

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

ВАЩУК Аліна Віталіївна



УДК 54-126:678.01:678.8:544.354-128

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

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України у відділі хімії гетероланцюгових полімерів і взаємопроникних полімерних сіток та в Університеті Париж-Схід в Інституті хімії та матеріалів (Франція)

Науковий керівник:

Член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

Файнлейб Олександр Маркович,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач лабораторії термостійких полімерів і нанокмполімерів

Науковий консультант:

доктор хімії (DSc, PhD)

Гранде Даніель (Grande Daniel),

Інститут хімії та матеріалів, Університет Париж-Схід, Франція,
керівник лабораторії «Комплексні полімерні системи»
старший науковий співробітник CNRS

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Желтоножська Тетяна Борисівна,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
професор кафедри хімії високомолекулярних сполук

доктор хімічних наук, доцент

Крамаренко Віктор Юрійович,

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
доцент кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів

Захист відбудеться “16” січня 2019 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 559-13-94, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розісланий “___” грудня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



I.M. Bey

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. 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 ($T_{\text{скл}} \approx 250\text{--}400^\circ\text{C}$), адгезія до різних матеріалів (металів, скло- та вуглепластиків та інш.), тощо. Проте, незважаючи на комплекс цінних властивостей, синтез ПЦС є довготривалим та потребує використання високих температур або специфічних каталізаторів, більшість з яких токсичні.

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

Натепер ІР ефективно використовуються як каталізatori та/або зшиваючі агенти, пластифікатори, лубриканти, іон-провідні наповнювачі у синтезах густосітчастих полімерів на основі епоксидних смол. Проте комплексні дослідження щодо застосування ІР 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 робота виконана у відділі хімії гетероланцюгових полімерів і взаємопроникних полімерних сіток ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України: «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 державної реєстрації 0111U009680, «Створення і 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 ІХВС НАН 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 агента 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.

Об'єкт дослідження. Створення нових матеріалів шляхом синтезу термостійких полімерів з мономерів, що містять $C\equiv N$ зв'язок, за присутності іонних рідин як мультифункціональних агентів.

Предмет дослідження. Синтез нових полімерних композитів та нанопористих матеріалів на основі сітчастого поліціанурату з диціанового естеру бісфенолу Е за присутності іонної рідини і встановлення впливу вмісту та хімічної будови іонної рідини на кінетичні закономірності формування полімерної матриці та комплекс фізико-хімічних і механічних властивостей досліджених систем.

Основні результати роботи було одержано за допомогою таких **методів дослідження**: кінетика реакцій і хімічна структура – Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія (ФТІЧ спектроскопія) і 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 динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА); термічну 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 фізико-хімічних 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, а також виявлені закономірності контрольованого регулювання структури і характеристик отриманих полімерів з підсиленням комплексом властивостей 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, участі у підготовці статей, заявки на патент, тез доповідей. Планування етапів проведення роботи, обговорення та інтерпретацію отриманих результатів проводили спільно з науковим керівником чл.-кор. НАНУ, д.х.н., проф. Файнлейбом 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), докт. Rios de Anda A. і докт. Nguyen T-Th-T. (Université Paris-Est, France).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на 4th International caucasian symposium on polymers and advanced materials (Batumi, Georgia, 2015); 3rd CEEP Workshop on polymer science (Iasi, Romania, 2015); 11th 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); 24th 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, 2016); VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, Україна, 2016); Journee de doctorants ICMPE (Paris, France, 2016); X 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); 46th Annual meeting of the French polymer group (Paris, France, 2017); 10th International conference on porous media (InterPore) (New Orleans, USA, 2018), II Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи” (Житомир, Україна, 2018).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 24 опублікованих наукових працях: 5 статтях у фахових журналах, 1 патенті, тезах 18 доповідей на міжнародних та українських конференціях.

Обсяг і структура роботи. Дисертація складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 157 посилань. 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 ІР, 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 апротонного 1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборату на кінетику утворення ПЦС з диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ), визначено вплив вмісту ІР на властивості синтезованих зразків.

У четвертому розділі відображені результати дослідження впливу реакційноздатних протонних 2-(гідроксиетиламіно) імідазоліній хлориду та полігексаметилен гуанідин толуїленсульфонату на процес формування ПЦС та комплекс фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів.

У п’ятому розділі представлено результати щодо визначення мультифункціональної ролі апротонного 1-гептилпіридиніум тетрафлуороборату, інертного до ДЦБЕ, у синтезі композитів та нанопористих матеріалів з цінним комплексом фізико-хімічних властивостей.

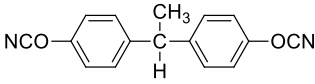
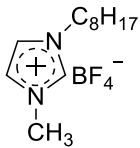
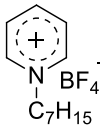
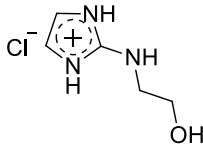
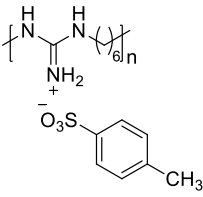
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У даній дисертаційній роботі для синтезу термостійких ПЦС як мономер використано ДЦБЕ. Під час синтезу монолітних термостійких ПЦС або гібридних сіток, як каталізатор, наповнювач або модифікатор застосовані інертні та

реакційноздатні ІР різної хімічної будови, а для створення нанопористих ПЦС як пороутворювач використано апротонний інертний [H₂Pyg][BF₄] (табл. 1). Синтез усіх ІР було виконано співавторами роботи за відомими методиками, їх хімічна будова була підтверджена методами ¹H ЯМР і ¹⁹F ЯМР. Характер розподілу, інтегральна інтенсивність та число сигналів на спектрах ЯМР за протоном (¹H) та фтором (¹⁹F) відповідають запропонованим структурам.

Таблиця 1

Хімічні структури та основні фізичні характеристики використаних компонентів

Назва	Скорочення	Структура	Характеристика
1,1-біс (4-ціанатофеніл) етан	ДЦБЕ		$M = 264$ г/моль; $T_{пл} = 29^{\circ}\text{C}$
Апротонні інертні ІР:			
1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборат	[OMIm][BF ₄]		$M = 282$ г/моль; $T_{пл} = -88^{\circ}\text{C}$
1-гептилпіридиніум тетрафлуороборат	[H ₂ Pyg][BF ₄]		$M = 265$ г/моль; $T_{пл} = -60^{\circ}\text{C}$
Реакційноздатна протонна ІР:			
2-(гідроксиетиламіно) імідазоліній хлорид	[HEAIm][Cl]		$M = 164$ г/моль; $T_{пл} = (97-98)^{\circ}\text{C}$;
Реакційноздатна полімерна протонна ІР:			
Полігексаметилен гуанідин толуїленсульфонат	[PHMG][TS]		$M = (12520-15650)$ г/моль; $n \sim 40-50$; $T_{пл} = (110-115)^{\circ}\text{C}$;

ВПЛИВ ІНЕРТНОГО АПРОТОННОГО [OMIm][BF₄] НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СІТЧАСТОГО ПОЛІЦІАНУРАТУ

Для дослідження методом ФТІЧ спектроскопії кінетичних особливостей реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [OMIm][BF₄], зразки синтезували безпосередньо на NaCl склі у тонкому шарі ($h \approx 0,02$ мм) за ізотермічних умов: $T_{const} = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 360$ хв. ФТІЧ-спектри знімали кожні 10–15 хв впродовж синтезу зразків, смуга поглинання з максимумом за 1500 см^{-1} (площинні коливання C=C груп бензольних кілець) використовувалася як внутрішній стандарт.

Конверсію ($\alpha_{(t)}$) $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ груп ДЦБЕ у процесі синтезу ПЦС розраховували за рівнянням:

$$\alpha_{(t)} = \left(1 - \frac{I_{(t)2266-2235} / I_{(0)2266-2235}}{I_{(t)1500} / I_{(0)1500}}\right) \times 100 \% \quad (1)$$

де $I_{(t) 2266-2235}$ та $I_{(0) 2266-2235}$ – інтенсивність смуг поглинання валентних коливань $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ груп ДЦБЕ, відповідно, під час реакції (t) та у вихідній суміші ДЦБЕ/ІР ($t = 0$); $I_{(t)1500}$ та $I_{(0)1500}$ – інтенсивність площинних коливань $\text{C}=\text{C}$ бензолних кілець за 1500 см^{-1} , відповідно, у момент часу t реакції та у вихідній суміші ДЦБЕ/ІР ($t = 0$).

ФТІЧ спектральні дослідження процесу поліциклотримеризації ДЦБЕ у присутності $1,0 \text{ мас.}\%$ $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ показали, що зниження інтенсивності смуг валентних коливань $\text{C}\equiv\text{N}$ зв'язків із $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ груп ($\nu \approx 2266-2235 \text{ см}^{-1}$) та одночасна поява і наступне зростання інтенсивностей смуг валентних коливань $\text{N}-\text{C}$ зв'язків із $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ груп ($\nu \approx 1369 \text{ см}^{-1}$) та $\text{C}=\text{N}$ зв'язків із $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ груп ($\nu \approx 1566 \text{ см}^{-1}$) з поліціануратних кілець, що формуються, відбуваються з більшою швидкістю порівняно зі зразком індивідуальної ПЦС (рис. 1). При цьому появи додаткових смуг поглинання в ФТІЧ-спектрах зафіксовано не було, що свідчить про відсутність хімічної взаємодії між ДЦБЕ та $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$. На основі аналізу кінетичних кривих (рис. 2) та розрахованих параметрів процесу поліциклотримеризації ДЦБЕ (табл. 2), зроблено висновок щодо каталітичного ефекту на даний процес інертного апротонного $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$, який виявляється у скороченні в $\sim 2,3$ рази часу початку автоприскорення (t_a) (індукційного періоду), зростанні в $\sim 1,2$ рази значень максимальної швидкості реакції (W_{max}), зменшенні в $\sim 1,5$ рази часу досягнення W_{max} (t_{max}) та скороченні загального часу реакції з ~ 360 хв (для ПЦС) до ~ 240 хв (для ПЦС/ІР).

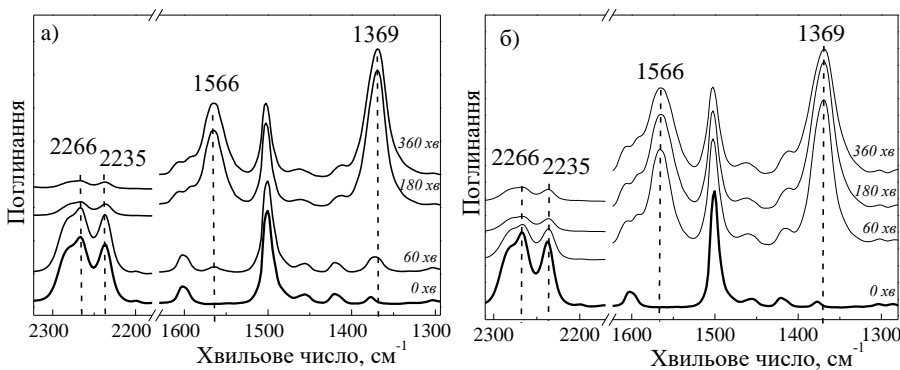


Рис. 1. ФТІЧ спектри зразків ПЦС (а) і ПЦС/ $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ (99/1 мас.%) (б) у процесі їхнього синтезу ($T_{\text{const}} = 150^\circ\text{C}$).

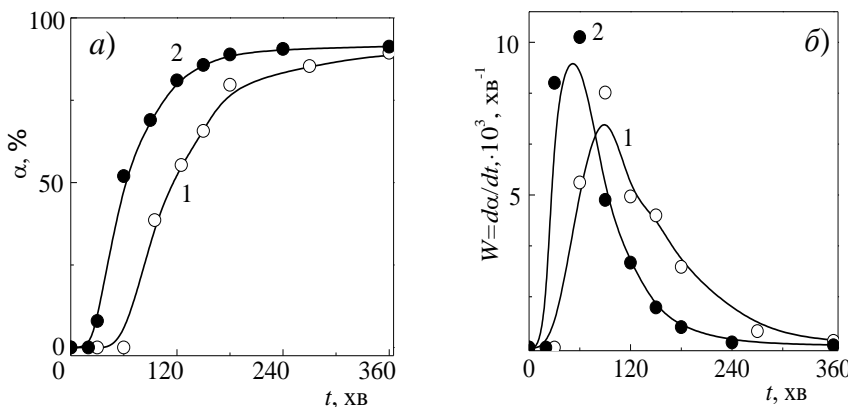


Рис. 2. Залежність конверсії $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ груп (а) та швидкості реакції (б) від часу реакції для зразків: 1 – ПЦС та 2 – ПЦС/ $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ (99/1 мас.%) ($T_{\text{const}} = 150^\circ\text{C}$).

Кінетичні параметри утворення ПЦС та ПЦС/[ОМІм][ВF₄] (99,0/1,0 мас.%)

Зразок	α_a^a , %	t_a^b , хв	$W_{max} \cdot 10^3^b$, хв ⁻¹	t_{max}^r , хв	α_{max}^d , %
ПЦС	6	60	8,4	89	89
ПЦС/[ОМІм][ВF ₄]	7	26	10,2	60	91

^a α_a – конверсія –O–C≡N груп у момент початку автоприскорення; ^b t_a – час початку автоприскорення; ^b W_{max} – максимальне значення швидкості реакції W ($W = d\alpha/dt$); ^r t_{max} – час досягнення W_{max} ; ^d α_{max} – максимальна конверсія –O–C≡N груп (за даних умов синтезу)

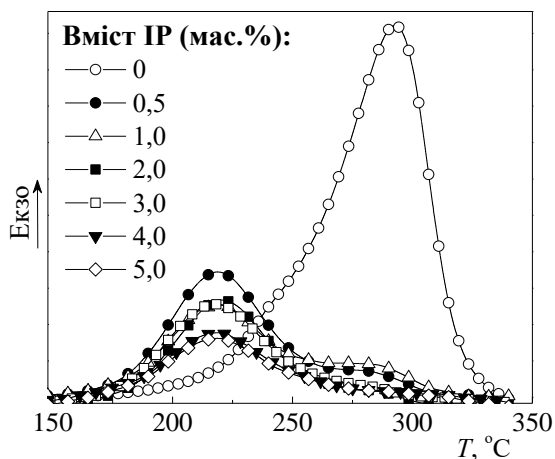


Рис. 3. Вплив [ОМІм][ВF₄] на ентальпію утворення ПЦС ($\Delta H_{II(доотв)}$) на II-му етапі синтезу ПЦС/IP зразків.

Для підтвердження каталітичного ефекту [ОМІм][ВF₄] на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ було одержано серію плівкових зразків ПЦС/[ОМІм][ВF₄] ($h \approx 2,0$ мм) з вмістом IP від 0,5 до 5,0 мас.%. Синтез вели у два етапи: I етап – поліциклотримеризація ДЦБЕ в ізотермічних умовах ($T_{const} = 150^\circ\text{C}$, $t = 360$ хв); II етап – доотвердження зразків у процесі динамічного ДСК сканування за нагрівання від 150°C до 340°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ (рис. 3). За даними ДСК визначено ентальпії утворення ПЦС на I-му (ΔH_I) та II-му етапах ($\Delta H_{II(доотв)}$) і за рівняннями 2 і 3 розраховано конверсії ціанатних груп (α_I та α_{II} , відповідно):

Таблиця 3

Теплофізичні характеристики синтезу зразків ПЦС/[ОМІм][ВF₄]

Вміст [ОМІм][ВF ₄], мас.%	ΔH_I^a , Дж·Г ⁻¹	$\Delta H_{II(доотв)}$, Дж·Г ⁻¹	T_{maxII}^b , °C
0,0	15	755	294
0,5	474	296	219
1,0	537	233	218
2,0	544	223	221
3,0	567	203	218
4,0	650	120	220
5,0	656	114	218

^a ΔH_I – ентальпія утворення ПЦС на I-му етапі синтезу зразків ($\Delta H_I = \Delta H_{заг} - \Delta H_{II(доотв)}$); ^b T_{maxII} – температура основного максимуму екзотермічного доотвердження на II-му етапі синтезу зразків

$$\alpha_I = \frac{\Delta H_{заг} - \Delta H_{II(доотв)}}{\Delta H_{заг}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\alpha_{II} = \alpha_I + \frac{\Delta H_{II(доотв)t}}{\Delta H_{заг}} \times 100\% \quad (3)$$

де $\Delta H_{заг}$ – загальна ентальпія утворення ПЦС за 100%-вої конверсії ціанатних груп ДЦБЕ, $\Delta H_{заг} = 770$ Дж·Г⁻¹ [1]; $\Delta H_{II(доотв)t}$ – ентальпія утворення ПЦС в певний момент часу t реакції на II-му етапі синтезу зразка.

Методом ДСК підтверджено, що значний каталітичний ефект [ОМІм][ВF₄] на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ виявляється вже за концентрації IP 0,5 мас.%, і зростає зі збільшенням її

вмісту (рис. 3, табл. 3). Про це свідчить той факт, що під час синтезу ПЦС у присутності $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ у $\sim 32\text{--}44$ рази (0,5–5,0 мас.%) збільшуються значення ΔH_1 та у $\sim 2,6\text{--}6,6$ разів зменшуються значення $\Delta H_{\text{II(доотв)}}$ (табл. 3). При цьому слід зазначити, що за присутності ІР реакція доотвердження ДЦБЕ починається за нижчих температур (на $5\text{--}7^\circ\text{C}$) порівняно з індивідуальною ПЦС, та температурне положення максимуму екзотерми (T_{maxII}) зміщується на $73\text{--}76^\circ\text{C}$ в область нижчих температур залежно від вмісту ІР. Каталітичний ефект ІР також підтверджується температурними та концентраційними залежностями конверсії α_1 та α_{II} , отриманими за даними ДСК та ФТІЧ спектроскопії (рис. 4, 5), які добре узгоджуються.

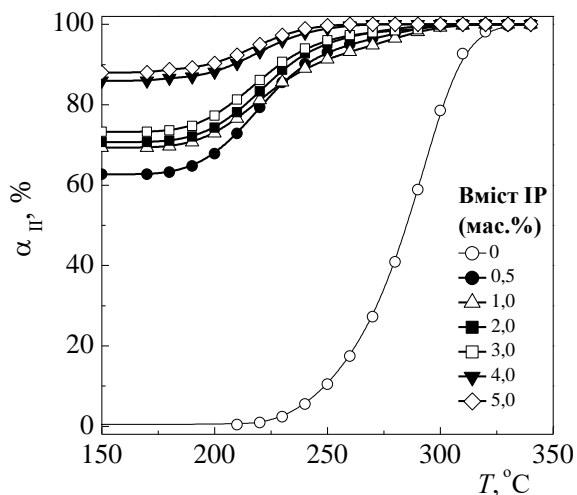


Рис. 4. Вплив вмісту $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ на α_{II} під час II-го етапу синтезу зразків ПЦС/ $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$.

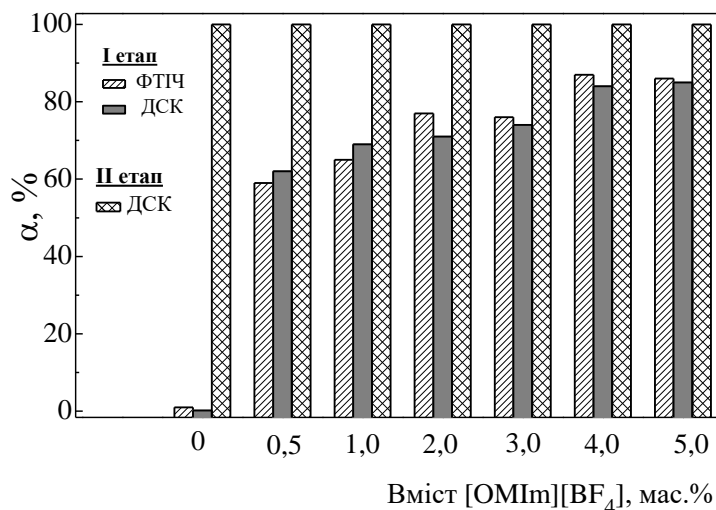


Рис. 5. Концентраційні залежності конверсії ціанатних груп у зразках ПЦС/ІР після I-го (α_1) та II-го (α_{II}) етапів їх синтезу.

Базуючись на літературних даних щодо застосування кислот Льюїса як каталізаторів поліциклотримеризації диціанових естерів [2, 3] та проведених ФТІЧ спектральних досліджень (рис. 6), якими зафіксовано появу в ФТІЧ спектрах нової смуги поглинання за 2330 cm^{-1} , яка свідчить про утворення іонів псевдонітрилію $[\text{CN}]^{\delta+}[\text{OMIm}]^{\delta-}$, запропоновано механізм каталізу даною ІР реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ під час формування ПЦС (рис. 7).

Методами ДСК та ФТІЧ спектроскопії зафіксовано, що на відміну від індивідуальної ПЦС, синтезованої у тонкому шарі безпосередньо на NaCl склі, збільшення майже у 100 разів товщини зразка

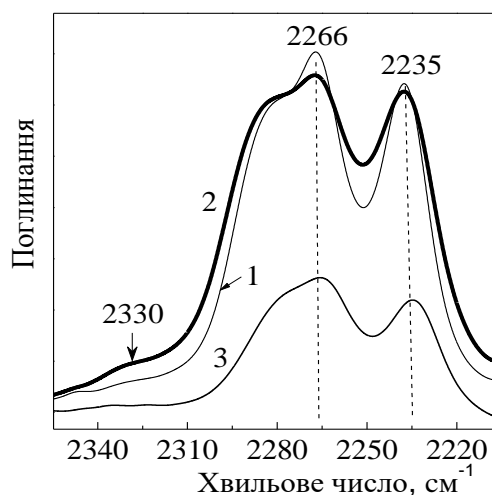


Рис. 6. ФТІЧ спектри: 1 – ДЦБЕ; 2 – ДЦБЕ/ $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ = 95,0/5,0 мас.%, ($T=25^\circ\text{C}$); 3 – ПЦС/ $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ = 95,0/5,0 мас.%, ($T=150^\circ\text{C}$, $t=360\text{ хв}$).

2. Martin D., Weise A. // Chem. Ber, **100**, 3747–3755 (1967).

3. Martin D., Bauerand M., Pankratov V. A. // Russ. Chem. Rev., **47**, 975-990 (1978).

(з $h \sim 0,02$ мм до $h \sim 2,0$ мм) на I-му етапі синтезу призвело до радикального зниження значення α_{\max} з 89 % до $\sim 1-2$ % (табл. 2, рис. 5), 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 II-го етапу синтезу конверсія α_{II} досягає ~ 100 % (рис. 5).

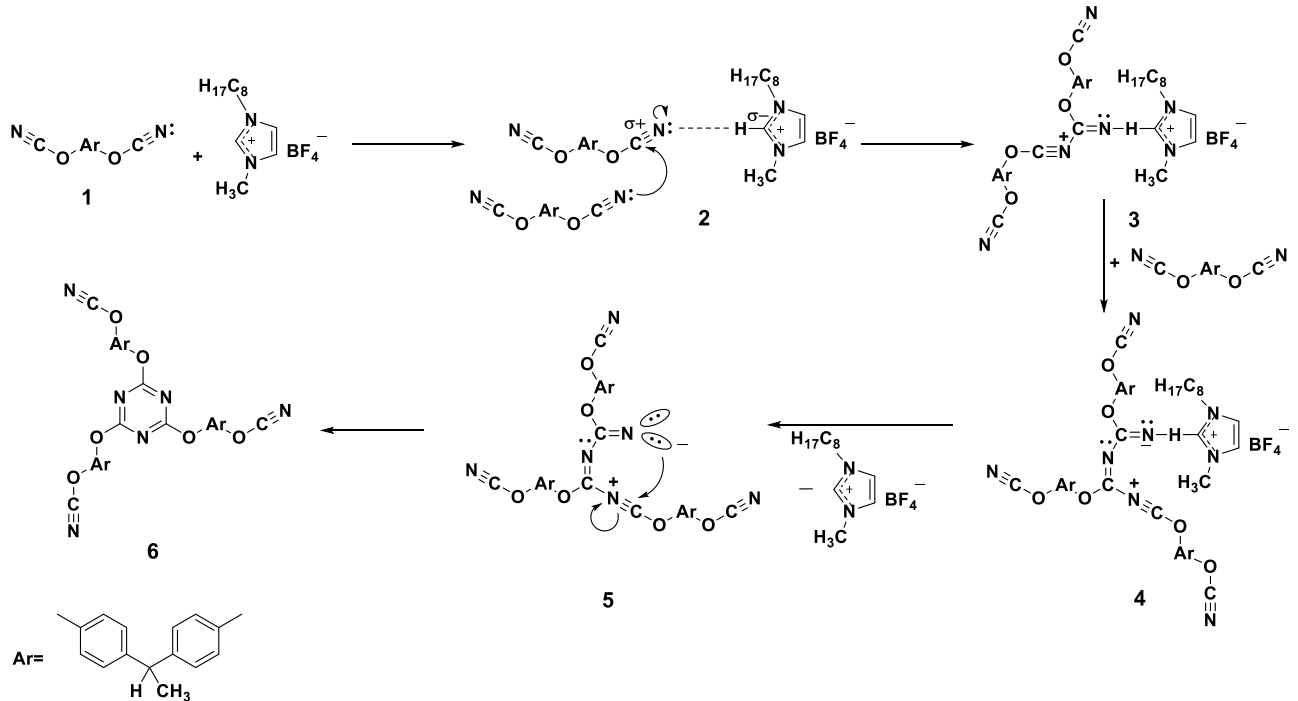


Рис. 7. Запропонований механізм каталізу [OMIm][BF₄] поліциклотримеризації ДЦБЕ шляхом формування іонів псевдонітрилію [CN]^{δ+}[OMIm]^{δ-}.

Підсумовуючи вище зазначені закономірності впливу [OMIm][BF₄] на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ можна зробити висновок, що дана ІР виконує функцію каталізатора зазначеної реакції, ефективність якого зростає зі збільшенням його вмісту. Каталітичний ефект [OMIm][BF₄] обумовлений формуванням іонного [CN]^{δ+}[OMIm]^{δ-} комплексу, який завдяки утворенню координаційних центрів прискорює реакцію молекул ДЦБЕ.

ГІБРИДНІ ПОЛІМЕРНІ СІТКИ НА ОСНОВІ ПОЛЦІАНУРАТУ ТА РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ПРОТОННИХ ІОННИХ РІДИН

Синтезовано зразки гібридних полімерних сіток ПЦС/[PHMG][TS] та ПЦС/[HEAIm][HCl] на основі ДЦБЕ та реакційноздатних ІР (1,0 мас.%), а саме протонного [HEAIm][HCl] або полімерного протонного [PHMG][TS], та визначено вплив ІР на перебіг поліциклотримеризації ДЦБЕ, а також на термостійкість та в'язко-пружні властивості отриманих матеріалів. Синтез зразків проводили за ступінчастим режимом ($T/\text{час}$): 150°C/8год, 180°C/3год, 210°C/3год, 230°C/1год. Кінетичні дослідження методом ФТІЧ спектроскопії виконували в умовах, аналогічних до попередньої серії зразків.

Методом ФТІЧ спектроскопії встановлено (рис. 8, 9), що полімеризація ДЦБЕ у присутності [HEAIm][HCl] ([PHMG][TS]) відбувається зі зменшенням значення t_a

на 20 хв (15 хв) водночас зі зростанням показника W_{\max} на 15 % (10 %) порівняно з відповідними величинами, характерними для індивідуальної ПЦС (табл. 4). Отримані дані дозволяють стверджувати, що реакційноздатні протонні ІР каталізують процес поліциклотримеризації ДЦБЕ під час формування ПЦС. Встановлено також, що за даних умов значення α_{\max} для зразків ПЦС/ІР на 7–11 % нижчі порівняно з індивідуальною ПЦС, що свідчить про кінетичні утруднення перебігу поліциклотримеризації на кінцевій стадії реакції (табл. 4).

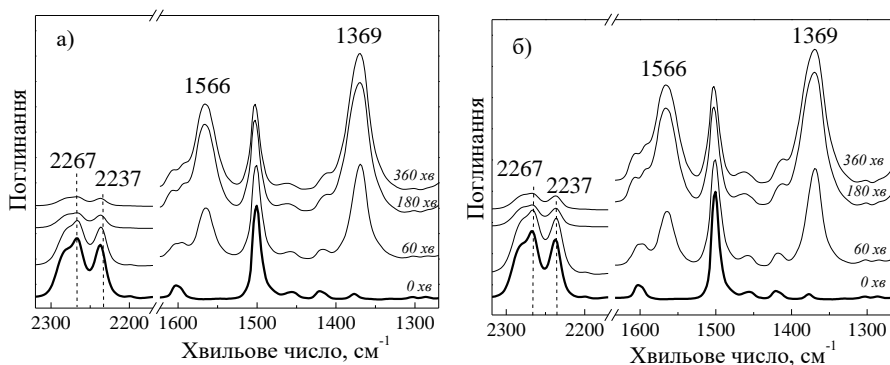


Рис. 8. ФТІЧ спектри зразків: ПЦС/[HEAIm][HCl] (а); ПЦС/[PHMG][TS] (б) (синтез: $T_{\text{const}} = 150^\circ\text{C}$).

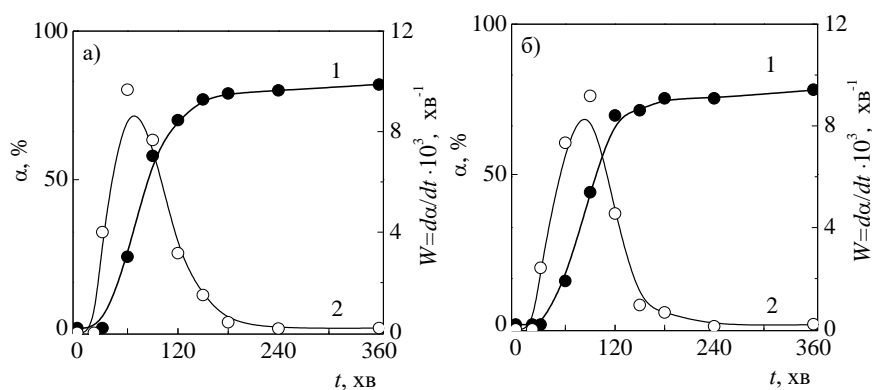


Рис. 9. Залежність (1) конверсії $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$, α , та (2) швидкості реакції, W , від часу реакції, t , для зразків ПЦС/[HEAIm][HCl] (а) і ПЦС/[PHMG][TS] (б).

Таблиця 4

Кінетичні параметри утворення ПЦС за присутності реакційноздатної ІР (синтез: $T_{\text{const}} = 150^\circ\text{C}$, $t = 360$ хв, 1,0 мас.% ІР)

Зразок	α_a , %	t_a , хв	$W_{\max} \times 10^3$, хв ⁻¹	t_{\max} , хв	α_{\max} , %
ПЦС/[HEAIm][HCl]	6	40	9,7	60	82
ПЦС/[PHMG][TS]	6	45	9,2	88	78
ПЦС ^a	6	60	8,4	89	89

^a Дані наведені для порівняння

Методом ФТІЧ спектроскопії на модельних зразках складу ПЦС/ІР = 50/50 (мас.%) було підтверджено хімічну взаємодію між ІР та ДЦБЕ (рис. 10). Встановлено, що вже на стадії змішування ДЦБЕ з ІР ($T_{\text{зм}} = 100^\circ\text{C}$, $t_{\text{зм}} = 5$ хв) у ФТІЧ спектрах сумішей з'являються нові смуги поглинання з максимумами за 1706 cm^{-1} для ДЦБЕ/[HEAIm][HCl] (рис. 10а, крива 3) або за 1565 та 1365 cm^{-1} для ДЦБЕ/[PHMG][TS] (рис. 10б, крива 3), які свідчать про ковалентне зв'язування $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ груп ДЦБЕ з функціональними групами ІР. Формування гібридної ПЦС/ІР сітки за рахунок хімічного вбудовування ІР до ПЦС підтверджується появою нових

смуг поглинання в ФТІЧ спектрах з максимумами за 1706 , 1633 та 1440 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$, відповідно) для зразка ПЦС/[HEAIm][HCl] та за 1391 , 1512 cm^{-1} і 1544 cm^{-1} (валентні коливання груп $\text{C}=\text{N}$ у циклічних структурах) для зразка ПЦС/[PHMG][TS] (рис. 10а та 10б відповідно, криві 4).

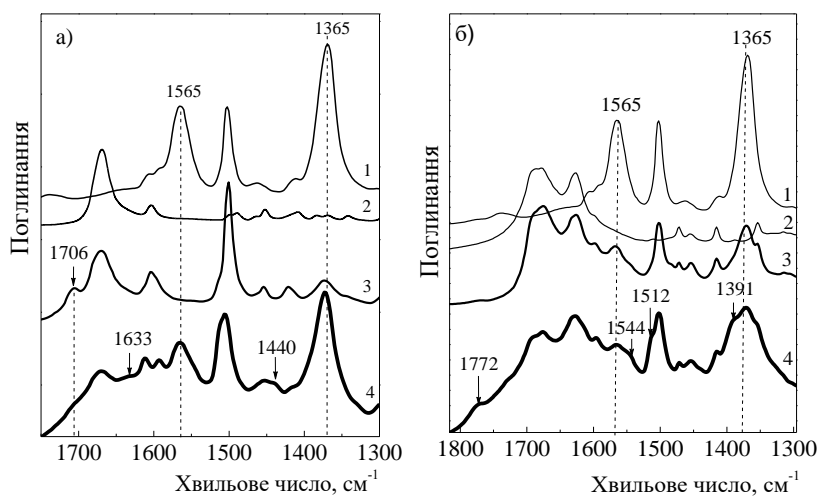


Рис. 10. ФТІЧ спектри: 1 – ПЦС (синтез: $T = 150^\circ\text{C}$, $t = 360$ хв); 2 – IP; 3 – суміш ДЦБЕ/IP = 50/50 (змішування: $T_{\text{зм}} = 100^\circ\text{C}$, $t_{\text{зм}} = 5$ хв); 4 – гібридна ПЦС/IP сітка = 50/50 (синтез: $T_{\text{const}} = 150^\circ\text{C}$, $t = 360$ хв); (а), (б) – зразки з [HEAIm][HCl] і з [PHMG][TS], відповідно.

Базуючись на відомих літературних даних щодо механізму каталізу поліцикло-тримеризації ДЦБЕ сполуками, що містять $-\text{OH}$ та $>\text{NH}$ групи [4, 5], та отриманих ФТІЧ спектральних даних (рис. 10), запропоновано схему хімічних реакцій, які відбуваються між компонентами системи та зумовлюють формування гібридних ПЦС/IP (рис. 11, 12).

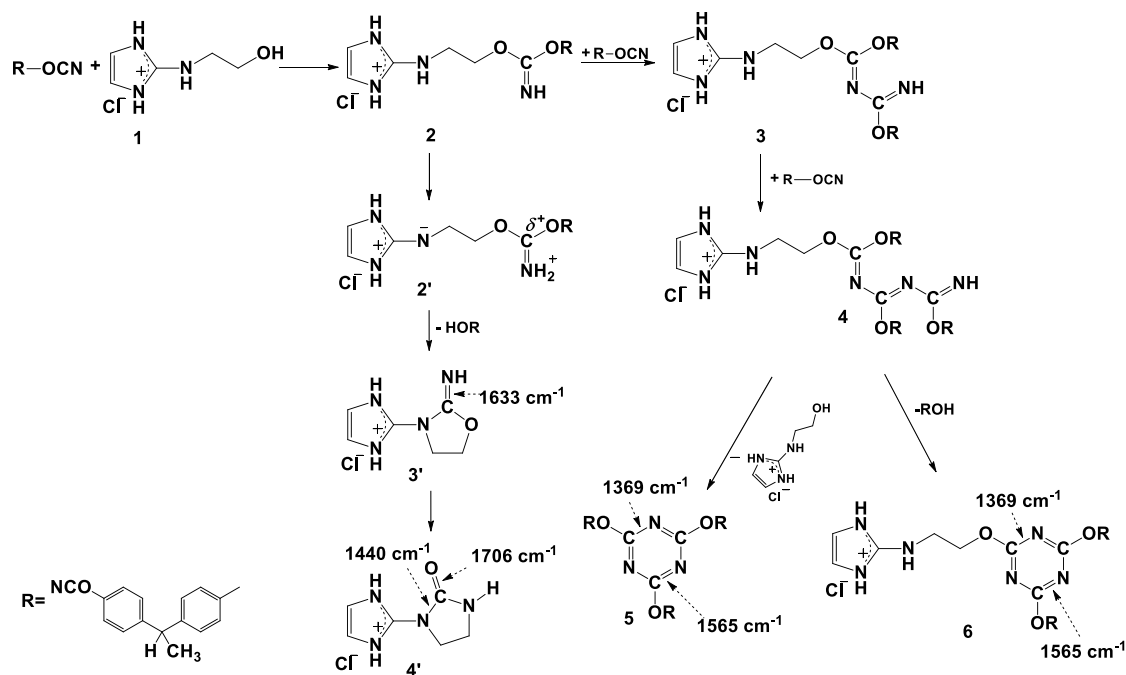


Рис. 11. Запропонована схема хімічних реакцій під час утворення гібридної ПЦС/[HEAIm][HCl].

4. Grigat E., Pütter R. // Chem. Ber., **97**, 3027–3035 (1964).

5. Bauer J., Bauer M. // Macromol. Chem. Phys., **202**, 2213–2220 (2001).

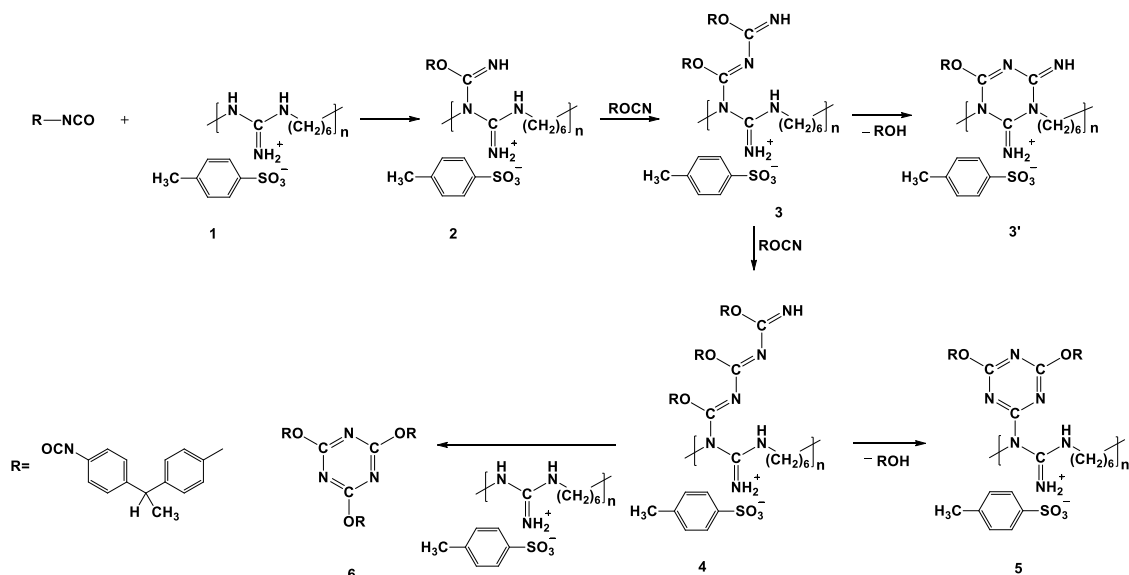


Рис. 12. Запропонована схема хімічних реакцій під час утворення гібридної ПЦС/[PHMG][TS].

Методом ТГА знайдено (рис.13, табл. 5), що синтезовані гібридні ПЦС/ІР зберігають високу термостійкість подібно до ПЦС, при цьому незалежно від типу ІР початок інтенсивної термодеструкція (T_d) зразків відбувається за 420–424°C; температура максимальної швидкості втрати маси ($T_{d(\text{макс})}$) становить 438–443°C; зразки мають високий коксовий залишок ($m_{\text{кокс}} \approx 45\text{--}46\%$). Методом ДМТА (рис. 14, табл. 5) виявлено значний вплив [HEAIm][HCl] та, особливо, [PHMG][TS], на в'язкопружні властивості зразків ПЦС/ІР: зафіксовано зменшення на 15–21°C температури склування ($T_{\text{скл}}$), зростання у $\sim 1,8$ рази висоти максимуму $\tan \delta_{\text{макс}}$, розширення інтервалу склування (ΔT), а також зміни значень модуля пружності (E') порівняно з ПЦС. Це можна пояснити зміною рухливості кінетичних сегментів у ПЦС за рахунок хімічного вбудовування реакційноздатних ІР в сітку. При цьому вплив полімерного протонного [PHMG][TS] на зміну рухливості кінетичних сегментів ПЦС виявився більш суттєвим, що може бути пов'язано з вбудовуванням великих за молекулярною масою молекул ІР в структуру сітки ($M = 12520\text{--}15650$ г/моль).

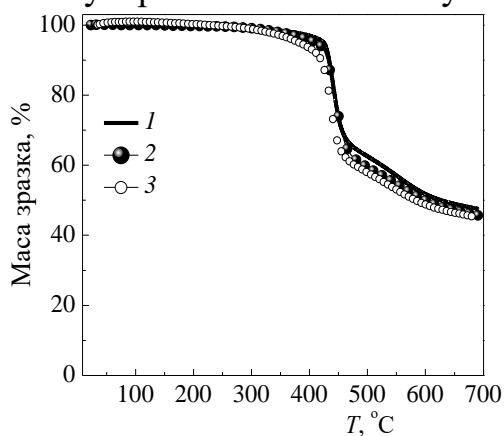


Рис. 13. ТГА криві для зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/[HEAIm][HCl]; 3 – ПЦС/[PHMG][TS].

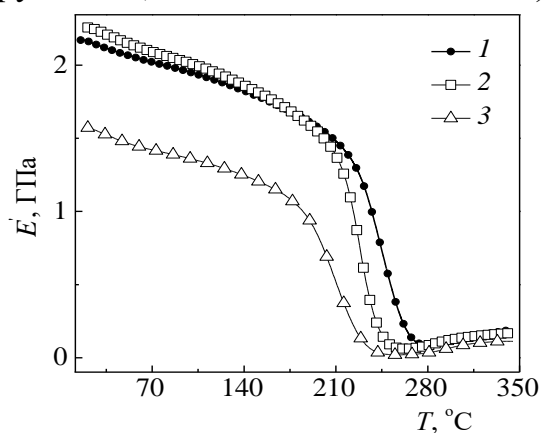


Рис. 14. Температурні залежності E' зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/[HEAIm][HCl]; 3 – ПЦС/[PHMG][TS].

Термічні та в'язко-пружні характеристики гібридних ПЦС/ІР

Зразок	$T_{д(макс)}^a$, °C	$m_{кокс}^b$, %	$T_{скл}$, °C	$\tan \delta_{макс}^B$	ΔT^r , °C
ПЦС/[HEAIm][HCl]	443	46	248	0,67	40
ПЦС/[PHMG][TS]	438	45	242	0,68	42
ПЦС	441	47	263	0,38	33

^a $T_{д(макс)}$ – температура максимальної швидкості деструкції; ^b $m_{кокс}$ – коксовий залишок в інертній атмосфері за $T = 680^\circ\text{C}$; ^B $\tan \delta_{макс}$ – максимум $\tan \delta$; ^r ΔT – інтервал склування на $1/2$ висоти $\tan \delta_{макс}$

Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних зроблено висновок, що досліджені реакційноздатні ІР, а саме протонний [HEAIm][HCl] та полімерний протонний [PHMG][TS], виконують функцію каталізатора реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ, а також є реакційноздатними модифікаторами для ПЦС, яка формується за їх присутності, при цьому зберігається цінний комплекс властивостей сітчастих поліціануратів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІНЕРТНОГО [HPr][BF₄] НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ, СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЦІАНУРАТНИХ СІТОК ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

У даному розділі було досліджено функціональну роль апротонного [HPr][BF₄] (1,0–40 мас.%), інертного до ДЦБЕ, під час синтезу серії зразків складу ПЦС/[HPr][BF₄] в умовах динамічного нагрівання від $T = 25^\circ\text{C}$ до 250°C зі швидкістю $0,5^\circ\text{C}/\text{хв}$, що забезпечило повну конверсію ціанатних груп ДЦБЕ (за даними ФТІЧ спектроскопії).

Методом ФТІЧ спектроскопії за методикою, аналогічною до попередніх серій зразків, визначено кінетичні параметри поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності [HPr][BF₄] (рис. 15, табл. 6) і зроблено висновок щодо каталітичного ефекту на даний процес інертного апротонного [HPr][BF₄], який залежить від вмісту ІР і проявляється у зростанні значень $\alpha_{макс}$ на 6,6–16,7 % та $W_{макс}$ у 1,6–2,1 разів, зменшенні на 37–40 хв значення t_a (за виключенням ПЦС/[HPr][BF₄] = 60/40). Зафіксовано, що присутність 40 мас.% [HPr][BF₄] спричиняє досягнення 100%-вої конверсії –O–C≡N груп вже за 150 хв від початку синтезу (рис. 15, крива 4). Вірогідно, після переходу системою точки гелю, наявність рідкої мікрофази ІР у

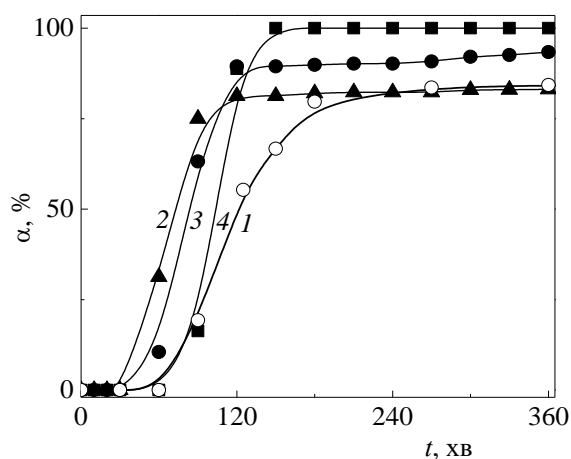


Рис. 15. Залежність конверсії α O–C≡N груп від часу реакції t для зразків ПЦС/[HPr][BF₄] за вмісту ІР, мас. %: 1 – 0, 2 – 1,0, 3 – 20, 4 – 40.

жорсткій поліціануратній сітці, що формується, суттєво полегшує дифузію ціанатних груп і спричиняє зростання конверсії.

Таблиця 6

Кінетичні параметри утворення ПЦС/[НРур][BF₄] ($T_{\text{const}} = 150^{\circ}\text{C}$, $t = 360$ хв)

Параметр	Вміст [НРур][BF ₄], мас.%			
	0	1,0	20	40
t_a , хв	60	20	23	60
$W_{\text{max}} \times 10^3$, хв ⁻¹	7,7	12,5	13,8	16,7
α_{max} , %	83,3	84,1	93,4	100,0

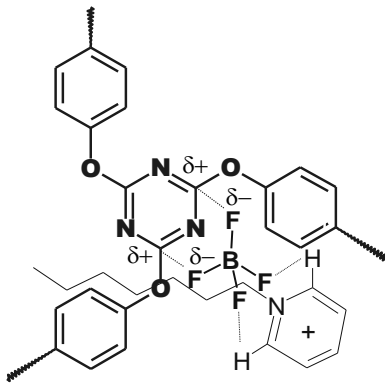


Рис. 16. Запропонована схема комплексу [ПЦС]^{δ+}-[BF₄]^{δ-}.

Методом ФТІЧ спектроскопії зафіксовано, що присутність [НРур][BF₄] в композиті спричиняє аномальне зміщення (на 5–8 см⁻¹) в область високих частот основних смуг поглинання триазинових циклів ПЦС, а також значний зсув (на 6–13 см⁻¹) характеристичних смуг поглинання аніону [BF₄]⁻ в область низьких частот. Зафіксовані зміщення можуть вказувати на взаємодію [BF₄]⁻ з електрофільними центрами триазинових циклів, що локалізовані на атомах карбону (рис. 16). Водночас, зсуву смуги поглинання кільця піридину не зафіксовано, тобто катіон [НРур]⁺ не бере участь у формуванні комплексу з ПЦС.

Методом ДМТА визначено вплив вмісту [НРур][BF₄] на в'язко-пружні властивості зразків ПЦС/[НРур][BF₄] і встановлено (рис. 17), що в усіх зразках у склоподібному стані має місце значне зростання значень E' (рис. 17а), що обумовлено наявністю додаткових фізичних зв'язків між компонентами системи за рахунок формування вищезазначеного комплексу $\text{C}^{\delta+} \cdots [\text{BF}_4]^{\delta-}$. З підвищенням температури внаслідок розморожування, перш за все рухливості молекул [НРур][BF₄], зазначені комплекси руйнуються, та спостерігається зменшення значення E' зразків аналогічно до поведінки пластифікованих зразків. Так, значення $T_{\text{скл}}$ для ПЦС/ІР із вмістом ІР 20, 30 та 40 мас.% знижуються до 217°C, 151°C та 111°C відповідно (рис. 17б). Наряду з цим, відбувається зростання висоти $\tan \delta$ внаслідок збільшення рухливості кінетичних сегментів ПЦС. Зростання фізико-механічних показників для зразків ПЦС/[НРур][BF₄] (табл. 7) також є результатом підвищення рівня міжмолекулярних взаємодій за рахунок формування зазначеного комплексу.

Таблиця 7

Механічні характеристики ПЦС/[НРур][BF₄] зразків

Вміст ІР, мас.%	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
0	2050	30,1	1,6
20	3074	65,4	2,8
30	2259	66,2	3,7
40	1796	40,3	2,7

E : модуль Юнга; σ_p : міцність на розтяг; ε_p : відносне подовження за розриву

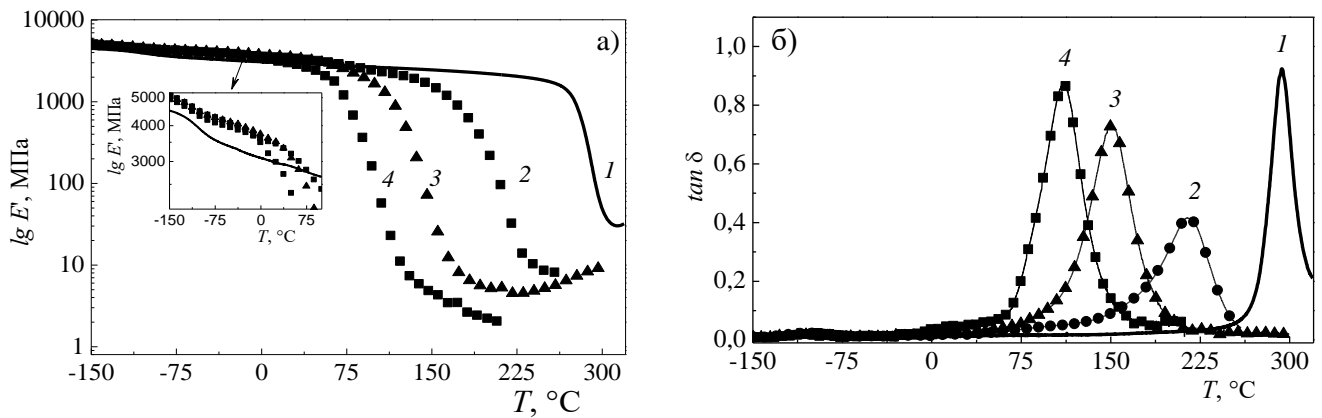


Рис. 17. Температурна залежність E' (а) та $\tan \delta$ (б) за 1 Гц для зразків ПЦС/[HPyr][BF₄] за вмісту IP, мас.‰: 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40.

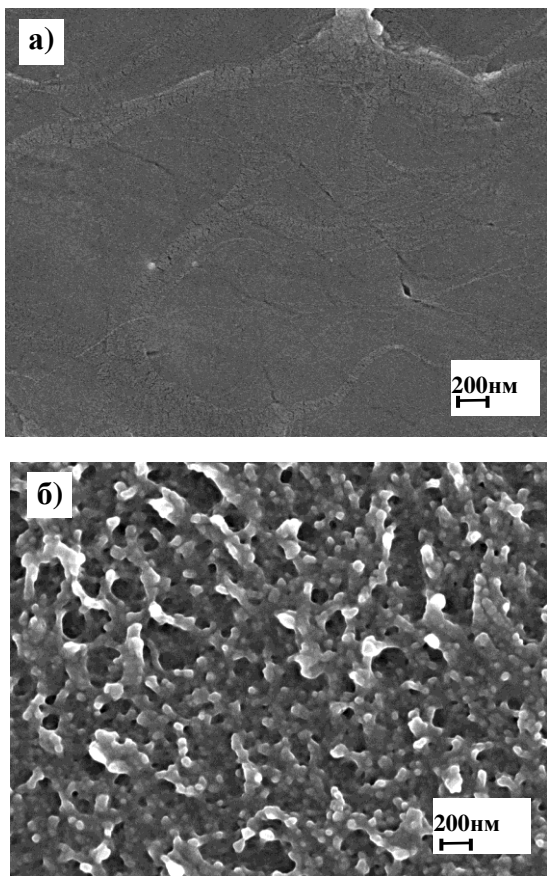


Рис. 18. СЕМ мікрофотографії зразків: ПЦС/[HPyr][BF₄] = 60/40 мас.‰ (а), ПЦС_{40екст} (б).

У наступній серії зразків нанопористу структуру було сформовано шляхом екстракції [HPyr][BF₄] (20–40 мас.‰) з плівкових ПЦС/[HPyr][BF₄] композитів. Методами СЕМ комбінованої з ЕДР спектроскопією та ДСК-термопорометрії було визначено, відповідно, морфологічні особливості та основні параметри пористої структури (рис. 18, табл. 8). Як і очікувалося, в отриманих нанопористих зразках ПЦС_{екст} методом ЕДР спектроскопії зафіксовано відсутність елементів В та F, що підтверджує повну екстракцію [HPyr][BF₄] з композитів. Знайдено, що на відміну від вихідних зразків ПЦС/[HPyr][BF₄], які характеризуються однорідною структурою без ознак фазового поділу компонентів (рис. 18а), після екстракції [HPyr][BF₄] в даних зразках формується та чітко фіксується розвинена нанопориста структура (рис. 18б) з високим ступенем регулярності та з середнім діаметром пор $D_{пор(сеп)} \approx 40\text{--}65$ нм (дані СЕМ, табл. 8) або 45–60 нм (дані ДСК-термопорометрії, табл. 8). Встановлено, що величина $D_{пор(сеп)}$, а також значення

загального об'єму пор ($V_{пор}$) та питомої площі поверхні ($S_{пит}$) у досліджених нанопористих зразках закономірно зростають із збільшенням концентрації [HPyr][BF₄] у зразку до екстракції. Так, вимивання [HPyr][BF₄] обумовлює збільшення величини $S_{пит}$ у ~ 4 рази для ПЦС_{20екст} та у $\sim 7,7$ разів для ПЦС_{40екст} порівняно з вихідним ПЦС_{екст} ($S_{пит} = 19$ м²/г). Таким чином, можна цілеспрямовано змінювати характеристики пористої структури нанопористих зразків шляхом варіювання вихідного вмісту [HPyr][BF₄].

Основні параметри пористої структури зразків ПЦС

Зразок	$D_{пор(сер)}$, нм		Загальний об'єм пор $V_{пор}$, см ³ ·г ⁻¹	Питома площа поверхні, $S_{пит}$, м ² /г
	СЕМ	ДСК _{терм}		
ПЦС _{20екст}	40	45	0,037	76
ПЦС _{30екст}	60	60	0,120	122
ПЦС _{40екст}	65	60	0,124	147

Методом ТГА визначено, що стійкість до термодеструкції нанопористих зразків є високою ($T_d = 395\text{--}399^\circ\text{C}$, залежно від вихідного вмісту IP) та вищою порівняно з відповідними зразками ПЦС/[НРуг][BF₄] ($T_d \approx 335\text{--}340^\circ\text{C}$). При цьому термостійкість нанопористих зразків, практично, не залежить від вихідного вмісту [НРуг][BF₄] в зразках ПЦС/[НРуг][BF₄], тобто за даних умов IP суттєво не впливає на хімічну структуру сітки, що формується.

Таким чином, на основі отриманих експериментальних результатів можна зробити висновок, що інертний апротонний [НРуг][BF₄] під час синтезу зразків ПЦС/[НРуг][BF₄] виконує роль каталізатора реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ, а також наповнювача та пороутворювача отриманих систем. Слід зазначити, що після отримання нанопористих зразків шляхом екстракції [НРуг][BF₄] отриманий полімерний плівковий матеріал зберігає достатньо високу термостійкість.

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 IP 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.

3. Визначено, що каталітична активність інертних апротонних [ОМІm][BF₄] і [НРуг][BF₄] обумовлена здатністю утворювати з $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ групами ДЦБЕ проміжний

комплекс, відповідно, $[\text{CN}]^{\delta+}[\text{OMIm}]^{\delta-}$ і $[\text{CN}]^{\delta+}[\text{HPyr}]^{\delta-}$ та запропоновано механізми каталізу.

4. Встановлено, що у присутності реакційноздатних $[\text{HEAIm}][\text{HCl}]$ або $[\text{PHMG}][\text{TS}]$, процес поліциклотримеризації ДЦБЕ починається з утворення ковалентних зв'язків між його $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ групами та $-\text{OH}$ і/або $>\text{NH}$ 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 ($T_{\text{скл}} \approx 242\text{--}284^\circ\text{C}$) та термостійкість ($T_{\text{д}} \approx 420\text{--}424^\circ\text{C}$).

5. Виявлено, що використання інертного апротонного $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ як наповнювача в *in situ* синтезі ПЦС обумовлює суттєві зміни в ПЦС/ $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ композитах комплексу фізико-хімічних та механічних властивостей за рахунок взаємодії аніонів $[\text{BF}_4]^{-}$ з електрофільними центрами триазинових кілець ПЦС. При цьому, залежно від вмісту ІР в ПЦС (20–40 мас.%) зафіксовано зростання модуля пружності, E' у склоподібному стані на $\sim 10\text{--}25\%$, підвищення на $\sim 34\text{--}120\%$ показників міцності на розтяг; зростання на 10–50 % модуля Юнга; збереження високої термостійкості ($T_{\text{д}} \sim 330\text{--}340^\circ\text{C}$). Одночасно виявлено пластифікуючий ефект даної ІР, що зумовило зниження величини температур склування зразків до $T_{\text{скл}} \approx 111\text{--}217^\circ\text{C}$ (залежно від вмісту ІР).

6. Розроблено ефективний спосіб створення плівкових нанопористих ПЦС шляхом повної екстракції $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ із ПЦС/ІР композитів. Встановлено, що використання $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ як пороутворювача дозволяє отримати плівкові матеріали з високою термостійкістю ($T_{\text{д}} \approx 395\text{--}399^\circ\text{C}$), яка, практично, не залежить від вмісту пороутворювача, та регулярною нанопористою структурою з середнім діаметром пор $\sim 40\text{--}65$ нм і питомою площею поверхні, що у $\sim 4\text{--}7,7$ разів (залежно від кількості ІР, що була екстрагована) більша порівняно з індивідуальним ПЦС. Отримані нанопористі ПЦС перспективні для застосування як термостійкі мембрани.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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. - V. 148, P. 14-26.

Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, дослідження отриманих зразків різними методами, обробка та аналіз отриманих даних, участь у написанні статті.

2. 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.

Особистий внесок дисертанта: пошук та аналіз літератури та участь у написанні статті.

3. Файнлейб О.М. Вплив іонних рідин на особливості формування сітчастого поліціанурату / О.М. Файнлейб, А.В. Ващук, О.М. Старostenko,

О.П. Григор'єва, С.П. Рогальський, D. Grande // Полімерний журнал. – 2018. – Т. 40, № 2. С. 71-79.

Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експериментів, обробка експериментальних даних, участь в аналізі результатів та написанні статті.

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

Особистий внесок дисертанта: планування і проведення експерименту, дослідження отриманих зразків різними методами, обробка та аналіз отриманих даних, участь у написанні статті.

5. 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. – V. 10, № 9. P. 722-729.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні і проведенні експерименту, математичній обробці даних, аналізі отриманих результатів і написанні статті.

6. Пат. 112043 Україна, МПК C08G73/00. Спосіб одержання поліціанурату / О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва, О.М. Старостенко, А.В. Ващук, С.П. Рогальський, І.Ю. Даниленко, Д. Гранде. Опубл. 11.07.2016. – Бюл. № 13.

Особистий внесок дисертанта: участь у плануванні і проведенні експерименту, аналізі отриманих результатів і написанні патенту.

7. 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 // 4th 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, A. Vashchuk, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 3rd CEEP 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, A. Vashchuk, O. Starostenko, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 11th 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, 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.

11. 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.

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

13. Fainleib A. Novel porous polycyanurates generated using ionic liquids as porogens / A. Fainleib, O. Starostenko, A. Vashchuk, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // 24th 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, A. Vashchuk, O. Grigoryeva, S. Rogalsky, D. Grande // Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface". – Kyiv, 2016. – P. 157.

15. 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.

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

17. 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.

18. 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.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

22. 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 // 46th Annual meeting of the French polymer group. – France, Paris, 2017. – P. 1-2.

23. 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 // 10th 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, 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. – С. 319-320.

АНОТАЦІЯ

Ващук А.В. Синтез, структура і властивості сітчастих поліціануратів та нанопористих матеріалів, одержаних з використанням іонних рідин. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційну роботу присвячено синтезу поліціануратних сіток (ПЦС) у присутності іонних рідин (ІР) як мультифункціональних агентів: каталізатор, реакційноздатний модифікатор, наповнювач та пороутворювач. Вперше синтезовано та досліджено кінетичні закономірності формування сітчастих поліціануратів за присутності ІР різного типу, а саме апротонних ($[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ або $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$), протонного ($[\text{HEAIm}][\text{HCl}]$) та полімерного протонного ($[\text{PHMG}][\text{TS}]$). З використанням модельних досліджень запропоновано схеми хімічного вбудовування протонних $[\text{HEAIm}][\text{HCl}]$ або $[\text{PHMG}][\text{TS}]$ до структури поліціануратної сітки. Запропоновано механізм каталізу поліциклотримеризації ДЦБЕ апротонними $[\text{OMIm}][\text{BF}_4]$ або $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ за рахунок утворення перехідних комплексів $[\text{CN}]^{\delta+}[\text{OMIm}]^{\delta-}$ та $[\text{CN}]^{\delta+}[\text{HPyr}]^{\delta-}$, відповідно. Синтезовано сітчасті поліціанурати з високим ступенем наповнення $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ (20–40 мас.%), встановлено вплив вмісту даної ІР на кінетичні особливості синтезу поліціануратів та зафіксовано формування комплексу між аніонами $[\text{BF}_4]^{\delta-}$ та електрофільними центрами $[\text{ПЦС}]^{\delta+}$ триазинових кілець, також визначено комплекс властивостей синтезованих ПЦС, наповнених даною ІР. Розроблено ефективний спосіб одержання плівкових нанопористих сітчастих поліціануратів шляхом екстракції апротонного $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ з ПЦС/ $[\text{HPyr}][\text{BF}_4]$ композиту та визначено їхні морфологічні особливості, параметри пористої структури та термічні властивості.

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

SUMMARY

Vashchuk A.V. Synthesis, structure and properties of crosslinked polycyanurates and nanoporous materials generated by using ionic liquids. – On the right of manuscript.

Thesis for candidate of chemical sciences degree, speciality 02.00.06 - Chemistry of macromolecular compounds. - Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the synthesis of polycyanurates networks (PCNs) in the presence of ionic liquids (ILs) as multifunctional agents: catalyst, reactive modifier, filler or porogen. Kinetics of PCNs formation in the presence of ILs of various types, namely, aprotic ([OMIm][BF₄] or [HPyr][BF₄]), protic ([HEAIm][HCl]) or polymeric protic ([PHMG][TS]) were studied. A strong acceleration effect of all ILs used on DCBE polycyclotrimerization was found and the IL catalytic activity could be ranked as follows: aprotic > protic > protic polymeric. One such acceleration effect in the presence of aprotic ILs was significantly higher due to its chemical inertness towards DCBE monomer. It is noteworthy that an amount of [OMIm][BF₄] as low as 0,5 wt.% accelerates dramatically the thermal curing process leading to the formation of a polycyanurate network. The conversion of DCBE increased with increasing [OMIm][BF₄] content (0,5–5,0 wt.%) in the temperature range studied. Plausible mechanism associated with the [OMIm][BF₄]-catalyzed DCBE polycyclotrimerization was newly proposed *via* the involvement of a $\sigma^+[\text{CN}]---[\text{OMIm}]^{\sigma-}$ complex as a key intermediate.

Hybrid polymer networks based on polycyanurates and protic [HEAIm][HCl] or polymeric protic [PHMG][TS] were synthesized. The plausible mechanisms of the resulting hybrid networks with fragments of ILs have been suggested. The chemical incorporation of both [HEAIm][HCl] and [PHMG][TS] resulted in the significant decrease of T_g values for corresponding PCN/IL networks caused by the formation of hybrid chemical structures with lower structural regularity than that of neat PCN. Nevertheless, TGA results revealed that the catalytic amounts of ILs had no major influence on the thermal stability of PCN-based networks compared to pure PCN.

Novel highly filled composites containing physically inserted [HPyr][BF₄] (20–40 wt.%) within the PCN network were investigated. The kinetics of the thermal curing process in the IL presence was studied by FTIR analysis, and the following conclusions could be underlined: (i) even 40 wt.% of IL accelerated the curing process, (ii) with an IL content increasing in the curing system, a higher total conversion was observed. A plausible mechanism based on the formation of a $[\text{CN}]^{\delta+}---[\text{HPyr}]^{\delta-}$ complex was firstly proposed to account for the acceleration effect of the IL on the curing process associated with PCN. Interestingly, FTIR investigations showed a shift of 5–8 cm⁻¹ toward the higher frequencies for the bands of PCN/[HPyr][BF₄] samples attributed to triazine ring compared to the individual PCN. On the contrary, the bands corresponding to [BF₄]⁻ anion shifted by 6–13 cm⁻¹ to the lower frequencies. These changes denote to interaction between [BF₄]⁻ and electrophilic centres of triazine rings localized at C atoms. It was found that PCN-[HPyr][BF₄] complex formation had an impact on the viscoelastic properties of PCN matrix by increasing the storage modulus in the temperature range below the glass transition. This conclusion is also confirmed by the results of physical-mechanical measurements. Then, with increasing temperature, this complex is destroyed, and the presence of detached [HPyr][BF₄] led to reduced T_g values up to 217°C, 151°C, and 111°C, respectively, for CER/[HPyr][BF₄] samples with 20, 30 and 40 wt.% IL. All systems had excellent thermal stability up to 300°C, indicating the formation of a densely crosslinked network even with a content of ionic liquid up to 40 wt.%.

An effective method of nanoporous PCN films generation was developed by extraction of aprotic [HPyr][BF₄] from PCN/[HPyr][BF₄] precursors and their morphological features, porous structure parameters and thermal properties were

determined. As it was expected, both the PCN and the PCN/[HPyr][BF₄] exhibited non-porous structure, whereas after extraction the samples displayed a nanoporous structure with average pore diameter of ~ 40–65 nm, depending on the [HPyr][BF₄] 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 [HPyr][BF₄] from PCN/[HPyr][BF₄] precursor samples. Thus, extraction of 20–40 wt.% [HPyr][BF₄] causes an increase in the specific surface area (76–147 m²/g) in comparison with the individual PCN by ~ 4,0–7,7 times. The TGA curves showed high thermal stability of the nanoporous films obtained with an onset decomposition temperature near 300°C.

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

АННОТАЦИЯ

Ващук А.В. Синтез, структура и свойства сетчатых полициануратов и нанопористых материалов, полученных с использованием ионных жидкостей.
– На правах рукописи.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - химия высокомолекулярных соединений. - Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертационная работа посвящена синтезу полициануратных сеток (ПЦС) в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) как мультифункциональных агентов: катализатор, реакционноспособный модификатор, наполнитель и порообразователь. Впервые синтезированы и исследованы кинетические закономерности формирования сетчатых полициануратов в присутствии ИЖ различного типа, а именно апротонных ([OMIm][BF₄] или [HPyr][BF₄]), протонного ([HEAIm][HCl]) и полимерного протонного ([PHMG][TS]). С использованием модельных исследований предложены схемы химического встраивания протонных [HEAIm][HCl] и [PHMG][TS] в структуру полициануратной сетки. Предложен механизм катализа процесса полициклотримеризации ДЦБЕ в присутствии [OMIm][BF₄] или [HPyr][BF₄] за счет образования переходных комплексов [CN]^{δ+}[OMIm]^{δ-} и [CN]^{δ+}[HPyr]^{δ-}. Синтезированы сетчатые полицианураты с высокой степенью наполнения (20–40 масс.%) апротонного [HPyr][BF₄], установлено влияние содержания данной ИЖ на кинетические особенности синтеза полициануратов и зафиксировано формирование комплекса между анионами [BF₄]^{δ-} и электрофильными центрами ([ПЦС]^{δ+}) триазиновых колец, также определен комплекс свойств синтезируемых ПЦС, наполненных данной ИЖ. Впервые разработан эффективный способ получения пленочных нанопористых сетчатых полициануратов путем экстракции апротонного [HPyr][BF₄] с ПЦС/[HPyr][BF₄] композитов и определены их морфологические особенности, параметры пористой структуры и термические свойства.

Ключевые слова: полицианурат, ионные жидкости, катализатор, мультифункциональный агент, порообразователь, нанопористые материалы