4</sub> ]		<i>M</i> = 265 г/моль;				
тетрафторборат		N BF4	$T_{\rm III} = -60^{\circ}{\rm C};$				
	Ċ <sub>7</sub> H <sub>15</sub>		$T_{\rm A} = 376 {\rm ^{\circ}C}$				
Реакційноздатна протонна IP:							
2-(гідроксиетиламіно)	[HEAIm][HCl]		M = 164 г/моль;				
імідазоліній хлорид			$T_{\Pi\Pi} = 97-98 ^{\circ}\mathrm{C};$				
		ОН	$T_{\rm d} = 244^{\circ}{\rm C}$				
Реакційноздатна полімерна протонна IP:							
Полігексаметилен-	[PHMG][TS]	H H H H	<i>M</i> = 12520-				
гуанідин		l    `'6 n NH <sub>2</sub> +	15650 г/моль,				
толуїленсульфонат		O <sub>3</sub> S	n ~ 40-50;				
		CH3	$T_{\rm nn} = 110-115$ °C;				
			$T_{\rm d} = 371^{\circ}{\rm C}$				

компонентів

*1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборат, [OMIm][BF*<sub>4</sub>]. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.86$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 7,2 Hz), 1.25-1.31 (m, 9H, CH<sub>2</sub>), 1.86 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.16 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>, J = 7,2 Hz), 7.27-7.38 (m, 2H, NC(H)C(H)N), 8.78 (s, 1H, NC(H)N). <sup>19</sup>F ЯМР (188 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -151.4$ . <sup>1</sup>H ЯМР (300 MHz, ДМСО-D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta = 0.85$  (t, 3H,

CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 10H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 1.78 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.16 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.67 (br s, 1H, C<sub>4</sub>-H), 7.74 (br s, 1H, C<sub>5</sub>-H), 9.06 (s, 1H, C<sub>2</sub>-H). <sup>19</sup>F ЯМР (188 MHz, ДМСО-D<sub>6</sub>, CFCl<sub>3</sub>): δ = -148.8 (s, 4F, BF<sub>4</sub>).

2-(гідроксиетиламіно) імідазоліній хлорид, [HEAIm][HCl]. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 MHz, ДМСО-D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.25$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.56 (m, 6H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 7.64 (4H, br s, NH, OH).

Полігексаметиленгуанідин толуїленсульфонат, [PHMG][TS]. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 MHz, ДМСО-D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.24$  (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.42 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.29 (s, 3H, TsO-CH<sub>3</sub>), 3.14 (m, 4H, (NCH<sub>2</sub>), 7.14 (d, 2H, H-3, H-5), 7.3-7.35 (br s, 4H, C-NH, C=NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 7.53 (d, 2H, H-2, H-6). Елементний аналіз (C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S)x (313)x: розраховано C 53,6; H 7,3; N 13,4; S 10,2; знайдено C 53,1; H 7,0; N 13,8; S 10,5.

*1-гептилпіридиніум тетрафторборат, [HPyr][BF*<sub>4</sub>]. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 MHz, ДМСО-D<sub>6</sub>): δ = 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.30 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.60 (t, 3H, NCH<sub>2</sub>), 8.17 (t, 2H, NCH), 8.62 (t, 1H, CH), 9.10 (d, 2H, CH).

Етанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) марки «ч.д.а.» компанії «Merck» (Німеччина) з такими основними характеристиками: M = 46,07 г/моль;  $T_{\kappa un} = 78,3$  °C;  $\rho = 0,790-0,793$  г/см<sup>3</sup> (за T = 20 °C).

Всі зазначені вище хімічні речовини були використані без додаткового очищення.

2.2. Синтез поліціануратних сіток поліциклотримеризацією диціанового естеру бісфенолу Е у присутності інертних або реакційноздатних іонних рідин

Приготування композиції ДЦБЕ/ІР складу 99,0/1,0 мас.% відбувалося за двома способами:

– з використанням інертних апротонних іонних рідин. Мономер ДЦБЕ змішували з [OMIm][BF<sub>4</sub>] або [HPyr][BF<sub>4</sub>] за кімнатної температури до однорідного стану.

– з використанням реакційноздатних іонних рідин. Мономер ДЦБЕ змішували з [HEAIm][HCl] або [PHMG][TS] протягом t = 5 хв за T = 100 °C (температура плавлення IP) до однорідного стану.

Для проведення кінетичних досліджень методом ФТІЧ, композиції ДЦБЕ/ІР складу 99,0/1,0 мас.% наносили тонким шаром ( $h \approx 0,02$  мм) на NaCl скло, потім в умовах ізотермічного синтезу (T = 150 °C, t = 360 хв) проводили поліциклотримеризацію ДЦБЕ у терморегульованій шафі «Memmert UNP» (Німеччина).

Для дослідження впливу концентрації IP на процес поліциклотримеризаії, мономер ДЦБЕ змішували з 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 або 5,0 мас.% [OMIm][BF<sub>4</sub>] за температури  $T \approx 20$  °C впродовж  $t \approx 3$  хв до однорідного стану з подальшим синтезом (T = 150 °C, t = 360 хв) у шафі «Memmert UNP». Товщина одержаних ПЦС плівок становила  $h \approx 2,0$  мм.

Для одержання плівкових зразків ПЦС/ІР, вихідну суміш ДЦБЕ/ІР виливали на скляні пластини, вкриті антиадгезійною плівкою, з'єднували пластини, а потім ставили на нагрівання до термошафи марки «Memmert UNP», де проводили *in situ* поліциклотримеризацію ДЦБЕ методом ступінчатого нагрівання за таких умов (*T/t*): 150 °C/8 год, 180 °C/3 год, 210 °C/3 год, 230 °C/1 год. Для синтезованих зразків залежно від використанної ІР застосовувались наступні коди: ПЦС/[OMIm][BF4], ПЦС/[HEAIm][HCI] або ПЦС/[PHMG][TS].

# 2.3. Синтез зразків гібридних сіток складу ПЦС/ІР (50/50 мас.%) для модельних досліджень

Для визначення хімізмів реакцій, які відбуваються під час поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності реакційноздатних IP ([HEAIm][HC1] та [PHMG][TS]), досліджені модельні композиції складу ДЦБЕ/IP = 50/50 мас.%. Реакційну суміш перемішували до однорідного стану за T = 100 °C та полімеризували на скляних пластинах, вкритих

антиадгезійною плівкою, у термошафі «Memmert UNP» за умов ізотермічного *in situ* синтезу (T = 150 °C, t = 360 хв).

# 2.4. *In situ* синтез ПЦС/[НРуг][ВF4] композитів поліциклотримеризацією диціанового естеру бісфенолу Е за присутності 1,0-40 мас.% іонної рідини

Шляхом in situ поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу E. ДЦБЕ, синтезовано серію зразків поліціануратів із вмістом 1-гептилпіридинію тетрафторборату, [HPyr][BF<sub>4</sub>], 1,0; 20; 30; 40 мас.%. Отримати зразки вмістом  $[HPyr][BF_4]$ більше 40 мас.% i3 експериментально не вдалося, оскільки плівкові зразки втрачали свою цілісність. Змішування компонентів відбувалося в ультразвуковій бані УЗДН-2Е (Росія) за T = 60 °С (t = 30 хв,  $\upsilon = 44$  Гц). Одержані ДЦБЕ/[HPyr][BF<sub>4</sub>] суміші розміщували між скляними пластинами, вкритими антиадгезійною плівкою та поміщали до шафи «Memmert UNP». Синтез проводили за динамічного нагрівання зразків у діапазоні температур T = 20-250 °C зі швидкістю нагрівання W = 0.5 °C/хв. Для синтезованих зразків застосовувались наступні коди, де нижній індекс відповідає вмісту [HPyr][BF<sub>4</sub>] у композиції: ПЦС<sub>1</sub>, ПЦС<sub>20</sub>, ПЦС<sub>30</sub>, ПЦС<sub>40</sub>.

Для формування пористої структури з плівки зразка, товщиною  $h \approx 100$  мкм, екстрагували в киплячому етанолі в апараті Сокслета протягом 16 год. Після вилучення золю зразки сушили до постійної маси за T = 25 °C. Для отриманих екстрагованих зразків застосовувались наступні коди, де нижні індекси зазначають початковий вміст [HPyr][BF<sub>4</sub>]: ПЦС<sub>20екст</sub>, ПЦС<sub>30екст</sub>, ПЦС<sub>40екст</sub>.

#### 2.5. Методи та методики досліджень

#### 2.5.1. ЯМР спектроскопія (<sup>1</sup>Н ЯМР)

<sup>1</sup>Н ЯМР спектри розчинів знімали на приладі «Bruker AV II». Спектри реєстрували за T = 25 °C на резонансній частоті 400 МГц в ДМСО- $d_6$  чи

CDCl<sub>3.</sub> Хімічні зсуви для <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопії наведено щодо сигналу ДМСО- $d_6$  ( $\delta = 2.5$  м.ч.) або CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7.25$  м.ч.). Як внутрішній стандарт для <sup>19</sup>F ЯМР-спектроскопії було використано сигнал CFCl<sub>3</sub> ( $\delta = 0$  м.ч.).

2.5.2. Методика розрахунку параметрів розчинності Гільдебрандта (δ)

Параметри розчинності Гільдебрандта, б, для ДЦБЕ та іонних рідин були розраховані за груповими вкладами в енергію когезії згідно з методом Федора [93]:

$$\delta = (\Delta E_{\text{KOF}} / \Delta V)^{1/2} \tag{2.1}$$

де:

 $\delta$  – параметр розчинності (МПа<sup>1/2</sup>);

Δ*E*<sub>ког</sub> – груповий вклад в енергію когезії;

 $\Delta V$  – молярний об'єм груп.

2.5.3. Фур'є трансмісійна інфрачервона (ФТІЧ) спектроскопія

Хімічну структуру вихідних компонентів і одержаних матеріалів, а також кінетичні закономірності перебігу реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності IP, досліджували з використанням спектрометра Tensor 37 фірми Bruker з Фур'є перетворенням в діапазоні частот v = 4000-600 см<sup>-1</sup>. Для кожного спектра усереднено 32 послідовних скани із розподільною здатністю 4 см<sup>-1</sup>.

Для дослідження кінетичних особливостей перебігу реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності іонних рідин, зразки синтезували безпосередньо на NaCl склі у надтонкому шарі ( $h \approx 0,02$  мм) за таких ізотермічних умов:  $T_{\text{const}} = 150 \,^{\circ}\text{C}$ , t = 360 хв. Спектри знімали кожні 10-15 хв впродовж синтезу зразків за температури  $T \approx 25 \,^{\circ}\text{C}$ . Як внутрішній стандарт використовували смуги поглинання з максимумом за 1500 см<sup>-1</sup>, яка відповідає площинним коливанням С=С груп бензольних кілець.

Конверсію ( $\alpha$ ) ДЦБЕ визначали шляхом контролю зменшення інтенсивності та зникнення смуг валентних коливань –O–C=N груп за v = 2266-2235 см<sup>-1</sup> та розраховували з використанням рівняння:

$$\alpha = (1 - \frac{I_{(t)2266-2235} / I_{(0)2266-2235}}{I_{(t)1500} / I_{(0)1500}}) \times 100\%$$
(2.2)

де:

 $I_{(t) 2266-2235}$  та  $I_{(0) 2266-2235}$  – інтенсивність смуг поглинань валентних коливань О–С=N груп ДЦБЕ в області частот 2266-2235 см<sup>-1</sup>, відповідно, під час *t* реакції та у вихідній суміші ДЦБЕ/ІР (*t* = 0);

 $I_{(t)1500}$  та  $I_{(0)1500}$  – інтенсивність площинних коливань C=C бензольних кілець за 1500 см<sup>-1</sup>, відповідно, у момент часу *t* реакції та у вихідній суміші ДЦБЕ/ІР (t = 0).

Для кінетичних досліджень впливу 0,5-5,0 мас.%. [OMIm][BF<sub>4</sub>] синтез зразків товщиною  $h \approx 2,0$  мм проводили в термошафі за аналогічних ізотермічних умов ( $T_{\text{const}} = 150 \text{ °C}$ , t = 360 xb). ФТІЧ спектри синтезованих зразків знімали за температури  $T \approx 25 \text{ °C}$ .

2.5.4. Диференційна сканувальна калориметрія (ДСК)

Кінетичні закономірності перебігу реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ у присутності [OMIm][BF<sub>4</sub>] вивчені методом ДСК з використанням калориметра Perkin-Elmer PYRIS Diamond. Синтезовані на першому етапі (T = 150 °C, t = 360 хв) зразки ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] масою m = 6-9 мг завантажували в алюмінієві капсули, які герметично закривали і поміщали в термокамеру калориметра (T = 150 °C). Дослідження ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] проводили в режимі «нагрівання-охолодження-нагрівання» в інертній атмосфері (гелію) в температурному діапазоні T = 150-250 °C зі швидкістю 10 °C/хв. За даними ДСК були розраховані значення конверсії O–C=N груп ДЦБЕ на І-му та ІІ-му етапах синтезу зразків (відповідно,  $\alpha_I$  та  $\alpha_{II}$ , рис. 4 і 5) за рівняннями [94]:

$$\alpha_{I} = \frac{\Delta H_{3a2} - \Delta H_{II}(\partial oome)}{\Delta H_{3a2}} \times 100\%$$
(2.3)

$$\alpha_{II} = \alpha_I + \frac{\Delta H_{II}(\partial oome)t}{\Delta H_{3a2}} \times 100\%$$
(2.4)

де:

 $\Delta H_{3ar}$  – загальна ентальпія повної (100%-ної) поліциклотримеризації ДЦБЕ,  $\Delta H_{3ar} = 770 \ \text{Дж·r}^{-1}$ .

 $\Delta H_{II(доотв)}$  – ентальпія утворення ПЦС (доотверднення ДЦБЕ) на II-му етапі синтезу зразка;

 $\Delta H_{II(доотв)t}$  – ентальпія доотверднення ДЦБЕ в певний момент часу *t* реакції на II-му етапі синтезу зразка.

Теплофізичні властивості сітчастих поліціануратів та нанопористих плівок досліджували з використанням калориметра TA Q2000. Експеримент проводили в атмосфері азоту в температурному інтервалі від  $T = 25 \, ^{\circ}$ C до  $T = 300 \, ^{\circ}$ C зі швидкістю 20  $^{\circ}$ C/хв. Середина ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності  $\Delta C_p = f(T)$ відповідала температурі склування,  $T_c$ , полімеру.

#### 2.5.5. Визначення вмісту гель-фракції

Екстрагування ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] зразків проводили в киплячому етанолі в апараті Сокслета протягом 16 год; одержані плівкові матеріали сушили до постійної маси. Експериментальне значення гель-фракції (*w*<sub>гель(e)</sub>) визначали як вміст нерозчинної частини зразка (усереднений показник трьох паралельних вимірювань) та обраховували за рівнянням:

$$W_{2e,Tb}(e) = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (\%)$$
 (2.5)

де:

*m*<sub>1</sub> та *m*<sub>2</sub> – маса сухого зразка до та після екстрагування, відповідно, г.

Теоретичне значення гель-фракції одержували виходячи з припущення про повне екстрагування [HPyr][BF<sub>4</sub>] зі зразка-прекурсора.

2.5.6. Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) з електронною дисперсійною рентгенівською (ЕДР) спектроскопією

Морфологічні особливості сітчастих поліціануратів та нанопористих матералів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа «MERLIN microscope (Zeiss)», оснащеного Inlens та SE2 детекторами. Пришвидшуюча напруга становила U = 4 кВ. Шар Au/Pd (50/50) товщиною  $h \approx 4$  нм наносили на поверхню сколу зразка, зробленого в середовищі рідкого азоту, за допомогою приладу «Cressington 208 HR Sputter-Coater». Відстань від поверхні проби до катоду становила l = 50 мм, вакуум в камері 0,05 мілібар, час нанесення t = 100 с. Аналіз мікрофотографій з метою оцінки характеристик пористої структури обробляли за допомогою комп'ютерної програми «Іmage 1,48v software».

Вміст хімічних елементів у зразках визначали методом ЕДР спектроскопії.

#### 2.5.7. ДСК-термопорометрія

Для характеристики пористої структури поліціануратних плівок, отриманних після екстрагування [HPyr][BF<sub>4</sub>], використано сучасний метод ДСК-термопорометрії [96-98]. З цією метою попередньо нарізані пористі зразки зважували сухими, при цьому температура досліджування залишалася постійною ( $T = 20 \pm 1$  °C). Оскільки отримані зразки є гідрофобними, то їх набухання проводили наступним чинном: спочатку зразок витримували протягом  $t \approx 2$  год в етиловому спирті, а потім почергово ( $t \approx 40$  хв) у суміші етиловий спирт/вода з поступовим збільшенням вмісту води: 10/90; 20/80; 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70; 20/80; 10/90 та 0/100 мас.%. Зразки витримували у воді до повного насичення ( $t \approx 2$  тижні), відсутність слідів

етилового спирту підтверджено методом ФТІЧ-спектроскопії. У всіх дослідах використовували дистильовану та деіонізовану воду.

З використанням калориметра «TA Instruments Q2000» отримували ДСК-термограми в атмосфері азоту. Для цього набухший у воді пористий зразок m = 10-15 мг охолоджували до T = -50 °C з подальшим нагрівом до T = 10 °C зі швидкістю W = 1 °C/хв.

Використовуючи метод графічного диференціювання з отриманих ДСК-термограм розраховували діаметр пор,  $D^{i}_{nop}$ , за формулою:

$$D_{nop}^{i} = 2 \cdot (A - \frac{B}{T_{n\pi}^{i} - T_{n\pi 0}})$$
(2.6)

де:

А і В − константи, які залежать від типу рідини, геометрії пор, швидкості нагріву зразка (для води та циліндричної форми пор A = 0,68 нм, B=32,33 м·K [99]);

 $T^{i}_{nn}$  – температура плавлення води, яка знаходиться безпосередньо в порі з радіусом  $R_{i}$ , К;

*T*<sub>пл0</sub> – температура плавлення води, яка знаходиться в об'ємі пористого зразка, К.

Розподіл пор за розміром, dV/dR (см<sup>3</sup>·нм<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>), визначали з рівняння:

$$\frac{dV}{dR} = \frac{\frac{dq}{dt} \cdot \left(T_{nn}^{i} - T_{nn0}\right)^{2}}{32,33 \cdot \rho \cdot W \cdot m \cdot \Delta H^{i}(T_{i})}$$
(2.7)

де:

V – об'єм пор, см<sup>3</sup>;

R – радіус пор, нм;

dq/dt – тепловий потік, Вт/г;

 $\rho$  – густина води, г/см<sup>3</sup>;

*W*-швидкість нагрівання зразка, К/хв;

*m* – маса зразка, г;

 $\Delta H^{i}(T_{i})$  – ентальпія плавлення льоду в порах за температури  $T_{i}$ , Дж/г.

Значення *∆Н<sup>i</sup>*(*T<sub>i</sub>*) (Дж·г<sup>-1</sup>) з рівняння 2.7 розраховували, використовуючи рівняння [99]:

$$\Delta H^{i}(T_{i}) = 332 + 11,39 \cdot \left(T_{nn}^{i} - T_{nn0}\right) + 0,155 \cdot \left(T_{nn}^{i} - T_{nn0}\right)^{2}$$
(2.8)

Значення загального об'єму пор  $V_{\text{пор}} = \int (dV/dR)$  відповідає площі під піком кривої залежності dV/dR = f(R).

Відповідно до паспорту приладу «ТА Q2000» відносна похибка експерименту становить  $\varepsilon = \pm 0,1$  % (за визначення  $\Delta H^i$ ) та  $\varepsilon = \pm 0,01$  °C (за визначення  $T_{nn}$ ). Встановлено, що під час розділення скритих піків плавлення льоду в об'ємі зразка та в порах згідно до методу Гаусса відносна похибка експерименту відповідає  $\varepsilon = 0,1-1,5$ %. Таким чином, максимальна сумарна відносна похибка експерименту за використання методу ДСК-термопорометрії для одержання значень діаметра пор становить  $\varepsilon \le 6,5$  %.

2.5.8. Динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА)

В'язкопружні властивості плівкових ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>], ПЦС/[HEAIm][HCl] та ПЦС/[PHMG][TS] матеріалів досліджували методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) з використанням DMA-Q800 (TA Instruments). Виміри здійснювали за одноконсольного згину у мультичастотному режимі (1, 3, 5, 10, 15 і 20 Гц) в діапазоні температур T = 20-340 °C з W = 4 °C/хв. Для дослідження використовували зразки, виготовлені вирізанням у вигляді смужок товщиною h = 1 мм, шириною b = 5 мм і довжиною l = 40 мм.

Розрахунки уявної енергії активації, *E<sub>a</sub>*, процесу склування (розморожування рухливості макромолекул) в індивідуальній ПЦС та в системах ПЦС/ІР визначали за рівнянням ВТФ (Вольгеля-Тамана-Фальчера):

$$f = f_0 \exp(-\frac{\Delta E_a}{R(T - T_{\hat{A}\hat{O}\hat{O}})}$$
(2.9)

де:

f – частота;

 $f_0$  – аналог константи швидкості та передекспоненційного коефіцієнту рівняння Арреніуса;

R – газова константа ( $R = 8,314 \cdot 10^{-3}$  кДж·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>);

*T* – абсолютна температура;

 $T_{\rm BT\Phi}$  – температура, на 50 °C нижче за температуру склування.

Для цього були побудовані відповідні графіки в Арреніусовських координатах:  $log f = f(10^3/T)$ . Тангенс кута нахилу кожної отриманої прямої дорівнює  $-E_a/R$  (R – універсальна газова стала). Розрахунки були проведені з використанням програми OriginPro 8.5, а згідно з експериментальними даними були визначені лінії трендів і зроблено лінійну апроксимацію отриманих даних за методом найменших квадратів у відповідності до наступного рівняння: y = mx + b (де m – тангенс кута нахилу прямої; b – координата перетину лінією тренда вісі абсцис).

В'язкопружні властивості отриманих ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] досліджували за робочої амплітуди деформації 0,05 % та частоти  $\upsilon = 1$  Гц. Зразки нагрівали від T = -150 °C до T = 320 °C з швидкістю W = 3 °C/хв.

#### 2.5.9. Фізико-механічні випробування

Тест на розтягування проводився відповідно до стандарту ISO 527-4 на універсальній випробувальній машині Instron 5965, обладнаній тензодатчиком 100N. Попередньо, зразки були вирізані у формі лопаток довжиною l = 18 мм та шириною b = 2 мм. Сім паралельних зразків для кожної композиції були випробувані зі швидкістю W = 1 мм/хв і контролі температури (T = 25 °C). 2.5.10. Термогравіметричний аналіз (ТГА)

Дослідження термічної деструкції зразків сітчастих поліціануратів, зокрема нанопористих, проводили з використанням термогравіметричного аналізатора «Setaram SETSYS evolution 1750» в інертному середовищі (N<sub>2</sub> або Ar) в інтервалі температур T = 20-700 °C. Швидкість нагрівання зразків становила W = 10 °C/хв, маса зразків  $m \approx 10$  мг. Похибка вимірювання становила  $\pm 2$  %.

2.5.11. Діелектрична релаксаційна спектроскопія (ДРС)

Широкосмугові діелектричні вимірювання проводилися з використанням Novocontrol Alpha Analyzer, оснащеного системою контролю температури Quatro в діапазоні частот  $\upsilon = 10^{-1} \cdot 10^6$  Гц за T = 25 °C. Для проведення експерименту зразки круглої форми з d = 20 мм та h = 100 мкм розміщували між двома позолоченими електродами, верхнім (d = 20 мм) та нижнім (d = 40 мм). Напруження електричного поля фіксували за напруги змінного струму U = 3 В. Експеримент проводили від T = -150 °C до T = 300 °C з кроком T = 5 °C та 41 частотою в діапазоні  $\upsilon = 0,01$ -106 Гц на кожній стадії. Програмне забезпечення WinFit від Novocontrol було використано для аналізу 3D-графіку, що дозволило ідентифікувати та вивчити вторинні та основні молекулярні релаксації як функції температури та частоти.

#### 2.5.12. Вимірювання характеристик струму-напруги

Експеримент проводили за кімнатної температури на стандартному автоматизованому тестері 14 ТКS-100 (Росія). До гетероструктур Іп/ПЦС/Ад та Іп/ПЦС/ІР/Ад крок за кроком застосовували розряд напруги (U = 100-300 В) з тривалістю 250 мсек на кожному кроці та часом вимірювання 90 мсек на кожному кроці. Для отримання вольт-амперних характеристик струму в умовах освітлення використовувалася галогенна лампа з потужністю опромінення 10 мВт·см<sup>-2</sup>.

Криві *I-V* обробляли з використанням підходу, що базується на визначенні безрозмірного диференційного нахилу α (*V*) [100-101] згідно до рівняння (2.10):

$$a(V) = \frac{d(\lg I)}{d(\lg V)} = \frac{dI}{dV} \cdot \frac{V}{I}$$
(2.10)

де:

*dI/dV* – диференційна провідність;

 $V/I = \mathbf{R} - \mathbf{c}$ татичний опір.

#### 2.5.13. Методика визначення густини зразків

Густину зразків одержували методом гідростатичного зважування в ізооктані за 293 К за стандартною методикою [102]. Експериментальну густину зразків, *р*, визначали за формулою:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1} \cdot \rho_0 \tag{2.11}$$

де:

*m* – маса зразка на повітрі, г;

*m*<sub>1</sub> – маса зразка в ізооктані, г;

 $\rho_0$  – густина ізооктану, г/см<sup>3</sup>.

#### 2.5.14. Метод газової адсорбції (БЕТ аналіз)

Питому площу поверхні екстрагованих плівкових зразків отримували використанням автоматичного сорбційного аналізатора марки 3 «AUTOSORB» (виробник Quantachrome, США). Для цього поверхню зразків попередньо очищали від домішок (молекул води, залишків [HPyr][BF<sub>4</sub>]) шляхом нагріву за T = 120 °C в умовах вакууму. Очищенний зразок поміщали в комірку та додавали невелику кількість азоту, молекули якого конденсувалися на поверхні зразка, утворюючи моношар. Експеримент проводився в ізотермічних умовах за температури кипіння рідкого азоту (T = -196 °C). За зміною тиску адсорбтива визначали об'єм адсорбованого (десорбованого) газу. Комп'ютерна обробка (з використанням програми NOVA Win-2.1) одержаних ізотерм адсорбціїдесорбції азоту дозволила розрахувати питому площу поверхні зразків, використовуючи відому теорію полімолекулярної адсорбції – теорію БЕТ (автори Brunauer, Emmet, Teller [103-104]).

Загальну площу поверхні пор визначали за рівнянням:

$$S_o = \frac{m_i \cdot N_a \cdot a_\infty}{M} \tag{2.12}$$

де:

 $m_{\rm M}$  – маса моношару адсорбату;

*N*<sub>a</sub> – число Авогадро;

*а*<sub>∞</sub> – площа, яку займає одна молекула адсорбата за адсорбції на поверхні твердого тіла;

М-молекулярна маса адсорбата;

Питому площу поверхні проби визначали за рівнянням:

$$S_{num} = \frac{S_o}{m} \tag{2.13}$$

де: *т* – маса наважки, г.

#### РОЗДІЛ З

# ВПЛИВ ІНЕРТНОГО АПРОТОННОГО [ОМІМ][ВF4] НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТОГО ПОЛІЦІАНУРАТУ

У даному розділі наведено результати досліджень, які були проведені вперше, щодо визначення впливу апротонного [OMIm][BF<sub>4</sub>], інертного по відношенню до ДЦБЕ, на кінетичні особливості формування ПЦС з ДЦБЕ за присутності ІР та залежно від її вмісту. У розділі представлені результати щодо визначення впливу даної ІР на конверсію ціанатних груп ДЦБЕ та на ентальпію утворення ПЦС, запропоновано хімізм формування сітчастого ПЦС за присутності даної ІР та визначено в'язкопружні властивості та термостійкість одержаних ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] зразків. Одержані результати наведено у роботах [87, 105-107, 113-114].

# 3.1. Кінетика формування поліціанурату за присутності [OMIm][BF4]

Кінетику поліциклотримеризації індивідуального ДЦБЕ та за присутності інертного  $[OMIm][BF_4]$ (1,0)мас.%) досліджували 3 використанням ФТІЧ спектроскопії [87. методу 105-107], на рис. 3.1 показано еволюцію ФТІЧ-спектрів під час синтезу зразків ПЦС та ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] в ізотермічних умовах ( $T_{const} = 150$  °С).

ФТІЧ спектральні дослідження процесу поліциклотримеризації ДЦБЕ у присутності 1,0 мас.% [OMIm][BF<sub>4</sub>] показали, що зниження інтенсивності смуг валентних коливань C=N зв'язків із –O–C=N груп ( $\nu \approx 2266-2235$  см<sup>-1</sup>) та одночасне зростання інтенсивностей смуг валентних коливань N–C зв'язків із N–C–O груп ( $\nu \approx 1369$  см<sup>-1</sup>) та C=N зв'язків із C=N–C ( $\nu \approx 1566$  см<sup>-1</sup>) з поліціануратних кілець ПЦС, що формується, відбуваються з більшою швидкістю порівняно зі зразком індивідуального ДЦБЕ (рис. 3.1). При цьому появи інших нових смуг поглинання зафіксовано не було, що засвідчило відсутність хімічної взаємодії між ДЦБЕ та IP.



Рис. 3.1. Типові ФТІЧ спектри зразків а) – ПЦС; б) – ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] (99/1 мас.%) у процесі їх синтезу ( $T_{const} \approx 150$  °С)

аналізу ФТІЧ-спектрів (рис. 3.1) для одержання Виходячи 3 кінетичних кривих  $\alpha = f(t)$  (рис. 3.2) було обрано смуги поглинання характеристичного дублету ціанатної групи 3 максимумами за v ≈ 2266-2235 см<sup>-1</sup>. Розрахунки показали, що для обох досліджених зразків поліциклотримеризація ДЦБЕ описується S-подібною кінетичною кривою  $\alpha = f(t)$ , яка є типовою для автокаталітичних процесів. Для синтезу індивідуального ПЦС (рис. 3.2, крива 1) чітко фіксується тривалий індукційний період – час від початку нагрівання зразка до початку автопришвидчення реакції:  $t_a \approx 60$  хв (табл. 3.1). Синтез ПЦС з ДЦБЕ за присутності 1,0 мас.% [OMIm][BF<sub>4</sub>] зумовлює скорочення індукційного періоду реакції до  $t_a \approx 26$  хв (табл. 3.1), зростання швидкості реакції W (рис. 3.3, крива 2) та часу досягнення  $W_{\text{max}}$  (табл. 3.1), збільшення величини максимальної конверсії  $\alpha_{max}$  ціанатних груп.



Рис. 3.2. Залежність конверсії α О–С≡N груп від часу реакції *t* для зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/[ОМІm][BF<sub>4</sub>] (99,0/1,0 мас.%) (*T*<sub>const</sub> ≈ 150 °C)



Рис. 3.3. Залежність швидкості W утворення поліціанурату від часу реакції t для зразків:  $1 - \Pi \amalg C$ ;  $2 - \Pi \amalg C / [OMIm] [BF_4]$  (99,0/1,0 мас.%) ( $T_{const} \approx 150 \ ^{\circ}C$ )

Таблиця 3.1

Зразок	$\alpha_{a,}\%$	<i>t</i> <sub>a</sub> , xb	$W_{\rm max} {\rm x10^3,  xb^{-1}}$	$t_{\rm max}$ , XB	$\alpha_{max}$ , %
ПЦС	6	60	8,4	89	89
ПЦС/[OMIm][BF4]	7	26	10,2	60	91

Кінетичні параметри утворення ПЦС та ПЦС/[OMIm][BF4]
На основі отриманих кінетичних даних зроблено висновок щодо каталітичного ефекту на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ (за даних умов синтезу) інертного апротонного [OMIm][BF<sub>4</sub>], який виявляється у скороченні в ~2,3 рази часу початку автоприскорення ( $t_a$ ) (індукційного періоду), зростанні у ~1,2 рази значень максимальної швидкості реакції ( $W_{max}$ ), зменшенні в ~1,5 рази часу досягнення  $W_{max}$  ( $t_{max}$ ) та скороченні загального часу реакції (рис. 3.3) з ~360 хв (для ПЦС) до ~240 хв (для ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>]).

## **3.2.** Вплив концентрації [OMIm][BF4] на процес формування поліціанурату в умовах динамічного доотверднення ДЦБЕ

Для підтвердження каталітичного ефекту [OMIm][BF<sub>4</sub>] на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ, методом ДСК було визначено ентальпію утворення ( $\Delta H$ ) ПЦС та розраховано конверсію O–C=N груп ДЦБЕ залежно від вмісту IP (0,5 до 5,0 мас.%) для серії плівкових зразків ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] ( $h \approx 2,0$  мм), які синтезували у два етапи: І етап – поліциклотримеризацію ДЦБЕ вели в ізотермічних умовах ( $T_{const} \approx 150$  °C,  $t \approx 360$  хв), як зазначено у підр. 2.2; II етап – проводили доотверднення зразків безпосередньо у процесі динамічного ДСК сканування за нагрівання від 150 °C до 340 °C зі швидкістю 10 °C/хв [87].

Для зразка індивідуального ПЦС екзотерма з максимумом за темпертури  $T_1 \approx 294$  °C (рис. 3.4, крива 1) пов'язана з доотвердненням ДЦБЕ та формуванням поліціануратної сітки [108]. За присутності IP реакція доотверднення ДЦБЕ починається за нижчих температур (на 5-7 °C) порівняно з індивідуальним ПЦС, а температурне положення максимуму екзотерми ( $T_{maxII}$ ) зміщується на ~73-76 °C до області нижчих температур залежно від вмісту IP (рис. 3.4, табл. 3.2).

Згідно даних літератури [95], загальна ентальпія 100 % -ої поліциклотримеризації ДЦБЕ становить  $\Delta H_{3ar} = 770$  Дж·г<sup>-1</sup>. Розрахунки



Рис. 3.4. Вплив [OMIm][BF<sub>4</sub>] на ентальпію утворення ПЦС ( $\Delta H_{II(доотв)}$ ) на II-му етапі синтезу ПЦС/IP зразків залежно від вмісту [OMIm][BF<sub>4</sub>], мас.%: 1 - 0; 2 - 0.5; 3 - 1.0; 4 - 2.0; 5 - 3.0; 6 - 4.0; 7 - 5.0

Таблиця 3.2

Вміст	$\Delta H_{\mathrm{I}}$ ,	$\Delta H_{\mathrm{II}(\mathrm{dootb})}$ ,	$T_{\rm maxII,}$	Інтервал доотверднення,			
[OMIm][BF <sub>4</sub> ],	Дж∙г-1	Дж∙г <sup>-1</sup>	°C		°C		
мас.%				Тпоч	$T_{ m kih}$	$\Delta T$	
0,0	15	755	294	160	339	179	
0,5	474	296	219	154	319	165	
1,0	537	233	218	156	324	168	
2,0	544	223	221	156	320	164	
3,0	567	203	218	155	318	163	
4,0	650	120	220	154	320	166	
5,0	656	114	218	153	318	165	

Теплофізичні характеристики синтезу зразків ПЦС/[OMIm][BF4]

показали, що для індивідуального ПЦС експериментальна величина  $\Delta H_{II(доотв)} = 755 \ Дж \cdot г^{-1}$ . Можна зробити висновок, що за даних умов  $(T_{const} = 150 \ ^{\circ}C, t = 360 \ xB)$  на I-му етапі синтезу поліциклотримеризація

індивідуального ДЦБЕ практично не відбувалася. Проведені розрахунки виявили, що після І-го етапу синтезу конверсія ціанатних груп у даного зразка була всього α<sub>I</sub> ≈ 2 % (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

### Вплив вмісту [OMIm][BF4] на конверсію (α<sub>I</sub>) ціанатних груп у зразках ПЦС/IР після І-го етапу синтезу

	1				
Вміст [OMIm][BF <sub>4</sub> ],	$\alpha_{\rm I}$ , %				
мас.%	ДСК <sup>а</sup>	ΦΤΙϤ <sup>6</sup>			
0,0	2	1			
0,5	62	59			
1,0	69	65			
2,0	71	76			
3,0	74	77			
4,0	84	86			
5,0	85	87			

<sup>а</sup> похибка ДСК експерименту ~ 1%

 $^{6}$  похибка ФТІЧ експерименту ~ 2%

На відміну від цього, для зразків складу ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] знайдено, що на І-му етапі синтезу у зразках, що містять 0,5–5,0 мас.% ІР, у ~32–44 рази (залежно від вмісту ІР) збільшуються значення  $\Delta H_{I}$  та, одночасно, на ІІ-му етапі синтезу цих зразків у ~2,6–6,6 рази зменшуються значення  $\Delta H_{II(доотв)}$  (табл. 3.2). Розрахунки показали, що для цих зразків конверсія –O–C=N груп після І-го етапу синтезу суттєво зростала зі збільшенням вмісту ІР і сягала  $\alpha_{I} \approx 62 - 85$  % (табл. 3.3).

Отже, методом ДСК підтверджено, що інертний апротонний [OMIm][BF<sub>4</sub>] здійснює значний каталітичний ефект на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ, навіть, за найменшої концентрації IP (0,5 мас.%), водночас, як очікувалось, каталітичний ефект зростає із збільшенням вмісту IP (рис. 3.4, табл. 3.2, 3.3).

Методом ФТІЧ спектроскопії також було визначено конверсію ціанатних груп ДЦБЕ після І-го етапу синтезу зразків ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] (рис. 3.5) і встановлено, що результати ДСК та ФТІЧ спектроскопії добре узгоджуються (табл. 3.3) [87].



Рис. 3.5. ФТІЧ спектри для ДЦБЕ-мономера (крива 1) та ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] композицій після I етапу синтезу ( $T_{const} = 150$  °С, t = 360 хв) за вмісту [OMIm][BF<sub>4</sub>], мас.%: 2 – 0; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0; 6– 3,0; 7 – 4,0; 8 – 5,0

За даними ДСК було також розраховано конверсію ціанатних груп під час доотверднення на ІІ-му етапі синтезу індивідуального ПЦС та зразків ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] і встановлено (рис. 3.6), що на ІІ-му етапі синтезу зразків конверсія ціанатних груп  $\alpha_{II}$  суттєво зростає за присутності даної ІР та зі збільшенням її вмісту від 0,5 мас.% до 5,0 мас.%.

Методами ДСК та ФТІЧ спектроскопії зафіксовано також, що на відміну від індивідуального ДЦБЕ, синтезованого у надтонкому шарі безпосередньо на NaCl склі, збільшення у ~100 разів товщини зразка (з  $h \sim 0,02$  мм до  $h \sim 2,0$  мм) на І-му етапі синтезу ПЦС призвело до радикального зниження конверсії O–C=N груп: з 89 % (табл. 3.1) до ~1-2% (табл. 3.3). Це свідчить про значне зниження швидкості реакції



Рис. 3.6. Вплив [OMIm][BF<sub>4</sub>] на конверсію ціанатних груп на ІІ-му етапі ( $\alpha_{II}$ ) синтезу зразків ПЦС/ІР за різного вмісту ІР, мас.%: 1 - 0; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,0; 5 - 3,0; 6 - 4,0; 7 - 5,0

поліциклотримеризації ДЦБЕ, що, вірогідно, пов'язано з масштабним фактором та низьким коефіцієнтом теплопровідності ціанових естерів бісфенолів ( $\lambda \sim 0,12$  Вт/м·К). Проте, як видно із рис. 3.6, для всіх зразків після ІІ-го етапу синтезу (за *T* ~340 °C) конверсія  $\alpha_{II}$  сягає ~ 100 %.

Отже, отримані експериментальні дані свідчать про те, що використання [OMIm][BF<sub>4</sub>] в процесі синтезу ПЦС дозволяє досягнути більш повної конверсії –O–C≡N груп за нижчих температур і меншої тривалості реакції.

# 3.3. Механізм поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності апротонного [OMIm][BF4]

Відомо, що кислоти Льюїса, такі як TiCl<sub>4</sub>, використовуються як каталізатори для поліциклотримеризації диціанових етерів [109]. Martin та ін. [109, 110] відзначили появу плеча на ФТІЧ спектрах за  $v \approx 2300$  см<sup>-1</sup> у процесі полімеризації диціанатів за присутності кислоти Льюїса. Сильна смуга поглинання за  $v \approx 2320$  см<sup>-1</sup> з'явилася після додавання TiCl<sub>4</sub> до диціанового естеру бісфенолу A [109]. Смугу поглинанняя за  $v \approx 2320$  см<sup>-1</sup>

автори пояснили появою комплексу ціанат-каталізатор, який швидко утворюється під час змішування та поступово зникає в процесі перебігу реакції [110-112]. В такому випадку мав місце каталіз реакції поліциклотримеризації за рахунок утворення донорно-акцепторного зв'язку між вільною парою атома азоту C≡N групи і вакантною орбіталю катіона [Ti]<sup>4+</sup>. За рахунок цього відбувалася поляризація зв'язку С≡N з утворенням позитивно зарядженого центру на атомі карбону.

У випадку каталізу поліциклотримеризації з використанням [OMIm][BF<sub>4</sub>] механізм реакції, очевидно, буде відрізнятися від такого як за використання TiCl<sub>4</sub>. Оскільки, тетрафторборат-аніон [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup> не є кислотою Льюіса, то атом бору в ньому координаційно насичений: BF<sub>3</sub> (кислота Льюіса) + [F]<sup>–</sup> = [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup>. Як наслідок, тетрафторборат-аніон не може виступати акцептором вільної електроної пари атома азоту, як це у випадку TiCl<sub>4</sub>. Беручи до уваги наявність кислотного центру в кільці катіону 1-октил-3-метилімідазолію (зв'язок С–Н в положені 2 є слабкокислотним), можна припустити, що саме цей центр бере участь у формуванні комплексу з С≡N групою ДЦБЕ, який каталізує реакцію циклотримеризації.

Методом ФТІЧ-спектроскопії нами встановлено (рис. 3.7), що у спектрі суміші ДЦБЕ з 5,0 мас.% [OMIm][BF<sub>4</sub>] (крива 2) чітко фіксується поява нової смуги поглинання (у вигляді плеча) з максимумом за v = 2330 см<sup>-1</sup>, яка відсутня на спектрах індивідуального ДЦБЕ (крива 1) та на спектрі даного зразка після його прогріву за T = 150 °C протягом t = 360хв (крива 3). За аналогією з роботами [110-112] нами було запропоновано механізм каталізу поліциклотримеризації ДЦБЕ присутності y [OMIm][BF<sub>4</sub>], наведений на рис. 3.8 [88, 106]. Отже, у результаті змішування диціанату (1) з [OMIm][BF<sub>4</sub>] утворюється іон псевдонітрилію  $[CN]^{\delta^+}[OMIm]^{\delta^-}$  (2), про який свідчить поява плеча з максимумом за  $v \approx 2330$  см<sup>-1</sup> на відповідних ФТІЧ спектрах. Далі ціановий комплекс (2) атакується «вільним» ціанатним мономером (1), що веде до утворення



Рис. 3.7. ФТІЧ спектри: 1 - ДЦБЕ;  $2 - ДЦБЕ/[OMIm][BF_4]$  (95,0/5,0 мас.% ( $T \approx 25 \text{ °C}$ );  $3 - \PiЦC/[OMIm][BF_4] = 95,0/5,0$  мас.% ( $T \approx 150 \text{ °C}$ ,  $t \approx 360$  хв)



Рис. 3.8. Запропонований механізм каталізу [OMIm][BF<sub>4</sub>] поліциклотримеризації ДЦБЕ шляхом формування псевдонітрилію [CN]<sup>δ+</sup>[OMIm]<sup>δ-</sup>

іону нітрилу (3). На останній стадії, від ациклічного тримеру (5) відривається [OMIm][BF<sub>4</sub>] і, таким чином, формується поліціанурат (6). Отже, формування поліціануратної сітки за присутності [OMIm][BF<sub>4</sub>] відбувається без хімічного вбудовування ІР до структури ПЦС.

### 3.4. Вплив [OMIm][BF4] на в'язко-пружні властивості ПЦС

В'язкопружні властивості синтезованих (синтез описано у розділі 2.2) плівкових зразків ПЦС та ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] (99/1 мас.%) були досліджені методом ДМТА [113]. Температурні залежності модулів пружності E' та *tan*  $\delta$ , отримані за частоти  $\upsilon = 1$  Гц, наведено на рис. 3.9, відповідні характеристики сумовані у табл. 3.4.



Рис. 3.9. Температурні залежності а) – E' та б) – tan б отримані за частоти  $\upsilon = 1$  Гц для:  $1 - \Pi$ ЦС;  $2 - \Pi$ ЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>]

Таблиия 3.4

Зразок	$E', \Gamma \Pi a$	а за темпе	$T_{\rm c,}$	tan <b>δ</b>	$\Delta T$ ,*	
	20 °C	200 °C	250 °C	°C		°C
ПЦС	2,2	1,6	0,5	263	0,38	33
ПЦС/[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	2,1	1,4	0,5	261	0,52	40

В'язко-пружні властивості зразків ПЦС та ПЦС/[OMIm][BF4]

\*  $\Delta T$  – інтервал склування на половині висоти *tan*  $\delta$ 

Встановлено, що порівняно з вихідним ПЦС, для ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] за вмісту ІР 1,0 мас.% спостерігається зменшення значень E' в області температур  $T \le 235$  °C, де зразок знаходиться у склоподібному стані (рис. 3.9 а, табл. 3.4), а також має місце зростання інтенсивності максимуму *tan*  $\delta$  (рис. 3.9 б) та зменшення величини температури склування,  $T_c$  (табл. 3.4,  $T_c$  розрахована за *tan*  $\delta$ ). Це свідчить про формування у даному зразку ПЦС/ІР більш дефектної сітчатої структури поліціануратної матриці, що спричиняє збільшення рухливості кінетичних сегментів між вузлами даної сітки та зумовлює вищезазначені зміни в'язкопружних властивостей.

Для обох досліджених зразків за температур T > 270 °C також фіксується незначне зростання значень E' (рис. 3.9 а), при цьому для зразка ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] підвищення E' є дещо більшим. Цей факт можна пояснити відомим для густозшитих полімерних сіток ефектом «postcuring» (доотверднення) за рахунок наявності залишкових непрореагованих –O–C=N груп, що є типовим для сітчастих ПЦС. Отже, під час нагрівання зразків за температур T > 270 °C в процесі їх дослідження методом ДМТА відбувається доотверднення поліціануратної сітки, що зумовлює зростання кінцевої густини її зшивки.

Відомо, що закономірності процесів склування полімерних матеріалів мають велике значення для визначення ефективного діапазону температур для їх подальшого застосування. З ДМТА даних для ПЦС та

ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] із залежностей E'' = f(T) були визначені значення  $T_c$  за різних експериментальних частот ( $\upsilon = 1-20$  Гц) (табл. 3.5) і встановлено, що зростання частоти  $\upsilon$  зумовлює закономірне зростання величин  $T_c$ , при цьому присутність хімічно-інертного [OMIm][BF<sub>4</sub>] в поліціануратній матриці викликає системні зменшення  $T_c$  на ~5 °C у порівнянні з ПЦС.

### Таблиця 3.5

# Залежність $T_c$ від частоти $\upsilon$ (за даними E'' = f(T)) для зразків ПЦС та ПЦС/ІР

Частота, υ,	Температура склування, <i>T</i> <sub>c</sub> , <sup>о</sup> С				
Гц	ПЦС	ПЦС/[OMIm][BF <sub>4</sub> ]			
1	253	248			
3	256	251			
5	258	253			
10	260	255			
15	262	256			
20	262	257			

На рис. 3.10 наведено розраховані Арреніусівські криві процесу розсклування ПЦС-матриці для досліджених зразків. Чітко видно, що одержані залежності мають лінійний характер в усьому діапазоні частот



Рис. 3.10. Ареніусівські криві для зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/[OMIm][BF4]

( $\upsilon = 1-20$  Гц), що свідчить про відсутністі температурної залежності уявної енергії активації  $E_a$  процессу розсклування, яку розраховували за методикою, описаною вище у підрозділі 2.5.8. Значення  $E_a$  та відповідні коефіцієнти кореляції,  $R^2$ , наведено у табл. 3.6, при цьому високі значення  $R^2$  свідчать про точність проведених розрахунків у визначенні  $E_a$  (за  $R^2 \approx 1$  похибка розрахунків  $E_a$  дорівнює 0).

### Таблиця 3.6

# Вплив [OMIm][BF<sub>4</sub>] на величину уявної енергії активації *E<sub>a</sub>* процесу розсклування ПЦС-матриці

Зразок	<i>Е</i> а, кДж/моль	$R^2$
ПЦС	292,4	0,998
ПЦС/[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	286,0	0,998

Виявлено, що величина  $E_a$  процессу розсклування для зразка ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] менша всього на ~ 6 % порівняно зі зразком індивідуальної ПЦС ( $E_a$  ~ 286 кДж/моль і 292 кДж/моль, відповідно). Отже, в обох досліджених зразках розсклування ПЦС потребує значної енергії, тобто у зразку ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] сітчаста матриця зберігає в'язкопружні властивості, притаманні поліціануратам.

### 3.5. Вплив [OMIm][BF4] на термічну стійкість поліціанурату

Оскільки поліціанурати відносяться до класу термостійких полімерів, науковий інтерес становило дослідити вплив даної інертної апротонної ІР на стійкість зразка ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] = 99/1 (мас.%) до термічної деструкції. Методом ТГА встановлено (рис. 3.11, табл. 3.7), що синтез  $[OMIm][BF_4]$  несуттєво ПЦС за присутності змінює характер термодеструкції даного зразка порівняно з індивідуальним ПЦС. Визначено, що, на всіх кривих ТГА спостерігається інтенсивна термодеструкція зразків (падіння маси  $\Delta m \approx 33$  %) в області високих температур за  $T \approx 425-460$  °C, що пов'язане з деструкцією вуглецевого

хребта сітчастого поліціанурату, при цьому температура початку інтенсивної деструкції ( $T_{\rm A}$ ) даного зразка є високою ( $T_{\rm A} \approx 425$  °C) та, практично, не відрізняється від Т<sub>д</sub> для ПЦС (табл. 3.7). Для обох зразків характерним є високий коксовий залишок (*m*<sub>кокс</sub> > 46 %, табл. 3.7), що є типовим для поліціануратів. Деяке збільшення максимальної швидкості деструкції  $(dm/dT_{\pi(\max)})$ ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] порівняно зразка 3 індивідуальним ПЦС, очевидно, зумовлено деструкцією менш термостійкої ІР у складі даного зразка, або може бути пов'язано з формуванням більш дефектної сітчатої матриці.



Рис. 3.11. Типові ТГА криві (в інертному середовищі) для зразків: *1* – ПЦС; 2 – ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] = 99/1 (мас.%); 3 – [OMIm][BF<sub>4</sub>]

Таблиця 3.7

## Термічні характеристики (в інертному середовищі) зразків ПЦС/[OMIm][BF4] та індивідуальних компонентів

2manau	Τд,	$T_{\mathrm{d}(\mathrm{max})},$	$\Delta m$ ,	$dm/dT_{\rm d(max)},$	$m_{\rm kokc}$ (680 °C),
Зразок	°C	°C	%	%/°C	%
ПЦС/[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	425	443	33,1	1,18	46,7
ПЦС	427	441	33,7	1,14	47,5
[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	396	439	91,3	1,95	0

Підсумовуючи закономірності впливу [OMIm][BF<sub>4</sub>] на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ зроблено висновок, що іонна рідина виконує функцію каталізатору цієї реакції, ефективність якого зростає із збільшенням його вмісту. При цьому каталітичний ефект [OMIm][BF<sub>4</sub>] обумовлений формуванням перехідного [CN]<sup>δ+</sup>[OMIm]<sup>δ<sup>-</sup></sup> комплексу, який прискорює реакцію взаємодії ціанатних груп ДЦБЕ, запропоновано механізм даного каталізу. Встановлено, що за присутності [OMIm][BF<sub>4</sub>] в досліджених зразках формується поліціануратна сітка подібної до ПЦС структури, яка зберігає в'язко-пружні властивості та термостійкість, що притаманні сітчастим поліціануратам. Визначено, що початок інтенсивної термічної деструкції зразка ПЦС/[OMIm][BF<sub>4</sub>] знаходиться в області температур вище  $T_{д} \approx 425$  °C, що дозволяє віднести отриманні поліціануратні плівки до класу термостійких матеріалів.

#### РОЗДІЛ 4

## ГІБРИДНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТУ ТА РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ПРОТОННИХ ІОННИХ РІДИН

У даному розділі наведено результати досліджень, виконаних вперше, щодо визначення впливу протонної та полімерної протонної іонних рідин, відповідно [HEAIm][HC1] і [PHMG][TS], реакційноздатних по відношенню до ДЦБЕ, на кінетичні особливості поліциклотримеризації ДЦБЕ і формування гібридних ПЦС/IP. На основі отриманих експериментальних даних запропоновано схеми хімізмів полімеризації ДЦБЕ за присутності [HEAIm][HC1] або [PHMG][TS] та встановлено мультифункціональну роль даних IP в процесі синтезу гібридних ПЦС/IP, також визначено вплив даних IP на в'язкопружні властивості та термостійкість отриманих зразків. Одержані результати наведено у роботах [111-114].

# 4.1. Кінетичні особливості формування гібридних сіток на основі поліціанурату за присутності [HEAIm][HCl] та полімерної [PHMG][TS]

Кінетику поліциклотримеризації індивідуального ДЦБЕ та за присутності 1,0 мас.% реакційноздатних протонного [HEAIm][HCl] або полімерного протонного [PHMG][TS] досліджували з використанням методу ФТІЧ спектроскопії, на рис. 4.1 показано еволюцію ФТІЧ-спектрів під час синтезу зразків ПЦС/[HEAIm][HCl] та ПЦС/[PHMG][TS] в ізотермічних умовах ( $T_{const} = 150$  °C) [111-114].

ФТІЧ спектральні дослідження процесу поліциклотримеризації ДЦБЕ у присутності 1,0 мас.% реакційноздатних протонного [HEAIm][HC1] або полімерного протонного [PHMG][TS] показали, що зниження інтенсивності смуг валентних коливань C=N зв'язків із -O-C=Nгруп ( $v \approx 2266-2235$  см<sup>-1</sup>) та одночасне зростання інтенсивностей смуг валентних коливань N-C зв'язків із N-C-O груп ( $v \approx 1369$  см<sup>-1</sup>) та C=N



Рис. 4.1. Типові ФТІЧ спектри зразків: а) – ПЦС/[HEAIm][HCl] та б) – ПЦС/[PHMG][TS] у процесі їх синтезу ( $T_{const} = 150$  °C, t = 360 хв)

зв'язків із C=N–C ( $v \approx 1566$  см<sup>-1</sup>) з поліціануратних кілець ПЦС, що формується, відбуваються з більшою швидкістю порівняно зі зразком індивідуального ДЦБЕ (рис. 3.1), тобто дані реакційноздатні ІР пришвидшують конверсію ціанатних груп ДЦБЕ вже на ранніх стадіях формування поліціануратної сітки (рис.4.2, табл. 4.1).



Рис. 4.2. Залежність конверсії О–С≡N, α, від часу реакції, *t*, для зразків: *1* – ПЦС (наведено для порівняння); 2 – ПЦС/[HEAIm][HCl]; *3* – ПЦС/[PHMG][TS]

Таблиця 4.1

Кінетичні параметри утворення ПЦС за присутності реакційноздатної ІР (синтез: *T*<sub>const</sub> ≈ 150 °C, *t* ≈ 360 хв, 1,0 мас.% ІР)

Зразок	α <sub>a</sub> ,	t <sub>a</sub> ,	$W_{\rm max}{}^{\rm x}10^3,$	$t_{\rm max}$ ,	$\alpha_{max}$ ,
	%	XB	xb <sup>-1</sup>	XB	%
ПЦС/[HEAIm][HCl]	6	40	9,7	60	82
ПЦС/[PHMG][TS]	6	45	9,2	88	78
ПЦС а	6	60	8,4	89	89

<sup>а</sup> Дані наведені для порівняння

Нижче на модельних зразках складу ПЦС/IP = 50/50 (мас.%) буде показано, що на їхніх ФТІЧ спектрах з'являються нові смуги поглинання, які відсутні у індивідуальному ДЦБЕ та IP, ці смуги свідчать про хімічну взаємодію компонентів під час синтезу ПЦС за присутності IP, оскільки завдяки наявності функціональних груп, що містять активний водень (–NH та –OH), [HEAIm][HC1] та [PHMG][TS] здатні хімічно реагувати з ціанатними групами ДЦБЕ з утворенням ковалентних зв'язків [115]. Як

результат, у присутності даних реакційноздатних ІР утворюються гібридні ПЦС/ІР сітки. Хімізми поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [HEAIm][HC1] або [PHMG][TS] будуть детально досліджені та описані нижче у підрозділах 4.2 та 4.3, відповідно.

Отримані кінетичні дані, наведені на рис. 4.2, 4.3 і в табл. 4.1, зробити дозволяють висновок щодо каталітичного ефекту обох досліджених IP на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ під час синтезу ПЦС ïχ присутності. Розрахунки показали, за ЩО y зразках ПЦС/[HEAIm][HC1] та ПЦС/[PHMG][TS] має місце скорочення часу початку автопришвидчення  $t_{\rm a}$  (скорочення індукційного періоду) поліциклотримеризації ДЦБЕ на 20 та 15 хв, відповідно. За присутності 1,0 мас.% [HEAIm][HCl] швидкість поліциклотримеризації ДЦБЕ зростає (рис. 4.3), при цьому максимальна швидкість реакції  $W_{\text{max}}$  збільшується на ~15 % та досягається на ~29 хв швидше порівняно з індивідуальним ПЦС (табл. 4.1). Проте за присутності 1,0 мас.% полімерної [PHMG][TS] швидкість реакції W також зростає, але значення  $W_{\text{max}}$  збільшується лише на ~10 %, при цьому  $t_{\text{max}} \approx 88$  хв, що всього на ~1 хв менше порівняно з індивідуальним ПЦС (табл. 4.1).



Рис. 4.3. Залежність швидкості реакції утворення поліціанурату, *W*, від часу реакції, *t*, для зразків: *1* – ПЦС (наведено для порівняння); 2 – ПЦС/[HEAIm][HCl]; *3* – ПЦС/[PHMG][TS]

Можна зробити висновок, що в цілому, каталітичний ефект на поліциклотримеризацію ДЦБЕ протонного [HEAIm][HC1] є більшим порівняно з ефектом полімерного протонного [PHMG][TS].

Відомо, що після досягнення сітчастим ПЦС точки гелю (за  $\alpha \sim 50-55\%$ ) вірогідність перебігу елементарного акту реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ суттєво зменшується, оскільки реакція стає обмежено-дифузійною, а для утворення одного триазинового циклу три ціанатні групи мають зблизитися на відстань у декілька ангстрем. Хімічне вбудовування молекул [HEAIm][HC1] та [PHMG][TS] у структуру поліціануратної сітки, що формується, очевидно, зумовлює появу додаткових стеричних перешкод, що призводить до зменшення величини конверсії  $\alpha_{max}$  для даних зразків ПЦС/ІР, яка залишається на 7 -11 % нижчою порівняно з індивідуальним ДЦБЕ (табл. 4.1).

## 4.2. Хімізм поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [HEAIm][HCl]

Оскільки, як зазначено вище, дані іонні рідини є реакційноздатними і можуть хімічно взаємодіяти з O–C=N групами ДЦБЕ, методом ФТІЧ на модельних зразках складу ПЦС/IP = 50/50 (мас.%) визначено зміни їх хімічної структури (рис. 4.4), що відбулись під час змішування розплавленої IP з ДЦБЕ ( $T_{3M} \approx 100$  °C,  $t_{3M} \approx 5$  хв) та в синтезованих зразках ( $T \approx 150$  °C,  $t \approx 360$  хв) [113]. Встановлено, що вже на стадії змішування компонентів окрім смуг поглинання, що характеризують хімічну структуру індивідуальних речовин, у спектрах суміші складу ДЦБЕ/[HEAIm][HCI] з'явилася нова смуга поглинання з максимумом за  $v \approx 1706$  см<sup>-1</sup>, а в спектрах поглинання синтезованого ПЦС/[HEAIm][HCI] зразка виявлено появу нових смуг поглинання (у вигляді прихованих максимумів) за  $v \approx 1633$  см<sup>-1</sup> та  $v \approx 1440$  см<sup>-1</sup>. Поява нових смуг поглинання на ФТІЧ спектрах свідчить про утворення зв'язків у результаті ковалентного

зв'язування ціанатних груп ДЦБЕ з функціональними групами [HEAIm][HCl].



Рис. 4.4. ФТІЧ спектри:  $1 - \Pi \amalg C$  (синтез:  $T_{const} = 150$  °C, t = 360 хв); 2 - [HEAIm][HCl]; 3 - суміш ДЦБЕ/[HEAIm][HCl] (змішування:  $T_{3M} \approx 100$  °C,  $t_{3M} \approx 5$  хв); 4 - гібридна ПЦС/[HEAIm][HCl] (синтез:  $T_{const} = 150$  °C, t = 360 хв)

Запропонований нами хімізм формування поліціануратної сітки за присутності [HEAIm][HCl] базується на основі відомих механізмів поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності сполук, що містять – ОН [115] -NH[115-116]. Під групи час термоотверднення системи та ПЦС/[HEAIm][HCl] одночасно з каталізом цілком імовірний перебіг послідовних та паралельних реакцій (рис. 4.5):-О-С=N група мономера ДЦБЕ може реагувати з гідроксильними групами [HEAIm][HCl] з утворенням імінокарбонату (2) ~O-C(=NH)-O~, який в подальшому взаємодіє з іншою молекулою мономера з утворенням димеру (3). Третя молекула мономера приєднується до димеру (3) з утворенням проміжного продукту (4), який формує ціануратний цикл. Таке перетворення може відбуватися за двома механізмами: з вивільненням індивідуальної [HEAIm][HCl], що веде до утворення триазинового циклу (5), або з включенням [HEAIm][HCl] до поліціануратної сітки (6).



Рис. 4.5. Запропонований хімізм полімеризації ДЦБЕ за присутності протонного [HEAIm][HCl]

Також, було зроблене припущення, що [HEAIm][HCl] може збільшувати поляризацію C=N зв'язку в імідокарбонаті (2'), тим самим надаючи електрофільності атому карбону. Формування (4') із структури (2') можливе за раннього вивільнення фенолу шляхом утворення імінооксазолідину (3') з наступною його ізомеризацією. Така структура була підтверджена появою для ПЦС/[HEAIm][HCl] плечей за v = 1633 см<sup>-1</sup>, що відповідає C=NH в ізосечовині [116] та за v = 1440 см<sup>-1</sup>, характерного для асиметричних коливань -N-C=O; а також смуги поглинання за  $v = 1706 \text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням C=O сечовинних фрагментів імідазолідинону (4') [118]. Крім того, можлива також реакція між ціанатними групами ДЦБЕ і вторинними –NH групами [HEAIm][HCI], які є менш реактивними у порівнянні з –OH групами. Таким чином, в процесі формування ПЦС сітки за присутності [HEAIm][HCI] частина ціанатних груп може витрачатися в процесі гібридизації з утворенням додаткових структур (3') та (4'), а [HEAIm][HCI] може вбудовуватися хімічно в поліціануратну сітку (6).

## 4.3. Хімізм поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [PHMG][TS]

Завдяки наявності функціональних груп, що містять активний водень, а саме –NH, полімерна [PHMG][TS] також реагуватиме з молекулами ДЦБЕ з утворенням ковалентних зв'язків [115]. ФТІЧ-спектри індивідуальних ДЦБЕ та [PHMG][TS], а також суміші ДЦБЕ/[PHMG][TS] (50/50 мас.%) після змішування розплавленої ІР з ДЦБЕ ( $T_{3M} \approx 100$  °C,  $t_{3M} \approx 5$  хв), і після ізотермічного синтезу ( $T_{const} = 150$  °C, t = 360 хв) наведені на рис. 4.6. Аналіз спектрів показав появу нових смуг поглинання з максимумами за 1565 та 1365 см<sup>-1</sup> (рис. 4.6, крива 3), що свідчить про початок реакції поліциклотримеризації на стадії змішування. Проте, на спектрі ПЦС/[PHMG][TS] після синтезу ( $T_{const} = 150$  °C, t = 360 хв) присутні нові смуги поглинання з максимумами за v = 1512 см<sup>-1</sup> та v = 1544 см<sup>-1</sup>, які можуть відповідати валентним коливанням груп C=N в циклічних структурах (рис. 4.7).

Ідея механізму циклотримеризації ДЦБЕ за присутності полімерної [PHMG][TS] базується на реакційній здатності вторинних аміногруп по відношенню до ціанатних [116]. Виходячи з отриманих даних ФТІЧаналізу, було запропоновано схему вбудовування (або щеплення) ДЦБЕ до

94





Рис. 4.7. Запропонований хімізм поліциклотримеризації ДЦБЕ з використанням полімерного протонного [PHMG][TS]

Таким чином, частина триазинових циклів поліціануратної сітки зв'язується між собою гнучкими полімерними фрагментами [PHMG][TS], на відміну від жорстких коротких залишків бісфенолу. Очікувалося, що утворення таких гнучких зшивок в гібридній ПЦС/[PHMG][TS] сприятиме підвищенню рухливості сегментів сітки, що, безумовно, впливатиме на в'язкопружні властивості синтезованих зразків.

#### 4.4. В'язко-пружні властивості гібридних поліціануратних сіток

В'язкопружні властивості синтезованих гібридних ПЦС/[HEAIm][HCl] і ПЦС/[PHMG][TS] сіток були досліджені методом ДМТА, відповідні температурні залежності модулів пружності *E*, та *tan*  $\delta$ , отримані за частоти  $\upsilon = 1$  Гц, наведено на рис. 4.8, в'язко-пружні характеристики сумовано у табл. 4.2.

Встановлено, поріняно 3 вихідним ПЦС гібридній ЩО V ПЦС/[HEAIm][HCl] у склоподібному стані у діапазоні температур T < 175 °C спостерігається деяке зростання модулю пружності E' (рис. 4.8, криві 1 і 2, відповідно), зумовлене, вірогідно, утворенням додаткових хімічних вузлів у гібридній сітці за рахунок вбудовування [HEAIm][HCl] до поліціануратної сітки. Водночас, при подальшому нагріванні зразка ПЦС/[HEAIm][HCl] за температур  $T \approx 180$  - 350 °С має місце зниження на ~15 °C значень T<sub>c</sub> та значне зростання значень tan  $\delta$  (порівняно з індивідуальним ПЦС), що, безумовно, свідчить про збільшення рухливості кінетичних сегментів даної гібридної сітки під час розсклування зразка. Отже, зробити висновок, що сформована гібридна можна ПЦС/[HEAIm][HCl] має меншу густину зшивання, тобто є менш регулярною порівняно з індивідуальною ПЦС [119].

Для зразка гібридної ПЦС/[PHMG][TS] чітко фіксується ще більше зниження звеличини  $T_c$  та зростання *tan*  $\delta$ , а також неочікувано суттєве зменшення величин E' у діапазоні температур  $T \leq 250$  °C порівняно зі зразками ПЦС та гібридної сітки складу ПЦС/[PHMG][TS] (рис. 4.8,



### Таблиця 4.2

Зразок	<i>E'</i> , ГПа		$T_{\rm c}$ ,	tan <i>δ</i>	$\Delta T$ ,
	(за температур)		°C		°C
	20 °C	200 °C	(3a <i>tan</i> δ)		
ПЦС/[HEAIm][HCl]	2,3	1,5	248	0,67	40
ПЦС/[PHMG][TS]	1,6	0,8	242	0,68	42
ПЦС	2,2	1,6	263	0,38	33

В'язко-пружні властивості гібридних ПЦС/ІР сіток (за частоти 1 Гц)

 $\Delta T$  – ширина на половині висоти піку *tan*  $\delta$ 

*3* – ПЦС/[PHMG][TS]

табл. 4.2). Все це свідчить про суттєве збільшення рухливості кінетичних сегментів у даній гібридній сітці, яке спричинене щепленням значних за молекулярною масою ( $M \approx 12520-15650$  г/моль) лінійних фрагментів [PHMG][TS] до поліціануратої сітки. Також для даного зразка фіксується дещо ширший інтервал склування ( $\Delta T = 42$  °C, табл. 4.2), що свідчить про більший розкид у розмірах кінетичних сегментів гібридної сітчастої матриці, які приймають участь у її розсклуванні. На кривій залежності *tan*  $\delta = f(T)$  цього зразка також з'являється невисокий максимум за  $T \approx 284$  °C, який, вірогідно, обумовлений розсклуванням найбільш густозшитих фрагментів гібридної ПЦС/ІР матриці, які сформувались в

результаті доотверднення ПЦС-складової при нагріванні зразка в області високих температур за  $T > T_c$  у процесі його дослідження.

За залежностями E'' = f(t) для різних частот (криві не наводяться) було знайдено частотні залежності  $T_c$  (табл. 4.3) та побудовані відповідні Ареніусівські криві, які мають лінійний характер (рис. 4.9), з них розраховані значення уявної енергії активації процесу розсклування (розморожування рухливості) макромолекул у зразках синтезованих гібридних ПЦС/ІР ( $E_a$ , табл. 4.4).

Таблиця 4.3

Частота,	Температура склування, <i>T<sub>c</sub></i> , °С					
υ, Гц	ПЦС/[HEAIm][HCl]	ПЦС/[PHMG][TS]				
1	230	205				
3	233	209				
5	235	211				
10	237	213				
15	238	214				
20	239	215				

Залежність  $T_c$  від частоти  $\upsilon$  (за даними E'' = f(T)) для зразків ПЦС/ІР

Встановлено, що вбудовування [HEAIm][HCl] у поліціануратну сітку зумовлює зниження величини  $E_a$  на ~37,4 кДж/моль у порівнянні з ПЦС [111]. Тобто гібридна ПЦС/[HEAIm][HCl] сітка потребує меншої енергії для ініціювання сегментальної рухливості [120-121] у гібридній поліціануратній матриці в області  $T_c$ .

Для гібридної ПЦС/[PHMG][TS] зниження величини  $E_a$  на ~96,1 кДж/моль (у порівнянні з ПЦС) свідчить про те, що даний зразок потребує ще менше енергії порівняно з ПЦС та ПЦС/[HEAIm][HCl] для розморожування сегментальної рухливості у поліціануратній матриці в області  $T_c$ , що зумовлене формуванням у даному зразку гібридної сітки із найменшою густиною зшивки, як це було зазначено вище.



Рис. 4.9. Типові Ареніусівські для зразків: 1 – ПЦС (наведено для порівняння); 2 – ПЦС/[HEAIm][HCl]; 3 – ПЦС/[PHMG][TS]

Таблиця 4.4

Вплив [HEAIm][HCl] та [PHMG][TS] на величину *E*<sub>a</sub> процесу розсклування гібридної ПЦС/ІР матриці

Зразок	$E_{ m a}$ , кДж/моль	$R^2$
ПЦС/[HEAIm][HCl]	255,0	0,998
ПЦС/[PHMG][TS]	196,3	0,994
ПЦС а	292,4	0,998

<sup>а</sup> Наведено для порівняння

## 4.5. Стійкість гібридних ПЦС/[HEAIm][HCl] та ПЦС/[PHMG][TS] сіток до термічної деструкції

Науковий інтерес становило визначити вплив [HEAIm][HCl] та [PHMG][TS] на стійкість одержаних гібридних полімерних сіток до термічної деструкції. Методом ΤΓΑ виявлено, ЩО гібридні ПЦС/[HEAIm][HCl] та ПЦС/[PHMG][TS] сітки не зазнають втрати маси за температур T < 420 °C (рис. 4.10, табл. 4.5). Інтенсивна втрата маси  $(\Delta m \approx 34-35 \%)$  зразків відбувається в області високих температур (T = 420-480 °C) і пов'язана з деструкцією вуглецевого хребта сітчастого поліціанурату [122-123].



Рис. 4.10. Типові ТГА криві (в інертному середовищі) зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/[HEAIm][HCl]; 3 – ПЦС/[PHMG][TS]; 4 – [HEAIm][HCl]; 5–[PHMG][TS]

Таблиця 4.5

Термічні характеристики (в інертному середовищі) гібридних ПЦС/ІР сіток та індивідуальних компонентів

Dranov	$T_{\mathrm{d}}$ ,	$T_{\rm д (макс)}$ ,	$\Delta m$ ,	$dm/dT_{Makc}$ ,	$m_{\rm kokc}$ (680 °C),
эразок	°C	°C	%	%/°C	%
ПЦС	427	441	33,7	1,14	47,5
ПЦС/[HEAIm][HCl]	424	443	35,1	0,92	45,7
ПЦС/[PHMG][TS]	420	438	34,3	0,97	45,4
[HEAIm][HC1]	240	295	94,2	0,79	1,3
[PHMG][TS]	372	403	78,1	1,49	13,0

Як видно з даних, представлених в табл. 4.5, зразки ПЦС/[HEAIm][HCl] та ПЦС/[PHMG][TS] проявляють дещо нижчу стійкість до термічної деструкції порівняно з індивідуальною ПЦС, що безумовно пов'язано з різницею в хімічній структурі індивідуальної ПЦС та гібридних ПЦС/ІР, оскільки, як було зазначено вище, вбудовування ІР до структури ПЦС зумовлює зменшення її регулярності та густини зшивання.

```
* * *
```

У даному розділі представлені результати досліджень щодо визначення впливу протонних IP різної хімічної будови, а саме протонного [HEAIm][HCl] та полімерного протонного [PHMG][TS], реакційноздатних по відношенню до ДЦБЕ, на кінетичні особливості формування, структуру і основні фізико-хімічні властивості отриманих гібридних ПЦС/ІР сіток, синтезованих із ДЦБЕ за присутності ІР. Встановлено, що [HEAIm][HCl] та [PHMG][TS] каталізують реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ та хімічно вбудовуються поліціануратної сітки. При до цьому процес поліциклотримеризації ДЦБЕ, вірогідно, починається 3 утворення ковалентних зв'язків між його –О–С≡N групами та –ОН і/або –NH групами іонної рідини, з подальшим ступеневим перетворенням проміжних сполук, які можуть також брати участь у каталізі даної реакції. Запропоновано хімізми поліциклотримеризації ДЦБЕ з використанням [HEAIm][HCl] та [PHMG][TS]. Визначено, що синтезовані гібридні ПЦС/ІР зберігають високу термостійкість ( $T_c \approx 242-284$  °C,  $T_{\pi} \approx 420-424$  °C) і можуть бути віднесені до класу термостійких гібридних матеріалів.

#### **РОЗДІЛ 5**

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІНЕРТНОГО [НРУR][ВF₄] НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ, СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЦІАНУРАТНИХ СІТОК ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

У даній главі наведено результати досліджень щодо визначення мультифункціональної ролі апротонного 1-гептилпіридиній тетрафторборату, [HPyr][BF<sub>4</sub>], інертного до ДЦБЕ, за *in situ* синтезу  $\Pi \square C / [HPyr] [BF_4]$  композитів і встановлено вплив вмісту [HPyr] [BF\_4] (1.0-40,0 мас.%) на кінетичні закономірності формування ПЦС та запропоновано механізм каталізу поліциклотримеризації ДЦБЕ данною ІР. Також представлені результати щодо впливу [HPyr][BF<sub>4</sub>] на структуру, в'язкопружні і механічні властивості, а також на термостійкість і фоточутливість синтезованих ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів. Показано, що розроблений спосіб використання [HPyr][BF<sub>4</sub>] як пороутворювача, є ефективним для створення нанопористих плівкових ПЦС матеріалів з цінним комплексом фізико-хімічних властивостей.

## 5.1. Кінетичні особливості формування ПЦС за присутності [HPyr][BF<sub>4</sub>]

Кінетичні особливості формування індивідуального поліціанурату та за присутності 1,0-40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] (ПЦС<sub>1</sub>-ПЦС<sub>40</sub>) вивчено з використанням методу ФТІЧ-спектроскопії [90], відповідні спектри в інтервалі частот за v = 2310-2200 см<sup>-1</sup> представлені на рис. 5.1. За вичерпання мономера ДЦБЕ в реакції поліциклотримеризації, відбувається зменшення інтенсивності смуг валентних коливань ціанатних груп (до повного їх зникнення за глибини конверсії  $\alpha_{max} \approx 100$  %), які проявляються на ФТІЧ-спектрах у вигляді дублета з максимумами за v = 2266-2235 см<sup>-1</sup>.

Ознакою формування сітки у ПЦС<sub>40</sub> є поява і поступове зростання інтенсивності двох смуг поглинання з максимумами за



Рис. 5.1. ФТІЧ-спектри в спектральній зоні v = 2310-2200 см<sup>-1</sup>, одержані в процесі ізотермічного синтезу (T = 150 °C, t = 360 хв) зразків поліцінуратів:  $a) - \Pi \amalg C; \delta) - \Pi \amalg C_1; \epsilon) - \Pi \amalg C_{20}; \epsilon) - \Pi \amalg C_{40}$ 

v = 1563 см<sup>-1</sup> (C=N-C) і v = 1361 см<sup>-1</sup> (N-C-O), що характеризують коливання ціануратного циклу. Окрім цих основних смуг поглинань, на ФТІЧ-спектрі композиту присутні також смуги поглинань за v = 1046 см<sup>-1</sup> (B–F), а також v = 769 см<sup>-1</sup> і v = 686 см<sup>-1</sup> (C-F), властиві для [HPyr][BF<sub>4</sub>] (рис. 5.2). Проте, у порівнянні з вихідними ПЦС та [HPyr][BF<sub>4</sub>], для ПЦС<sub>40</sub> спостерігається значний зсув вищезазначених смуг, що буде більш детально обговорено нижче. Положення інших смуг поглинання за переходу від мономера ДЦБЕ до ПЦС залишалося незмінним.

Конверсію ДЦБЕ під час *in situ* синтезу зразків ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] визначали шляхом контролю зменшення інтенсивності характеристичного дублету поглинання –O–C≡N груп за v ≈ 2235-2266 см<sup>-1</sup>. Кінетичні криві



Рис. 5.2. ФТІЧ-спектри в спектральній зоні  $\nu = 1600-740$  см<sup>-1</sup> для зразків:  $I - [HPyr][BF_4]; 2 - ПЦС; 3 - ПЦС_{40}$ 

тверднення часові залежності швидкості полімеризації, W. та індивідуального мономера ДЦБЕ та за присутності [HPyr][BF<sub>4</sub>] наведено на рис. 5.3 [90]. Як зазначалось вище, поліциклотримеризація ДЦБЕ характеризується тривалим часом початку автопришвидчення  $t_a \approx 60$  хв (індукційний період реакції). За присутності [HPyr][BF<sub>4</sub>] та зі збільшенням ії вмісту конверсія –О–С≡N груп пришвидшується (табл. 5.1). Так, введення 1,0-20 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] сприяє скороченню індукційного періоду майже втричі ( $t_a \approx 20$  хв) порівняно з індивідуальним мономером. Проте, зі збільшенням вмісту [HPyr][BF<sub>4</sub>] до 40 мас.% (ПЦС<sub>40</sub>) спостерігається збільшення індукційного часу порівняно зі зразком ПЦС<sub>1</sub>, очевидно, через ефект розбавлення. Після переходу системи через гельточку, наявність рідкого [HPyr][BF4] полегшує дифузію –О–С≡N груп формується, та обумовлює зростання швидкості реакції. ПЦС, що Крім того, зі збільшенням вмісту ІР відбувається помітне зростання



Рис. 5.3. Залежність а) конверсії α O–C≡N груп та б) швидкості реакції *W* від часу реакції *t* для зразків ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>]: *1* – ПЦС (наведено для порівняння); 2 – ПЦС<sub>1</sub>; ПЦС<sub>20</sub>; ПЦС<sub>40</sub>

Таблиця 5.1

Кінетичні параметри утворення ПЦС за присутності [HPyr][BF4]

$(T_{\text{const}} \approx$	150 °	°C, t ≈	360	XB)
-----------------------------	-------	---------	-----	-----

Параметр	ПЦС*	ПЦС1	ПЦС <sub>20</sub>	ПЦС <sub>40</sub>
t <sub>a</sub> , XB	60	20	23	60
$W_{\rm max}$ x10 <sup>3</sup> , xB <sup>-1</sup>	7,7	12,5	13,8	16,7
$\alpha_{\rm max}, \%$	84,3	83,1	93,4	100,0

\* дані для ПЦС наведено для порівняння

максимальної глибини перетворення,  $\alpha_{max}$ , та швидкості реакції  $W_{max}$ . Так, присутність в композиції 40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] суттєво пришвидшує реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ, водночас  $W_{max}$  зростає у ~2,17 разів у порівнянні з ПЦС. Більш того, за заданих умов, повна конверсія –O–C=N груп диціанового мономера ( $\alpha_{max} \approx 100$  %) досягається лише для ПЦС<sub>40</sub> вже після 150 хв від початку тверднення.

Про здатність піридинієвої ІР виступати як кислота Льюіса у реакціях Дільса-Альдера, відомо з літератури [124]. Піридинієвий катіон містить слабко-кислотні центри в положені 2 та 6, які можуть виступати донорами водню для стабілізації псевдо-нітрильних іонів. Тому було логічно припустити, що саме цей центр каталізує реакцію циклотримеризації ДЦБЕ і було запропоновано механізм каталізу поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [HPyr][BF<sub>4</sub>] (рис. 5.4). Так, в результаті змішування диціанату (1) з [HPyr][BF<sub>4</sub>] утворюється іон псевдонітрилію [CN]<sup> $\delta+$ </sup>[HPyr]<sup> $\delta^-$ </sup> (2). Далі ціано-комплекс (2) атакується «вільним» ціанатним мономером (1), що веде до утворення іону нітрилу (3). На останній стадії, від ациклічного тримеру (5) відривається [OMIm][BF<sub>4</sub>] і, таким чином, утворюється поліціануратний цикл (6).





Рис. 5.4 Запропонований механізм каталізу поліциклотримеризації ДЦБЕ з використанням [HPyr][BF<sub>4</sub>]

Для отримання уявлення щодо сумісності [HPyr][BF<sub>4</sub>] та ДЦБЕ, були розраховані значення параметрів розчинності, δ. Відомо, що чим більша

різниця між значеннями б компонентів системи, тим більший ступінь їх мікрофазового поділу. Проведенні розрахунки показали, що різниця між параметрами розчинності компонентів ДЦБЕ і [HPyr][BF4] становить  $\approx 5.8 \ (Дж/см^3)^{1/2} \ (\delta_{[HPyr][BF4]} = 18.7 \ (Дж/см^3)^{1/2}, \ \delta_{дцБЕ} = 24.5 \ (Дж/см^3)^{1/2}), що дозволяє припустити можливість мікрофазового поділу компонентів та агломерування [HPyr][BF4] між фрагментами сформованої поліціануратної сітки (рис. 5.5 б, в). Вірогідно, що 1,0 мас.% хімічно-інертного [HPyr][BF4] не достатньо для значної зміни структури поліціануратної сітки (рис. 5.5 б).$ 



Рис. 5.5. Схематичне зображення для: (а) індивідуальної ПЦС матриці; (б, в) ПЦС матриці зі включенням різного вмісту [HPyr][BF<sub>4</sub>] між вузлами сітки

Водночас, використання 20-40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] дозволяє спрогнозувати топологічні зміни сітки з виникненням агрегатів IP між

вузлами сітки (рис. 5.5. в), які здатні утворювати у ПЦС матриці неперервні «іонні канали», як це буде показано нижче у підр. 5.2.3.

Як зазначалось вище, присутність [HPyr][BF<sub>4</sub>] у ПЦС/IР композиті зумовлює зсув на відповідних ФТІЧ спектрах (рис. 5.2) смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням C=N-C і N-C-O груп з триазинових кілець на 5-8 см<sup>-1</sup> в область більш високих частот, а у випадку аніону [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup> має місце зсув основних смуг поглинання, які відносять до валентних коливань груп B–F та C-F на 6-13 см<sup>-1</sup> в область більш низьких частот. Зафіксовані зміщення можуть вказувати на взаємодію аніонів тетрафторбората з електрофільними центрами триазинових кілець, локалізованих на атомах карбону (рис. 5.6). Це можна пояснити відомим в



Рис. 5.6. Запропонована схема утворення комплексу між ПЦС та [HPyr][BF<sub>4</sub>]

літературі формуванням міжмолекулярних водневих зв'язків між аніоном [BF<sub>4</sub>]<sup>–</sup> та кислотними С-Н центрами піридинію в положенні 2 та 6 [125]. Водночас, зсуву смуги поглинання кільця піридину зафіксовано не було, тобто катіон не проявляє значного впливу на фізичну взаємодію ІР та ПЦС. Утворення даного комплексу може суттєво вплинути на властивості ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів.

## 5.2. Дослідження впливу [HPyr][BF4] на фізико-хімічні властивості ПЦС/[HPyr][BF4] композитів

5.2.1. Теплофізичні, в'язкопружні властивості і сегментальна рухливість

Вплив 20, 30 та 40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] на теплофізичні властивості одержаних поліціануратних сіток було досліджено за допомогою методу диференційної сканувальної калориметрії [90]. На рис. 5.7 наведені ДСК термограми плівкових ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] зразків залежно від вмісту IP.



Рис. 5.7. ДСК-термограми, отримані для індивідуального ПЦС та ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів: *1* – ПЦС; *2* – ПЦС<sub>20</sub>; *3* – ПЦС<sub>30</sub>; *4* – ПЦС<sub>40</sub>. Для кращого сприйняття термограми зміщені по осі ординат одна відносно іншої

Виявлено, що усі досліджені композити характеризуються одним високотемпературним переходом склування (табл. 5.2), що є свідченням відсутності значного мікрофазового поділу компонентів в ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>]. Слід зазначити, що для індивідуальної ПЦС перехід склування спостерігається за  $T_c = 235$  °C, тоді як синтез зразків ПЦС за
присутності 20-40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] зумовлює значне зниження величин  $T_{\rm c}$  та  $T_{\rm c(поч)}$ , а також розширення інтервалу склування  $\Delta T_c$  (табл. 5.2), що *Таблиця 5.2* 

 $T_{c(\Pi O \Psi)}^2$ , °C  $T_{\rm c}^{1}$ , °C  $\Delta T_c^3$ , °C Зразок ПЦС 235 216 36 ПЦС<sub>20</sub> 135 116 41 ПЦС<sub>30</sub> 106 75 57 ПЦС<sub>40</sub> 66 37 57

Характеристики переходів склування в індивідуальному ПЦС та ПЦС/[HPyr][BF4] композитах (за даними ДСК)

 $^{1}T_{\rm c}$  - температура склування;

 $^{2}T_{c(поч.)}$  - температура початку переходу склування;

 $^{3}\Delta T_{\rm c}$  - діапазон склування

свідчить про значне зростання рухливості кінетичних сегментів поліціануратної сітки за присутності низькомолекулярної ІР, яка в даному випадку виконує функцію пластифікатору.

В'язкопружні властивості синтезованих ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів були досліджені за допомогою методу ДМТА [90], відповідні температурні залежності E' та tan  $\delta$ , отримані за  $\upsilon = 1$  Гц для всіх досліджених зразків, наведено на рис. 5.8, а основні в'язкопружні характеристики сумовано у табл. 5.2. Результати ДМТА добре узгоджуються з вище наведеними даними ДСК, оскільки обидва методи фіксують лише одну температуру склування  $T_c$  в усіх досліджених зразках ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>], яка закономірно знижується зі зростанням вмісту низькомолекулярної IP за рахунок її пластифікуючого ефекту.

Для всіх досліджених зразків ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] у діапазоні температур нижче переходу склування зафіксовано зростання значень *E*' порівняно з ПЦС (рис. 5.8 а, табл. 5.3). У даних зразках це зумовлене появою додаткових сильних фізичних взаємодій між [HPyr][BF<sub>4</sub>] та ПЦС, яке спричинене формуванням вищезазначених комплексів між аніонами  $[BF_4]^-$  та електрофільними центрами триазинових кілець ПЦС, які є локалізовані на його атомах карбону (рис. 5.6). За подальшого нагрівання зразків під час досліджень методом ДМТА такі комплекси руйнуються, а присутність низькомолекулярних молекул [HPyr][BF4], як зазначалось вище, зумовлює зниження значеннь  $T_c$ , при цьому перехід склування



Рис. 5.8. Температурні залежності модуля пружності (а) *E*' та (б) *tan* δ (за частоти  $\upsilon = 1$  Гц) для індивідуального ПЦС та зразків ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>]: *1* – ПЦС; 2 – ПЦС<sub>20</sub>; 3 – ПЦС<sub>30</sub>; 4 – ПЦС<sub>40</sub>

111

В'язкоп	ружні	та фізико-хімічні характери	стики П	ЦС та
		ПЦС/[HPyr][BF4] композитів		

Зразок	$T_c$ ,	tan <b>ð</b>	Е', МПа за температури, °С			$E'_{\mathrm{R}},$	ρ,	$G_{\mathrm{R}},$
	°C		-140	25	$T_{ m c}$	МΠа	г/см <sup>3</sup>	МΠа
ПЦС	293	0,92	4442	2974	922	30	1,259	17
ПЦС <sub>20</sub>	217	0,41	4846	3452	1196	11	1,268	16
ПЦС <sub>30</sub>	151	0,73	4950	3517	1714	9	1,253	13
ПЦС <sub>40</sub>	111	0,87	5005	2995	2097	7	1,247	12

розширюється, що свідчить щодо збільшення молекулярно-динамічної неоднорідності системи (рис. 5.8 б).

Були розраховані значення теоретичного модуля пружності (*G<sub>R</sub>*) на високоеластичному плато за рівнянням 5.1 [126-127]:

$$G_R = \frac{2\rho RT}{3M_C} \tag{5.1}$$

де  $\rho$  – густина, R – ідеальна газова стала (8,314 Дж/моль·К), *T* – температура ( $T_c$  + 50 °C),  $M_C$  – молярна маса між поперечними зшивками (прийнята за 212 г/моль). Встановлено, що значення експериментального  $E_R'$  і теоретичного  $G_R$  модулів пружності, розраховані на високоеластичному плато залежностей E' = f(T), мають однаковий порядок (табл. 5.3), проте дещо відрізняються за величиною, що, можна пов'язати з розкидом молярних мас фрагментів макромолекул між вузлами зшивок у поліціануратній матриці зразків ПЦС/ІР.

Оскільки модуль втрат, E'', вважається більш чутливим до молекулярної та сегментальної рухливості у полімерних ланцюгах, то криві E'' = f(T) для індивідуального ПЦС були математично оброблені з використанням зворотної згортки за вкладами одиничних релаксаційних процесів (рис. 5.9). Такий аналіз показав чотири окремі піки на кривих залежності E'' = f(T) індивідуального ПЦС:  $\alpha$ -релаксація спостерігається за

переходи високих температур, тоді ЯК за нижчих температур ідентифіковані ЯК β та у-релаксації, при цьому інтенсивності низькотемпературних вторинних релаксацій є значно нижчими, ніж α-релаксації. Встановлено, що індивідуальний ПЦС та всі досліджені ПЦС/ІР композити характеризуються широким у-релаксаційним переходом з максимумом за  $T \approx -100$  °C (рис. 5.9), який пов'язаний з рухом феніленових груп між плоскими шестичленними ціануратними циклами у структурі ПЦС [128-130]. Вторинні переходи, що проявляються у вигляді плеча з максимумом за  $T \approx -50$  °C відповідають β-релаксації, пов'язаній з рухливістю ланцюгових фрагментів між вузлами сітки [128-131]. Проте,



Рис. 5.9. Температурна залежність E'' за  $\upsilon = 1$  Гц для ПЦС та ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів:  $1 - \Pi$ ЦС;  $2 - \Pi$ ЦС<sub>20</sub>;  $3 - \Pi$ ЦС<sub>30</sub>;  $4 - \Pi$ ЦС<sub>40</sub>. Молекулярні релаксації (пунктирні лінії), одержані у результаті математичних розрахунків для індивідуального ПЦС

між β і α переходами було виявлено [90] іще дві молекулярні релаксації низької інтенсивності, а саме β' і β". Науковий інтерес становило пояснити їх походження та пов'язану з ними молекулярну рухливість, оскільки ці релаксації раніше не фіксувались у сітчастих поліціануратах.

На рис. 5.10 показано 3D-спектр діелектричної проникності є" як



Рис. 5.10. 3D-спектр діелектричної проникності в залежності від частоти та температури, отриманий для індивідуального ПЦС

функції температури та частоти для індивідуального ПЦС. Слід зазначити, що тут було виявлено ті ж чотири молекулярні релаксації, які спостерігалися і за ДМТА аналізу (рис. 5.9). Значення комплексної проникності є\* для виявлених релаксацій були встановлені на частотночасовій ділянці за допомогою моделі Хаврільяка-Негамі [132-135], яка є загальноприйнятою для α-релаксацій:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (i\omega\tau)^m\right)^n}$$
(5.2.)

Встановлено, що параметри *m* та *n* (0 < *m* i *n*  $\leq$  1), які описують розширення та симетрію релаксації, відповідно, відрізняються від одиниці. Це означає, що релаксація має широкий діапазон часу релаксації,  $\tau$ , і є асиметричною, що є характерним для поведінки основної молекулярної релаксації. З іншого боку, асиметричний експонент *n* в моделі Хаврільяка-Негамі дорівнює одиниці для  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  і  $\beta''$  релаксацій, тоді як експонент *m* відрізняється від 1. Це означає, що згадані вище релаксації хоча і мають широкий діапазон часу релаксації  $\tau$ , але є симетричними. Така поведінка відповідає локальним вторинним релаксаціям, для яких краще застосувати модель Коула-Коула [132-135]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (i\omega\tau)^m\right)}$$
(5.3)

Таким чином, отримано параметри n та m як функції частоти, а також середній час релаксації  $\tau$  для кожної релаксації окремо. На рис. 5.11 показано інверсію параметрів n та m залежно від частоти для кожної з чотирьох релаксацій (амплітуд). Як зазначалося вище, всі молекулярні



Рис. 5.11. Амплітуди молекулярних релаксацій, отриманих для ПЦС:  $1 - T_{\gamma}; 2 - T_{\beta}; 3 - T_{\beta}; 4 - T_{\beta'}; 5 - T_{\alpha}$ 

релаксації, за винятком  $\alpha$ -релаксації, є симетричними. Для подальших розрахунків, періоди релаксації перетворювали в частоти f відповідно до  $f = 1/2\pi\tau$  і таким чином на основі одержаних даних вдалося побудувати релаксаційну карту для кожної молекулярної релаксації (рис. 5.12).

Розрахунки методом математичного моделювання показали, що  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ і  $\beta''$  релаксації є симетричними, тому їх енергії активації та  $f_0$  фактор розраховуються за рівнянням Ареніуса [136-137]:

$$f(T) = f_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$
(5.4)

де *T* – температура, пов'язана з заданою частотою, а R – ідеальна газова стала (8,314 Дж/моль·К).

Як видно з рис. 5.11, α-релаксації проявляють асимптотичний характер і є асиметричними, тобто відповідають поведінці основної



Рис. 5.12. Карта молекулярних релаксацій для індивідуального ПЦС:  $1 - T_{\gamma}$ ;  $2 - T_{\beta}$ ;  $3 - T_{\beta'}$ ;  $4 - T_{\beta''}$ ;  $5 - T_{\alpha}$ 

молекулярної релаксації в склоподібному стані, і, таким чином, для отримання енергії активації використано рівняння Вогеля-Таммана-Фальчера [136, 137-143]:

$$f(T) = f_0 \exp\left[-\frac{E_a}{R(T - T_{VFT})}\right]$$
(5.5)

Розраховані значення енергії активації E<sub>a</sub> та f<sub>0</sub> фактора для всіх релаксацій наведені в табл. 5.4. Виявлено, що отримані значення енергії активації для вторинних γ і β та основних α-релаксацій відповідали очікуваним для даних типів молекулярних рухів. Проте, для в' і в" релаксацій, величини *E*<sub>a</sub>, розраховані з використанням рівняння Арреніуса, є надто високими для локалізованих рухів. Водночас, значення E<sub>a</sub> для цих релаксацій, розраховані як для основних релаксацій (рівн. 5.5), добре узгоджуються зi значеннями, характерними сильних для дуже локалізованих рухів, слабких молекулярних a також основних релаксаційних процесів. Відомо, що значення f<sub>0</sub> також характеризує природу молекулярних процесів [132]. У разі вторинних релаксації, тобто Арреніувських рухів,  $f_0$  варіюється від  $10^{12}$  до  $10^{17}$  Гц, а більш високі

Таблиця	5.

116

4

Молекулярна	$E_{ m a}$ , кДж/моль —	<i>f</i> <sub>0</sub> , Гц –	$E_{\rm a}$ , кДж/моль –
релаксація	Арреніус	Арреніус	ΒΦТ
γ	45	6,6×10 <sup>13</sup>	-
β	82	3,9×10 <sup>17</sup>	-
β'	135	6,7×10 <sup>17</sup>	89
β"	205	6,1×10 <sup>26</sup>	105
α	-	-	274

Енергія активації *Е*а молекулярних релаксацій ПЦС

значення свідчать про основну релаксаційну поведінку. Таким чином  $\gamma$ -релаксація характеризується значеннями  $f_0$ , які відповідають вторинній релаксації (табл. 5.4). Для  $\beta$ "-релаксації розраховане значення вище за  $10^{17}$  аж на дев'ять порядків і є підтвердженням того, що ця релаксація є основною.  $\beta$  і  $\beta$ ' релаксації характеризуються значенням  $f_0 \approx 10^{17}$  Гц, що може бути свідченням проміжної поведінки між вторинною і основною релаксаціями. Проте, як згадувалося вище, одержане значення  $E_a$  для  $\beta$ '-релаксації не відповідає значенням, характерним для вторинної релаксації, а має характер слабкого основного процесу.

Наявність додаткових в' та в' релаксаційних переходів на температурній залежності Е" композитів свідчить про те, що введення ІР в систему веде до формування фази з підвищеною молекулярною рухливістю порівняно з індивідуальною матрицею. Тобто модифікована сітка за різких змін температури здатна до швидких перегрупувань, які спричинені послабленням внутрішніх напружень. Як відомо, наявність в сітчастих полімерах вторинних переходів сприяє їх міцності, що може мати значний вплив на механічні властивості [132, 142, 143]. Тому важливо було детальніше вивчити вплив [HPyr][BF<sub>4</sub>] на ці релаксації. Зміну *T*<sub>γ</sub>, *T*<sub>β</sub>, *T*<sub>β'</sub>, *T*<sub>β''</sub> залежно від вмісту ІР наведено на рис. 5.13. Результати, інтенсивність низькотемпературних показали ЩО положення та

релаксаційних переходів ( $T_{\gamma}$  та  $T_{\beta}$ ) за наявності [HPyr][BF<sub>4</sub>] в ПЦС матриці не змінюються. Таку поведінку можна пояснити агрегацією IP в системі (рис. 5.5). Оскільки навіть 40 мас.% IP не достатньо для впливу на низькотемпературні релаксаційні переходи, можна припустити нанорозмірність агрегатів. Проте,  $T_{\alpha}$ ,  $T_{\beta'}$  і  $T_{\beta''}$  є чутливими до зміни складу композиції, і їх значення знижуються зі збільшенням вмісту [HPyr][BF<sub>4</sub>] в ПЦС.



Рис. 5.13. Концентраційні залежності температур вторинних релаксацій у зразках ПЦС та ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитах (ДМТА):  $1 - T_{\gamma}$ ;  $2 - T_{\beta}$ ;  $3 - T_{\beta'}$ ;  $4 - T_{\beta''}$ 

Пояснення пластифікуючого ефекту, спричиненого присутністю IP, полягає в тому, що  $T_{\beta'}$  і  $T_{\beta''}$  є основними, а не вторинними молекулярними релаксаціями. Згідно з результатами діелектричної проникності, встановлено, що ці релаксації мають стрімкий характер (рис. 5.10). Походження цих релаксацій може виникати з методики тверднення зразків. В попередніх роботах для синтезу ПЦС використовували ступінчастий процес тверднення і для таких систем було зафіксовано лише  $\gamma$ ,  $\beta$  і  $\alpha$ релаксації [131]. У даній роботі, синтез відбувався за динамічного режиму тверднення зі сталою швидкістю W = 0,5 °С/хв, ймовірно, що за такого режиму синтезу в структурі матеріалів можуть бути присутні невбудовані ланцюги, які залишились не вшиті у сітку. Хімічна структура таких невбудованих ланцюгів є ідентичною до зшитої сітки, тому молекулярні рухи основної молекулярної релаксації будуть однаковими. Оскільки «вільні» ланцюги невшиті у сітку, то їх рухи можуть бути активововані за менших енергій і температур, спричиняючи додаткові основні релаксації у матеріалі. Цю гіпотезу можна було б перевірити шляхом дослідження ПЦС/[НРуг][BF<sub>4</sub>] композитів методом діелектричної спектроскопії. Проте, такі системи проявлять електропровідність в спектрометрі і, отже, спричинить «приховування» молекулярних релаксацій, тобто провести такі дослідження виявилось неможливим.

## 5.2.2. Механічні властивості

Було досліджено фізико-механічні властивості ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів (табл. 5.5) і встановлено збільшення модуля Юнга (*E*) для зразків ПЦС<sub>20</sub> та ПЦС<sub>30</sub> за температури T = 25 °C. Зроблено висновок, що присутність [HPyr][BF<sub>4</sub>] зміцнює пружні властивості ПЦС матриці, що свідчить про наявність сильних взаємодій між ІР та матрицею. Одержані результати є ще одним підтвердженням формування комплексу між *Таблиця* 5.5

Зразок	<i>Е</i> <sup>1</sup> , МПа	σ <sub>s</sub> <sup>2</sup> , ΜΠa	$\varepsilon_{R}^{3}$ , %
ПЦС	$2050\pm244$	$30,1 \pm 12,7$	$1,6 \pm 0,7$
ПЦС <sub>20</sub>	$3074 \pm 12$	$65,4 \pm 19,6$	$2,8 \pm 1,1$
ПЦС <sub>30</sub>	$2259\pm142$	$66,2 \pm 12,3$	$3,7 \pm 0,7$
ПЦС <sub>40</sub>	$1796\pm90$	$40,3 \pm 7,7$	$2,7 \pm 0,7$

Механічні характеристики ПЦС та ПЦС/[НРуг][ВГ4] композитів

[HPyr][BF<sub>4</sub>] та поліціануратною сіткою (рис. 5.6). Проте для ПЦС<sub>40</sub> модуль Юнга зменшується, що, вірогідно, є результатом збільшення деформації

розтягу даного зразка через наявність значного вмісту низькомолекулярної ІР.

Знайдено також, що величини міцності на розтяг ( $\sigma_s$ ) та відносного подовження за розриву ( $\epsilon_R$ ) для зразків ПЦС/ІР зростають за збільшення вмісту ІР до 30 мас.%, але у зразку із вмістом 40 мас.% ІР величини  $\sigma_s$  та  $\epsilon_R$  дещо знижуються (табл. 5.5), що засвідчує погіршення фізико-механічних показників у даному зразку. Зроблено висновок, що за фізико-механічними показниками у даних ПЦС/ІР композитах оптимальним вмістом ІР є 20-30 мас.%.

5.2.3. Фоточутливість

На рис. 5.14 (а, б) представлені вольт-амперні характеристики струму (*I-V*) за кімнатної температури для ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів за різного вмісту [HPyr][BF<sub>4</sub>]. Зафіксовано, що усі досліджені структури In/ПЦС/Аg



Рис. 5.14. Вольт-амперні характеристики струму в структурі Іп/ПЦС/Ад ( $h = 900 \,\mu\text{M}$ ) за  $T \approx 25 \,^{\circ}\text{C}$  у темряві (а) та за освітлення (б) для:  $1 - \Pi$ ЦС;  $2 - \Pi$ ЦС<sub>30</sub>;  $3 - \Pi$ ЦС<sub>40</sub>; диференційні криві для ПЦС<sub>40</sub> у темряві (в) та за освітлення (г)

та In/ПЦС/IP/Ag характеризуються фоточутливістю. Але значення струму для зразка ПЦС<sub>30</sub>, одержані у темряві, були не достатньо високі, тоді як структури з використанням ПЦС<sub>40</sub> демонструють значне зростання струму як у темряві (рис. 5.14 а), так і за освітлення (рис. 5.14.6).

Для розпізнавання механізмів проведення струму в темряві та за освітлення використано диференціальний підхід, який базується на характеристичному приближенні *I-V*. За проведення експерименту в темряві одержано криву з диференційним нахилом  $\alpha = 1$  (рис. 5.14 в), яка відповідає омічній провідності. Тоді як за освітлення  $\alpha = 2$  (рис. 5.14 г), тобто проявляється мономолекулярний механізм рекомбінації. Це означає, що в першому випадку структура не має бар'єрів, які могли б створити додатковий опір для носіїв заряду, тоді як у другому – структура з глибокими пастками.

Таким чином, нанорозмірне розділення мікрофаз компонентів системи, очевидно, зумовило створення всередині ПЦС матриці іонних каналів, заповнених IP, що і забезпечує фоточутливість зразків ПЦС/IP.

## 5.2.4. Термостійкість

На рис. 5.15 наведено експериментальні ТГА-криві, отримані для ПЦС/[НРуг][ВF<sub>4</sub>] композитів, а також для індивідуальних ПЦС і [НРуг][ВF<sub>4</sub>]. Як видно, індивідуальна ІР характеризується досить високою термостійкістю, оскільки початок її термічної деструкції лежить за температури  $T_{\pi}(5\%) \approx 351$  °C, дана ІР лише за температури  $T_{\pi}(50\%) \approx 407$  °C втрачає 50 % маси зразка, а температура максимальною швидкісті деструкції зразка ІР  $T_{\pi}$  (max)  $\approx 416$  °C. Встановлено також, що, як і очікувалось, зразок даного індивідуального ПЦС (який був отриманий у динамічному режимі нагрівання зі швидкістю 0,5 °C/хв) має високу термостійкість: початок деструкції вуглеводневих фрагментів сітчастого поліціанурату зафіксовано за  $T_{\pi}(5\%) \approx 415$  °C; температура, за якою ПЦС деструктує з максимальною швидкістю  $T_{\pi}$  (max)  $\approx 435$  °C, як відомо, тут відбувається дециклізація тріазинових циклів та їх подальша термодеструкція [122-123].



Рис. 5.15. ТГА криві втрати маси (в інертному середовищі) (а) та відповідні диференціальні криві (б) зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС<sub>20</sub>; 3 – ПЦС<sub>30</sub>; 4 – ПЦС<sub>40</sub>; 5 – [HPyr][BF<sub>4</sub>]

Таблиця 5.6

3]	разків ПЦС	та ПЦС/[НРу	т][BF4] комп	юзитів	
разок	$T_{\pi}(5\%)$	$T_{\pi}(max)$	$T_{\pi}(50\%)$	$m_{\rm mores}$ ( $T = 700 {}^{\circ}{\rm C}$	

Термічні характеристики (інертне середовище v = 20 °C/xB)

Зразок	$T_{{ m g}(5\%)}$ ,	$T_{\mathrm{d}(\mathrm{max})},$	$T_{{ m d}(50\%)}$ ,	$m_{\rm kokc}, (T = 700 {}^{\circ}{\rm C})$
	°C	°C	°C	мас.%
ПЦС	415	435	694	50
ПЦС <sub>20</sub>	322	397	453	38
ПЦС <sub>30</sub>	322	395	405	30
ПЦС <sub>40</sub>	315	383	393	25
[HPyr][BF <sub>4</sub> ]	351	416	407	2

Термодеструкція ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитів, як видно з рис.5.15 (а, б) та з табл. 5.6, відбувається, практично, в одну стадію, при цьому синтезовані зразки також мають досить високу термостійкість але, як і передбачалось, дещо нижчу порівняно з індивідуальним ПЦС. Початок термодеструкції зразків ПЦС/ІР зміщений у сторону нижчих температур і

відбувається залежно від вмісту IP за температур  $T_{\pi}(5\%) \approx 315-322$  °C, при цьому із збільшенням вмісту [HPyr][BF<sub>4</sub>] фіксується закономірне зниження значень  $T_{\pi}(5\%)$ ,  $T_{\pi}(max)$ ,  $T_{\pi}(50\%)$  та коксового залишку, який зменшується в системі від  $m_{\text{кокс}} = 38 \%$  (для ПЦС<sub>20</sub>) до  $m_{\text{кокс}} = 25 \%$  (для ПЦС<sub>40</sub>) (табл. 5.6).

Збереження зразками ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] із вмістом ІР до 40 мас.% високої термостійкості, відсутність ковалентних зв'язків між ІР та сформованою ПЦС, а також зазначений вище мікрофазовий поділ компонентів системи та створення іонних каналів, заповнених ІР, всередині ПЦС матриці, дозволили спрогнозувати можливість використання  $\Pi \square C/[HPyr][BF_4]$ прекурсорів ЯК для формування нанопористої структури шляхом екстракції [HPyr][BF<sub>4</sub>], при цьому IP виконує функцію пороутворювача [89, 143-149].

# 5.3. Дослідження нанопористих ПЦС матеріалів, одержаних з використанням [HPyr][BF4] як пороутворювача

5.3.1. Дослідження хімічної структури нанопористих плівок: ФТІЧ спектроскопія, золь-гель аналіз, <sup>1</sup>Н ЯМР аналіз золь фракції

Хімічну структуру золь-фракції, одержаної після екстрагування найбільш наповненого зразка ПЦС<sub>40</sub> було вивчено методом <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопії [89]. Індивідуальну [НРуг][ВF<sub>4</sub>] використано для порівняння. Виявлено, що сигнали за 0.84, 1.28, 1.91, і 4.60 м.д. відповідають - $C_7H_{15}$ групі, а за 8.16, 8.60 і 9.08 м.д. піридинієвому циклу (рис. 5.16). Зафіксовано, що окрім залишкового сигналу недейтерованного ДМСО (2.5 м.д.), проявляється також сигнал води (3.3 м.д), який завжди присутній у звичайному дейтерованому ДМСО. Встановлено практично повну відповідність між спектрами золь-фракції та індивідуальної [HPyr][BF<sub>4</sub>], що є свідченням успішного видалення [HPyr][BF<sub>4</sub>] з ПЦС<sub>40</sub>. Хоча, золь фракція систем ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] складається переважно з іонної рідини, присутність на спектрі золю додаткових піків низької інтенсивності (6.62-7.08 м.д.) може вказувати на сліди розгалужених поліціануратних фрагментів низької молекулярної маси, які залишились невбудованими у сітку.



Рис. 5.16. <sup>1</sup>Н ЯМР спектри: 1 – [HPyr][BF<sub>4</sub>]; 2 – золь-фракція зразка ПЦС<sub>40екст</sub>

Методом золь-гель аналізу було визначено гель фракцію у зразках ПЦС/[НРуг][ВF<sub>4</sub>] після екстракції ІР (рис. 5.17). Виявлено, що експериментальні і розраховані за законом адитивності значення вмісту гель-фракції практично співпадають, що підтверджує повну ектракцію [HPyr][BF<sub>4</sub>] зі зразків ПЦС/ІР, оскільки, як зазначалось вище, [HPyr][BF<sub>4</sub>] є хімічно інертною по відношенню до ДЦБЕ та ПЦС. Слід зазначити, що наявність 40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] у вихідній системі дещо перешкоджає утворенню регулярної поліціануратної сітки, проте лише < 1,0 мас.% поліціануратних фрагментів низької молекулярної маси екстрагується зі зразка, що корелює з наведеними вище результатами ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопії.



Рис. 5.17. Гель-фракція для зразків ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>]: 1 – експериментальні; 2 – теоретичні (адитивні) дані

Методом ФТІЧ спектроскопії зафіксовано (рис. 5.18), що у спектрі зразка ПЦС<sub>40</sub> (до екстракції ІР) окрім смуг поглинання, типових для ПЦС,



Рис. 5.18. ФТІЧ-спектри для зразків: *1* – ПЦС<sub>екст</sub>, *2* – ПЦС<sub>40екст</sub>, *3* – ПЦС<sub>40</sub>, *4* – [HPyr][BF<sub>4</sub>]

спостерігаються також смуги поглинання за v = 1490 см<sup>-1</sup> (піридинієвий катіон [150]) і v = 1058 см<sup>-1</sup> ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> аніон), які є типові для [HPyr][BF<sub>4</sub>] (рис. 5.18, крива 3). Як і очікувалося, після екстракції IP вказані смуги поглинання зникають, на спектрі зразка ПЦС<sub>40екст</sub> (після екстракції IP) чітко фіксуються лише смуги поглинання, типові для індивідуального ПЦС (крива 2).

Таким чином, результати ЯМР <sup>1</sup>Н та ФТІЧ спектроскопії, а також золь-гель аналізу добре узгоджуються та підтверджують повну екстракцію [HPyr][BF<sub>4</sub>] зі зразків ПЦС/IP.

5.3.2. Вивчення морфологічних особливостей і параметрів пористості ПЦС-плівок методом СЕМ

Методом СЕМ були вивчені вихідні композити ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] та їх пористі аналоги, отримані після повної екстракції [HPyr][BF<sub>4</sub>] [89, 151-152]. Як видно з мікрофотографій, для індивідуального ПЦС<sub>екст</sub> та ПЦС<sub>40</sub> (до екстракції) спостерігається однорідна структура з відсутністю пор (рис. 5.19. а, г). Натомість, для плівок ПЦС<sub>20екст</sub> та ПЦС<sub>40екст</sub> чітко видно пористу структуру високої регулярності (рис. 5.19. б, в, пори округлої форми чорного кольору), що безумовно пов'язано з ефективною екстракцією іонної рідини [HPyr][BF<sub>4</sub>], яка виконала функцію пороутворювача.

За допомогою програмного забезпечення *ImageJ* мікрофотографії СЕМ були трансформовані в піксельні матриці, що дозволило визначити основні параметри пористої структури зразків ПЦС після екстракції з них IP. Встановлено, що площа більшісті утворених пор знаходиться у діапазоні  $s \approx 500-5000$  нм<sup>2</sup> (рис. 5.20), що відповідає діаметрам  $D \approx 25-80$ нм, при цьому кількість пор з площею понад 5000 нм<sup>2</sup>, тобто з діаметром D > 80 нм, виявилася незначною. Подальший розрахунок характеристик пористої структури дозволив отримати значення середнього розміру пор, розподілу пор за розміром та коефіцієнта пористості (табл. 5.7). Встановлено, що, як і очікувалось, основні параметри пористості даних



Рис. 5.19. Типові СЕМ мікрофотографії нанопористих ПЦС матеріалів: *a*) – ПЦС<sub>екст</sub>; *б*) – ПЦС<sub>20екст</sub>; *в*) – ПЦС<sub>40екст</sub>; *г*) –ПЦС<sub>40</sub> (до екстракції)



Рис. 5.20. Розподіл пор за площею (дані СЕМ) у нанопористих ПЦС матеріалів: *1* – ПЦС<sub>20екст</sub>; *2* – ПЦС<sub>30екст</sub>; *3* – ПЦС<sub>40екст</sub>

зразків ПЦС залежать від початкового вмісту пороутворювача. При цьому визначено, що у всіх зразках після екстракції 20 - 40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>]

Зразок	$D_{nop (cep)},$	$D_{nop},$	Коефіцієнт
	HM	HM	пористості
ПЦС <sub>20екст</sub>	40	~25-100	0,18
ПЦС <sub>30екст</sub>	60	~25-165	0,30
ПЦС <sub>40екст</sub>	65	~25-170	0,39

Основні характеристики пористої структури нанопористих ПЦС

матеріалів

формується розвинута нанопориста структура, середній діаметр пор не перевищує  $D_{nop (cep)} \approx 65$  нм, а коефіцієнт пористості корелює з вихідним вмістом ІР і сягає ~0,39 для зразка, що містив 40 мас.% ІР.

Методом ЕДР досліджено (рис. 5.21) елементний склад зразків ПЦС<sub>40</sub> (до екстракції), ПЦС<sub>40екст</sub> та ПЦС<sub>20екст</sub> (після екстракції), а також для порівняння зразка індивідуального ПЦС<sub>екст</sub>. Як і очікувалося, на відміну



Рис. 5.21. ЕДР-спектри для зразків:  $1 - \Pi \coprod C_{ekcr}$ ;  $2 - \Pi \coprod C_{20ekcr}$ ;  $3 - \Pi \coprod C_{40ekcr}$ ;  $4 - \Pi \coprod C_{40}$ 

від зразка-прекурсора ПЦС<sub>40</sub>, в якому чітко фіксуються смуги, які відповідають атомам F та B, в нанопористих ПЦС<sub>40екст</sub> та ПЦС<sub>20екст</sub> плівках

атоми F та B відсутні, що підтверджує повну екстракцію [HPyr][BF<sub>4</sub>] із плівок-прекурсорів. Для порівняння із експериментальними даними елементного складу зразків, було розраховано теоретичний вміст атомів F та B у даних зразках (табл. 5.8) і встановлено, що експериментальні та теоретичні розрахунки добре узгоджуються, що підтверджує достовірність отриманих результатів.

Таблиця 5.8

Склад	Вміст елементів, мас.%									
	Експ	еримен	тальні	значе	ЯНЯ	Теоретичні значення				Я
	(ЕДР)					(розраховані)				
	С	Ν	0	F	B	С	Ν	0	F	B
ПЦСекст	76,0	12,0	12,0	0	0	76,2	11,1	12,7	0	0
ПЦС <sub>20екст</sub>	75,8	12,1	12,1	0	0	76,2	11,1	12,7	0	0
ПЦС <sub>30екст</sub>	76,8	11,5	11,7	0	0	76,2	11,1	12,7	0	0
ПЦС <sub>40екст</sub>	77,3	11,7	11,0	0	0	76,2	11,1	12,7	0	0
ПЦС <sub>40</sub>	67,1	9,0	7,1	14,4	2,4	69,3	9,0	7,7	12,1	1,8

Експериментальні та теоретичні значення вмісту елементів у нанопористих зразках ПЦС та в зразку ПЦС/[HPyr][BF4] (ПЦС40)

5.3.3. Визначення параметрів нанопористої структури ПЦС-плівок методом ДСК-термопорометрії

Наявність нанопористої структури в зразках ПЦС<sub>20екст</sub> - ПЦС<sub>40екст</sub> після екстракції [HPyr][BF<sub>4</sub>] підтверджено додатково ДСКметодом термопорометрії, термограми плавлення кристаллітів льоду для вказаних зразків в області температур T = (-3)-4 °C зображено на рис. 5.22. Наявність двох ендотермічних піків плавлення на наведених ДСКпідтверджують факт присутності термограмах В зразках пористої структури, оскільки, як відомо, кристали льоду, що знаходяться безпосередньо в порах плавляться за температур від  $T_1 \approx -2$  °C до  $T_1 \approx 0$  °C



Рис. 5.22. Типові ДСК-термограми плавлення кристаллітів льоду для зразків нанопористих ПЦС плівок: 1 – ПЦС<sub>20екст</sub>; 2 – ПЦС<sub>30екст</sub>; *3* – ПЦС<sub>40екст</sub>

залежно від швидкості нагрівання зразка. Натомість поява другого максимуму на ДСК термограмі за температур  $T_0 > 0$  °C пов'язана з плавленням кристаллітів льоду у вільному об'ємі матеріалу (рис. 5.22).

Встановлено, що після екстракції ІР усі зразки, що були досліджені, мають сформовану нанопористу структуру, при цьому діаметр пор в ПЦС плівках після видалення пороутворювача знаходиться у діапазоні  $D \approx 20$ -180 нм, при цьому середній діаметр пор  $D_{nop (cep)} \approx 45$ -60 нм (рис. 5.23, табл. 5.9). Виявлено, що зі збільшенням вмісту екстрагованого пороутворювача *Таблиця 5.9* 

Деякі характеристики пористої структури зразків нанопористих ПЦС плівок

Склад	$D_{nop(cep)},$ HM	$D_{nop}$ , нм	$V_{nop}, \operatorname{cm}^3 \cdot \Gamma^{-1}$
ПЦС <sub>20екст</sub>	45	20-105	0,037
ПЦС <sub>30екст</sub>	60	20-175	0,120
ПЦС <sub>40екст</sub>	60	20-180	0,124



Рис. 5.23. Розподіл пор за розміром (dV/dR) в нанопористих ПЦС плівках:  $1 - \Pi \coprod C_{20 \text{ екст}}; 2 - \Pi \oiint C_{30 \text{ екст}}; 3 - \Pi \oiint C_{40 \text{ екст}}$ 

зі зразків-прекурсорівх ПЦС/[НРуг][ВҒ<sub>4</sub>], розміри пор, розподіл пор за розмірами та загальний об'єм пор, *V<sub>nop</sub>*, збільшуються (табл. 5.9), що дозволяє контролювати пористість ПЦС плівкових матеріалів у широких межах. Слід зазначити, що результати СЕМ аналізу та ДСКтермопорометрії добре узгоджуються, що підтверджує достовірність отриманих даних.

5.3.4. Термостійкість нанопористих ПЦС-плівок

Науковий інтерес становило оцінити як формування нанопористої структури вплине на термічні властивості досліджених ПЦС матеріалів [153-156]. На рис. 5.24 наведені типові ТГА криві втрати маси під час термічної деструкції ПЦС зразків, а основні термічні характеристики дано у табл. 5.10. Видно, що на відміну від зразка-прекурсора ПЦС<sub>40</sub>, що містить 40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>], нанопориста плівка ПЦС<sub>40екст</sub> демонструє більш високу термостабільність, оскільки екстракція менш термостійкої ІР логічно сприяє підвищенню термічних характеристик зразка ПЦС<sub>40екст</sub>.



Рис. 5.24. ТГА криві втрати маси (в інертному середовищі) (*a*) та відповідні диференціальні криві (б) для нанопористих ПЦС плівок: 1 – ПЦС<sub>20екст</sub>, 2 – ПЦС<sub>30екст</sub>, 3 – ПЦС<sub>40екст</sub>. Для порівняння пунктирною лінією показані ТГА криві зразка-прекурсора ПЦС<sub>40</sub>

Отже стійкість до термодеструкції нанопористих зразків ПЦС<sub>екст</sub> є високою (температура початку інтенсивної термодеструкції  $T_{\pi} \approx 395$ -399°С, залежно від вихідного вмісту ІР, табл. 5.10) та вищою порівняно з відповідними зразками-прекурсорами ПЦС/ІР ( $T_{\pi} \approx 335$ -340°С, рис. 5.15).

Термічні характеристики (в Ar, v = 10 ºC/хв) нанопористих зразків ПЦС та зразка ПЦС40 до екстракції

Зразок	Τд,	$T_{\mathrm{d}(\mathrm{max})},$	$T_{{ m J}(50\%)},$	$\Delta m$ ,	$m_{\rm kokc}, (T = 700 {}^{\rm o}{\rm C})$
	°C	°C	°C	%	мас.%
ПЦС <sub>20екст</sub>	399	435	538	32	42
ПЦС <sub>30екст</sub>	396	434	528	33	42
ПЦС <sub>40екст</sub>	395	435	503	35	40
ПЦС <sub>40</sub>	340	385	393	42	25

Інші показники термостійкості, наведені у табл. 5.10, такі, як  $T_{д}$ ,  $T_{d}$  (max),  $T_{d(50\%)}$  та  $\Delta m$ , також підтверджують високу термостійкість отриманих нанопористих зразків ПЦС. При цьому термостійкість отриманих нанопористих зразків ПЦС<sub>20екст</sub>, ПЦС<sub>30екст</sub> та ПЦС<sub>40екст</sub>, практично, не залежить від вихідного вмісту іонної рідини в зразках-прекурсорах ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>]. Очевидно, що за даних умов синтезу ІР суттєво не змінила хімічну структуру ПЦС, що сформувалась, оскільки, як зазначалось вище, молекули ІР в зразках-прекурсорах ПЦС/ІР переважно локалізувалась у виділених мікрофазах, які формували всередині ПЦС-матриці так звані іонні канали, заповнені іонною рідиною (підр. 5.2.3).

Таким чином, методом ТГА встановлено, що всі досліджені нанопористі матеріали, отримані шляхом *in situ* синтезу ПЦС за присутності 20-40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] з подальшою екстракцією IP, характеризуються високою стійкістю до термічної деструкції і, отже, відносяться до класу термостійких матеріалів.

5.3.5. Питома площа поверхні нанопористих ПЦС-плівок

Дослідження питомої площі поверхні для одержаних нанопористих ПЦС плівок проводили за допомогою Quantachrome Autosorb iQ з використанням N<sub>2</sub> як адсорбату за T = 196 °C [157]. Значення питомих площ,  $S_{\text{пит}}$ , для всіх плівкових матеріалів розраховували з використанням багатоточкового Brunauer-Emmett-Teller (BET) методу (табл. 5.11).

Таблиця 5.11

## Значення питомої площі поверхні (за методом БЕТ) у нанопористих ПЦС плівкових матеріалах

Зразок	$S_{\text{пит}},  \mathrm{M}^2/\Gamma$
ПЦСекст	19
ПЦС <sub>20екст</sub>	76
ПЦС <sub>30екст</sub>	122
ПЦС <sub>40екст</sub>	147

Як і очікувалось, для нанопористих зразків спостерігається збільшення величини  $S_{пит}$  зі збільшенням початкового вмісту пороутворювача [HPyr][BF<sub>4</sub>], при цьому після екстракції 40 мас.% [HPyr][BF<sub>4</sub>] величина  $S_{пит}$  зразка ПЦС<sub>40екст</sub> збільшується у ~8 разів порівняно з індивідуальним ПЦС<sub>екст</sub>.

Отримані результати дозволяють спрогнозувати можливість використання одержаних термостійких нанопористих ПЦС матеріалів як ефективних адсорбентів, мембран тощо, які придатні до роботи в екстремальних умовах, наприклад, за високих температур.

#### \* \* \*

Таким чином, синтезовано та комплексно досліджено нові термостійкі ПЦС-вміні плівкові матеріали, отримані шляхом *in situ* поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності 1,0-40 мас.% інертного апротонного [HPyr][BF<sub>4</sub>]. Встановлено, що аналогічно до інших IP, дана іонна рідина незалежно від її вмісту в системі каталізує реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ у процесі синтезу ПЦС, при цьому каталітична активність обумовлена здатністю IP утворювати з –O–C≡N групами ДЦБЕ іон псевдонітрилію [CN]<sup>δ+</sup>[HPyr]<sup>δ-</sup>, який прискорює подальшу взаємодію ціанатних груп ДЦБЕ, у роботі запропоновано механізм даного каталізу. Показано, що змінюючи вміст [HPyr][BF<sub>4</sub>] можна контрольовано скорочувати індукційний період поліциклотримеризації ДЦБЕ та час реакції, підвищувати конверсію ціанатних груп тощо.

Виявлено, що інертний апротонний [HPyr][BF<sub>4</sub>] не тільки виконує роль каталізатору, але й ефективного наповнювача та модифікотора, в досліджених зразках ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] зафіксовано (залежно від вмісту IP) зростання модулей пружності Е' та Юнга, підвищення показників міцності на розтяг, при цьому зберігається висока термостійкість зразків (Т<sub>л</sub> ~ 330-340 °С). Показано, що цьому сприяє утворення комплексу за рахунок взаємодії аніонів [BF<sub>4</sub>]<sup>δ-</sup> з ІР з електрофільними центрами триазинових кілець, локалізованих на атомах карбону, ПЦС матриці. Виявлено також пластифікуючий ефект даної ІР за її вмісту в зразках 20-40 мас.%, що ЗУМОВИЛО зниження величини температури склування зразків ДО  $T_{c} \approx 111$ -217 °С (залежно від вмісту ІР).

Показано, що [HPyr][BF<sub>4</sub>] є також ефективним пороутворювачем, тому розроблено спосіб створення нанопористих ПЦС плівкових матеріалів з розвинутою нанопористою структурою та середнім діаметром пор  $\sim$ 40 - 65 нм (за даними CEM), з питомою площею поверхні, яка за даними БЕТ аналізу в  $\sim$ 4,0 - 7,7 разів (залежно від вихідного вмісту IP) більша порівняно з індивідуальним ПЦС. Завдяки здатності до регенерації, дана інертна апротонна IP може багаторазово використовуватись як пороутворювач у високотемпературних синтезах нанопористих ПЦС матеріалів, що економічно ефективно, особливо з точки зору збереження навколишнього середовища.

### ВИСНОВКИ

У роботі започатковано новий підхід щодо синтезу термостійких сітчастих поліціануратів у присутності іонних рідин різного типу (апротонні, протонна або полімерна протонна), які в залежності від хімічної структури ІР здатні змінювати свою функціональну роль (каталізатор, наповнювач, пороутворювач, інертний або реакційноздатний модифікатор). Проведення комплексних досліджень одержаних полімерних матеріалів дозволило зробити такі висновки:

1. Вперше синтезовано термостійкі поліціануратні сітки та нанопористі плівки з використанням іонних рідин різної хімічної будови як мультифункціональних агентів, а саме каталізаторів, реакційноздатних модифікаторів, наповнювача або пороутворювача та встановлено зв'язок між умовами синтезу, співвідношенням компонентів, структурою та основними фізико-хімічними властивостями отриманих матеріалів.

2. Встановлено, що всі досліджені іонні рідини незалежно від хімічної будови, типу та їхнього вмісту в системі каталізують реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ у процесі синтезу сітчастого поліціанурату: сприяють скороченню індукційного періоду і часу реакції, прискорюють конверсію ціанатних груп та забезпечують повноту конверсії за нижчих температур.

Визначено, що каталітична активність інертних апротонних [OMIm][BF<sub>4</sub>] і [HPyr][BF<sub>4</sub>] обумовлена здатністю утворювати з −O−C≡N групами ДЦБЕ проміжний комплекс, відповідно, [CN]<sup>δ+</sup>[OMIm]<sup>δ−</sup> і [CN]<sup>δ+</sup>[HPyr]<sup>δ−</sup> та запропоновано механізми каталізу.

4. Встановлено, що у присутності реакційноздатних [HEAIm][HCl] або [PHMG][TS], процес поліциклотримеризації ДЦБЕ починається з утворення ковалентних зв'язків між його –O–C≡N групами та –OH i/aбо – NH групами іонної рідини, з подальшим ступеневим перетворенням проміжних сполук, які можуть також брати участь у каталізі. Визначено,

що синтезовані гібридні ПЦС/ІР сітки зберігають високу температуру склування ( $T_c \approx 242-284$  °C) та термостійкість ( $T_\pi \approx 420-424$  °C).

5. Виявлено, що використання інертного апротонного [HPyr][BF<sub>4</sub>] як наповнювача в *in situ* синтезі ПЦС обумовлює суттєві зміни в ПЦС/[HPyr][BF<sub>4</sub>] композитах комплексу фізико-хімічних та механічних властивостей за рахунок взаємодії аніонів [BF<sub>4</sub>]<sup> $\delta^-$ </sup> з електрофільними центрами триазинових кілець ПЦС. При цьому, залежно від вмісту IP в ПЦС (20-40 мас.%) зафіксовано зростання модуля пружності, *E'* у склоподібному стані на ~10-25 %, підвищення на ~34-120 % показників міцності на розтяг; зростання на 10-50 % модуля Юнга; збереження високої термостійкості ( $T_{\pi} \sim 330-340$  °C). Одночасно виявлено пластифікуючий ефект даної IP, що зумовило зниження величини температур склування зразків до  $T_c \approx 111-217$  °C (залежно від вмісту IP).

6. Розроблено ефективний спосіб створення плівкових нанопористих ПЦС шляхом повної екстракції [HPyr][BF<sub>4</sub>] із ПЦС/ІР композитів. Встановлено, що використання [HPyr][BF<sub>4</sub>] як пороутворювача дозволяє отримати плівкові матеріали з високою термостійкістю ( $T_{\pi} \approx 395-399$  °C), яка, практично, не залежить від вмісту пороутворювача, та регулярною нанопористою структурою з середнім діаметром пор ~40-65 нм і питомою площею поверхні, що у ~4-7,7 разів (залежно від кількості ІР, що була екстрагована) більша порівняно з індивідуальним ПЦС. Отримані нанопористі ПЦС перспективні для застосування як термостійкі мембрани.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Huddleston J.G. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. / J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers // Green Chemistry. – 2001. – Vol. 3. – P. 156-164.

 Li Y. Novel multi-responsive polymer materials: When ionic liquids step in. / Y. Li , C. Zhang, Y. Zhou, Y.D.W. Chen // European Polymer Journal. - 2015. - Vol. 69. - P. 441-448.

 Lu J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. / J. Lu,
 F. Yan, J. Texter // Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34. – P. 431-448.

4. Welton T. Ionic liquids in catalysis. / T. Welton // Coordination Chemistry Reviews. –2004. – Vol. 248. – P. 2459-2477.

Winterton N. Solubilization of polymers by ionic liquid. / N. Winterton
 // Journal of Materials Chemistry. – 2006. – Vol. 16. – P. 4281-4293.

6. Snedden P. Cross-linked polymer-ionic liquid composite materials. /
P. Snedden, A. I. Cooper, K. Scott, N. Winterton // Macromolecules. – 2003. –
Vol. 36. – P. 4549-44556.

7. Klingshirn M.A. Gelation of ionic liquids using a cross-linked poly(ethylene glycol) gel matrix. / M.A. Klingshirn, S.K. Spear,
R. Subramanian, J.D. Holbrey, J.D. Huddleston, R.D.J. Rogers // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16. – P. 3091-3097.

8. Susan M.A.B.H. Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes. / M.A.B.H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M.J. Watanabe // Journal of the American Chemistry Society. – 2005. – Vol. 127. – P. 4976-4983.

9. Nakajima H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives. / H. Nakajima, H. Ohno // Polymer. – 2005. – Vol. 46. –P. 11499-11504.

 Neouze M.A. Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. / M.A. Neouze, J.L. Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18. – P. 3931-3936.

11. Tigelaar D.M. Composite electrolytes for lithium batteries: Ionic liquids in APTES cross-linked polymers. / D.M. Tigelaar, M.A.B. Meador, W.R. Bennett // Macromolecules. – 2007. – Vol. 40. – P. 4159-4164.

12. Пат. 112043 Україна, МПК С08G73/00. Спосіб одержання поліціанурату / О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва, О.М. Старостенко, <u>А.В. Ващук</u>, С.П. Рогальський, І.Ю. Даниленко, Д. Гранде. Опубл. 11.07.2016. – Бюл. № 13.

13. Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. / P. Walden // Bulletin of the Imperial Academy of Sciences (Saint Petersburg). – 1914. – Vol. 8. – P. 405-422.

14. Chum H. L. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. / H. L. Chum, V.R. Koch, L.L. Miller, R.A. Osteryoung // Journal of the American Chemistry Society. – 1975. – Vol. 97. – P. 3264-3267.

15. Wilkes J.S. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. / J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey // Inorganic Chemistry. – 1982. – Vol. 21. – P. 1263-1264.

16. Wilkes J.S. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. / J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1992. – P. 965-967.

17. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. / T. Welton // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99. – P. 2071-2083.

18. Hallett J.P. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. / J.P. Hallett, T. Welton // Chemical Reviews. – 2011. – Vol. 111. – P. 3508-3576.

19. Marsh K.N. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review. / K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – Vol. 219. – P. 93-98.

20. Plechkova N.V. Applications of ionic liquids in the chemical industry. /
N.V. Plechkova, K.R. Seddon // Chemical Society Reviews. – 2008. – Vol. 37. –
P. 123-150.

21. Rogers R.D. Ionic liquids – Solvents of the future? / R.D. Rogers, K.R. Seddon // Science. – 2003. – Vol. 302. – P. 792-793.

22. Armand M. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. / M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati // Nature materials. – 2009. – Vol. 8. – P. 621-629.

23. Livi S. Polymers and ionic liquids: a successful wedding. / S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gérard, T.N. Pham // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 216. – P. 359-368.

24. Mecerreyes D. Applications of ionic liquids in polymer science and technology / D. Mecerreyes – Berlin: Springer-Verlag, 2015.

25. Gaune-Escard M. Molten salts and ionic liquids: never the twain? / M. Gaune-Escard, K.R. Seddon – Hoboken: WILEY, 2010.

26. Wilkes J.S. A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents. / J.S. Wilkes // Green Chemistry. – 2002. – Vol. 4. – P. 73-80.

27. Dupont J. From molten salts to ionic liquids: a «nano» journey. / J. Dupont // Accounts of Chemical Research. – 2011. – Vol. 44. – P. 1223-1231.

28. Gore R.G., Rohitkumar N.G.: Safer and greener catalysts – design of high performance, biodegradable and low toxicity ionic liquids. Chapter 19. In book: Ionic liquids – new aspects for the future. Ed. Kadokawa J. InTech, 2013.

29. Sowmiah S. On the chemical stabilities of ionic liquids. / S. Sowmiah,
V. Srinivasadesikan, M.C. Tseng, Y.H. Chu // Molecules. – 2009. – Vol. 14. –
P. 3780-3813.

30. Pringle J.M. Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion. / J.M. Pringle, J. Golding, C.M. Forsyth, G.B. Deacon,

M. Forsyth, D.R.J. MacFarlane // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Vol. 12. – P. 3475-3480.

31. Kulkarni P.S. Comparison of physicochemical properties of new ionic liquids based on imidazolium, quaternary ammonium, and guanidinium cations.
/ P.S. Kulkarni, L.C. Branco, J.G. Crespo, M.C. Nunes, A. Raymondo, C.A.M. Alfonso // Chemistry a European Journal. – 2007. – Vol. 13. – P. 8478-8488.

32. Maton C. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. / C. Maton, N. De Vos, C.V. Stevens // Chemical Society Reviews. – 2013. – Vol. 42. – P. 5963-5977.

33. Seddon K. R. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. / K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres // Pure and Applied Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – P. 2275-2287.

34. Angell C.A. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: physical chemistry and applications. / C.A. Angell, N. Byrne, A.P. Belieres // Accounts of Chemical Research. – 2007. – Vol. 40. – P. 1228-1236.

35. Tsuzuki S. Interactions in ion pairs of protic ionic liquids: Comparison with aprotic ionic liquids. / S. Tsuzuki, W. Shinoda, M.S. Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, M. Watanabe // Journal of Chemical Physics. – 2013. – Vol. 139. – P. 174504/1-174504/9.

36. Greaves T.L. Protic ionic liquids: properties and applications. / T.L. Greaves, C.J. Drummond // Chemical Reviews. – 2008. – № 108. – Vol. 206-237.

37. Belieres J.P. Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation. / J.P. Belieres, A.C. Angell // The Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Vol. 111. – P. 4926-4937.

38. Luo H. Studies on thermal properties of selected aprotic and protic ionic liquids. / H. Luo, J.F. Huang, S. Dai // Separation Science and Technology. – 2008. – Vol. 43. – P. 2473-2488.

39. Hong K. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages. / K. Hong, H. Zhang, J.W. Mays, A.E. Visser, C.S. Brazel, J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.D. Rogers // Chemical Communications. – 2002. – Vol. 13. – P. 1368-1369.

40. Maksym P. Enhanced polymerization rate and conductivity of ionic liquid-based epoxy resin. / P. Maksym, M. Tarnacka, A. Dzienia, K. Matuszek, A. Chrobok, K. Kaminski, M. Paluch: Enhanced polymerization rate and conductivity of ionic liquid-based epoxy resin // Macromolecules. – 2017. – Vol. 50. – P. 3262-3272.

41. Kowalczyk K. Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins. / K. Kowalczyk, T. Spychaj // Polimery (Warsaw) . – 2003. – Vol. 48. – P. 833-835.

42. Soares B.G. Synthesis and characterization of epoxy/MCDEA networks modified with imidazolium-based ionic liquids. / B.G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gérard // Macromolecular Materials and Engineering. – 2011. – Vol. 296. – P. 826-834.

43. Soares B.G. Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. / B.G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gérard // Polymer. – 2012. – Vol. 53. – P. 60-66.

44. Silva A.A. New epoxy systems based on ionic liquid. / A.A. Silva, S. Livi, D.B. Netto, B.G. Soares, J. Duchet, J. F. Gérard // Polymer. – 2013. – Vol. 54. – P. 2123-2129.

45. Pat. WO 2011142855 A2, MΠK C08G59/184. Room temperature ionic liquids and ionic liquid epoxy adducts as initiators for epoxy systems / G.R. Palmese, M.A.M. Rahmathullah, A. Jeyarajasingam. - PCT/US2011/023739; 04.02.2011; Publ. 17.11.2011.

46. Maka H. Epoxy resin/ionic liquid systems: the influence of imidazolium cation size and anion type on reactivity and thermomechanical

properties. / H. Maka, T. Spychaj, R. Pilawka // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – P. 5197-5206.

47. Rahmathullah A.M. Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins. / A.M. Rahmathullah, A. Jeyarajasingam, B. Merritt, M. VanLandingham, S.H. McKnight, G.R. Palmese // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42. – P. 3219-3221.

48. Maka H. Imidazolium and deep eutectic ionic liquids as epoxy resin crosslinkers and graphite nanoplatelets dispersants. / H. Maka, T. Spychaj,
K. Kowalczyk // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131. – P. 40401/1-40401/7.

49. Maka H. High performance epoxy composites cured with ionic liquids.
/ H. Maka, T. Spychaj, M. Zenker // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 31. – P. 192-198.

50. Maka H. Epoxy resin/phosphonium ionic liquid/carbon nanofiller systems: chemorheology and properties. / H. Maka, T. Spychaj, R. Pilawka // eXPRESS Polymer Letters. – 2014. – Vol. 8. – P. 723-732.

51. Liebner F. Thermal aging of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids and its effect on dissolved cellulose. / F. Liebner, I. Patel, G. Ebner, E. Becker, M. Horix, A. Potthast, T. Rosenau // Holzforschung. – 2010. – Vol. 64. – P. 161-166.

52. Farkas A. Imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. / A. Farkas,
P.F. Strohm // Journal of Applied Polymer Science. – 1968. – Vol. 12.
– P. 159-168.

53. Ghaemy M. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol A with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques.
/ M. Ghaemy, S. Sadjady // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 100. – P. 2634-2641.

54. Meng F. Epoxy resin cured with poly(4-vinyl pyridine). / F. Meng,
W. Zhang, S. Zheng // Journal of Materials Science. - 2005. - Vol. 40.
- P. 6367-6373.

55. Ricciardi F. Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. / F. Ricciardi, M.M. Joullie // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. – 1982. – Vol. 20. – P. 127-133.

56. Xue G. Polymerization of styrene oxide with pyridine. / G. Xue, H. Ishida, J.L. Konig // Macromolecular Rapid Communications. – 1986. –Vol. 7. – P. 37-41.

57. Nguyen T.K.L. Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks. / T.K.L. Nguyen, S. Livi, S. Pruvost, B.G. Soares, J. Duchet-Rumeau // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2014. – Vol. 52. – P. 3463-3471.

58. Soares B.G. Dual-role of phosphonium-based ionic liquid in epoxy/MWCNT systems: electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness. / B.G. Soares, N. Riany, A.A. Silva, G.M. O. Barra, S. Livi // European Polymer Journal. – 2016. – Vol. 84. – P. 77-88.

59. Nguyen T.K.L. Ionic liquids: a new route for the design of epoxy networks. / T.K.L. Nguyen, S. Livi, B.G. Soares, S. Pruvost, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gérard // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – P. 481-490.

60. Ogihara W. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. / W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, H. Ohno // Electrochimical Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 2614-2649.

61. Nakajima H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives. / H. Nakajima, H. Ohno // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 11499-11504.

62. Washiro S. Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids. / S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno // Polymer. – 2004. – Vol. 45. – P. 1577-1582.

63. Soares B.G. New epoxy/Jeffamine networks modified with ionic liquids. / B.G. Soares, A.A. Silva, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gerard // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131. – P. 39834/1-39834/6.

64. Matsumoto K. / Confinement of ionic liquid by networked polymers based on multifunctional epoxy resins. // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – P. 6981-6986.

65. Matsumoto K. Synthesis of ion conductive networked polymers based on an ionic liquid epoxide having a quaternary ammonium salt structure. / K. Matsumoto, T. Endo // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42. – P. 4580-4584.

66. Livi S. Nanostructured thermosets from ionic liquid building block/epoxy prepolymer mixtures. / S. Livi, A.A. Silva, Y. Thimont, T.K.L. Nguyen, B. G. Soares, J. F. Gérard, J. Duchet-Rumeau // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 28099-28106.

67. Shirshova N. Structural supercapacitor electrolytes based on bicontinuous ionic liquid-epoxy resin systems. / N. Shirshova, A. Bismarck, S. Carreyette, Q.P.V. Fontana, E.S. Greenhalgh, P. Jacobsson, P. Johansson, M.J. Marczewski, G. Kalinka, A.R.J. Kucernak, J. Scheers, M.S.P. Shaffer, J.H.G. Steinkef, M. Wienriche // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 15300-15309.

68. Soares B.G. Preparation of epoxy/Jeffamine networks modified with phosphonium based ionic liquids. / B.G. Soares, A.A. Silva, J. Pereira, S. Livi // Macromolecular Materials and Engineering. – 2015. Vol. 300. – P. 312-319.

69. Silva L.C.O. New all solid-state polymer electrolyte based on epoxy resin and ionic liquid for high temperature applications. / L.C.O. Silva, B.G. Soares // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – Vol. 135. – P. 45838/1-45838/8.

70. Sanes J. New epoxy-ionic liquid dispersions. Room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts. / J. Sanes, F.J. Carrión-Vilches, M.D. Bermúdez // e-Polymers. – 2007. – Vol. 1. – P. 005/1-005/12.
71. Saurín N. Self-healing of abrasion damage in epoxy resin-ionic liquid nanocomposites. / N. Saurín, J. Sanes, M.D. Bermúdez // Tribology Letters. - 2015. - Vol. 58. - P. 4/1-4/9.

72. Saurín N. Self-healing of abrasion damage on epoxy resin controlled by ionic liquid. / N. Saurín, J. Sanes, F.J. Carrion, M.D. Bermúdez // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – P. 37258-37264.

73. Sanes J. Effect of the addition of room temperature ionic liquid and ZnO nanoparticles on the wear and scratch resistance of epoxy resin. / J. Sanes,
F.J. Carrión, M.D. Bermúdez // Wear. – 2010. – Vol. 268. – P. 1295-1302.

74. Saurín N. Effect of graphene and ionic liquid additives on the tribological performance of epoxy resin. / N. Saurín, J. Sanes, M.D. Bermúdez // Tribology Letters. – 2014. – Vol. 56. – P. 133-142.

75. Sanes J. Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites. / J. Sanes, N. Saurín, F.J. Carrion, G. Ojados, M.D. Bermúdez // Composites Part B. – 2016. – Vol. 105. – P. 149-159.

76. Avilés M.D. Self-lubricating, wear resistant protic ionic liquid-epoxy resin. / M. D. Avilés, N. Saurín, T. Espinosa, J. Sanes, J. Arias-Pardilla, F.J. Carrión, M. D Bermúdez // eXPRESS Polymer Letters. – 2017. – Vol. 11. – P. 219-229.

77. Hameed N. Ductile thermoset polymers via controlling network flexibility. / N. Hameed, N.V. Salim, T.R. Walsh, J.S. Wiggins, P.M. Ajayan, B.L. Fox // Chemical Communications. – 2015. – Vol. 51. – P. 9903-9906.

78. Van Krevelen D.W. Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions. / D.W. Van Krevelen –Amsterdam: Elsevier, 2009.

79. Mohamed M.H. Porous copolymer resins: tuning pore structure and surface area with non reactive porogens. / M.H. Mohamed, L.D. Wilson // Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2. – P. 163-186.

80. Okay O. Macroporous copolymer networks. / O. Okay // Progress in Polymer Science. – 2000. – Vol. 25. – P. 711-779.

81. Mane S. Effect of porogens (type and amount) on polymer porosity: a review. / S. Mane // Canadian Chemical Transactions, 4. – 2016. P. 210-225.

82. Kubisa P. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers. /
P. Kubisa // Journal of polymer science part a: Polymer Chemistry. – 2005.
– № 43. – P. 4675-4683.

83. Snedden P., Cooper A.I., Khimyak Y.Z., Scott K., Winterton N.: Crosslinked polymers in ionic liquids: ionic liquids as porogens. In book: Ionic liquids in polymer systems. Solvents, additives, and novel applications. Ed.: Brazell C.S., Rogers R.D. American Chemical Society, Chapter 9, 2005.

84. Booker K. Ionic liquids as porogens for molecularly imprinted polymers: propranolol, a model study. / K. Booker, C.I. Holdsworth, C.M. Doherty, A.J. Hill, M.C. Bowyerc, A. McCluskey // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2014. – Vol. 12. – P. 7201-7210.

85. Singco B. Ionic liquids as porogens in the microwave-assisted synthesis of methacrylate monoliths for chromatographic application. / B. Singco, C.L. Lin, Y.J. Cheng, Y.H. Shih, H.Y. Huang // Analytica Chimica Acta. – 2012. – Vol. 746. – P. 123-133.

86. Hasegawa G. Fabrication of highly crosslinked methacrylate-based polymer monoliths with well-defined macropores via living radical polymerization. / G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, S. Yamago // Polymer. – 2011. – Vol. 52. – P. 4644-4647.

87. Throckmorton J. Acceleration of cyanate ester trimerization by dicyanamide RTILs. / J. Throckmorton, G. Palmese // Polymer. – 2016. – Vol. 91. – P. 7-13.

88. Fainleib A. Acceleration effect of ionic liquids on polycyclotrimerization of dicyanate esters. / A. Fainleib, O. Grigoryeva,
O. Starostenko, A. Vashchuk, S. Rogalsky, D. Grande // eXPRESS Polymer Letters. – 2016. – Vol. 10. – P. 722-729.

89. Fainleib A. Nanoporous polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens. / A. Fainleib, A. Vashchuk, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T.T.T. Nguyen, D. Grande // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12. – P. 126/1-126/9.

90. Vashchuk A. Structure–Property relationships in nanocomposites based on cyanate ester resins and 1-heptyl pyridinium tetrafluoroborate ionic liquid / A. Vashchuk, A. Rios de Anda, O. Starostenko, O. Grygoryeva, P. Sotta, S. Rogalsky, P. Smertenko, A. Fainleib, D. Grande // Polymer. – 2018. – № 148. – Vol. 14-26.

91. Vashchuk A. Application of ionic liquids in thermosetting polymers:
epoxy and cyanate ester resins / A.Vashchuk, A. Fainleib, O. Starostenko,
D. Grande // eXPRESS Polymer Letters. – 2018. – V. 12, № 10. P. 898-917.

92. Pregl F. Quantitative micro-analysis of organic substances. / F. Pregl.– Berlin: Springer, 1917.

93. Van Krevelen D.W. Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions. / D.W.Van Krevelen. – Amsterdam: Elsevier, 2009.

94. Li J. Reaction kinetics and thermal properties of cyanate ester-cured epoxy resin with phenolphthalein poly(ether ketone). / J. Li, P. Chen, Z. Ma, K. Ma, B. Wang // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 111. – P. 2590-2596.

95. Reams J.T. Effect of chemical structure and network formation on physical properties of di(cyanate ester) thermosets. / J.T. Reams, A.J. Guenthner, K.R. Lamison, V. Vij, L.M. Lubin, J.M. Mabry // ACS Applied Materials & Interfaces. -2012.  $-N_{0}4$ . -P. 527-535.

96. Landry M.R. Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications. / M.R. Landry // Thermochimica acta. – 2005. – Vol. 433. – P. 27-50.

97. Quinson J.F. The study of the swelling of an ultrafiltration membrane under the influence of solvents by thermoporometry and measurements of permeability. / J.F. Quinson, N. Mameri, N. Guihard, B. Bariou // Journal of membrane science. – 1991. – Vol. 58. – P. 191-200.

98. Hay J.N. Observations of water migration during thermoporometry studies of cellulose films. / J.N. Hay, P.R. Laity // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 6171-6180.

99. Landry M.R. Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications. / M.R. Landry // Thermochimica acta. – 2005. – Vol. 433. – P. 27-50.

100. Smertenko P. Differential approach to the study of integral characteristics in polymer films. / P. Smertenko, L. Fenenko, L. Brehmer, S. Schrader // Advances in Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 116. – P. 255-261.

101. Ciach R. Injection technique for study of solar cells test structures. /
R. Ciach, Yu.P. Dotsenko, V.V. Naumov, A.N. Shmyryeva, P.S. Smertenko //
Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2003. – Vol. 76. – P. 613-624.

102. Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко – М.: Химия, 1972. – 415 с.

103. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers. /
S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60. – P. 309-319.

104. Hanaor D.A.H. Scalable surface area characterization by electrokinetic analysis of complex anion adsorption / D.A.H. Hanaor, M. Ghadiri, W. Chrzanowski, Y. Gan // Langmuir. – 2014. – № 30. – P. 15143-15152.

105. Fainleib A. Curing kinetics and network formation of cyanate ester resins in presence of different imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids / A. Fainleib, A. Vashchuk, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 11<sup>th</sup> International Saint-Petersburg conference of young scientists

"Modern problems of polymer science". – Russia, Saint-Petersburg, 2015. – P. 83.

106. Fainleib A. Polycyclotrimerization of bisphenol E dicyanate ester catalysed by ionic liquid / A. Fainleib, A. Vashchuk, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 3<sup>rd</sup> CEEPN Workshop on polymer science. – Romania, Iasi, 2015. – P. 111-114.

 Fainleib A. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E ester resin with ionic liquids / A. Fainleib, O. Grigoryeva, O. Starostenko, A. Vashchuk, S. Rogalsky, D. Grande // 4<sup>th</sup> International caucasian symposium on polymers and advanced materials. –Georgia, Batumi, 2015. – P. 114.

108. Kasehagen L.J. Structure development in cyanate ester polymerization. / L.J. Kasehagen, C.W. Macosko // Polymer International. – 1997. – Vol. 44. – P. 237-247.

109. Martin D. Komplexe von cyansäure-arylestern mit lewis-säuren und ihre alkylierung. / D. Martin, A. Weise // Chemische Berichte. – 1967.
– Vol. 100. – P. 3747-3755.

110. Martin D.A. Cyclotrimerisation of cyano-compounds into 1,3,5-triazines. / D. Martin, M. Bauerand, V. Pankratov // Russian Chemical Reviews. – 1978. – Vol. 47. – P. 975-990.

111. Cunningham I.D. Kinetics and mechanism of the titanium tetrachloride-catalysed cyclotrimerisation of aryl cyanates. / I.D. Cunningham,
A. Brownhill, I. Hamerton, B. Howlin // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1994. – P. 1937-1943.

112. Файнлейб О.М. Вплив іонних рідин на особливості формування сітчастого поліціанурату / О.М. Файнлейб, <u>А.В. Ващук</u>, О.М. Старостенко, О.П. Григор'єва, С.П. Рогальський, D. Grande // Полімерний журнал. – 2018. – Т. 40, № 2. С. 71-79.

113. Vashchuk A. Thermostable cyanate ester resin/ionic liquid networks: viscoelastic properties / A. Vashchuk // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. – Київ, 2016. – С. 102-104.

114. Ващук А.В. Кінетичні особливості формування поліціанурату в присутності іонних рідин / А.В. Ващук // XVI Міжнародна науковопрактична конференція молодих учених і студентів "Політ. Сучасні проблеми науки". – Київ, 2016. – С. 91.

115. Grigat E. Chemie der Cyansaureester. IV. Umsetzung von Cyansaureestern mit imino- bzw. iminogruppenhaltigen substanzen. / E. Grigat, R. Putter // Chem. Ber. – 1964. – Vol. 11. – S. 3027-3035.

116. Bauer J. Curing of cyanates with primary amines. / J. Bauer,
M. Bauer // Macromolecular chemistry and physics. – 2001. – Vol. 202.
– P. 2213-2220.

117. Nyquist R.A. Infrared study of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone in various solvents. / R.A. Nyquist, C.L. Putzig, T.D. Clark // Vibrational Spectroscopy. – 1996. – Vol. 12. – P. 81-91.

118. Piasek Z. The infra-red absorption spectrum and structure of urea. /
Z. Piasek, T. Urbanski // Bulletin of the Polish Academy of Sciences. – 1962.
– Vol. 10. – P. 113-120.

119. Gürşen S. Preparation, characterization and dielectric properties of polycyanurate films cyclotrimerized in the presence of different catalysts. /
S. Gürşen, S. Yildirim, H. Deligöz // Polymer Engineering and Science. – 2012. – Vol. 53. – P. 662-670.

120. Ward I.M. An introduction to the mechanical properties of solid polymers. / Ward I.M., Hadley D.W. – New York: Wiley, 1993.

121. Lafia O.A. Glass transition activation energy, glass-forming ability and thermal stability of Se90In10-xSnx (x = 2, 4, 6 and 8) chalcogenide glasses. / O.A. Lafia, M.M.A. Imrana, M.K. Abdullah // Physica B: Condensed Matter. – 2007. – Vol. 395. – P. 69-75.

122. Korshak V.V. Thermal and thermal-oxidative degradation of polycyanates. / V.V. Korshak, P.N. Gribkova, A.V. Dmitrenko, A.G. Puchin, V.A. Pankratov, S.V. Vinogradova // Polymer Science USSR. – 1974. – Vol. 16. – P. 15-23.

123. Ramirez M.L. Thermal decomposition of cyanate ester resins. / M.L. Ramirez, R. Walters, E.P. Savitski, R.E. Lyons // Polymer Degradation and Stability. – 2002. – Vol. 78. – P.73-82.

124. Y. Hiao. Study of organic reactions in pyridinium-based ionic liquids, PhD Dissertation. New Jersey Institute of technology, Department of chemistry and environmental science, 2006.

125. Sun H. Structure of 1-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid: quantum chemistry and molecular dynamic stimulation studies. / H. Sun,
B. Qiao, D. Zhang, C. Liu // Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114. – P. 3990-3996.

126. Halary J.L. De la macromolecule au matériau polymère. / J.L. Halary, F. Lauprêtre. – Paris: Belin, 2006.

127. Ehrenstein G.W. Fasserverbund-Kunststoffe. Munich: Carl Hanser Verlag, 2006.

128. Georjon O. Molecular mobility in polycyanuratenetworks investigated by viscoelastic measurements and molecular simulations. /
O. Georjon, G. Schwach, J.F. Gérard, J. Galy // Polymer Engineering & Science.
– 1997. – Vol. 37. – P. 1606-1620.

129. Fitz B.D. Molecular dynamics in cyanate ester resin networks and model cyanurate compounds. / B.D. Fitz, J. Mijovic // Macromolecules. – 2000.
– Vol. 33. – P. 887-899.

130. Balta Calleja F.J. Structure–property relationships for cyanurate-containing, full interpenetrating polymer networks. / F.J. Balta Calleja, E.G. Privalko, D.I. Sukhorukov, A.M. Fainleib, L.M. Sergeeva, T.A. Shantalii, V.I. Shtompel, M. Monleon Pradas, G. Gallego Ferrer, V.P. Privalko // Polymer. – 2000. – Vol. 4. – P. 4699-4707.

131. Fainleib A. Synthesis and characterization of polycyanurate networks modified by oligo(ε-caprolactone) as precursors of porous thermosets.
/ A. Fainleib, O. Grigoryeva, M.R. Garda, J.M. Saiter, F. Lauprêtre, C. Lorthioir,

D. Grande // Journal of Applied Polymer Science. -2007. - Vol. 106.
- P. 3929-3938.

McCrum N. G. Anelastic and dielectric effects in polymer solids. /N. G. McCrum, B. E. Read, B. Williams. – New York: Dover, 1991.

133. Havriliak S. Complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. / S. Havriliak, S.A. Negami // Polymer. – 1967. – Vol. 8. – P. 161-210.

134. Rios de Anda A. Influence of the sorption of polar and non-polar solvents on the glass transition temperature of polyamide 6, 6 amorphous phase.
/ A. Rios de Anda, L.A. Fillot, S. Rossi, D. Long, P. Sotta // Polymer Engineering & Science. – 2011. – Vol. 51. – P. 2129-2135.

135. Rios de Anda A. Influence of the amorphous phase molecular mobility on impact and tensile properties of polyamide 6,6. / A. Rios de Anda,
L.A. Fillot, D. Long // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol. 133. – P. 43457/1-43457/9.

136. Laidler K.J.A glossary of therms used in chemical kinetics, including reaction dynamics. / K.J. Laidler // Pure and Applied Chemistry. – 1996. – Vol. 68. – P. 149-192.

137. Vogel H. Das temperaturabhängigkeit gesetzder viskositätvonflüssigkeiten. / H. Vogel // Physikalische Zeitschrift. – 1921. – Vol. 22. – P. 645-646.

138. Fulcher G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses / G.S. Fulcher // Journal of the American Ceramic Society. – 1925. – Vol. 8. – P. 339-355.

139. G. Tammann, W. Hesse. Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. –1926. – Vol. 156. – P. 245-257.

140. Williams M.L. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. /

M.L. Williams, R.F. Landel // Journal of the American Chemical Society. -1955. - Vol. 77. -P. 3701-3707.

141. Bartolomeo P. On the use of WLF equation to study resin curing by dielectric spectroscopy. / P. Bartolomeo, J.F. Chailan, J.L. Vernet // Polymer. – 2001. – Vol. 42. – P. 4385-4392.

142. Halary J.L. De la macromolecule au matériau polymère. /J.L. Halary, F. Lauprêtre. – Paris: Belin, 2006.

143. Halary J.L. Mécanique des matériaux polymères. / J.L. Halary,F. Lauprêtre, L. Monnerie. – Paris: Belin, 2008.

144. Fainleib A. Design of porous polycyanurate materials using ionic liquids / A. Fainleib, A. Vashchuk, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and sorption processes and technologies". – Kyiv, 2015. – P. 229-232.

145. Ващук А. В. Одержання пористого поліціанурату з використанням іонної рідини як порогена / А.В. Ващук // XVI Міжнародна науково-практична конференція молодих учених і студентів "Політ. Сучасні проблеми науки". – Київ, 2016. – С. 90.

146. Fainleib A. Novel porous polycyanurates generated using ionic liquids as porogens / A. Fainleib, O. Starostenko, A. Vashchuk, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 24<sup>th</sup> annual world forum on advanced materials. – Poland, Poznan, 2016. – P. 181-182.

147. Fainleib A. Novel nanoporous polycyanurates created using ionic liquids as porogen / A. Fainleib, O. Starostenko, A. Vashchuk, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface". – Kyiv, 2016. – P. 157.

148. Fainleib A. Development of thermostable nanoporous polymer films using ionic liquids / A. Fainleib, O. Starostenko, A. Vashchuk, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)". – Lviv, 2016. – P. 236.

149. Vashchuk A. Novel nanoporous cyanate ester resins generated using ionic liquids as porogens / A. Vashchuk, A. Fainleib, D. Grande // Journee de doctorants ICMPE. – France, Paris, 2016. – P. 37.

150. Billingham J. *In situ* determination of Bronsted-Lewis acidity on cation-exchanged clay mineral surfaces by ATR-IR. / J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood // Clay Minerals. – 1996. – № 31. – P. 513-522.

151. Vashchuk A. Synthesis, morphology, and thermal stability of nanoporous cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens / A. Vashchuk, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // European polymer federation congress. – France, Lyon, 2017. – P. 314.

152. Fainleib A. Structure-properties relationships for nanoporous polycyanurates and their nanocomposites / A. Fainleib, A. Vashchuk,
O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, E. Espuche,
D. Grande // International Research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)". – Chernivtsi, 2017. – P. 183.

153. Vashchuk A. Influence of porogen on thermal stability of novel nanoporous cyanate ester resin films / A. Vashchuk, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення". – Вінниця, 2017. – С. 251.

154. Vashchuk A. Novel thermostable nanoporous polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens / A. Vashchuk, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // Materials resistant to extreme conditions for future energy system. – Kyiv, 2017. – P. 91.

155. Grande D. Nanoporous thermostable polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogen / D. Grande, A. Vashchuk, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen // 46<sup>th</sup> Annual meeting of the French polymer group. – France, Paris, 2018. – P. 1-2. 156. Grande D. Thermostable nanoporous cyanate ester resins newly designed by using ionic liquids as porogen / D. Grande, A. Vashchuk, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen // 10<sup>th</sup> International conference on porous media (InterPore). – USA, New Orleans, 2018. – P. 51-52.

157. Starostenko O. Adsorption properties of thermostable nanoporous cyanate ester resins / O. Starostenko, A. Vashchuk, A. Fainleib, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // II Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи". – Житомир, 2018. – C.319-320.

## **ДОДАТОК**

## Список опублікованих праць за темою дисертації

 <u>Vashchuk A.</u> Structure-property relationships in nanocomposites based on cyanate ester resins and 1-heptyl pyridinium tetrafluoroborate ionic liquid / <u>A. Vashchuk</u>, A. Rios de Anda, O. Starostenko, O. Grygoryeva, P. Sotta, S. Rogalsky, P. Smertenko, A. Fainleib, D. Grande // Polymer. – 2018. - V. 148, P. 14-26.

 <u>Vashchuk A.</u> Application of ionic liquids in thermosetting polymers: epoxy and cyanate ester resins / <u>A.Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, D. Grande // eXPRESS Polymer Letters. – 2018. – V. 12, № 10. P. 898-917.

 Файнлейб О.М. Вплив іонних рідин на особливості формування сітчастого поліціанурату / О.М. Файнлейб, <u>А.В. Ващук</u>, О.М. Старостенко, О.П. Григор'єва, С.П. Рогальський, D. Grande // Полімерний журнал. – 2018. – Т. 40, № 2. С. 71-79.

4. Fainleib A. Nanoporous polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids / A. Fainleib, <u>A.Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // [. – V. 12, № 126. P.1-9.

5. Fainleib A. Acceleration effect of ionic liquids on polycyclotrimerization of dicyanate esters / A. Fainleib, O. Grigoryeva,
 O. Starostenko, <u>A.Vashchuk</u>, S. Rogalsky, D. Grande // eXPRESS Polymer Letters. – 2016. – V. 10, № 9. P. 722-729.

 6. Пат. 112043 Україна, МПК С08G73/00. Спосіб одержання поліціанурату / О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва, О.М. Старостенко, <u>А.В. Ващук</u>, С.П. Рогальський, І.Ю. Даниленко, Д. Гранде. Опубл. 11.07.2016. – Бюл. № 13.

 Fainleib A. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E ester resin with ionic liquids / A. Fainleib, O. Grigoryeva, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, S. Rogalsky, D. Grande // 4<sup>th</sup> International caucasian symposium on polymers and advanced materials. –Georgia, Batumi, 2015. – Р. 114. (дистанційна участь у конференції).

8. Fainleib A. Polycyclotrimerization of bisphenol E dicyanate ester catalysed by ionic liquid / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 3<sup>rd</sup> CEEPN Workshop on polymer science. – Romania, Iasi, 2015. – Р. 111-114. (дистанційна участь у конференції).

9. Fainleib A. Curing kinetics and network formation of cyanate ester resins in presence of different imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 11<sup>th</sup> International Saint-Petersburg conference of young scientists "Modern problems of polymer science". – Russia, Saint-Petersburg, 2015. – P. 83. (дистанційна участь у конференції).

10. Fainleib A. Design of porous polycyanurate materials using ionic liquids / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and sorption processes and technologies". – Kyiv, 2015. – Р. 229-232. (очна участь у конференції).

11. <u>Ващук А.В.</u> Одержання пористого поліціанурату з використанням іонної рідини як порогена / А.В. Ващук // XVI Міжнародна науковопрактична конференція молодих учених і студентів "Політ. Сучасні проблеми науки". – Київ, 2016. – С. 90. (очна участь у конференції).

12. <u>Ващук А.В.</u> Кінетичні особливості формування поліціанурату в присутності іонних рідин / А.В. Ващук // XVI Міжнародна науковопрактична конференція молодих учених і студентів "Політ. Сучасні проблеми науки". – Київ, 2016. – С. 91. (очна участь у конференції).

13. Fainleib A. Novel porous polycyanurates generated using ionic liquids as porogens / A. Fainleib, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 24<sup>th</sup> annual world forum on advanced materials. – Poland, Poznan, 2016. – P. 181-182. (очна участь у конференції).

14. Fainleib A. Novel nanoporous polycyanurates created using ionic liquids as porogen / A. Fainleib, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface". – Kyiv, 2016. – Р. 157. (очна участь у конференції).

15. Fainleib A. Development of thermostable nanoporous polymer films using ionic liquids / A. Fainleib, O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)". – Lviv, 2016. – P. 236. (очна участь у конференції).

16. <u>Vashchuk A.</u> Thermostable cyanate ester resin/ionic liquid networks: viscoelastic properties / A. Vashchuk // VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. – Київ, 2016. – С. 102-104. (дистанційна участь у конференції).

17. <u>Vashchuk A.</u> Novel nanoporous cyanate ester resins generated using ionic liquids as porogens / <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, D. Grande // Journee de doctorants ICMPE. – France, Paris, 2016. – Р. 37. (очна участь у конференції).

18. <u>Vashchuk A.</u> Influence of porogen on thermal stability of novel nanoporous cyanate ester resin films / <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // X Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення". – Вінниця, 2017. – С. 251. (дистанційна участь у конференції).

19. <u>Vashchuk A.</u> Novel thermostable nanoporous polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens / <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // Materials resistant to extreme conditions for future energy system. – Kyiv, 2017. – P. 91. (очна участь у конференції).

20. <u>Vashchuk A.</u> Synthesis, morphology, and thermal stability of nanoporous cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens /

<u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // European polymer federation congress. – France, Lyon, 2017. – Р. 314. (очна участь у конференції).

21. Fainleib A. Structure-properties relationships for nanoporous polycyanurates and their nanocomposites / A. Fainleib, <u>A. Vashchuk</u>, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, E. Espuche, D. Grande // International Research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)". – Chernivtsi, 2017. – P. 183. (очна участь у конференції).

22. Grande D. Nanoporous thermostable polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogen / D. Grande, <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen // 46<sup>th</sup> Annual meeting of the French polymer group. – France, Paris, 2018. – P. 1-2. (очна участь у конференції).

23. Grande D. Thermostable nanoporous cyanate ester resins newly designed by using ionic liquids as porogen / D. Grande, <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen // 10<sup>th</sup> International conference on porous media (InterPore). – USA, New Orleans, 2018. – P. 51-52. (очна участь у конференції).

24. Starostenko O. Adsorption properties of thermostable nanoporous cyanate ester resins / O. Starostenko, <u>A. Vashchuk</u>, A. Fainleib, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, T-Th-T. Nguyen, D. Grande // II Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи". – Житомир, 2018. – С. 319-320. (дистанційна участь у конференції).