Шульженко Д.М. «Вплив амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів на процес формування, структуру та властивості нанокомпозитів на основі поліціануратів». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – «Хімія». – Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України, Київ, 2026.

Метою роботи є розробка методів синтезу гібридних органо-неорганічних нанокомпозитів на основі сітчастих поліціануратів за присутності амінофункціоналізованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) та визначення впливу хімічної будови, вмісту та методів диспергування нанонаповнювача на кінетичні закономірності формування, структуру, термічні, теплофізичні, в'язкопружні та інші властивості створених термостійких нанокомпозитів.

Актуальність даної роботи визначається одним з ключових завдань сучасної хімії високомолекулярних сполук − необхідністю створення нових мультифункціональних термостійких полімерних нанокомпозитів із прогнозованим та посиленим комплексом фізико-хімічних характеристик. Такі нанокомпозити здатні одночасно поєднувати декілька функціональних властивостей: високу термостійкість і стійкість до термоокиснювальної деструкції; високі температуру склування і модуль пружності у широкому діапазоні температур; покращені газотранспортні властивості та здатність до розділення газів; низьке водопоглинання і діелектричні втрати тощо. Це зумовлює перспективність їх використання у високотехнологічних галузях промисловості.

Особливе місце серед термореактивних смол займають ціанатестерні смоли (ЦЕС), поліциклотримеризація яких обумовлює формування густозшитих поліціануратних сіток (ПЦС) із високою температурою склування, термо- та радіаційною стійкістю, низькими діелектричними втратами і водопоглинанням, високою адгезією до металів, вугле- та склопластиків, високою стійкістю до дії агресивних середовищ тощо. Це зумовлює перспективність їх використання в

таких високотехнологічних галузях промисловості, як аерокосмічна, мікроелектронна, судно- та автомобілебудівна, енергетична тощо.

Водночас синтез ПЦС є тривалим високотемпературним процесом, що потребує використання специфічних каталізаторів, часто токсичних, а жорстка структура полімерної сітки зумовлює необхідність її модифікації.

Перспективним напрямом вирішення цих проблем є наномолекулярний дизайн ПЦС із використанням реакційноздатних POSS, які у своїй будові мають замкнений неорганічний кремнекисневий каркас та органічні замісники з різними функціональними групами. Функціоналізовані POSS здатні ковалентно вбудовуватися до поліціануратної сітки, що формується за їх присутності (метод *in situ*), рівномірно розподілятися у ПЦС-матриці, забезпечуючи неадитивне та синергічне підвищення фізико-хімічних та механічних характеристик навіть за надмалого вмісту (<<1 мас.%) нанонаповнювача. Отже, створення термостійких гібридних органо-неорганічних ПЦС/POSS нанокомпозитів із керованими властивостями є одним з актуальних завдань сьогодення.

Основними завданнями дослідження були: розроблення методів *in situ* синтезу гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокомпозитів на основі диціанатного естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) із використанням амінофункціоналізованих POSS різної будови та реакційної здатності, що містять в органічних замісниках первинні, вторинні або первинні та вторинні аміногрупи, і встановлення впливу їх хімічної будови та вмісту на формування гібридної поліціануратної сітки; встановлення особливостей впливу реакційноздатних та інертних нанонаповнювачів, що містять замкнені неорганічні поліедральні каркаси різної будови та мають різну реакційну здатність, на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ і фізико-хімічні властивості створених нанокомпозитів; визначення кінетичних закономірностей хімічного вбудовування аміно-POSS різної функціональності у сітку, що формується; оцінка впливу способу диспергування аміно-POSS у ДЦБЕ на структуру та комплекс властивостей створених нанокомпозитів; встановлення зв’язку між структурою і термічними, теплофізичними, в’язкопружними, газотранспортними

властивостями та водопоглинанням створених термостійких гібридних ПЦС/аміно-POSS нанокомпозитів.

У роботі використовували такі методи дослідження: Фур'є трансмісійна інфрачервона спектроскопія (ФТІЧ-спектроскопія); диференційна сканувальна калориметрія (ДСК); динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА); термогравіметричний аналіз (ТГА); рідкофазна ядерно-магнітно-резонансна спектроскопія (^{1}H ЯМР і ^{13}C ЯМР); сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДРС); визначення газопроникності, водопоглинання, густини тощо.

У дисертаційній роботі за результатами проведених досліджень вперше отримано та науково обґрунтовано закономірності формування гібридних органо-неорганічних поліціануратних нанокомпозитів, синтезованих на основі диціанатного естеру бісфенолу Е і надмалого вмісту (0,025 − 1,0 мас.%) амінофункціоналізованих POSS із різною будовою та функціональністю реакційноздатних органічних замісників: аліфатичний замісник з однією первинною аміногрупою (амінопропілізобутил POSS, APIB-POSS); аліфатичний замісник з первинною та вторинною аміногрупами (аміноетиламінопропілізобутил POSS, AEAPIB-POSS); або вісім аліфітично-ароматичних замісників, кожен з яких містить вторинну аміногрупу (*N*-феніламінопропіл POSS, *N*PAP-POSS). Також вперше визначено вплив вмісту нанонаповнювача та методів його диспергування на структуру, термічні, теплофізичні, в'язкопружні та інші властивості створених термостійких органо-неорганічних ПЦС/аміно-POSS нанокомпозитів.

У даній роботі отримані такі основні наукові результати:

1. Вперше проведені комплексні дослідження щодо визначення основних кінетичних закономірностей формування гібридних ПЦС за присутності аміно-POSS залежно від їхньої функціональності (APIB-POSS, AEAPIB-POSS і *N*PAP-POSS), будови органічних замісників та концентрації (0,025 − 1,0 мас.%)**.** Методами ФТІЧ, ДСК та ^{1}H ЯМР і ^{13}C ЯМР-спектроскопії встановлено, що первинні та вторинні аміногрупи взаємодіють із ціанатними групами ДЦБЕ з утворенням реакційноздатних ізосечовинних аддуктів (інтермедіатів), які

забезпечують альтернативний низькоенергетичний та прискорений шлях (автокаталіз) формування триазинових циклів і ковалентне прищеплення або вбудовування наночастинок POSS у поліціануратну сітку, що формується. Визначено, що ефективність цього процесу зростає при збільшенні концентрації нанонаповнювача, але залежить також від реакційної здатності аміногруп, їх нуклеофільності та просторової доступності, тому швидкість поліциклотримеризації ДЦБЕ за присутності аміно-POSS закономірно зменшувалась в ряду APIB-POSS > AEAPIB-POSS > *N*PAP-POSS.

2. Вперше проведено порівняльний аналіз впливу реакційноздатного APIB-POSS та хімічно інертного фулерену C_{60} за їх надмалого вмісту (0,1 мас. %) на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ та властивості сформованих поліціануратних нанокомпозитів. Встановлено, що характер дії нанонаповнювача визначається, насамперед, наявністю або відсутністю реакційноздатних функціональних груп, а не будовою його жорсткого замкненого поліедрального каркасу. Показано принципово різну дію даних нанонаповнювачів: прискорення поліциклотримеризації ДЦБЕ у випадку реакційноздатного APIB-POSS (автокаталіз) і гальмування процесу при застосуванні інертного фулерену C_{60}. Такий ефект пов'язаний із відсутністю каталітично активних груп у C_{60} та виникненням стеричних і дифузійних обмежень для зближення й сприятливої орієнтації ціанатних груп ДЦБЕ. Порівняння APIB-POSS і C_{60} показало, що жорсткі замкнені поліедральні каркаси обох нанонаповнювачів можуть створювати просторові обмеження для формування триазинових циклів. Однак у системі ДЦБЕ/APIB-POSS стеричний вплив силсесквіоксанового каркаса компенсується і переважається реакційноздатністю аміногрупи та автокаталітичною дією утворених ізосечовинних інтермедіатів. Отже, кінетика формування гібридної ПЦС/APIB-POSS сітки визначається конкуренцією стеричного та реакційно-каталітичного чинників, причому останній є домінуючим.

3. Встановлено, що визначальним фактором формування властивостей синтезованих гібридних ПЦС/аміно-POSS нанокомпозитів є не лише хімічна будова аміно-POSS, але й спосіб їх попереднього диспергування у ДЦБЕ, який

визначає ступінь хімічного вбудовування наночастинок у поліціануратну сітку та її структурну однорідність. Визначено, вплив способу диспергування (швидкісне механічне за T = 65°C і T = 165°C, або ультразвукове змішування за T = 65°C) *N*PAP-POSS (0,025 мас.%) на хімічну будову, в'язкопружні, теплофізичні й термічні властивості термостійких органо-неорганічних ПЦС/*N*PAP-POSS нанокомпозитів. Показано, що ультразвукове диспергування нанонаповнювача у мономері ДЦБЕ та швидкісне механічне за T = 65°C є найбільш ефективними, оскільки забезпечують значне підвищення температури склування ($T_{ск}$) зразків нанокомпозитів (порівняно з ПЦС), що розширює діапазон робочих температур, де зразки зберігають свої фізико-хімічні властивості та високу термостійкість.

4. Знайдено суттєве зростання (порівняно з індивідуальною ПЦС) газотранспортних характеристик для термостійких ПЦС/*N*PAP-POSS та ПЦС/AEAPIB-POSS нанокомпозитів, що містять всього 0,1 мас.% нанонаповнювача: для ПЦС/*N*PAP-POSS проникність He та CO_2 зросла, відповідно, в 1,9 та 3,9 рази, а для ПЦС/AEAPIB-POSS − у 1,8 та 3,6 рази, відповідно. Також визначено, що коефіцієнт дифузії CO_2 збільшився в 1,9 рази для ПЦС/*N*PAP-POSS, та в 2,0 рази для ПЦС/AEAPIB-POSS нанокомпозитів. Очевидно, що введення наночастинок аміно-POSS зумовлює у зразках нанокомпозитів збільшення вільного об'єму, що створює додаткові шляхи дифузії для транспортування газу.

5. На основі встановлених закономірностей запропоновано наукові принципи керування процесом синтезу, структурою та властивостями гібридних ПЦС/аміно-POSS нанокомпозитів шляхом цілеспрямованого вибору хімічної будови аміно-POSS, їх концентрації та способу попереднього диспергування. Показано, що APIB-POSS є найбільш ефективним для максимального прискорення поліциклотримеризації та зниження енергетичних витрат синтезу; AEAPIB-POSS забезпечує найкраще поєднання високої швидкості формування поліціануратної сітки, максимальної температури склування, пружних характеристик і термічної стабільності; *N*PAP-POSS найбільш ефективний для створення матеріалів із підвищеними газотранспортними властивостями та високою теплостійкістю.

Отримані результати формують наукові засади розроблення нового покоління органо-неорганічних поліціануратних нанокомпозитів із прогнозованими властивостями для високотемпературних композиційних матеріалів, адгезивів, зв’язуючих для вугле-, скло-, органопластиків, компаундів, покриттів для авіакосмічної техніки, електроніки, мембранних технологій та інших високотехнологічних галузей.