

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАУКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

Факультет харчових та хімічних технологій

Кафедра технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів

Пояснювальна записка

до дипломної роботи
бакалавра

на тему: «Іонні рідини з аніоном тетрафторборатом як функціональні
добавки до друкарських фарб»

Виконала: студентка 4 курсу, групи ВП-9
спеціальності 186 Видавництво та поліграфія

Гудова Д.Р. _____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Керівник Свердліковська О.С. _____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент. _____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Дніпро - 2026 року

Український державний університет науки і технологій

(повне найменування вищого навчального закладу)

Навчально-науковий інститут

«Український державний хіміко-технологічний університет»

(назва навчально-наукового інституту)

Факультет, відділення Харчових та хімічних технологій

Кафедра Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів

Освітній рівень бакалавр

Спеціальність 186 Видавництво та поліграфія

(код і назва)

Спеціалізація _____

(шифр і назва)

Освітня програма Видавництво та поліграфія

(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

" ____ " _____ 20 ____ року

З А В Д А Н Н Я

НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТУ

Дарії Гудовой

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Іонні рідини з аніоном тетрафторборатом як функціональні добавки до друкарських фарб

керівник проєкту (роботи) Ольга СВЕРДЛІКОВСЬКА, д.х.н., професор,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від " ____ " _____ 20__
року №__

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 01 червня 2026 року.

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) Дані методів синтезу і дослідження полімерних іонних рідин іоненового типу, сучасні публікації за темою іонні рідини, а саме: синтез, характеристика, фізико-хімічні властивості та сфери застосування

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ. 1 Аналітичний огляд літератури, 1.1 Загальна характеристика іонних рідин та їх властивостей, 1.2 Передумови використання іонних рідин у друкарських фарбах, 1.3 Вплив іонних рідин на властивості друкарських фарб, 1.4 Функціональні та практичні аспекти застосування іонних рідин, 1.5 Аналіз сучасного стану досліджень та перспективи розвитку, 1.6 Постановка задач дослідження, 2 Експериментальна частина, 2.1 Об'єкти дослідження , 2.2 Методи досліджень, 2.3 Результати дослідження, 3 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях, 3.1 Оцінка умов, в яких проводилась дослідницька робота, 3.2 Заходи зі створення безпечних і здорових умов праці, 3.3 Протипожежні заходи, Висновки , Список використаної літератури.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) презентація за темою дипломної (роботи) проєкту – 15 слайдів.

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	Ініціали, прізвище та посада консультанта	Підпис, дата завдання видав	Підпис, дата завдання прийняв
Аналітичний огляд літератури	Свердліковська О.С.		
Експериментальна частина	Свердліковська О.С.		
Результати дослідження			
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях			

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1	Аналітичний огляд літератури	17.05.2026	
2	Експериментальна частина	19.05.2026	
3	Результати дослідження	21.05.2026	
4	Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	25.05.2026	
5	Оформлення проєкту	31.05.2026	

Студент _____ Дарія ГУДОВА
(підпис) (ініціали, прізвище)

Керівник проєкту (роботи) _____ Ольга СВЕРДЛІКОВСЬКА
(підпис) (ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ.....	7
ВСТУП.....	9
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	12
1.1 Загальна характеристика іонних рідин та їх властивостей	12
1.2 Передумови використання іонних рідин у друкарських фарбах	21
1.3 Вплив іонних рідин на властивості друкарських фарб	34
1.4 Функціональні та практичні аспекти застосування іонних рідин	54
1.5 Аналіз сучасного стану досліджень та перспективи розвитку.....	61
1.6 Постановка задач дослідження	66
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	69
2.1 Об'єкти дослідження	69
2.2 Методи досліджень.....	69
2.3 Результати дослідження	82
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	90
3.1 Оцінка умов, в яких проводилась дослідницька робота.....	90
3.2 Оцінка стану об'єкту в надзвичайних ситуаціях	92
3.3 Заходи зі створення безпечних і здорових умов праці	96
3.4 Протипожежні заходи	102
ВИСНОВКИ	104
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	106

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 105 с., 9 рис., 2 табл., 58 використаних джерел.

Об'єкт дослідження – димерні іонні рідини іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину

Предмет дослідження – механізми реакцій одержання нових димерних іонних рідин на основі заміщеного тетрагідро-1,4-оксазину (морфоліну) з тетрафторборатним аніоном, їхня молекулярна топологія, термохімічні показники та особливості самоорганізації.

Метою роботи є розробка наукових і практичних основ створення димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном тетрафторборатом та дослідження їхнього впливу як багатофункціональних добавок на комплекс фізико-хімічних, реологічних та друкарсько-технічних властивостей фарб для покращення стабільності пігментних дисперсій та якості готових відбитків.

Основні результати роботи. У дипломній роботі проаналізовано теоретичні основи та унікальні фізико-хімічні властивості іонних рідин, здійснено цілеспрямований синтез нових димерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину (морфоліну) та тетрафторборатного аніона.

На основі аналізу науково-технічних джерел теоретично обґрунтовано потенційний вплив синтезованих добавок на реологічну поведінку друкарських фарб.

Перспективв використання розроблених сполук як антистатичних модифікаторів друкарських фарб. Завдяки високій іонній провідності бікатионних структур та аніонів $[BF_4]^-$, у теорії прогнозується зниження

поверхневого опору закріпленої фарбової плівки, що дозволить усунути накопичення статичного заряду на полімерних підкладках і ліквідувати дефекти друку.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці та оптимізації методик синтезу ряду нових димерних іонних рідин іоненового типу з тетрафторборатним аніоном. Синтезовані сполуки та їхні теоретично обґрунтовані властивості можуть слугувати основою для створення перспективних багатофункціональних добавок до промислових друкарських фарб з метою покращення їх реології, адгезії та антистатичних параметрів у межах концепції «зеленої хімії».

Пропозиції щодо подальшого розвитку роботи - експериментальне дослідження реологічних профілів фарб із додаванням синтезованих ІР на ротаційному віскозиметрі, практичне вимірювання поверхневого опору отриманих відбитків для підтвердження антистатичного ефекту.

Ключові слова: ІОННІ РІДИНИ, АНІОН ТЕТРАФТОРБОРАТ, ДРУКАРСЬКІ ФАРБИ, ДИМЕРНІ РІДИНИ, СИНТЕЗ, ГАЛОГЕНІД, ТРЕТИННІ АМІНИ, КВАТЕРНІЗАЦІЯ, МОРФОЛІН.

ВСТУП

Актуальність роботи. У наш час розвиток поліграфічної галузі неможливо уявити без впровадження високотехнологічних та екологічно безпечних рішень. Сучасний ринок вимагає від друкованої продукції не лише високої візуальної якості, але й стійкості до зовнішніх впливів, що безпосередньо залежить від властивостей використовуваних фарб.

Традиційні друкарські фарби часто потребують введення великої кількості вузькоспеціалізованих добавок для регулювання в'язкості, швидкості закріплення чи адгезії. Однак використання багатьох окремих модифікаторів ускладнює рецептуру та може призводити до нестабільності системи. У зв'язку з цим виникає гостра потреба у створенні нових багатофункціональних добавок, здатних комплексно впливати на властивості фарбових композицій.

Особливе місце серед таких інновацій посідають іонні рідини, зокрема з аніоном тетрафтороборатом $[\text{BF}_4]^-$. Вони поєднують у собі унікальні фізико-хімічні властивості: низький тиск пари, високу термічну стабільність. Використання таких сполук може дозволити не лише покращити якість відбитка, а й значно знизити вміст летких органічних сполук (ЛОС), що робить друкарський процес більш екологічним. На відміну від стандартних розчинників, іонні рідини дозволяють тонко регулювати поверхневий натяг та реологічну поведінку фарби, що є критично важливим для високошвидкісних друкарських машин.

Метою роботи є розробка наукових і практичних основ створення нових димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном тетрафтороборатом та дослідження їхнього впливу як багатофункціональних добавок на комплекс фізико-хімічних, реологічних

та друкарсько-технічних властивостей фарб для покращення стабільності пігментних дисперсій та якості готових відбитків.

Задачі дослідження - проаналізувати науково-технічну літературу щодо застосування іонних рідин у димерних та фарбових системах; здійснити цілеспрямований синтез димерних іонних рідин іоненового типу шляхом кватернізації третинних амінів (реакція Меншуткіна) з подальшим обміном аніонів на тетрафтороборатні ($[BF_4]^-$); дослідити фізико-хімічні характеристики отриманих сполук (молекулярну масу, густину, показник заломлення, питому та молярну іонну провідність, температури плавлення й розкладання) залежно від будови містка R' та замісника R"; дослідити вплив концентрації та хімічної структури синтезованих іонних рідин на реологічні характеристики (в'язкість, тиксотропію) друкарських фарб.

Предмет дослідження - процеси синтезу димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном $[BF_4]^-$ та закономірності модифікації властивостей друкарських фарб при їх введенні.

Методи досліджень - основні методи аналітичної та фізичної хімії (віскозиметрія, тензіометрія); методи оцінки якості друкарських відбитків; аналіз наукової літератури, синтез димерних іонних рідин, потенціометричні та кондуктометричні методи дослідження.

Наукова новизна. Вперше на основі аналізу міжфазних взаємодій у складних багатокомпонентних системах теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено ефективність використання іонних рідин з аніоном тетрафтороборатом як універсальних модифікаторів друкарських фарб. Встановлено вплив структури катіона та довжини його алкільного ланцюга на формування подвійного електричного шару навколо часток пігменту, що забезпечує підвищену агрегативну стабільність фарби.

Розроблено нові підходи до регулювання тиксотропних властивостей фарбових систем в умовах високих швидкостей зсуву.

Практичне значення отриманих результатів - розроблені рекомендації дозволяють створювати стабільні рецептури друкарських фарб із покращеною адгезією та насиченістю кольору. Дані результати можуть бути використані виробниками поліграфічних матеріалів для випуску екологічно безпечної продукції з низьким вмістом розчинників. Покупець (друкарня) отримує можливість працювати на вищих швидкостях без ризику виникнення дефектів друку, забезпечуючи при цьому високу глянцевість та стійкість відбитків до стирання.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Загальна характеристика іонних рідин та їх властивостей

1.1.1 Загальна характеристика іонних рідин та передумови їх використання у складі друкарських фарб

Сучасні тенденції розвитку поліграфічної галузі спрямовані на підвищення якості друку, стабільності фарбових систем та розширення їх функціональних можливостей. У зв'язку з цим значна увага приділяється розробці нових ефективних добавок, здатних цілеспрямовано впливати на фізико-хімічні властивості фарб. Одним із найбільш перспективних класів таких речовин є іонні рідини, які протягом останніх десятиліть активно досліджуються у різних галузях матеріалознавства та хімічної технології.

Іонні рідини являють собою органічні солі, що складаються виключно з іонів і мають температуру плавлення нижче 100 °C, а в багатьох випадках навіть нижче кімнатної температури. Їх унікальність полягає у поєднанні властивостей, які традиційно вважаються взаємовиключними. З одного боку, вони мають іонну природу, а з іншого проявляють рідинні властивості при низьких температурах. Як зазначено у фундаментальному огляді [2], така особливість обумовлена асиметрією іонів та слабкою координацією між ними, що знижує енергію кристалічної решітки.

Важливою перевагою іонних рідин є можливість варіювання їх структури шляхом зміни катіонної та аніонної складових. Це дозволяє створювати так звані «дизайнерські розчинники» із заданими властивостями, такими як полярність, гідрофільність, в'язкість та здатність до специфічних міжмолекулярних взаємодій [2]. Саме ця властивість відкриває широкі можливості для їх застосування як функціональних добавок у складних багатокомпонентних системах, до яких належать і друкарські фарби.

Особливий інтерес серед різноманіття іонних рідин становлять сполуки з аніоном тетрафторборату $[\text{BF}_4]^-$. Це пояснюється їх відносною стабільністю, доступністю синтезу та збалансованими фізико-хімічними характеристиками. Як показано у роботах [7, 18], такі іонні рідини характеризуються помірною гідрофільністю, достатньо низькою в'язкістю та високою іонною провідністю, що робить їх зручними для використання у полімерних системах.

У контексті друкарських фарб іонні рідини розглядаються як багатофункціональні добавки, здатні одночасно виконувати декілька ролей. Зокрема, вони можуть впливати на процеси диспергування пігментів, регулювати реологічні властивості, покращувати адгезію до підкладки та надавати матеріалам додаткових функціональних характеристик [21, 24]. Така універсальність є особливо важливою, оскільки сучасні фарбові системи повинні відповідати великій кількості вимог, включаючи стабільність, технологічність і довговічність.

Разом з тим, застосування іонних рідин у поліграфії знаходиться на етапі активного розвитку, і кількість досліджень, безпосередньо присвячених друкарським фарбам, залишається обмеженою. У більшості випадків результати екстраполюються з суміжних галузей, таких як полімерні композити, клеї або покриття [4, 23]. Це зумовлює необхідність проведення системного аналізу літературних даних для виявлення закономірностей та оцінки потенціалу іонних рідин як добавок до фарб. Останніми роками у фокусі досліджень хімії лакофарбових та поліграфічних матеріалів перебуває новий, більш перспективний підклас цих сполук - **димерні іонні рідини іоненового типу**. На відміну від традиційних мономерних іонних рідин, структура яких складається з одного катіона та одного аніона, димерні аналоги містять два катіонні

центри, які ковалентно пов'язані між собою внутрішнім органічним містком (лінкерною групою R'), та два аніони.

Синтез таких систем зазвичай базується на класичній реакції кватернізації третинних амінів (реакція Меншуткіна), що дозволяє гнучко варіювати архітектуру молекули. Як внутрішній місток R' можуть виступати аліфатичні ланцюги різної довжини, ароматичні фрагменти (наприклад, біфенільні чи трет-бутилфенільні замісники) або гнучкі олігоефірні (пропіленгліколеві) послідовності. Кінцеві замісники R при азотних центрах та природа протиіона (зокрема, гідрофобний та термічно стабільний аніон тетрафтороборату $[BF_4]^-$) додатково визначають фінальний комплекс властивостей отриманої солі.

Сучасним базовим методом одержання іонних рідин (IP) є реакція кватернізації, яка полягає у взаємодії алкілгалогенідів із третинними амінами з утворенням галогенідних IP.

Для модифікації кінцевих сполук під конкретні практичні завдання застосовують іонний обмін, що реалізується за допомогою кислотно-основної взаємодії Льюїса або аніонного метатезису. Перший шлях супроводжується значним екзотермічним ефектом внаслідок координації кислоти Льюїса з галогенідом та утворення комплексного аніона. Метатезис частіше використовують для одержання гідрофільних іонних рідин шляхом обміну між базовою галогенідною IP та водорозчинною сіллю з цільовим аніоном [35]. Проте суттєвим недоліком метатезису є накопичення побічних продуктів, що потребує додаткового очищення цільової речовини. Для подолання цієї проблеми, скорочення тривалості процесів та зменшення екологічного навантаження перспективним є впровадження нетрадиційних методів активації, зокрема ультразвукового та мікрохвильового випромінювання [35].

Альтернативним високотехнологічним підходом, що забезпечує значний рівень іонної модифікації, є метод електродіалізу, який має потенціал для синтезу електролітів натрій-іонних акумуляторних батарей. У цьому процесі катіонний розчин містить цільові катіони та хлорид-аніони, тоді як аніонний складається з катіонів натрію та цільових аніонів [35]. Попри технологічні переваги, подальший розвиток цього напрямку вимагає зниження енерговитрат та впровадження ефективних методів регенерації ІР для зменшення їхньої собівартості.

Гнучкість синтетичних підходів та можливість функціоналізації ІР також підтверджується розробкою ефективної двостадійної методики диметакрилювання 2-гідроксиетиламоній хлориду в присутності метакрилового ангідриду. Процес естерифікації за гідроксильним фрагментом із наступним зв'язуванням побічної метакрилової кислоти шляхом іонного обміну з гідрокарбонатом натрію дозволяє успішно виділити здатний до полімеризації диметакрилатний мономер.

Окремим важливим вектором досліджень є оптимізація умов синтезу протонних іонних рідин (ПІР), зокрема на основі трис(2-гідроксіетил)амонію з аніонами лактату, гідрогенсукцинату, гідроген малату та дигідрогенцитрату [10]. Проведення реакції за відсутності розчинників та при помірних температурах мінімізує термічну деструкцію реагентів і запобігає утворенню домішок. При дослідженні таких систем необхідно враховувати динамічне співіснування неіонізованих кислотно-основних форм із відповідними іонними структурами. Термічна характеристика зазначених ПІР вказує на незначний вплив природи аніона на їхню стабільність, а за даними ізотермічного термогравіметричного аналізу, початок втрати маси цих сполук спостерігається вже при температурах, близьких до 350 К [10]. Загалом, висока варіативність методів синтезу та архітектури іонних рідин відкриває широкі можливості

для прецизійного прогнозування їхніх властивостей і адаптації до вимог сучасних високих технологій.

Передумови та синергетичний ефект від використання саме димерних іонних рідин у складі друкарських фарб обґрунтовані кількома фундаментальними факторами:

1. Підвищена агрегативна та седиментаційна стабільність дисперсій. Димерні катіони через свою геометрію та подвоєний заряд здатні до сильнішої та просторово розгалуженої адсорбції на межі поділу фаз «пігмент — сполучне». Формуючи міцний подвійний електричний шар (ПЕШ) навколо частинок пігменту, вони створюють потужніший бар'єр для коагуляції та флокуляції, що забезпечує тривалу стабільність фарби під час зберігання та циркуляції у друкарському апараті.

2. Тонке регулювання реологічної поведінки. Наявність протяжних аліфатичних чи олігоефірних містків надає димерним іонним рідинам внутрішньої гнучкості, тоді як ароматичні жорсткі блоки підвищують міцність міжмолекулярних каркасів. Введення таких добавок дозволяє керувати тиксотропією та структурною в'язкістю фарбових систем. Це критично важливо в умовах високих швидкостей зсуву, характерних для сучасного флексографічного та глибокого друку, де фарба повинна миттєво розріджуватися в момент нанесення й швидко відновлювати в'язкість на підкладці.

3. Оптимізація поверхневих явищ та змочування. Завдяки дифільній природі (поєднання заряджених центрів та гідрофобних/гідрофільних містків і замісників) димерні іонні рідини діють як високоефективні внутрішні сурфактанти. Вони суттєво знижують поверхневий натяг фарби та покращують її змочувальну здатність щодо широкого спектра низькополярних пакувальних підкладок (поліетилен, поліпропілен),

забезпечуючи високу чіткість друкарських елементів та мінімізацію дефектів розтікання.

4. Контрольована іонна провідність та термостабільність. Як свідчать експериментальні дослідження кондуктометричних властивостей, дііонні сполуки мають виражену питому (σ) та молярну (λ) іонну провідність, яка безпосередньо залежить від рухливості катіона та гнучкості лінкера R'. У поєднанні з високою температурою розкладання (T_d часто перевищує 150–200 °C) та низькими температурами плавлення (T_m), ці добавки покращують термічну стійкість фарбової плівки при сушінні й запобігають накопиченню статичного заряду на високошвидкісних рулонних машинах.

Таким чином, перехід від мономерних до димерних іонних рідин іоненового типу є закономірним кроком у розвитку технології друкарських фарб. Він дозволяє реалізувати концепцію «конструювання молекули під задані технологічні властивості», де характер містка та замісників слугує інструментом для одночасного вирішення екологічних (мінімізація ЛОС) та інженерно-технічних (стабільність, реологія, адгезія) завдань поліграфічного виробництва.

1.1.2 Класифікація та структурні особливості іонних рідин з аніоном $[\text{BF}_4]^-$

Іонні рідини є надзвичайно різноманітним класом сполук, що класифікуються за типом катіона та аніона. Найбільш поширеними катіонами є імідазолій, амоній, фосфоній та піридиній, тоді як серед аніонів часто використовуються тетрафторборат $[\text{BF}_4]^-$, гексафторфосфат $[\text{PF}_6]^-$, біс(трифлуорометилсульфоніл)імід та інші [2].

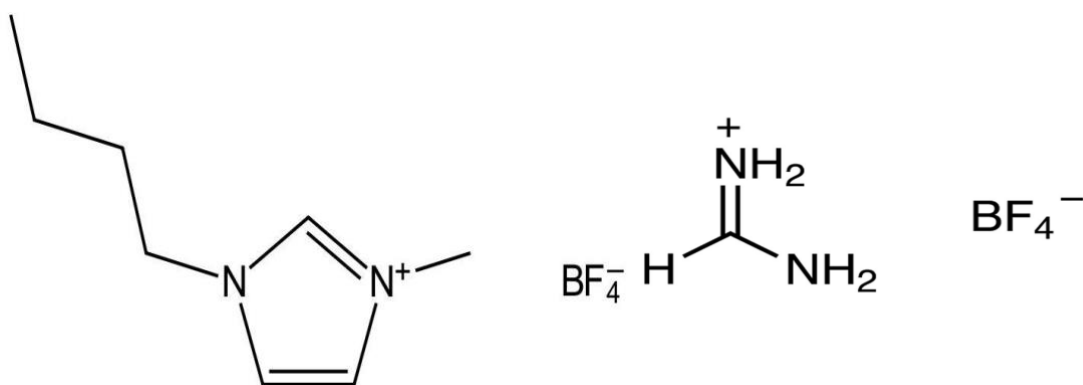


Рис. 1.1 - Приклад структури іонної рідини з аніоном тетрафторборату.

Аніон тетрафторборату займає особливе місце завдяки своїм властивостям. Він характеризується відносно невеликим розміром, симетричною структурою та слабкою координаційною здатністю, що сприяє формуванню іонних рідин з низькою температурою плавлення та хорошою рухливістю іонів. Це забезпечує високу іонну провідність і здатність до утворення стабільних рідинних систем.

Сучасні методи синтезу іонних рідин з аніоном $[BF_4]^-$ спрямовані на використання безрозчинникових технологій (solvent-free synthesis) та мікрохвильового випромінювання. Це дозволяє значно скоротити час реакції кватернізації та мінімізувати використання токсичних органічних розчинників на етапі підготовки компонентів. Крім того, контроль чистоти вихідних третинних амінів та алкілгалогенідів є критичним, оскільки залишкові домішки можуть виступати каталізаторами небажаних побічних процесів у фарбових системах.

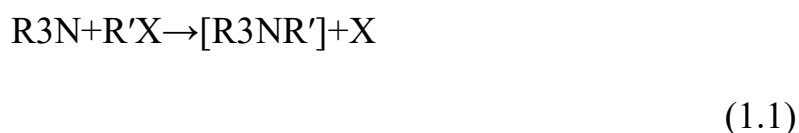
Згідно з дослідженнями [1, 18], фізико-хімічні властивості іонних рідин значною мірою визначаються довжиною алкільного ланцюга катіона. Зі збільшенням довжини ланцюга підвищується гідрофобність і в'язкість, що впливає на їх сумісність із полімерними матрицями. У той же час

коротколанцюгові катіони забезпечують кращу розчинність і рухливість, але можуть знижувати стабільність системи.

Важливим аспектом є також здатність іонних рідин до утворення специфічних міжмолекулярних взаємодій, таких як водневі зв'язки, ван-дер-ваальсові сили та електростатичні взаємодії. Саме ці взаємодії визначають їх поведінку у складі складних дисперсних систем, включаючи друкарські фарби.

Окрему увагу слід приділити питанню чистоти іонних рідин. Як зазначено у джерелі [2], наявність домішок, зокрема води або залишкових галогенідів, може суттєво впливати на їх властивості, включаючи в'язкість, провідність і термічну стабільність. Це є важливим фактором при їх практичному застосуванні, оскільки навіть незначні відхилення можуть призводити до зміни поведінки фарбових систем.

Одним із основних методів синтезу іонних рідин є реакція кватернізації третинних амінів алкілгалогенідами:

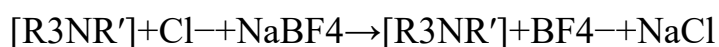


де R_3N — третинний амін,

$R'X$ — алкілгалогенід,

R_3NR' — іонна рідина на основі галогеніду.

Подальше отримання іонних рідин з аніоном тетрафторборату здійснюється шляхом реакції іонного обміну (метатезису):



Ця реакція дозволяє отримати цільові іонні рідини з необхідним аніоном, однак супроводжується утворенням побічних продуктів, що потребує додаткового очищення

1.1.3 Особливості іонних рідин з аніоном тетрафторборату як функціональних добавок

Серед широкого різноманіття іонних рідин особливу увагу привертають сполуки з аніоном тетрафторборату $[\text{BF}_4]^-$, що зумовлено їх збалансованими фізико-хімічними властивостями та універсальністю застосування.

Аніон $[\text{BF}_4]^-$ характеризується високою симетрією та слабкою координаційною здатністю, що забезпечує формування іонних рідин із низькою температурою плавлення та достатньою рухливістю іонів. Це сприяє високій іонній провідності та стабільності систем, що підтверджується у фундаментальних дослідженнях [2, 1].

У роботах [7, 15] показано, що іонні рідини з аніоном $[\text{BF}_4]^-$ демонструють хорошу сумісність із різними полімерними матрицями, що робить їх перспективними для використання у складі композиційних матеріалів. Водночас їх властивості значною мірою визначаються природою катіона, що дозволяє варіювати гідрофільно-гідрофобний баланс системи.

Важливою перевагою ІР з аніоном $[\text{BF}_4]^-$ є їх здатність забезпечувати стабільність дисперсій та покращувати міжфазну взаємодію між компонентами системи. Це особливо актуально для друкарських фарб, де необхідно забезпечити рівномірний розподіл пігментів та стабільність композиції протягом тривалого часу.

Разом з тим, у літературі відзначається, що іонні рідини з фторвмісними аніонами можуть проявляти чутливість до вологи, що у деяких випадках призводить до гідролізу та зміни властивостей системи [2]. Це є важливим фактором, який необхідно враховувати при їх практичному застосуванні.

1.2 Передумови використання іонних рідин у друкарських фарбах

1.2.1 Передумови використання іонних рідин у складі друкарських фарб

Друкарські фарби є складними багатокомпонентними системами, до складу яких входять пігменти, зв'язуючі речовини, розчинники та різноманітні функціональні добавки. Кожен із цих компонентів виконує певну роль, а їх взаємодія визначає кінцеві властивості фарби.

Традиційні добавки, що використовуються у фарбах, включають диспергатори, пластифікатори, поверхнево-активні речовини, антисептики та інші. Проте більшість з них виконує лише одну або декілька функцій, що ускладнює оптимізацію складу системи. У цьому контексті іонні рідини розглядаються як універсальні добавки, здатні замінити або доповнити традиційні компоненти.

Згідно з роботами [23, 21], використання іонних рідин у полімерних системах дозволяє одночасно покращити декілька характеристик, зокрема стабільність дисперсій, реологічні властивості та адгезію. Це пов'язано з їх здатністю взаємодіяти як з твердими частинками, так і з полімерною матрицею.

Особливо важливим є те, що іонні рідини можуть виступати як інтерфейсні агенти, які знижують міжфазну напругу та покращують змочування поверхонь. Це має ключове значення для процесу друку,

оскільки визначає рівномірність нанесення фарби та її взаємодію з підкладкою.

Крім того, як показано у дослідженнях [4], іонні рідини здатні впливати на процеси структуроутворення у полімерних системах, виступаючи як активатори або модифікатори реакцій. Це відкриває додаткові можливості для регулювання властивостей фарбових плівок.

Разом з тим, застосування іонних рідин супроводжується рядом обмежень. Серед них слід відзначити високу вартість, складність очищення та потенційний вплив на екологічні характеристики матеріалів [2, 15]. Це вимагає ретельного аналізу їх ефективності та доцільності використання у конкретних системах.

Друкарські фарби є складними багатокомпонентними системами, до складу яких входять пігменти, зв'язуючі речовини, розчинники та різноманітні функціональні добавки. Кожен із цих компонентів виконує певну роль, а їх взаємодія визначає кінцеві властивості фарби. Традиційні добавки (диспергатори, пластифікатори, ПАР тощо) зазвичай мають вузькоспрямовану дію, що значно ускладнює рецептуру при спробі одночасно оптимізувати декілька параметрів.

У цьому контексті іонні рідини (ІР) розглядаються як універсальні багатофункціональні добавки. Згідно з дослідженнями, їх використання в полімерних системах дозволяє одночасно покращити стабільність дисперсій, реологічні властивості та адгезію. Це зумовлено наступними факторами:

- **Міжфазна модифікація та структура катіона:** ІР виступають як інтерфейсні агенти, що знижують міжфазну напругу та покращують змочування поверхонь. Ключову роль тут відіграє будова катіона,

зокрема довжина його алкільного ланцюга. Цей параметр визначає гідрофільно-ліпофільний баланс системи: збільшення довжини ланцюга підвищує гідрофобність, що критично для забезпечення сумісності добавки з різними полімерними матрицями.

- **Реологічна стабільність при високих навантаженнях:** На відміну від багатьох полімерних композицій, друкарські фарби працюють в умовах екстремальних механічних навантажень та високих швидкостей нанесення. Дослідження реологічних профілів (наприклад, серії IP, отриманих за технологією CBILS) свідчать, що вони проявляють властивості ньютонівських рідин у широкому діапазоні швидкостей зсуву. Це дозволяє уникнути непередбачуваного розрідження фарби та забезпечити стабільну товщину фарбового шару під час високошвидкісного друку.
- **Екологічний аспект та безпека:** Важливою передумовою є практично нульовий тиск пари IP. Це дозволяє мінімізувати викиди летких органічних сполук (ЛОС), що відповідає принципам «зеленої хімії» та робить їх перспективними для пакування харчових продуктів. Крім того, надання фарбам антистатичних властивостей суттєво знижує ризик іскроутворення та пожеж на виробництві.
- **Адаптація досвіду із суміжних галузей:** Оскільки спеціалізованих досліджень щодо друкарських фарб наразі обмежена кількість, науковою базою слугують успішні результати застосування IP у виробництві адгезивів, захисних покриттів та електролітів. Встановлено, що IP можуть виступати як активатори процесів структуроутворення, що відкриває шлях до спрямованого регулювання властивостей готових фарбових плівок.

Незважаючи на високий потенціал, впровадження IP потребує врахування ряду обмежень, таких як висока вартість та складність

очищення. Це обумовлює необхідність ретельного підбору концентрації та хімічної структури ІР для кожної конкретної фарбової системи.

Друкарська фарба за своєю фізичною природою є висококонцентрованою колоїдною дисперсією, де в ролі дисперсної фази виступають частинки органічних або неорганічних пігментів (а також функціональних наповнювачів), а дисперсійним середовищем є розчин олігомерів та полімерів у рідких носіях. Стабільність такої системи визначається балансом сил міжмолекулярного притягання та відштовхування, який описується класичною теорією Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека (DLVO).

Традиційні поверхнево-активні речовини (ПАР) забезпечують стабілізацію переважно за рахунок стеричного або електростатичного факторів. Проте, в умовах високошвидкісного зсувового деформування, характерного для сучасних друкарських машин (особливо у флексографічному та глибокому друці, де швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ можуть досягати значень порядку $10^4 - 10^6 \text{ c}^{-1}$, класичні адсорбційні шари ПАР піддаються десорбції та механічному руйнуванню. Це призводить до флокуляції пігменту, різкого зростання в'язкості та появи дефектів друку (смугастість, різнотонність, погіршення краскопередачі).

Використання іонних рідин, особливо сполук із заміщеним катіоном тетрагідро-1,4-оксазину (морфоліну), докорінно змінює архітектуру міжфазного шару.

Завдяки наявності чітко локалізованого позитивного заряду на гетероатомі азоту та полярного ефірного містка в гетероциклі, такі катіони мають високу спорідненість до активних центрів на поверхні пігментів.

Адсорбуючись на твердій поверхні, вони формують стійкі моно- або мультимолекулярні шари, які не руйнуються під дією екстремальних

гідродинамічних навантажень. При цьому аніонний компонент (зокрема тетрафторборат-аніон) формує дифузну частину подвійного електричного шару (ПЕШ). Це призводить до суттєвого збільшення дзета-потенціалу (ζ -потенціалу) системи, зміщуючи баланс сил у бік електростатичного відштовхування між однойменно зарядженими частинками дисперсної фази. Як наслідок, термодинамічна стійкість фарби до седиментації та агрегації зростає в кілька разів, що дозволяє збільшити термін зберігання готових фарбових композицій без ризику утворення щільного осаду.

Важливою передумовою, що зумовлює інтерес до іонних рідин у поліграфічній технології, є можливість прецизійного регулювання вільної поверхневої енергії (ΔG) системи. Процес закріплення друкарської фарби на підкладці (будь то папір, картон чи неполярні полімерні плівки на зразок активованого поліетилену чи поліпропілену) повністю підпорядковується законам змочування і описується рівнянням Юнга.

Для досягнення максимальної адгезії та мінімізації дефектів розтікання необхідно, щоб поверхневий натяг фарби був нижчим за критичну поверхневу енергію задрукованого матеріалу.

Модифікація фарбових систем іонними рідинами дозволяє гнучко керувати величиною γ_f . Довжина алкільних замісників у структурі катіона безпосередньо впливає на об'ємну орієнтацію молекул добавок на межі розділу «фарба - повітря».

При формуванні контакту з підкладкою полярні фрагменти іонної рідини орієнтуються до полярних центрів субстрату (наприклад, гідроксильних груп целюлози паперу або карбонільних груп активованої плазмою плівки), забезпечуючи виникнення міцних водневих та іон-дипольних зв'язків. Це не лише покращує первинний ефект схоплювання,

але й гарантує високу механічну стійкість сухого фарбового шару до стирання, скотч-тесту та хімічно агресивних середовищ.

З реологічної точки зору, введення іонних рідин відкриває шлях до подолання класичного компромісу між в'язкістю фарби в спокої та її поведінкою в зоні друкарського контакту. У стані спокою (під час зберігання у кіпі або фарбовому ящику) система повинна володіти достатньою в'язкістю та умовним межею текучості, щоб запобігти розшаруванню та витіканню. Проте в момент розкочування фарбовими валами та безпосереднього перенесення на декель або кліше, в'язкість має миттєво знижуватися для забезпечення рівномірного каліброваного шару.

Дослідження реологічних профілів фарб, модифікованих кватернізованими гетероциклічними сполуками, показують, що вони здатні трансформувати тип течії системи від чисто ньютонівського до вираженого псевдопластичного (зсувового розрідження). Це явище пояснюється руйнуванням просторової флуктуаційної сітки зачеплень під дією напруги зсуву.

Особливе значення має швидкість тиксотропного відновлення структури після зняття навантаження. Якщо відновлення відбувається занадто повільно, фарба буде розбризкуватися на високих швидкостях друку і давати дефект «розмазування» країв растрових точок. Іонні рідини завдяки своїй високій рухливості та специфічній іонній провідності виступають як «мастило» на молекулярному рівні, знижуючи внутрішнє тертя між сегментами макромолекул сполучного (наприклад, акрилових чи поліуретанових смол), але при цьому забезпечують чітко контрольоване, майже миттєво релаксуюче тиксотропне відновлення системи безпосередньо після нанесення на відбиток.

Окремим і надзвичайно актуальним технологічним фактором є електрофізична дія іонних рідин у складі друкарських матеріалів. Під час друку на рулонних полімерних матеріалах із високими швидкостями (понад 200–300 м/хв) внаслідок постійного тертя та відриву плівки від металевих і гумових валів друкарського апарату відбувається інтенсивне накопичення зарядів статичної електрики. Поверхневий потенціал статички на плівці може досягати десятків кіловольт. Це призводить до ряду критичних проблем:

1. Виникнення дефекту «ниткоутворення» або «статичного туману», коли фарба під дією кулонівських сил витягується з комірок анілоксового валу або форми у вигляді мікроскопічних ниток і осідає на пробільних елементах, повністю спотворюючи графічну точність відбитка.

2. Високий ризик електричного пробою та іскроутворення, що в умовах використання флексофарб на спиртовій або етилацетатній основі є прямою загрозою виникнення пожежі чи вибуху в цеху.

Традиційні антистатичні добавки часто мігрують на поверхню сухої плівки, викликаючи її помутніння, зміну колориметричних показників та погіршення здатності до подальшої ламінації чи термосварювання.

Іонні рідини є ідеальними антистатиками внутрішнього введення. Завдяки 100%-му вмісту іонів, вони різко підвищують об'ємну та поверхневу іонну провідність рідкої фарби та сформованої полімерної матриці. Опір сухої плівки знижується на кілька порядків (з 10^{14} – 10^{15} до безпечних значень 10^8 – 10^9). Накопичений заряд миттєво дисипує (розсіюється) через конструкційні елементи машини на контур заземлення. При цьому, володіючи високою молекулярною масою та сумісністю із матрицею, іонні рідини не схильні до випотівання, зберігаючи антистатичні властивості пакування протягом усього життєвого циклу виробу.

Розглядаючи передумови впровадження іонних рідин з позицій концепції Зеленої хімії, слід відзначити їхню роль у мінімізації викидів летких органічних сполук. Традиційні фарби для флексографічного та глибокого друку містять до 40–60% органічних розчинників (етанол, ізопропанол, етилацетат), випаровування яких під час сушіння вимагає потужних систем рекуперації або спалювання для дотримання екологічних нормативів.

Повна або часткова заміна летких компонентів на іонні рідини, які мають практично нульовий тиск насиченої пари навіть за підвищених температур, дозволяє створити екологічно безпечні фарбові системи. Такі матеріали не виділяють токсичних парів у робочу зону друкаря, що суттєво покращує умови праці, знижує пожежовибухонебезпечність виробництва та відкриває прямий шлях до використання такого друкованого пакування в індустрії пакування для харчових продуктів та дитячого харчування, де діють найсуворіші міжнародні регламенти (наприклад, вимоги FDA та Європейської Директиви щодо міграції шкідливих речовин).

Додатковою передумовою є унікальна здатність іонних рідин виступати «дизайнерськими розчинниками» та ко-каталізаторами безпосередньо у тонких плівках. У процесах УФ-відверджуваного друку, який активно витісняє фарби на розчинниках, іонні рідини можуть виконувати роль пластифікаторів, які не вимиваються, або реакційноздатних мономерів, що входять до складу тривимірної полімерної сітки під час фотополімеризації. Це дозволяє усунути проблему крихкості УФ-фарб та покращити їхню адгезію до складних субстратів без зниження швидкості полімеризації.

Таким чином, узагальнюючи науково-практичні передумови, можна стверджувати, що перехід від класичних монофункціональних добавок до багатокомпонентних систем на основі іонних рідин є закономірним етапом

розвитку матеріалознавства у поліграфії. Це дає змогу одночасно вирішити комплекс взаємопов'язаних завдань: колоїдну стабілізацію високодисперсних пігментів, оптимізацію високошвидкісного реологічного профілю, покращення термомеханічних та адгезійних властивостей відбитків, а також забезпечення повної екологічної безпеки та антистатичного захисту друкарського процесу.

1.2.2 Узагальнення функцій іонних рідин у складі друкарських фарб

На основі проведеного аналізу літературних джерел можна виділити основні функції, які виконують іонні рідини у складі фарбових систем.

По-перше, вони виступають ефективними диспергуючими агентами, що забезпечують стабільний розподіл пігментів та наповнювачів у полімерній матриці. Це дозволяє покращити оптичні характеристики фарб та підвищити їх стабільність [7, 18].

По-друге, іонні рідини впливають на реологічні властивості систем, забезпечуючи оптимальні умови для нанесення фарби. Завдяки можливості регулювання їх структури можна досягти необхідного балансу між текучістю та структурованістю [1, 23].

По-третє, ІР виконують роль інтерфейсних модифікаторів, покращуючи адгезію між компонентами системи та підкладкою. Це сприяє підвищенню міцності фарбових плівок і їх стійкості до зовнішніх впливів [4, 6].

По-четверте, вони можуть надавати матеріалам додаткові функціональні властивості, такі як електропровідність, антистатичний ефект та термічна стабільність. Це відкриває можливості для створення спеціалізованих фарб для сучасних технологій, включаючи друковану електроніку.

По-п'яте, іонні рідини можуть виступати як активатори процесів затвердіння, впливаючи на формування полімерної структури та покращуючи механічні характеристики матеріалів [4].

Таким чином, іонні рідини є багатофункціональними добавками, здатними комплексно впливати на властивості фарбових систем.

Для систематизації та деталізації зазначеного багатофункціонального впливу необхідно розкрити глибинні фізико-хімічні механізми, які трансформують макроскопічні характеристики гетерогенної системи при введенні мономерних та димерних іонних рідин. Комплексний характер дії цих сполук зумовлений їхньою унікальною природою як «дизайнерських» сольових систем, де варіація структури катіона чи аніона дозволяє вибірково посилювати певні технологічні відгуки полімерної матриці.

Розглядаючи першу функцію - **диспергувальну дію**, слід зазначити, що ефективність деагрегації частинок пігменту в процесі виготовлення фарби безпосередньо лімітується термодинамічною роботою когезії твердої фази.

У традиційних системах для подолання сил міжагрегатного притягання потрібне введення значних кількостей низькомолекулярних ПАР. Іонні рідини, зокрема на основі кватернізованого тетрагідро-1,4-оксазину, завдяки високій щільності локалізованого заряду, діють за подвійним кінетичним механізмом.

По-перше, вони знижують міжфазну енергію на межі «пігмент - рідке середовище», полегшуючи механічне диспергування та зменшуючи енерговитрати на перетирання фарби.

По-друге, формування стійкого адсорбційного шару катіонів на поверхні хромофора створює потужний електростатичний та стеричний

бар'єри. Це повністю блокує процеси вторинної коагуляції та седиментації пігментних частинок у процесі тривалого зберігання фарби в тарі, забезпечуючи високу колориметричну стабільність, насиченість кольору та глянцевість сформованих друкованих відбитків.

Щодо другої функції - **реологічного інжинірингу**, то роль іонних рідин полягає у спрямованій модифікації флуктуаційної сітки зачеплень макромолекул олігомерного сполучного. У високошвидкісних поліграфічних процесах (наприклад, у флексографічних машинах рулонного типу) фарба зазнає циклічних деформаційних переходів. Введення димерних іонних рідин з тетрафторборатним аніоном дозволяє сформувати оборотну супрамолекулярну архітектуру.

Бікатіонна структура таких добавок функціонує як динамічний іонний зшивач: у стані спокою або низьких зсувних навантажень між молекулами ІР та полярними групами полімеру виникають сильні кулонівські та водневі зв'язки, що різко підвищує структурну в'язкість системи та фіксує протиседиментаційний каркас.

При переході в зону друкарського контакту під дією високих напружень зсуву ці нековалентні контакти лабільно руйнуються, викликаючи миттєве зниження ефективної в'язкості (ефект псевдопластичності). Це гарантує ідеальне заповнення комірок анілоксового валу та рівномірне каліброване розтікання фарби на формі. Важливо, що після відриву друкованого елемента від підкладки завдяки високій рухливості іонів відбувається надшвидка релаксація та відновлення структурної в'язкості (тиксотропна регенерація), що нівелює дефекти рослискування і забезпечує високу чіткість геометрії растрових точок.

Третя функція - **інтерфейсна модифікація та адгезійна промоція** - базується на термодинаміці змочування та міжфазної дифузії. Формування

міцного адгезійного контакту між фарбовою плівкою та складними підкладками (такими як активовані коронарним розрядом поліетиленові, поліпропіленові або поліефірні плівки) ускладнюється низькою полярністю та високою гідрофобністю останніх. Мономерні та димерні іонні рідини виступають як ефективні посередники (компліментарні агенти).

Маючи амфіфільну будову, вони орієнтуються полярними катіонними ядрами до функціональних груп полімерного матриксу фарби, тоді як їхні алкільні замісники або містки-спейсери спрямовуються до неполярної поверхні субстрату. Це максимізує площу молекулярного контакту та стимулює виникнення іон-дипольних взагальних зв'язків на межі розділу фаз. Крім того, присутність $[BF_4]^-$ аніона сприяє частковій пластифікації граничного шару полімерної плівки, що полегшує взаємну сегментарну дифузію макромолекул і призводить до зникнення чіткої міжфазної межі, трансформуючи її в градієнтну перехідну зону. Як наслідок, суттєво зростає стійкість зафіксованого відбитка до стирання, механічних деформацій зминання, а також до здирання при проходженні скотч-тесту.

Четверта функція охоплює **надання спеціалізованих електрофізичних та захисних властивостей**, що трансформує фарбу з суто декоративного матеріалу в багатофункціональне покриття. Провідне місце тут посідає антистатичний ефект. За рахунок повної дисоціації іонної добавки в об'ємі полімерного лаку формуються безперервні канали іонної провідності. Це знижує об'ємний та поверхневий електричний опір сухої плівки з вихідних 10^{14} Ом до безпечного діапазону $10^8 - 10^9$ Ом. При друці на рулонних плівках з високими швидкостями це забезпечує миттєве розсіювання статичних зарядів, які виникають внаслідок тертя об вали машини, повністю усуваючи ризик іскроутворення та пожежонебезпеки у присутності парів спиртових розчинників.

Одночасно катіони іонної рідини, мігруючи до пористих та дефектних зон на межі з металізованими або металевими підкладками, виявляють властивості активних інгібіторів підплівкової корозії. Вони хемосорбуються на ювенільній поверхні металу за рахунок донорно-акцепторної взаємодії неподілених електронних пар гетероатомів азоту та кисню оксазинового кільця з d-орбіталями металу, утворюючи щільний гідрофобний пасивуючий екран, який гальмує анодні процеси руйнування в агресивних середовищах.

П'ята функція полягає в **активації та кінетичному регулюванні процесів структурування (затвердіння)**. У системах на основі рідких олігомерів (наприклад, УФ-відверджуваних фарбах або термофіксуючих сумішах) іонні рідини можуть безпосередньо втручатися в кінетику полімеризації чи поліконденсації. Завдяки високій полярності середовища, створеного іонами, знижується енергія активації радикальних або іонних реакцій, що дозволяє прискорити процес «висихання» фарбової плівки на високих швидкостях роботи обладнання. При цьому іонні рідини не випаровуються (через нульовий тиск пари) і залишаються інкапсульованими всередині тривимірної полімерної сітки, виконуючи роль нелетких пластифікаторів, які підвищують еластичність плівки та запобігають її крихкості та розтріскуванню при вигині.

Таким чином, узагальнюючи архітектуру впливу, можна стверджувати, що іонні рідини є унікальним інструментом хімічного інжинірингу в поліграфії. Вони дозволяють одночасно поєднувати колоїдно-хімічну стабілізацію дисперсій, оптимізацію динамічного реологічного профілю, посилення адгезійної міцності та надання покриттям антистатичних, термічних та корозійних захисних властивостей, що є базовою передумовою для створення інтелектуальних друкарських матеріалів нового покоління.

1.3 Вплив іонних рідин на властивості друкарських фарб

1.3.1 Іонні рідини як диспергуючі та структуроутворюючі добавки у фарбових системах

Однією з ключових функцій іонних рідин у багатокомпонентних системах є їх здатність впливати на процеси диспергування твердих частинок та формування стабільної структури композицій. Це має особливе значення для друкарських фарб, оскільки якість дисперсії пігментів безпосередньо визначає оптичні характеристики відбитку, його рівномірність та стабільність.

Згідно з сучасними дослідженнями [7, 18], іонні рідини здатні адсорбуватися на поверхні частинок, формуючи стабілізуючий шар, який запобігає їх агрегації. Такий ефект обумовлений поєднанням електростатичних взаємодій і просторового екранування, що виникає внаслідок наявності органічного катіона з алкільними замісниками. Залежно від природи іонної рідини та компонентів фарбової системи, стабілізація дисперсних частинок пігменту може відбуватися за трьома основними механізмами: електростатичним, стеричним (просторовим) або комбінованим електростеричним (рис. 1.4).

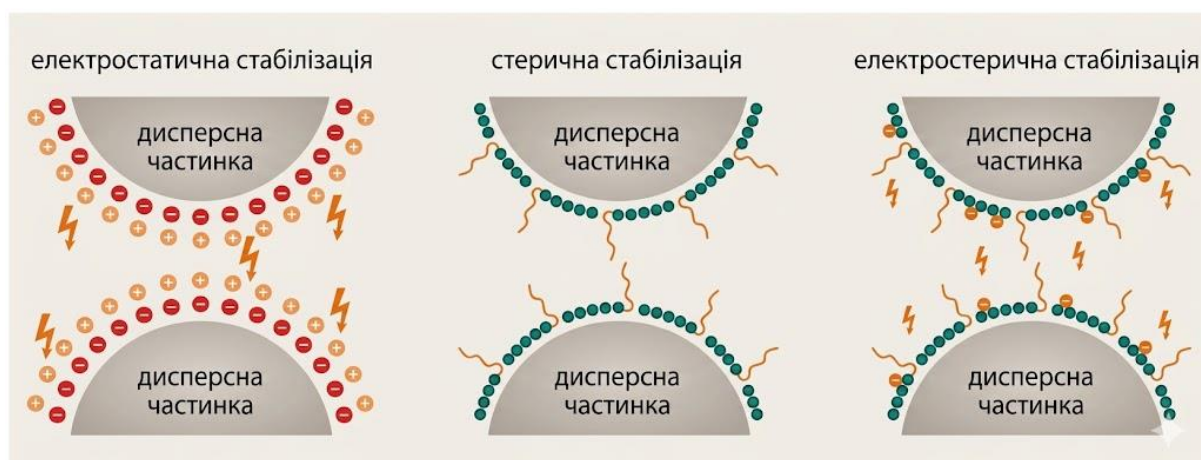


Рис. 1.2 - Схематичне зображення пігментних частинок іонними рідинами

Процес отримання якісного відбитка безпосередньо залежить від стану пігментної фази у лакофарбовій системі, де однією з найбільш критичних проблем є схильність високодисперсних частинок до самовільної агрегації та флокуляції. Утворення великих агломератів призводить до втрати однорідності, зниження інтенсивності кольору та нестабільності друкарсько-технічних властивостей фарби.

Важливим доповненням є те, що іонні рідини можуть не лише стабілізувати дисперсії, але й впливати на процеси їх формування. Як зазначено у наданому файлі, ІР характеризуються високою розчинною здатністю та можуть виступати як середовище для синтезу та модифікації матеріалів. Це означає, що вони здатні не просто “розподіляти” частинки, а фактично змінювати їх поверхневі властивості ще на етапі формування системи.

Окрім цього, іонні рідини активно використовуються для розчинення складних полімерів, зокрема целюлози [1], що є важливим у контексті друкарських фарб на основі біополімерів. Руйнування водневих зв’язків у таких системах сприяє утворенню більш однорідних композицій, що покращує якість кінцевого продукту.

Іонні рідини стабілізують частинки за рахунок електростатичного відштовхування:

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{el} \quad (1.2)$$

де:

V_{vd} — ван-дер-ваальсове притягання,

V_{el} — електростатичне відштовхування.

ІР збільшують V_{el} , що призводить до стабілізації дисперсії.

Таким чином, у порівнянні з традиційними диспергаторами, іонні рідини мають більш комплексний механізм дії, який включає як фізичну стабілізацію, так і хімічну модифікацію компонентів системи.

Процес отримання якісного відбитка безпосередньо залежить від стану пігментної фази у лакофарбовій системі, де однією з найбільш критичних проблем є схильність високодисперсних частинок до самовільної агрегації та флокуляції. Утворення великих агломератів призводить до втрати однорідності, зниження інтенсивності кольору та нестабільності друкарсько-технічних властивостей фарби. Використання іонних рідин дозволяє ефективно вирішувати ці завдання вже на етапі виготовлення фарби. Зокрема, вони виступають як інтенсифікатори процесу помелу: завдяки ефекту Ребіндера іонні рідини проникають у мікротріщини агрегатів пігменту, полегшуючи їх руйнування, що дозволяє скоротити час диспергування та досягти вищого ступеня перетиру при менших енерговитратах.

Особливістю подальшого впливу іонних рідин з тетрафтороборатним аніоном на вже дезагреговані частинки є формування подвійного електричного шару на межі поділу фаз "пігмент — рідке середовище". Оскільки аніони $[BF_4]^-$ мають відносно невеликий радіус та високу рухливість, вони здатні до специфічної адсорбції на активних центрах поверхні органічних та неорганічних пігментів. Це зумовлює виникнення значного електрокінетичного потенціалу часток дисперсної фази, що математично виражається через зростання електростатичної складової відштовхування (V_{el}) у загальному балансі енергії міжчастинкової взаємодії.

Водночас об'ємні органічні катіони орієнтуються у бік дисперсійного середовища, посилюючи просторовий (стеричний) бар'єр. Такий

комбінований електростеричний механізм термодинамічно блокує процеси ближньої коагуляції, запобігаючи самовільній флокуляції та седиментації системи під час її тривалого зберігання

Стабілізація отриманих дисперсій забезпечується комплексним механізмом. Навколо пігментних частинок формується подвійний електричний шар, заряджені структури якого створюють сили електростатичного відштовхування. Додатково важливу роль відіграє стеричний ефект, зумовлений адсорбцією довгих алкільних ланцюгів катіонів, які формують захисну оболонку на поверхні пігменту. Цей просторовий бар'єр фізично заважає частинкам зближуватися на відстань дії сил притягання, що гарантує тривалу агрегативну стійкість системи. Паралельно іонні рідини діють як агенти, що знижують міжфазний натяг на межі «пігмент – полімерна матриця», покращуючи змочування та забезпечуючи рівномірний розподіл частинок.

Якісне диспергування під дією іонних рідин безпосередньо впливає на оптичні характеристики відбитка. Мінімізація кількості агломератів дозволяє отримати більш насичений колір та високу глянцевість, оскільки однорідний розподіл дрібних частинок пігменту зменшує розсіювання світла. Окрім того, іонні рідини впливають на просторову організацію полімерної матриці та регулюють тиксотропну поведінку — здатність фарби оборотно знижувати в'язкість під дією механічного навантаження. Важливо, що стабілізація, яку надають іонні рідини, зберігається навіть у зоні друкарського контакту під дією високих зсувних зусиль, запобігаючи динамічній флокуляції безпосередньо в момент перенесення фарби.

Проте ефективність такої дії значною мірою залежить від сумісності іонної рідини з полімерною матрицею та її концентрації. Дослідження вказують на наявність оптимального діапазону введення добавки, оскільки

її надлишок може порушити структуру системи. Також слід враховувати гігроскопічність деяких іонних рідин, оскільки наявність вологи здатна змінити в'язкість та електропровідність, а у випадку фторвмісних аніонів, таких як тетрафтороборат, ініціювати процеси часткового гідролізу.

З термодинамічної точки зору, введення іонних рідин змінює параметр взаємодії Флорі-Хаггінса між полімерним зв'язувальним та розчинником. Присутність доданих катіонів та аніонів $[\text{BF}_4]^-$ сприяє додатковій сольватації макромолекул олігомерів або полімерів, що входять до складу фарби. Це призводить до розгортання полімерних глобул у більш пухкі конформації (випрямлені ланцюги), що візуально виражається у зміні вільної поверхневої енергії системи. У процесі закріплення фарби на відбитку іонні рідини через вкрай низький тиск власної пари залишаються у фінальній структурі плівки, відіграючи роль перманентного міжструктурного пластифікатора. Це знижує температуру склування полімерної матриці фарбового шару, запобігає виникненню надлишкових внутрішніх напружень при висиханні та усуває мікротріщини.

Таким чином, іонні рідини є перспективним інструментом для створення високостабільних друкарських систем із покращеними колориметричними та реологічними характеристиками.

1.3.2 Вплив іонних рідин на реологічні властивості фарб

Реологічні характеристики є одним із визначальних факторів технологічності друкарських фарб, оскільки вони впливають на процес нанесення, розтікання та закріплення фарби на підкладці.

Дослідження показують, що іонні рідини здатні суттєво змінювати в'язкість системи залежно від їх структури та умов експлуатації [1, 23]. Зокрема, встановлено, що температура є одним із ключових факторів, які

визначають в'язкість ІР. У наданому файлі зазначено, що при зміні температури спостерігається відповідна зміна в'язкості, причому температура має найбільший вплив серед усіх параметрів .

Це має важливе практичне значення для поліграфічних процесів, оскільки сучасні технології друку часто пов'язані зі значними температурними коливаннями. Використання іонних рідин дозволяє стабілізувати реологічні властивості фарби та забезпечити її передбачувану поведінку.

Згідно з дослідженнями серії іонних рідин (зокрема отриманих за технологією CBILS), залежність в'язкості від температури носить нелінійний характер і описується моделлю Фогеля-Фульчера-Таммана (VFT). Це дозволяє точно прогнозувати поведінку фарбової системи при термічному впливі. Встановлено, що збільшення довжини алкільного замісника в катіоні призводить до закономірного зростання в'язкості, що дає змогу цілеспрямовано регулювати реологію фарби ще на етапі вибору або синтезу добавки.

Окрім температурного фактора, критично важливим для стабільності друку є поведінка системи при механічних навантаженнях. На рисунку 5.2 представлено реологічний профіль серії іонних рідин, досліджених у роботі.

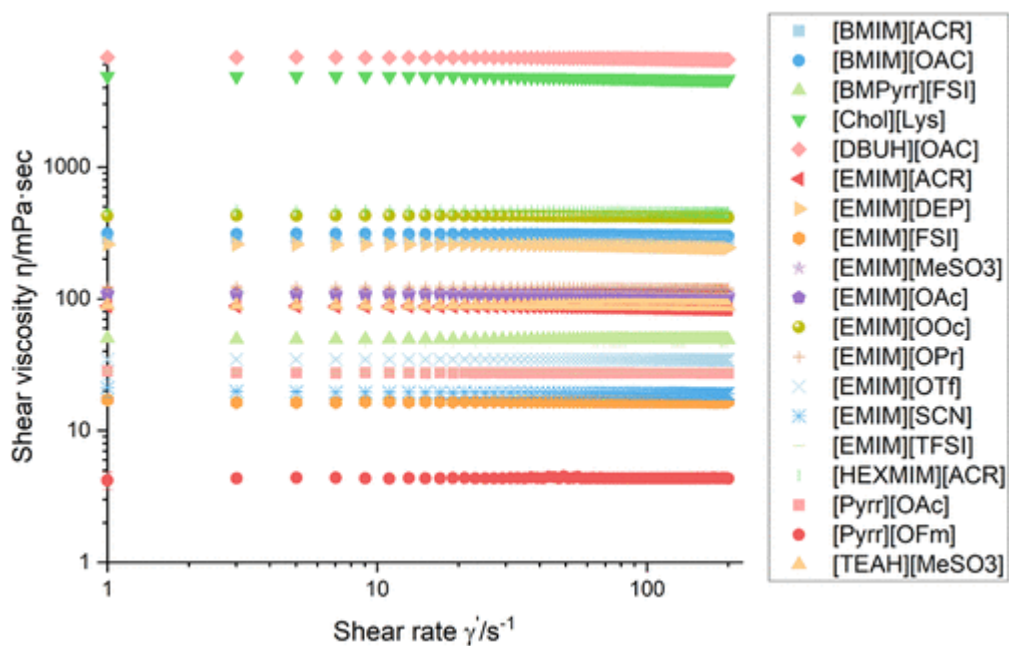


Рис. 1.3 - Залежність динамічної в'язкості іонних рідин від швидкості зсуву

Аналіз отриманих кривих свідчить про те, що досліджувані іонні рідини проявляють властивості ньютонівських рідин у широкому діапазоні швидкостей зсуву. Це означає, що їхня в'язкість залишається стабільною незалежно від швидкості обертання валів друкарської машини. Для технології виготовлення фарб це є вагомою перевагою, оскільки такі добавки дозволяють точніше контролювати товщину фарбового шару та запобігають непередбачуваному розрідженню фарби під час високошвидкісного друку.

Механізм впливу ІР на реологію пов'язаний із їх здатністю змінювати міжчастинкові взаємодії та структуру дисперсного середовища. Залежно від концентрації, вони можуть діяти як пластифікатори або як агенти, що підвищують структурованість системи.

Водночас, як показано у [21], надмірне введення іонних рідин може призводити до зниження в'язкості до небажаного рівня, що ускладнює

контроль нанесення фарби. Це підкреслює необхідність оптимізації їх кількості у складі композиції.

Детальний аналіз механізмів реологічної поведінки полімерних дисперсій, модифікованих іонними рідинами, потребує врахування як гідродинамічних факторів, так і флуктуаційної сітки зачеплень макромолекул сполучного.

Зниження в'язкості системи при помірних концентраціях введення ІР пояснюється з позицій теорії вільного об'єму. Іони хімічної сполуки, проникаючи у міжланцюговий простір полімерної матриці, екранують полярні групи макромолекул, послаблюючи міжмолекулярні контакти та знижуючи енергетичний бар'єр сегментарного руху. Це забезпечує виражений ефект пластифікації рідкої фарбової системи, що є технологічно вигідним для зниження енерговитрат при перекачуванні фарби по трубопроводах друкарських апаратів та її циркуляції у фарбовому апараті. Проте при переході до умов реального друкарського контакту, де швидкість зсуву ($\dot{\gamma}$) досягає значень $10^3 - 10^4 \text{ c}^{-1}$, структура фарби зазнає екстремальних деформаційних навантажень, і наявність мономерних ІР з високою рухливістю може призвести до надмірного руйнування структурного каркаса фарби, викликаючи дефекти розбризкування та розтікання крапок.

Впровадження димерних іонних рідин відкриває принципово нові можливості для керованого регулювання реологічного профілю друкарських фарб, трансформуючи їхній характер течії з чисто ньютонівського у псевдопластичний (чи тиксотропний) із чітко вираженою межею текучості.

На відміну від мономерних аналогів, димерні іонні рідини за рахунок своєї бікатіонної природи та наявності зв'язуючого спейсера здатні

функціонувати як молекулярні "містки". Вони одночасно взаємодіють із кількома макромолекулярними ланцюгами або дисперсними частинками пігменту, ініціюючи формування тривимірної електростатичної супрамолекулярної сітки.

У стані спокою або при низьких швидкостях зсуву (наприклад, під час зберігання фарби в тарі чи в оційній ванні друкарської машини) ця сітка забезпечує високу ефективну в'язкість системи, що повністю блокує процеси седиментації (осадження) важких часток пігментів та запобігає розшаруванню фарби.

При прикладанні високих зсувних напружень, що безпосередньо відбуваються в зоні контакту між анілоксовим валом та ракельним ножом у флексодруці, лабільні нековалентні зв'язки в супрамолекулярній сітці димерної іонної рідини оборотно руйнуються. Внаслідок цього в'язкість фарби миттєво знижується на кілька порядків, забезпечуючи її ідеальне розтікання, якісне заповнення комірок анілокса та рівномірне перенесення на друкарську форму і субстрат. Після зняття механічного навантаження (у момент фіксації фарбового шару на задрукованому матеріалі) завдяки високій рухливості та подвоєному заряду димерних структур відбувається швидка релаксація та відновлення просторової сітки (тиксотропна регенерація).

Це запобігає розтіканню фарбових елементів, зберігає чіткість геометрії растрових крапок та мінімізує рослискування фарби на пористих або плівкових підкладах.

Окрім цього, важливим реологічним параметром, який зазнає змін під впливом іонних рідин, є в'язкопружність фарбової плівки в процесі її переходу з рідкого стану в твердий.

За допомогою методу ротаційної віскозиметрії з осциляційним режимом тестування визначаються модулі накопичення (G' , що характеризує пружні властивості) та втрат (G'' , що відповідає в'язкій складовій). Введення димерних ІР дозволяє зміщувати точку кросоверу ($G' = G''$), яка фіксує момент гелеутворення або початкового структурування фарби.

Оптимізація довжини внутрішнього алкільного містка димера дозволяє точно налаштувати час "відкритої плівки" фарби на валах друкарської машини, запобігаючи її передчасному висиханню на формі, і водночас гарантує миттєву реологічну стабілізацію безпосередньо після контакту з папером чи полімером.

Таким чином, реологічний інжиніринг фарбових композицій шляхом варіювання концентрації та молекулярної топології мономерних і димерних іонних рідин є фундаментальним підходом до забезпечення високої графічної точності та стабільності високошвидкісних поліграфічних процесів.

1.3.3 Іонні рідини як антистатичні та електропровідні добавки

Окремий напрям використання іонних рідин пов'язаний з їх здатністю надавати матеріалам електропровідні та антистатичні властивості.

Як зазначено у літературі, проблема статичної електризації є актуальною для полімерних матеріалів і може призводити до небезпечних явищ, таких як іскроутворення та накопичення заряду. У контексті друкарських фарб це може впливати на рівномірність нанесення та якість друку.

Згідно з останніми дослідженнями, ефективність антистатичної дії оцінюється за значенням поверхневого опору (R_s). Встановлено, що введення іонних рідин дозволяє знизити цей показник з $10^{14} - 10^{15}$ Ом (типово для чистих полімерів) до рівня 10^9 Ом, що відповідає критерію "дуже хорошого" антистатичного ефекту. Важливою особливістю механізму дії ІР є їх здатність до міграції на поверхню фарбового шару. Як зазначається у роботі, іонні рідини діють як специфічні ПАР, що під час закріплення фарби концентруються на межі розподілу "фарба-повітря", утворюючи нанорозмірний провідний шар, який забезпечує швидке розсіювання статичного заряду.

Іонні рідини, завдяки своїй іонній природі, здатні формувати провідні канали у полімерній матриці, що забезпечує ефективне відведення електричного заряду. Це робить їх перспективними добавками для створення антистатичних фарб і функціональних покриттів.

Крім того, як показано у роботах [3, 13], іонні рідини широко застосовуються у складі електролітів завдяки високій іонній провідності та електрохімічній стабільності. Ці властивості можуть бути використані при розробці спеціалізованих друкарських фарб, наприклад для друкованої електроніки.

Таким чином, використання ІР дозволяє розширити функціональність фарбових систем, надаючи їм нових властивостей, які виходять за межі традиційних декоративних функцій.

Детальний аналіз кінетики формування електропровідних шарів свідчить, що ефективність відведення статичного заряду безпосередньо залежить від молекулярної архітектури доданої іонної рідини, зокрема від довжини та розгалуженості алкільних замісників у катіоні.

Довгі алкільні ланцюги посилюють амфифільні властивості сполуки, стимулюючи її дифузію та подальшу орієнтацію на межі розділу фаз «фарба–повітря» або «фарба–підкладка».

Цей процес самоорганізації приводить до утворення впорядкованого мономолекулярного або мультимолекулярного шару, де полярні катіон-аніонні пари орієнтовані таким чином, щоб забезпечити безперешкодний транспорт носіїв заряду. При цьому швидкість міграції молекул іонної рідини у в'язкому середовищі рідкої фарби підпорядковується законам дифузії Фіка, що вимагає прецизійного підбору в'язкості полімерної матриці та температурних режимів друку. Занадто швидке висихання або УФ-затвердіння сполучного може зафіксувати іонну рідину в об'ємі полімеру до того, як вона встигне сформувати поверхневий провідний наночастинок, що негативно позначається на антистатичних характеристиках відбитка.

Особливий науковий та практичний інтерес у контексті підвищення електропровідності друкарських фарб становлять димерні іонні рідини, які містять у своїй структурі два катіонні центри та два аніони, з'єднані хімічним містком (спейсером).

Порівняно з класичними мономерними аналогами, димерні іонні рідини демонструють значно вищу іонну провідність за рахунок подвоєної щільності носіїв заряду в межах однієї молекулярної структури. Крім того, завдяки геометрії своєї будови, димерні сполуки мають значно нижчу критичну концентрацію міцелотворення (ККМ) у розчинах та лакових системах. Це дозволяє їм ініціювати процеси структурної самоорганізації та формувати просторові провідні канали при значно менших концентраціях введення у фарбову систему. Зниження робочої концентрації добавки є критично важливим фактором, оскільки надмірна кількість мономерних іонних рідин може викликати пластифікацію полімерного сполучного,

погіршуючи механічну міцність, стійкість до стирання та твердість закріпленого фарбового шару на відбитку.

Димерні структури, за рахунок оптимізації довжини та природи містка (наприклад, введення гнучких алкільних або жорстких ароматичних фрагментів), дозволяють досягти необхідного рівня питомої провідності без деструктивного впливу на когезійні та експлуатаційні властивості фарбової матриці.

Транспортний механізм електричного заряду в об'ємі фарбових систем, модифікованих іонними рідинами, базується на концепції іонного стрибка (механізм Гротгуса або дірочно-стрибкова провідність) та вільної дифузії іонів у міжланцюговому просторі полімеру. У випадку використання гідрофільних іонних рідин, зокрема з тетрафторборатним (BF_4^-) аніонами, спостерігається також синергетичний ефект за рахунок абсорбції мікрокількостей вологи з навколишнього повітря, що додатково полегшує дисоціацію іонних пар та інтенсифікує рухливість катіонів. Проте для технологій друкованої електроніки, де вимоги до стабільності та величини провідності є суворішими, перевагу віддають гідрофобним іонним рідинам на основі біс(трифторметилсульфоніл)іміду ($TFSI^-$), які забезпечують сталі електрохімічні параметри покриття незалежно від коливань відносної вологості у виробничому приміщенні.

Важливим аспектом інтеграції іонних рідин як провідних компонентів у спеціалізовані інки для струминного або флексографічного друку є їхній вплив на діелектричну проникність системи та поведінку фарби у високочастотних електричних полях.

Для струминного друку, де викид краплі з дюзи часто контролюється п'єзоелектричними або термічними імпульсами, зміна іонної сили розчину може суттєво змінити профіль формування краплі, викликаючи появу

небажаних сателітних (вторинних) крапель або викривлення траєкторії їхнього польоту. Тому при розробці струминних інк під функціональний друк електроніки проводиться ретельне балансування між електропровідністю, яку забезпечує іонна рідина, та в'язкісно-поверхневими характеристиками рідкої фази. Димерні іонні рідини завдяки своїй здатності ефективно знижувати динамічний поверхневий натяг та одночасно підвищувати провідність при мікроконцентраціях виявляються більш технологічними агентами для прецизійних технологій нанесення.

Крім безпосереднього забезпечення антистатичного ефекту, введення іонних рідин у друкарські фарби дозволяє вирішити специфічні дефекти високошвидкісного флексографічного та глибокого друку на рулонних полімерних плівках із поліпропілену та поліетилену.

За високих швидкостей руху полотна тертя між задруковуваним матеріалом та елементами друкарського апарату генерує статичні заряди потенціалом у кілька кіловольт. Це призводить до виникнення дефекту «обпилювання» або «ниткоутворення», коли фарба під дією кулонівських сил витягується у тонкі волокна або розбризкується поза межі друкуючих елементів форми, спотворюючи геометрію растрових крапок та чіткість тексту.

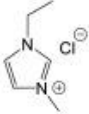
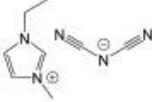
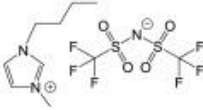
Локалізація іонної рідини у фарбі та її миттєва антистатична дія в момент контакту форми з субстратом нейтралізує мікрочаряди, забезпечуючи чітку межу друку та високу точність відтворення градаційних параметрів зображення. Таким чином, електродинамічна роль іонних рідин у сучасних фарбових системах поєднує в собі функції прецизійного регулятора провідності матеріалу та технологічного адаптера для оптимізації самого процесу перенесення фарби в екстремальних умовах високих швидкостей друкарського устаткування.

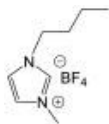
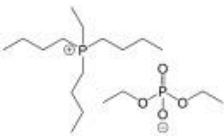
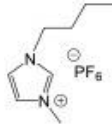
1.3.4 Іонні рідини як активатори процесів затвердіння та адгезійні модифікатори

Іонні рідини також демонструють значний потенціал як компоненти, що впливають на процеси затвердіння полімерних систем.

У роботах [4, 3] показано, що ІР можуть виступати як затверджувачі або модифікатори затвердіння для епоксидних смол. Зокрема, встановлено, що їх використання дозволяє підвищити механічні характеристики матеріалів, включаючи міцність та адгезію. У деяких випадках міцність адгезії перевищує 15 МПа, а стійкість до агресивних умов (наприклад, сольового туману) сягає понад 2000 годин [7].

Це пояснюється тим, що іонні рідини здатні формувати додаткові міжмолекулярні взаємодії у полімерній сітці, зокрема водневі зв'язки та електростатичні взаємодії. У наданому файлі також зазначено, що полімеризація систем за участю ІР може відбуватися навіть без використання традиційних ініціаторів, що призводить до утворення щільної та добре організованої структури .

ІЛ	Структура	ІЛ	Структура
IL-P-TMPP		IL-I-Cl	
IL-P-DCA		IL-I-DCA	
IL-P-TFSI		IL-I-TFSI	

IL-P-Cl		IL-I-BF ₄	
IL-P-DEP		IL-I-PF ₆	

Таблиця 1. Хімічна структура іонних рідин, що використовуються як потенційні затверджувальні агенти епоксидної смоли.

Для друкарських фарб, що базуються на реакційноздатних олігомерах, особливий інтерес становлять сполуки, наведені у Таблиці 1. Серед представлених структур іонна рідина на основі імідазолію з аніоном тетрафторборату (IL-I-BF₄) поєднує в собі властивості ефективного затверджувача та стабільної функціональної добавки. Це дозволяє досягти: покращення адгезії до підкладки, підвищення міцності фарбової плівки, зменшення дефектів покриття.

Для друкарських фарб це означає можливість: покращення адгезії до підкладки, підвищення міцності фарбової плівки, зменшення дефектів покриття.

Особливе значення має вибір підкладки для друку. Іонні рідини з аніоном [BF₄]⁻ виявляють найвищу ефективність на полярних поверхнях: папері, картоні, ПЕТ-плівках та металевій фользі. Завдяки іонній природі аніона [BF₄]⁻, він здатний утворювати міцні електростатичні та водневі зв'язки з гідроксильними та карбонільними групами цих матеріалів, що значно підвищує адгезію. Для неполярних підкладок, таких як поліпропілен (ПП) або поліетилен (ПЕ), доцільно використовувати ІР з довшими

алкільними ланцюгами (від C_{14} і більше), що забезпечує кращу сумісність з гідрофобною поверхнею.

Таким чином, іонні рідини можуть розглядатися як ефективні функціональні добавки, що впливають не лише на рідку фазу фарби, але й на процес формування твердого покриття.

1.3.5 Вплив іонних рідин на термічні та фізико-хімічні властивості матеріалів

Іонні рідини характеризуються високою термічною стабільністю, що є однією з їх ключових переваг порівняно з традиційними органічними розчинниками. Як зазначено у літературі, вони мають практично нульовий тиск пари, що знижує втрати речовини при нагріванні та підвищує безпеку використання .

Введення іонних рідин у полімерні системи дозволяє підвищити їх стійкість до термічного впливу, що є особливо важливим для сучасних поліграфічних процесів, які часто супроводжуються підвищеними температурами.

Крім того, іонні рідини здатні впливати на теплопровідність матеріалів і стабільність їх структури. У роботах [21, 18] показано, що вони можуть сприяти формуванню більш однорідної мікроструктури, що позитивно впливає на експлуатаційні характеристики покриттів.

Аналіз термічної стабільності (ТГА) показує, що іонні рідини на основі імідазолію з аніоном $[BF_4]^-$ зберігають стабільність до температур 300-350°C. Це значно перевищує робочі температури сушильних пристроїв друкарських машин, що гарантує відсутність деградації добавки та збереження функціональних властивостей фарбової плівки в процесі її термічного закріплення. Нульовий тиск пари цих сполук запобігає зміні

концентрації добавки під час тривалого друку, що забезпечує стабільність реологічних показників фарби.

Важливим аспектом є також вплив іонних рідин на фазову поведінку систем. У деяких випадках їх введення може призводити до зміни морфології полімерної матриці або навіть до фазового розшарування, що негативно впливає на властивості матеріалу. Це явище пов'язане з обмеженою сумісністю окремих ІР з певними полімерними компонентами.

Таким чином, хоча іонні рідини здатні покращувати термічні властивості матеріалів, їх використання потребує ретельного підбору складу для уникнення небажаних ефектів.

Детальніше дослідження термодинамічних параметрів сумісності іонних рідин із полімерними сполучними друкарських фарб (такими як акрилові, поліуретанові або нітроцелюлозні смоли) базується на концепції параметрів розчинності Гільдебранда та Хансена.

Якщо сили міжмолекулярної взаємодії всередині самої іонної рідини (іон-іонні взаємодії) значно перевищують сили взаємодії між іонами та макромолекулами полімеру (іон-дипольні або водневі зв'язки), система прагне до термодинамічного розділення фаз. На мікроструктурному рівні це проявляється у вигляді агрегації іонної рідини та утворення ізольованих мікро- чи нанокрапель у затверділій плівці фарби. Така гетерогенна морфологія викликає внутрішні напруження в матеріалі, що призводить до мікротріщин, зниження блиску відбитка та суттєвого погіршення його фізико-механічних показників, зокрема адгезійної міцності до підкладки та стійкості до вигину.

Для запобігання фазовому розшаруванню та досягнення високого ступеня гомогенізації системи хімічну структуру катіона та аніона модифікують шляхом введення функціональних груп, здатних до

комплементарної взаємодії з функціональними фрагментами полімерної матриці.

Ефективним інструментом вирішення проблеми обмеженої фазової сумісності та подальшого підвищення термічних характеристик друкарських матеріалів є інтеграція димерних іонних рідин.

Завдяки наявності двох катіонних центрів, розділених гнучким або жорстким містком-спейсером, ці сполуки демонструють просторову розгалуженість, яка перешкоджає їхній щільній самоасоціації. Одночасно збільшена молекулярна маса та об'єм димерних структур сприяють їхньому кращому "заплутуванню" у просторовій сітці макромолекул сполучного, що мінімізує ризик синерезису (випотівання добавок на поверхню) під час тривалого зберігання або експлуатації відбитків. Крім того, за даними дериватографічних досліджень та динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА), димерні іонні рідини мають суттєво вищі температури початку термічної деструкції порівняно зі своїми мономерними аналогами з ідентичною довжиною алкільних радикалів. Це зумовлено більшою енергією кристалічної ґратки або вищою міцністю міжатомних зв'язків у димерній структурі, що дозволяє використовувати їх у фарбах для гарячого тиснення, термотрансферного друку або лазерного запікання, де локальні температурні навантаження можуть перевищувати стандартні режими конвекційного сушіння.

Вплив іонних рідин на теплофізичні властивості матеріалів також тісно пов'язаний зі зміною температури склування (T_g) полімерної матриці.

Залежно від хімічної природи, іонні рідини можуть виконувати роль молекулярних пластифікаторів, збільшуючи вільний об'єм між ланцюгами полімеру та полегшуючи їхню сегментарну рухливість.

Зниження температури склування під дією, наприклад, імідазолієвих ІР з довгими алкільними замісниками, дозволяє отримати еластичні фарбові плівки, що є критично важливим для друку на гнучкому пакуванні (полімерних плівках, фользі), оскільки запобігає розтріскуванню фарбового шару при механічних деформаціях розтягу чи зминання. Навпаки, використання коротколанцюгових або димерних іонних рідин із жорсткими ароматичними містками може сприяти ефекту антипластифікації або утворенню додаткових фізичних вузлів зшивання за рахунок сильних електростатичних взаємодій. Це приводить до підвищення жорсткості, механічної твердості та стійкості відбитка до механічного стирання друкарськими елементами чи суміжними листами в стопі, що суттєво оптимізує післядрукарську обробку продукції.

Важливим фізико-хімічним аспектом є зміна поверхневої енергії та гідрофільно-гідрофобного балансу затверділого фарбового шару під впливом іонних рідин.

Наявність залишків ІР у поверхневому шарі плівки змінює крайовий кут змочування водою та неполярними рідинами. При введенні гідрофільних іонних рідин з аніонами типу лактату чи тетрафторборату поверхня набуває вищої полярності, що стимулює сприйняття наступних шарів фарби або лаку при багатофарбовому друці чи суцільному лакуванні, покращуючи міжшарову адгезію. Водночас для захисних лакових покриттів та фасадних маркувальних фарб доцільно використовувати іонні рідини з фторованими аніонами або довгими аліфатичними радикалами, які надають поверхні виражених гідрофобних властивостей, знижуючи її змочуваність та захищаючи пігментну систему від деструктивного впливу атмосферної вологи та хімічно агресивних агентів.

Таким чином, спрямоване введення мономерних та димерних іонних рідин виступає як ефективний метод прецизійного хімічного інжинірингу,

що дозволяє комплексно керувати термічним опором, кінетикою фазових переходів та структурно-механічною стабільністю полімерних композицій для поліграфії.

1.4 Функціональні та практичні аспекти застосування іонних рідин

1.4.1 Іонні рідини як інгібітори корозії та компоненти захисних покриттів

Одним із перспективних напрямів застосування іонних рідин є їх використання як інгібіторів корозії, що особливо важливо для створення функціональних покриттів і спеціалізованих фарб.

Як показано у дослідженнях [8], іонні рідини на основі імідазолію проявляють високу ефективність як інгібітори корозії завдяки поєднанню таких властивостей, як іонна провідність, низька леткість і термічна стабільність. Механізм їх дії полягає в адсорбції на поверхні металу з утворенням захисного шару, який перешкоджає доступу агресивних середовищ.

Додатково встановлено, що ефективність інгібування залежить від концентрації іонної рідини. Зокрема, у роботі [16] показано, що підвищення концентрації інгібітора в діапазоні 20–100 ppm призводить до суттєвого зростання захисного ефекту, що пов'язано зі збільшенням ступеня покриття поверхні металу.

У контексті друкарських фарб це відкриває можливість створення багатофункціональних систем, які одночасно виконують декоративну та захисну функції. Такі фарби можуть використовуватися для покриття металевих поверхонь, забезпечуючи їх довготривалу експлуатацію в агресивних умовах.

Водночас слід зазначити, що більшість досліджень у цій галузі проводиться для модельних систем, і питання перенесення отриманих результатів на реальні фарбові композиції потребує додаткового вивчення.

Глибший аналіз електрохімічного механізму інгібування корозії під дією іонних рідин свідчить, що процес адсорбції органічних катіонів на ювенільній поверхні металу (наприклад, низьковуглецевої сталі, міді чи алюмінію, які часто є конструкційними матеріалами в пакувальній індустрії та поліграфічному машинобудуванні) може протікати за двома основними типами: фізичної адсорбції (фізисорбції) або хімічної взаємодії (хемосорбції).

Фізисорбція зумовлена електростатичним притяганням між зарядженими центрами катіона іонної рідини та попередньо зарядженою поверхнею металу в розчині електроліту.

Хемосорбція є більш енергетично вигідним процесом і реалізується за рахунок донорно-акцепторної взаємодії між неподіленими електронними парами гетероатомів (азоту, сірки, кисню), що входять до складу катіонного ядра (імідазолію, піридинію, морфолінію), або π -електронами ароматичної системи та вільними d-орбіталями атомів заліза чи інших металів.

Внаслідок цього на міжфазній межі утворюється стійкий, гідрофобний, мономолекулярний захисний екран (плівка), яка зміщує потенціал корозії та виступає як кінетичний бар'єр для дифузії деполаризаторів молекул кисню та іонів водню, гальмуючи паралельні анодні та катодні процеси.

Використання димерних іонних рідин як інгібувальних добавок у захисних покриттях та друкарських фарбах демонструє суттєво вищу ефективність порівняно зі стандартними мономерними сполуками. Завдяки наявності двох симетричних амфіфільних катіонних фрагментів у межах

однієї молекули, димерні іонні рідини здатні займати більшу площу геометричного покриття поверхні металу при еквівалентній молярній концентрації.

Спейсер (містковий фрагмент), що з'єднує два гетероцикли, відіграє роль просторового регулятора: його довжина та гнучкість визначають щільність упакування молекул інгібітора в адсорбційному шарі. Оптимальна архітектура димера дозволяє молекулам орієнтуватися пласко або з мінімальним нахилом до підкладки, що практично повністю перекриває активні центри корозії (дефекти кристалічної ґратки, межі зерен металу) і забезпечує високі значення ступеня захисту (η) навіть за умов ультранизьких концентрацій добавки. Крім того, термодинамічні параметри, зокрема стандартна вільна енергія адсорбції Гіббса (ΔG_{ads}°), для димерних ІР є значно від'ємнішими, що підтверджує вищу спонтанність та міцність їхнього зв'язування з металевим субстратом.

У контексті розробки та експлуатації реальних фарбових систем, що містять іонні рідини, інгібувальний ефект повинен оцінюватися у сукупності з фазовим станом композиції після випаровування розчинника або УФ-полімеризації сполучного.

Коли фарба переходить у стан твердої плівки, іонна рідина частково залишається інкапсульованою всередині тривимірної полімерної матриці. Захисна дія в такому випадку реалізується за рахунок контрольованого вивільнення (дифузії) іонів ІР до поверхні металу при проникненні крізь пори плівки вологи або корозійно-активних іонів хлору з навколишнього середовища.

Водночас наявність іонної рідини у складі фарби вирішує критичну проблему підплівкової корозії явища, коли через дефекти лакофарбового

шару волога потрапляє на метал, викликаючи локальне відшарування покриття та розвиток пітингової корозії.

Завдяки високій поверхневій активності, мономерні та димерні ІР мігрують до зон мікротріщин, пасивуючи оголені ділянки металу та запобігаючи поширенню вогнищ корозійного руйнування під шаром фарби.

Для експериментальної оцінки захисної здатності таких модифікованих фарбових плівок використовують комплекс сучасних фізико-хімічних методів, серед яких провідне місце посідають метод електрохімічного імпедансного аналізу (EIS) та зняття потенціодинамічних поляризаційних кривих.

Результати імпедансних вимірювань дозволяють зафіксувати збільшення опору переносу заряду (R_{ct}) та одночасне зниження ємності подвійного електричного шару (C_{dl}) на межі «метал–покриття», що прямо вказує на витіснення молекул води з поверхні металу адсорбованими молекулами іонної рідини.

Таким чином, спрямоване введення димерних та мономерних іонних рідин у рецептури друкарських фарб і лаків дозволяє трансформувати звичайні пасивні бар'єрні покриття в "розумні" (smart) багатофункціональні системи з активним антикорозійним відгуком, здатні пролонгувати термін експлуатації металізованих упаковок, друкованих плат та гнучких елементів промислової електроніки.

1.4.2 Екологічні аспекти та проблеми використання іонних рідин

Незважаючи на значні переваги іонних рідин, їх використання супроводжується рядом екологічних та економічних проблем.

Однією з основних переваг ІР є їх низька леткість, що зменшує викиди летких органічних сполук і робить їх більш безпечними для навколишнього

середовища. Однак це не означає, що вони є повністю екологічно нейтральними.

Окрім екологічних переваг, використання іонних рідин має важливий аспект промислової безпеки. Накопичення статичної електрики на рулонних полімерних матеріалах під час друку може спричинити іскроутворення, що є критично небезпечним у присутності парів органічних розчинників. Таким чином, роль ІР як антистатичних добавок полягає не лише у покращенні якості відбитку, а й у мінімізації ризиків виникнення пожеж на виробництві.

Відповідно до принципів «зеленої хімії», іонні рідини з аніоном тетрафторборату класифікуються як перспективні замітники летких органічних розчинників (ЛОС). Їх низька токсичність та можливість повної регенерації роблять їх придатними для використання у харчовому пакуванні, де існують жорсткі обмеження щодо міграції сторонніх речовин з друкарського шару в продукт.

Як зазначено у наданому файлі, важливим питанням є утилізація та переробка іонних рідин. Для цього розробляються різні технології, включаючи: мембранні методи, дистиляцію, екстракцію, водні двофазні системи, адсорбцію.

Ці підходи спрямовані на зниження вартості використання ІР та мінімізацію їх впливу на довкілля.

Крім того, синтез іонних рідин часто супроводжується утворенням побічних продуктів, що потребує додаткових стадій очищення. У файлі підкреслюється, що традиційні методи, такі як реакції метатезису, можуть бути пов'язані з утворенням домішок, що ускладнює отримання чистого продукту.

Використання іонних рідин має важливий аспект промислової безпеки. Накопичення статичної електрики на рулонних полімерних матеріалах під час друку може спричинити іскроутворення, що є критично небезпечним у присутності парів органічних розчинників. Таким чином, роль ІР як антистатичних добавок полягає не лише у покращенні якості відбитку, а й у мінімізації ризиків виникнення пожеж на виробництві.

Також важливим обмеженням є висока вартість іонних рідин, що стримує їх широке промислове застосування. У зв'язку з цим значна увага приділяється розробці методів їх регенерації та повторного використання.

Глибокий критичний аналіз концепції «зелених розчинників» стосовно іонних рідин виявляє суттєву двозначність їхнього екологічного статусу, що потребує детального вивчення кінетики їхньої поведінки у біосфері.

Незважаючи на відсутність леткості, яка повністю нівелює ризик забруднення атмосферного повітря робочих зон друкарських цехів, більшість класичних іонних рідин мають високу розчинність у воді. Це створює серйозну загрозу для гідросфери у випадку аварійних розливів або потрапляння залишків друкарських фарб у стічні води підприємств.

Полярні катіони імідазолію чи піридинію через свій високий хімічний опір виявляють стійкість до стандартних процесів біодеградації під дією мікроорганізмів у очисних спорудах. Більше того, за наявності довгих аліфатичних замісників, які вводяться для покращення реологічних властивостей фарби, токсичність ІР щодо водних екосистем (зокрема, для водоростей та дафній) може перевищувати аналогічні показники для традиційних розчинників типу ацетону чи етанолу, оскільки такі молекули здатні ефективно руйнувати клітинні мембрани живих організмів.

Додатковим екотоксикологічним фактором є хімічна стабільність деяких фторованих аніонів, зокрема тетрафторборату (BF_4^-) та гексафторфосфату (PF_6^-).

За умов тривалого контакту з вологим середовищем або при потраплянні у кислі ґрунти в процесі утилізації відходів поліграфічного виробництва, ці аніони піддаються повільному гідролізу з виділенням високотоксичного та корозійно-активного фтороводню (HF). Це не лише обмежує безпеку їхнього безпосереднього використання в пакуванні для харчових продуктів, а й висуває підвищені вимоги до процесів інкапсуляції ІР у затверділій матриці фарбового шару.

Для мінімізації зазначених ризиків сучасна зелена хімія орієнтується на синтез сполук із біологічно поновлюваними та нетоксичними аніонами природного походження, такими як лактати, ацетати, маляти, цитрати або амінокислоти, які забезпечують високу швидкість біорозкладання без втрати цільових фізико-хімічних характеристик композиції.

У контексті екологічної та економічної оптимізації процесів використання іонних рідин у поліграфії, впровадження димерних (gemini) структур розглядається як один із найбільш перспективних інструментів.

Оскільки димерні іонні рідини мають значно вищу поверхневу активність та іонну провідність, їхня робоча концентрація в рецептурах друкарських фарб для досягнення антистатичного чи структуроутворювального ефекту є в кілька разів (а іноді й на порядок) нижчою, ніж для мономерних аналогів. Зменшення масової частки дорогої добавки у складі фарби автоматично знижує загальну собівартість готового продукту та суттєво зменшує потенційне техногенне навантаження на навколишнє середовище при подальшій переробці задрукованих матеріалів. Крім того, завдяки великій молекулярній масі, димерні ІР значно краще утримуються полімерною матрицею сполучного, що мінімізує їх вимивання під час контакту пакування з рідкими середовищами.

Економічна життєздатність широкого впровадження іонних рідин у промислове виробництво фарб жорстко лімітується складністю їхнього багатостадійного синтезу та високою ринковою ціною вихідної хімічної сировини.

Реалізація замкненого екологічного циклу вимагає створення високоефективних технологій регенерації ІР із відходів друку та змивних розчинів.

Застосування мембранних методів, зокрема нанофільтрації та електродіалізу, дозволяє селективно відокремлювати іони модифікатора від залишків олігомерів та пігментів. Водні двофазні системи (ATPS), сформовані шляхом додавання екологічно безпечних солей або водорозчинних полімерів, забезпечують ефективну екстракцію та концентрування іонних рідин без використання токсичних органічних екстрагентів. Впровадження таких регенераційних схем дозволяє багаторазово повертати очищену іонну рідину в технологічний цикл, що кардинально знижує матеріаломісткість виробництва, нівелює проблему накопичення хімічних відходів та відкриває реальні перспективи для масштабної індустріальної сертифікації іонних рідин як базових компонентів екологічно безпечних матеріалів нового покоління.

1.5 Аналіз сучасного стану досліджень та перспективи розвитку

1.5.1 Узагальнення та критичний аналіз літературних даних

Аналіз сучасних літературних джерел свідчить про значний потенціал іонних рідин як функціональних добавок у складі полімерних систем, включаючи друкарські фарби. Вони здатні виконувати широкий спектр функцій. Від диспергування та регулювання реології до надання матеріалам додаткових функціональних властивостей.

Разом з тим, аналіз показує наявність певних суперечностей у літературних даних. З одного боку, більшість досліджень відзначає позитивний вплив іонних рідин на властивості матеріалів [21, 23,]. З іншого існують роботи, які вказують на можливі негативні ефекти, такі як зниження механічної міцності або фазова нестабільність систем.

Це може бути пов'язано з різницею у складі іонних рідин, умовах їх застосування та характеристиках досліджуваних систем. Таким чином, універсальних закономірностей наразі не існує, і кожна система потребує індивідуального підходу.

Крім того, більшість досліджень присвячена загальним полімерним системам, тоді як робіт, що безпосередньо стосуються друкарських фарб, відносно небагато. Це свідчить про наявність наукової прогалини та підтверджує актуальність подальших досліджень у цьому напрямі.

Таким чином, використання іонних рідин з аніоном тетрафторборату як функціональних добавок до друкарських фарб є перспективним, але потребує подальшого вивчення з урахуванням специфіки поліграфічних систем.

Додатковим чинником, що ускладнює узагальнення літературних даних, є багатокомпонентна природа реальних друкарських фарб, які, на відміну від простих модельних полімерних розчинів, є складними гетерогенними дисперсіями.

У таких системах іонні рідини одночасно взаємодіють із пігментами, полімерними сполучними (олігомерами та смолами), функціональними добавками та розчинниками.

Кінетика цих міжмолекулярних взаємодій визначається конкурентною адсорбцією.

З одного боку, катіони іонної рідини здатні сорбуватися на активних центрах пігменту, покращуючи його змочуваність та агрегаційну стабільність. З іншого боку, надмірна концентрація іонів може витіснити макромолекули полімерного сполучного з поверхні твердої фази, що провокує небажані процеси флокуляції та призводить до деструкції просторового каркаса фарби.

Цим і пояснюються наявні в літературі суперечності щодо впливу однакових типів ІР на міцнісні та оптичні характеристики покриттів, оскільки кінцевий ефект жорстко лімітується специфікою рецептури та природою міжфазних меж конкретної фарбової системи.

Особливий науковий інтерес у контексті подолання цих протиріч становить перехід від класичних мономерних іонних рідин до їх димерних аналогів, зокрема з тетрафторборатним аніоном ($[BF_4]^-$).

Критичний аналіз сучасних публікацій показує, що димерна архітектура катіона, де два заряджені гетероцикли з'єднані алкільним або полієфірним містком, забезпечує принципово інший характер розподілу речовини в полімерній матриці.

Завдяки просторовій розгалуженості та подвоєному заряду, димерні ІР демонструють значно вищу термодинамічну сумісність із промисловими полімерами, що мінімізує ризик фазового розшарування та локального зниження механічної міцності плівки. Тетрафторборатний аніон, маючи малий радіус та високу симетрію, забезпечує оптимальні параметри іонної провідності та рухливості всередині сформованої структури.

Проте в сучасній літературі практично відсутні систематизовані дані про реологічну поведінку та кінетику структурування флексографічних фарб при введенні димерних ІР, що не дозволяє повною мірою реалізувати їхній потенціал як прецизійних регуляторів властивостей. Таким чином,

накопичений масив літературних даних потребує переходу від емпіричного підбору компонентів до фундаментального дослідження закономірностей взаємодії мономерних і димерних іонних рідин із поліграфічними субстратами на мікро- та макрорівнях.

1.5.2 Наукові прогалини та перспективи подальших досліджень

Незважаючи на значну кількість досліджень, присвячених іонним рідинам, аналіз літератури дозволяє виявити ряд невирішених питань.

Перш за все, більшість наявних робіт стосується загальних полімерних систем або суміжних галузей, таких як адгезиви, електроліти чи покриття. При цьому дослідження, безпосередньо спрямовані на застосування іонних рідин у друкарських фарбах, є обмеженими. Це ускладнює пряме перенесення отриманих результатів на поліграфічні системи.

Другим важливим аспектом є недостатня вивченість впливу іонних рідин на довготривалу стабільність фарб. Зокрема, питання взаємодії ІР з іншими компонентами системи, їх можливого фазового розшарування та деградації залишаються недостатньо дослідженими.

Так само однією з ключових наукових проблем залишається стабільність антистатичного ефекту в часі. Оскільки механізм дії часто пов'язаний з міграцією добавки на поверхню, існує ризик її поступового видалення (втирання) або втрати властивостей при контакті з іншими пакувальними матеріалами, що потребує системного вивчення довготривалих експлуатаційних характеристик фарб з ІР.

Крім того, актуальним є питання екологічної безпеки та економічної доцільності використання іонних рідин. Необхідні подальші дослідження,

спрямовані на розробку ефективних методів їх синтезу, очищення та регенерації.

Перспективним напрямом є також створення нових іонних рідин із заданими властивостями шляхом цілеспрямованого підбору катіон-аніонних комбінацій. Це дозволить оптимізувати їх ефективність у конкретних фарбових системах.

У межах зазначеного напрямку прецизійного хімічного інжинірингу архітектури ІР найменш вивченим аспектом залишається перехід від моноцентрових (мономерних) структур до бікатіонних димерних іонних рідин, зокрема з тетрафторборатним аніоном ($[BF_4]^-$).

У сучасній літературі практично відсутні фундаментальні відомості про те, як саме димеризація катіонного ядра та варіювання довжини внутрішнього алкільного містка-спейсера впливають на кінетику формування фазових меж у процесі високошвидкісного закріплення флексографічних фарб.

Невизначеність навколо термодинамічних параметрів взаємодії в системі «димерна ІР–олігомерне сполучне–пігмент» створює серйозний науковий бар'єр для прогнозування структурно-механічної стабільності фарбового шару, що змушує виробників покладатися на емпіричний підбір компонентів замість науково обґрунтованого моделювання рецептур.

Окремою критичною прогалиною є відсутність чітких закономірностей, які пов'язують реологічну поведінку фарбових композицій із просторовою топологією доданої іонної рідини при екстремальних деформаційних навантаженнях (швидкостях зсуву понад 10^3 c^{-1}), що є нормою для промислового друкарського устаткування. Якщо для мономерних ІР у чистому вигляді доведено їхній ньютонівський

характер течії, то їхня дія у високодисперсних полімерних системах часто провокує непередбачувані реологічні аномалії.

Потенціал димерних іонних рідин як агентів, здатних оборотно руйнувати та миттєво відновлювати тривимірну супрамолекулярну сітку фарби (ефект тиксотропії), теоретично обґрунтований, проте його практичне втілення для оптимізації графічної точності та крапкоутворення у флексодруці досі не отримало системного експериментального підтвердження.

Нарешті, серйозним бар'єром для промислової сертифікації фарб з ІР у пакувальній індустрії є брак досліджень, присвячених дифузії та вимиванню (лічінгу) іонів із затверділої матриці при контакті з фасованим продуктом.

Запобігання міграції низькомолекулярних речовин є першочерговою вимогою до харчового пакування. Використання димерних тетрафторборатних іонних рідин розглядається як потенційний шлях вирішення цієї проблеми через їхній більший молекулярний об'єм та здатність до міцного заплутування в ланцюгах полімеру, проте кількісні критерії та кінетичні моделі цього процесу досі не розроблені. Таким чином, виявлений комплекс наукових прогалин визначає логіку, мету та завдання цього дипломного проекту, спрямованого на встановлення фундаментальних закономірностей впливу мономерних і димерних іонних рідин на реологічний, електрофізичний та структуроутворювальний профіль друкарських фарбових систем.

1.6 Постановка задач дослідження

Актуальність. У наш час розвиток поліграфічного виробництва та створення нових конкурентоспроможних матеріалів потребує глибоких

наукових розробок, пошуку інноваційних компонентів та впровадження екологічно безпечних технологій.

У розробці сучасних друкарських фарб визначальне значення має стабільність системи, її реологічна стійкість та здатність забезпечувати високу якість відбитка на різних типах підкладок. Використання багатофункціональних добавок, здатних одночасно регулювати декілька параметрів від поверхневого натягу й електропровідності до адгезійної міцності є одним із найбільш дієвих інструментів вдосконалення фарбових композицій. Такі модифікатори дозволяють не лише покращити візуальне сприйняття продукції, але й підвищити технологічну швидкість друку та довговічність відбитків, що стає вагомим аргументом для вітчизняної поліграфічної галузі в умовах імпортозаміщення.

В Україні більшість виробників фарб та поліграфічних підприємств використовують традиційні рецептури, які часто потребують великої кількості розчинників та вузькоспрямованих добавок. Це призводить до високого вмісту летких органічних сполук (ЛОС) і не завжди дозволяє досягти стабільності характеристик фарби при високошвидкісних режимах друку.

Світові наукові центри активно впроваджують у хімію полімерів та лакофарбових матеріалів нові класи сполук димерні іонні рідини іоненового типу. Проте їх застосування саме як функціональних добавок до друкарських фарб (зокрема на основі аніона тетрафтороборату) в українському сегменті поліграфії практично не досліджено. Для забезпечення стабільної якості друку та екологічної безпеки доцільно поєднувати фундаментальні властивості іонних рідин - низький тиск пари, іонну провідність, високу термічну стабільність та адгезійну здатність.

Саме завдяки використанню димерних іонних рідин з аніоном тетрафтороборатом $[BF_4]^-$ можна досягти синергетичного ефекту: покращити диспергування пігментів (за рахунок формування подвійного електричного шару) та оптимізувати реологічну поведінку системи (технічний аспект). Завдяки специфічній орієнтації димерних катіонів на межі поділу фаз, що регулюється будовою внутрішнього містка (R') та природою кінцевих замісників (R"), такі добавки дозволяють отримати контрольоване змочування підкладки та чіткість друкарських елементів, що є критично важливим для преміальної пакувальної продукції.

Тому метою роботи аналіз сучасного стану ринку функціональних добавок, розробка наукових і практичних основ створення нових димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном тетрафтороборатом та обґрунтування їхнього використання як багатофункціональних модифікаторів друкарських фарб для комплексного покращення фізико-хімічних характеристик системи та забезпечення екологічної безпеки друкарського процесу.

Основним завданням є створення науково обґрунтованих рецептур друкарських фарб із додаванням іонних рідин $[BF_4]^-$, що дозволить підвищити стабільність фарбових систем до агрегації пігментів, покращити їх реологічні параметри при високих швидкостях друку та забезпечити високу якість готової продукції. Синтезувати димерні іонні рідини іоненового типу й оптимізувати умови проведення реакцій, дослідити фізико-хімічні властивості та дослідити закономірності синтезу димерних іонних рідин іоненового типу.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Об'єкти дослідження

В якості об'єктів дослідження було обрано димерні іонні рідини іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину.

2.2 Методики досліджень

2.2.1 Методика синтезу вихідних сполук для одержання димерних іонних рідин

Галогенопохідні на основі монофункціональних епоксидованих сполук марки EX121 (ГП-1), EX-142 (ГП-2), EX-146 (ГП-3) використовували як вихідні мономері для синтезу третинних амінів і як мономері для синтезу димерних іонних рідин іоненового типу. Дигалогенопохідні на основі діфункціональних епоксидованих сполук марки EX211 (ДГ-1), EX-252 (ДГ-2), EX-721 (ДГ-3), EX-920 (ДГ-4), EX-931 (ДГ-5) використовували як вихідні мономері для синтезу третинних діамінів і як мономері для синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу.

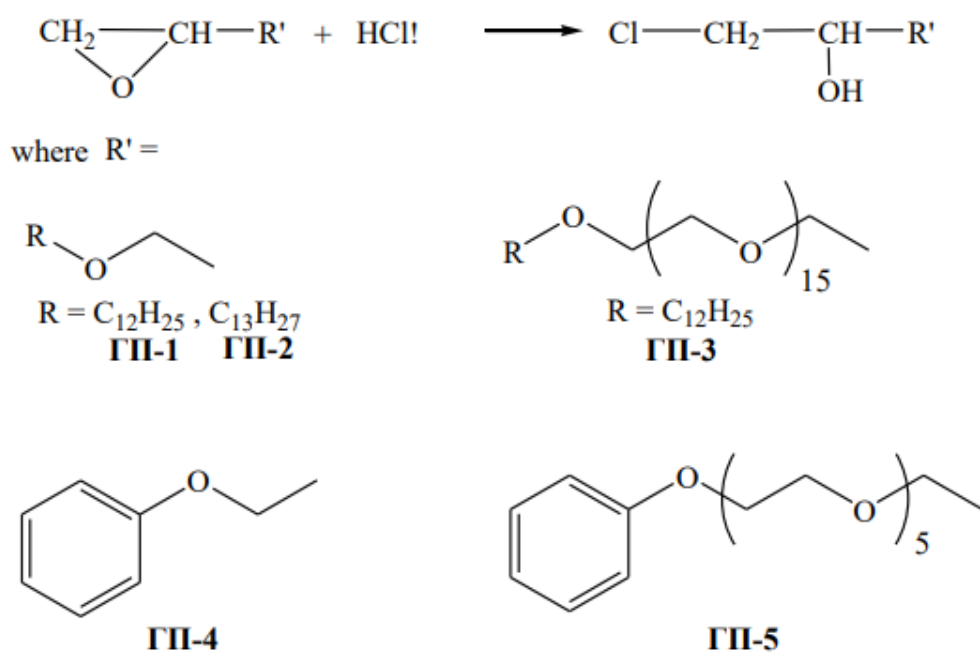
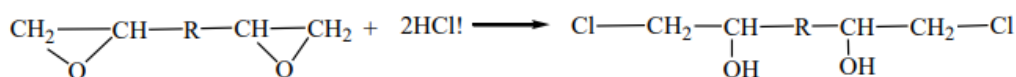


Рис. 2.1. - Схема синтезу галогенопохідних на основі монофункціональних епоксидованих сполук

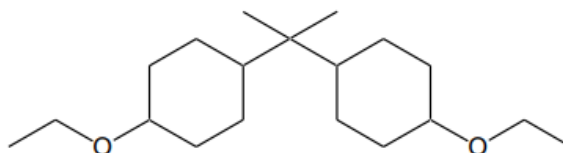
Реакцію проводили при кімнатній температурі протягом 2 годин. На швидкій і оборотній першій стадії відбувається протонування епоксисполук за атомом кисню з утворенням оксонієвого кільця. На другій повільній стадії відбувається нуклеофільна атака галогенід-іоном протонової форми епоксисполук. Показано і підтверджено ПМР спектрами епоксидної смоли та продуктів її взаємодії з хлороводнем при різному співвідношенні реагентів, що реакція взаємодії епоксидної групи з хлороводнем добре вивчена та відбувається однозначно.



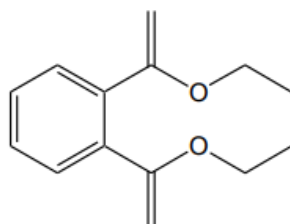
where R =



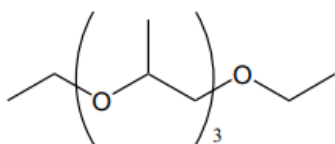
DH-1



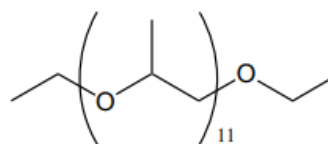
DH-2



DH-3



DH-4



DH-5

Рис. 2.2 - Схема синтезу дигалогенопохідних на основі діфункціональних епоксидованих сполук

На швидкій і оборотній першій стадії відбувається протонування епоксисполук за атомом кисню з утворенням оксонієвого кільця. На другій повільній стадії відбувається нуклеофільна атака галогенід-іоном протонової форми епоксисполук. Авторами досліджень показано і підтверджено ПМР спектрами епоксидної смоли та продуктів її взаємодії з хлороводнем при різному співвідношенні реагентів, що реакція взаємодії епоксидної групи з хлороводнем добре вивчена та відбувається однозначно.

Вихідні третинні аміни (рис. 2.3) і третинні діаміни (рис. 2.4) отримували взаємодією тетрагідро-1,4-оксазину з дигалогенопохідними на основі діфункціональних епоксидованих сполук. Синтез (у випадку

отримання третинного аміну з еквімолекулярною кількістю тетрагідро-1,4-оксазину, а третинного діаміну – при двократному надлишку) проводили при температурі 50-60°C протягом 6-8 годин. Реакційна здатність моно- та дигалогенопохідних на основі епоксидованих сполук визначається великим негативним зарядом хлору в групі Карбон–Хлор. При цьому на атомі Хлору виникає частковий негативний заряд, а на атомі Карбону – позитивний заряд, що зумовлює поляризацію зв'язку. Реакції відбуваються за механізмом нуклеофільного заміщення атомів Хлору на Нітрогрупи шляхом розкриття епоксидного кільця під дією нуклеофільних реагентів за рахунок електрофільної дії.

Як вихідні мономери: для синтезу іонних рідин з високими виходами були виділені третинні аміни на основі тетрагідро-1,4-оксазину та монофункціональних епоксидованих сполук марки EX-121 (ТА-1), EX-142 (ТА-2), EX-146 (ТА-3), а для синтезу димерних іонних рідин з високими виходами були виділені третинні діаміни на основі тетрагідро-1,4-оксазину та діфункціональних епоксидованих сполук марки EX-211 (ТДА-1), EX-252 (ТДА-2), EX-721 (ТДА-3), EX-920 (ТДА-4), EX-931 (ТДА-5).

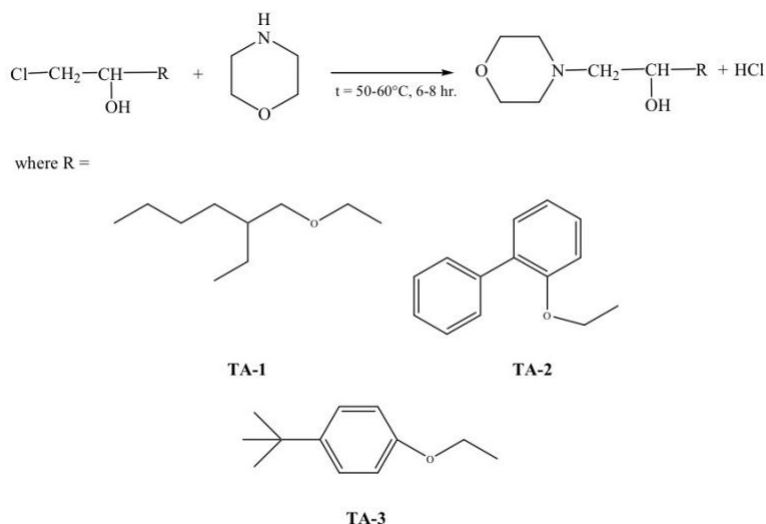


Рис. 2.3 - Схема синтезу третинних амінів на основі тетрагідро-1,4-оксазину та епоксидованих сполук

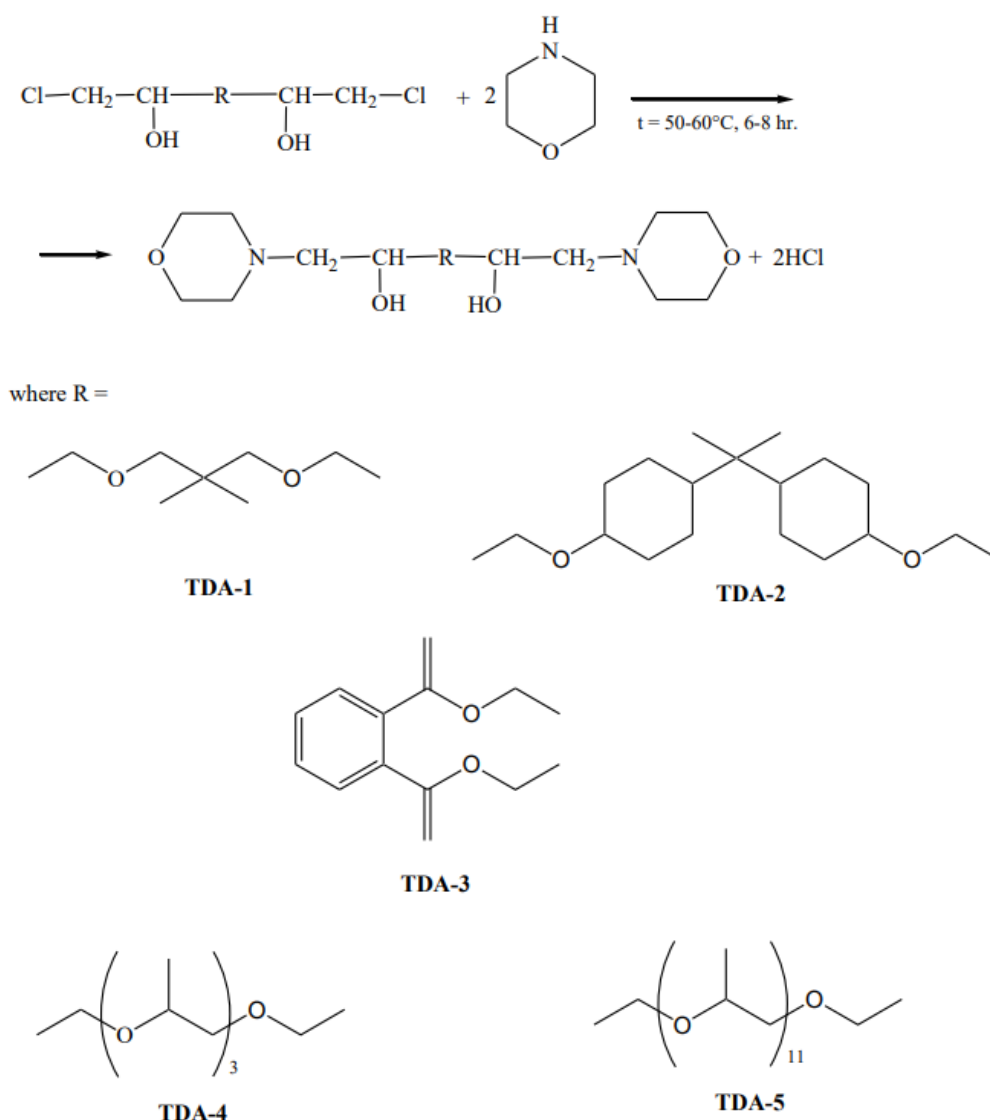
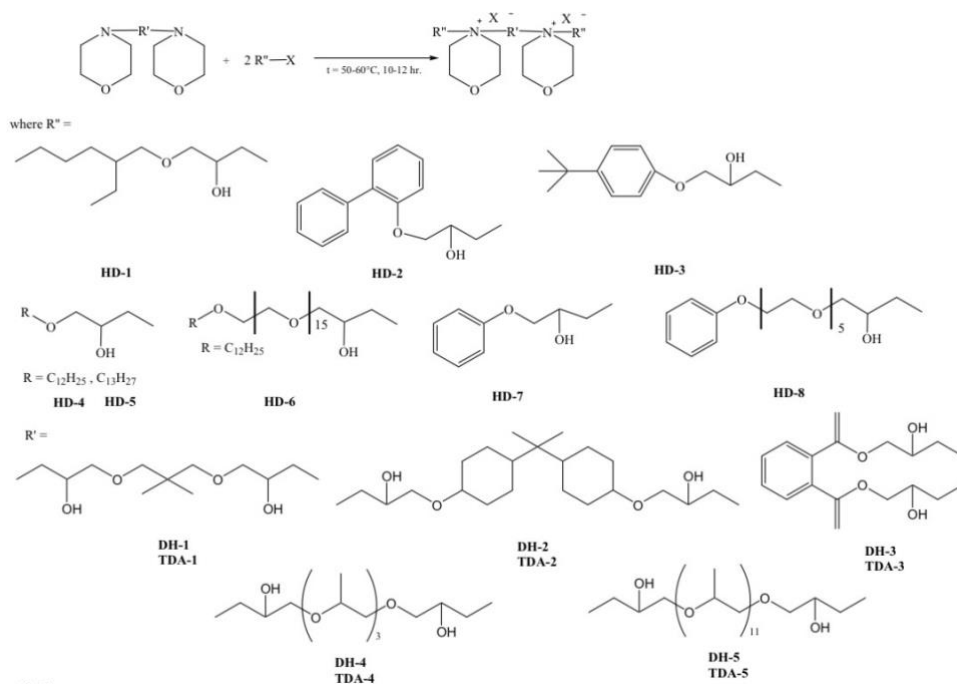


Рис. 2.4 - Схема синтезу третинних діамінів на основі тетрагідро-1,4-оксазину та епоксидованих сполук.

2.2.2 Методика синтезу іонних рідин іоненового типу на основі дичетвертинних амонієвих солей з аніоном тетрафторборатом

Синтез димерних іонних рідин іоненового типу проводили за реакцією еквімолекулярних кількостей третинних діамінів на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину з галогенопохідними на основі монофункціональних епоксидованих сполук за температури 50-60°C протягом 10 годин. Синтези проведені за загальною схемою, яка наведена на рис. 2.5. Встановлено, що димерні іонні рідини іоненового типу утворюються з високими виходами ~68-97%.



X=BF₄⁻

Рис. 2.5.- Схема синтезу димерних іонних рідин іоненового типу

2.2.3 Методика визначення вмісту аніону у димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення елементного складу синтезованих димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу було визначено вміст тетрафторборат-аніону у димерних та полімерних четвертинних амонієвих солях на основі похідних морфоліну.

Наважку димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу масою 0,05-0,10 г розчиняли у 10-15 мл дистильованої води. Визначення вмісту тетрафторборат аніону (BF₄⁻) проводили методом потенціометричного титрування з використанням рідкого тетрафторборат-селективного індикаторного електрода. Використовували 0,05 моль/л водний розчин хлориду цетилпіридинію до різкої зміни потенціалу у точці еквівалентності. За результатами дослідження будували криву, за якою

визначали кількість титранту, що витрачена на титрування. Вміст аніону розраховували за формулою:

$$\% A = \frac{M \cdot V \cdot C \cdot 100}{10 \cdot g}, \quad (2.1)$$

де %A - вміст тетрафторборат-аніону, %;

M - молярна маса тетрафторборат-аніону (BF_4^-), яка становить 86,81 г/моль;

V - об'єм розчину титранту, що витрачений на титрування, мл;

C - молярна концентрація титранту, моль/л;

g - наважка досліджуваної речовини, г.

2.2.4 Методика визначення молекулярної маси димерних іонних рідин потенціометричним титруванням за кінцевими групами

З метою ідентифікації та встановлення еквівалентної молекулярної маси синтезованих димерних іонних рідин було визначено вміст кінцевих функціональних аміногруп (за вмістом Нітрогену кінцевих третинних амінів) у димерних четвертинних амонієвих солях на основі похідних морфоліну.

Оскільки димерна молекула має чітко визначену кількість кінцевих реакційноздатних груп, їхнє кількісне визначення дозволяє встановити експериментальну молекулярну масу сполуки та оцінити ступінь повноти перебігу реакції кватернізації.

Наважку димерної іонної рідини масою близько 0,1 г розчиняли у 10 мл дистильованої води з контрольованим значенням рН та титрували 0,01 моль/л стандартним розчином соляної кислоти (HCl). Розраховували вміст кінцевого Нітрогену за формулою:

$$\%N = \frac{14 \cdot V \cdot C \cdot 100}{1000 \cdot g} , \quad (2.2)$$

де %N - вміст кінцевого Нітрогену, %;

14 - молярна маса Нітрогену, г/моль;

V - об'єм розчину соляної кислоти, витрачений на титрування наважки димера до точки еквівалентності, мл;

C - молярна концентрація титранту, моль/л;

G - наважка димерної іонної рідини, г.

Експериментально отримане значення вмісту Нітрогену порівнювали з теоретично розрахованим для досліджуваної структури димера. Молекулярну масу (ММ) димерної іонної рідини визначали за формулою:

$$MM = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot N} , \quad (2.3)$$

де ММ - експериментальна молекулярна маса димера, г/моль;

g - наважка димерної іонної рідини, г;

V - об'єм розчину соляної кислоти, витрачений на титрування, мл;

N - нормальність розчину титранту, моль/л.

2.2.5 Методика визначення відносної густини димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

Визначення відносної густини синтезованих димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу здійснювали пікнометричним методом згідно з вимогами ГОСТ 18995.1-73 при стандартній температурі 20°C. Метод базується на визначенні маси досліджуваної іонної рідини, що

займає в пікнометрі відомий об'єм, порівняно з масою дистильованої води в тому самому об'ємі та при тій самій температурі.

Спочатку пікнометр заповнювали дистильованою водою. Після звільнення та висушування пікнометра повторювали з досліджуваною димерною іонною рідиною. З огляду на високу в'язкість деяких синтезованих зразків, заповнення пікнометра проводили повільно уникаючи утворення бульбашок повітря.

Відносну густину досліджуваної іонної рідини розраховували за формулою:

$$d_t^t = \frac{P_1 - P}{P_2 - P}, \quad (2.4)$$

де d_t^t - відносна густина рідини;

P - маса порожнього пікнометра;

P1 - маса пікнометра з досліджуваною рідиною;

P2 - маса пікнометра з дистильованою водою.

2.2.6 Методика визначення оптичних властивостей димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

Показник заломлення визначали методом рефрактометрії згідно з ГОСТ 19927-74 за допомогою рефрактометра. Метод базується на вимірюванні граничного кута заломлення світла при переході з повітря в досліджуване середовище.

На підставі визначених значень густини і показника заломлення розраховували молекулярну рефракцію та поляризованість.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$$

де R - молекулярна рефракція;

n - показник заломлення;

M - молекулярна маса;

d - густина.

2.2.7 Методика визначення в'язкості розчинів димерних іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення оптимальних умов синтезу та прогнозування можливих перспективних напрямів подальшого практичного застосування димерних іонних рідин (ДІР) іоненового типу у різних галузях промисловості, було вивчено вплив концентрації та будови досліджуваних сполук, складу і природи розчинника, а також температури на їхню поведінку у водних та водно-етанольних розчинах.

Визначення в'язкості розчинів ДІР у воді здійснювали віскозиметричним методом (згідно з ГОСТ 18249-72). Наважку досліджуваної речовини масою 0,25 г (зважену з точністю до $\pm 0,0002$ г) переносили у мірну колбу об'ємом 100 мл і розчиняли у необхідній кількості води. Отриманий розчин поміщали у капілярний віскозиметр ВПЖ-1 з діаметром капіляра 0,54 мм. Віскозиметр термостатували за температури 25°C, після чого вимірювали час витікання розчину.

Для вивчення концентраційної залежності в'язкості здійснювали послідовне розведення вихідного розчину ДІР безпосередньо у віскозиметрі.

Приведену в'язкість розчинів розраховували за формулою:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{пит}}}{C} = \frac{(\tau - \tau_0) \cdot C_{\tau}}{\tau_0},$$

(2.6)

де $\eta_{\text{пр}}$ - питома в'язкість розчину;

C - концентрація розчину ДІР, г/дл;

$\eta_{\text{пит}}$ - питома в'язкість, дл/г;

τ - час витікання досліджуваного розчину, с;

τ_0 - час витікання чистого розчинника, с.

C_τ – концентрація досліджуваного розчину, г/дл.

Аналогічним чином визначали в'язкість розчинів ДІР у водно-органічних розчинниках за температури 25°C. За цією ж методикою проводили дослідження температурної залежності в'язкості розчинів у водному середовищі.

2.2.8 Методика дослідження термостійкості димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

Термічну стабільність, процеси деструкції та температурні інтервали фазових переходів синтезованих димерних іонних рідин іоненового типу досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Дослідження проводили у динамічному режимі в атмосфері повітря.

За отриманими ТГ- та ДТГ-кривими фіксували температуру початку інтенсивного термічного розкладання зразків (T_d).

2.2.9 Методика визначення іонної провідності димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу при різних температурах

З метою встановлення можливих областей практичного застосування синтезованих димерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину як перспективних високопровідних

компонентів для рідких електролітів електрохімічних пристроїв, а також для розвитку уявлень про механізми іонного переносу та міжмолекулярних взаємодій у неводних і водних середовищах, було вивчено вплив температури та хімічної будови радикалів біля катіонного центра цих сполук на їхню питому іонну провідність.

Визначення питомої іонної провідності індивідуальних димерних солей, а також їхніх водних і органічних розчинів у широкому температурному інтервалі проводили кондуктометричним методом за допомогою цифрового кондуктометра CYBERSCAN CON 1500

Дослідження температурної залежності електрохімічних властивостей синтезованих димерних сполук та їхніх розчинів здійснювали у фіксованому температурному інтервалі. Визначення питомої іонної провідності проводили кондуктометричним методом у термостатованому режимі за наступних температурних значень: 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C та 50°C.

За експериментальними результатами вимірювання питомої електропровідності розраховували молекулярну (еквівалентну) іонну провідність досліджуваних димерних іонних рідин за формулою:

$$\lambda = \frac{\sigma \cdot M}{\rho} \quad , \quad (2.7)$$

де λ - молекулярна (еквівалентна) іонна провідність, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \text{М}^{-1}$;

σ - питома іонна провідність досліджуваного зразка, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$;

M - молекулярна маса димерної іонної рідини (або еквівалентна маса іонного індивіда), г/моль ;

ρ - абсолютна густина досліджуваного зразка при відповідній температурі вимірювання, г/см^3 .

За результатами вимірювань питомої іонної провідності розраховували молярну іонну провідність досліджуваних сполук. Для аналізу впливу температури на процес перенесення заряду будували залежності $\log \sigma$ від $1000/T$, де T – абсолютна температура, К. Отримані дані використовували для оцінки електрохімічних властивостей синтезованих димерних іонних рідин та встановлення впливу будови катіонної частини і природи аніону на рівень іонної провідності.

2.2.10 Методика одержання димерних іонних рідин іоненового типу шляхом аніонного обміну

Заміщення аніонів галогену у складі вихідних димерних четвертинних амонієвих солей (ЧАС) на функціональні аніони йоду (I^-), нітрату (NO_3^-) або тетрафторборату (BF_4^-) здійснювали за реакцією аніонного обміну з використанням відповідних солей натрію. Цей процес протікає за бімолекулярним механізмом нуклеофільного заміщення (SN_2). Ефективність реакції базується на підборі специфічного розчинника, в якому вихідна сіль натрію є розчинною, а утворювана в результаті обміну неорганічна сіль ($NaCl$ або $NaBr$) випадає в осад, що дозволяє легко змістити рівновагу в бік цільового продукту.

У тригорлу колбу, обладнану механічною мішалкою, термометром та крапельною лійкою, при кімнатній температурі завантажували неорганічну сіль натрію тетрафторборат натрію ($NaBF_4$) у кількості 2 моль з розрахунку на 1 моль вихідного димера, що необхідно для повного заміщення обох галогенідних протиіонів.

До солі натрію додавали розрахунковий об'єм відповідного розчинника для тетрафторборату натрію - диметилформамід (ДМФА) або воду.

Реакційну масу інтенсивно перемішували до повного розчинення неорганічної солі. Після цього через крапельну лійку порціями завантажували розрахункову кількість 1 моль вихідного димерного прекурсора - димерного хлориду (ДІРХ) або димерного броміду (ДІРБ).

Синтез проводили при температурі $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ протягом 24 годин за умов постійного сильного перемішування. Перебіг реакції супроводжувався поступовим утворенням густого дрібнодисперсного осаду солі натрію, який згодом відокремлювали від реакційної суміші фільтруванням крізь щільний паперовий або скляний фільтр (фільтр Шотта) або центрифугуванням.

Отриманий фільтрат (розчин цільової димерної іонної рідини) упарювали на роторному випарнику при зниженому тиску для видалення основної маси розчинника. Кінцеве висушування одержаного продукту від залишків вологи та летких речовин здійснювали у вакуумі при м'якій температурі 50°C (або у вакуум-есикаторі над свіжопрокаленим фосфорним ангідридом P_2O_5) до досягнення постійної маси зразка.

2.3 Результати дослідження

У роботі отримано димерні іонні рідини іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину за способом синтезу описаним [11-20].

Галогенопохідні на основі монофункціональних епоксидованих сполук марки EX-192 (ГП-1, ГП-2), EX-171 (ГП-3), EX-141 (ГП-4), EX-145 (ГП-5) використовували як вихідні мономері для синтезу третинних амінів і як мономері для синтезу димерних іонних рідин іоненового типу.

Синтез димерних іонних рідин іоненового типу проводили за реакцією Меншуткіна за температури $50-60^\circ\text{C}$ протягом 10 годин за загальною схемою Рис. 2.3

Примітка. Шифр синтезованих димерних іонних рідин іоненового типу складається з букви «С» і двох цифр: перша цифра – це номер ТДА, друга цифра – це номер ГП; $X = BF_4^-$

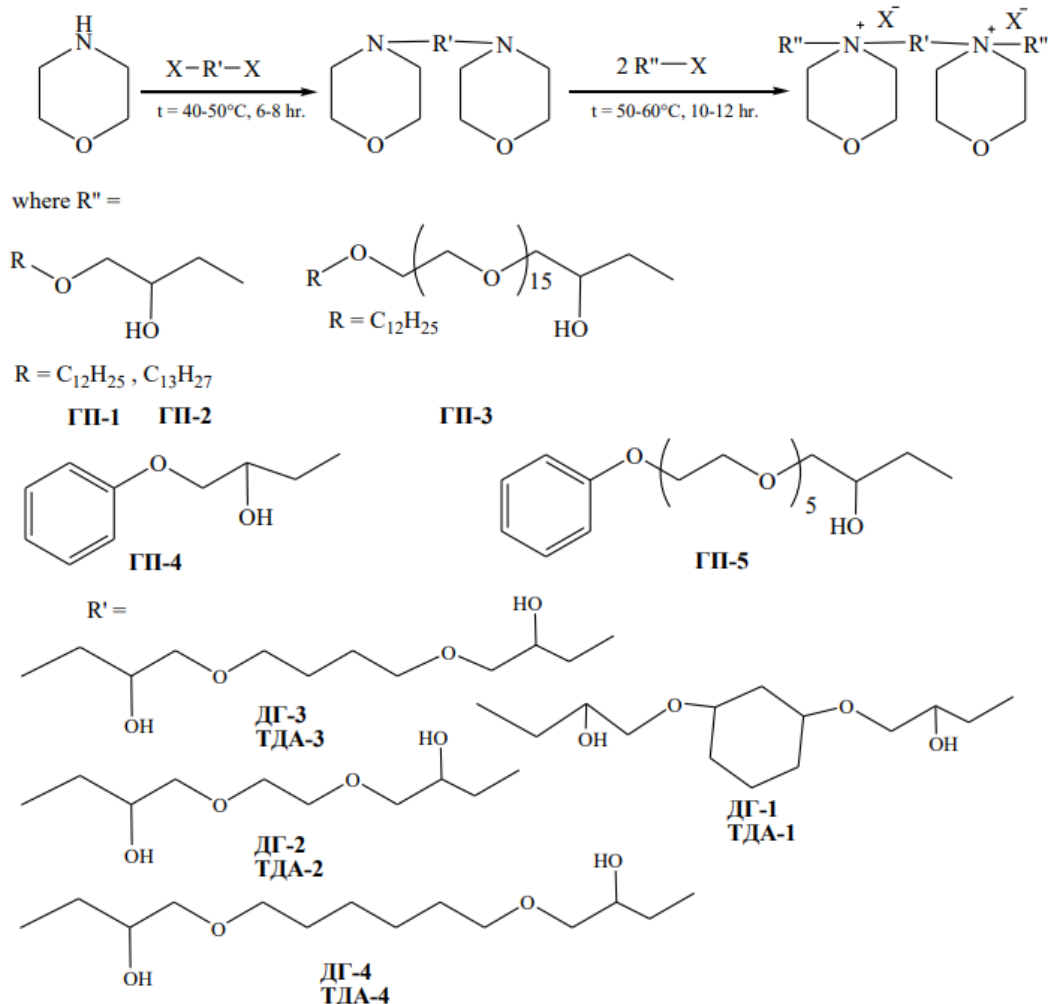


Рис. 2.5 - Структурна організація та будова димерних тетрафторборатних іонних рідин іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину

Синтез функціональних димерних іонних рідин іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину із тетрафторборатним аніоном включає двостадійний процес. Перша стадія полягає у нуклеофільному приєднанні двох молекулярних еквівалентів вихідного третинного аміну до дигалогенпохідного алкану з утворенням кватернізованого димерного хлориду. Друга стадія базується на обмінній реакції протиіонів хлору на об'ємні тетрафторборатні аніони (BF_4^-) у середовищі селективного

розчинника, що супроводжується зміщенням рівноваги внаслідок випадання в осад неорганічної солі натрію.

Примітка. Шифр синтезованих ІРТ і складається аналогічно ІРГ з позначкою у кінці шифру аніон фосфату для МІР **, а для ДІР ***.

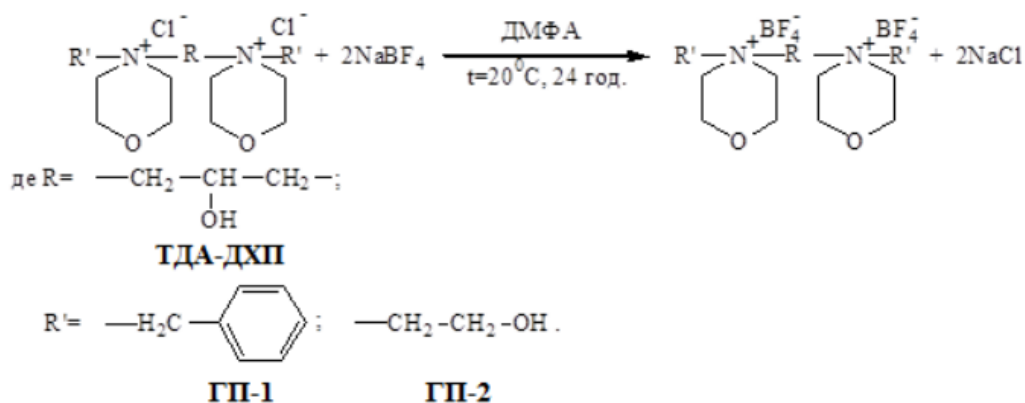


Рис. 2.6 – Схема синтезу димерних іонних рідин іоненового типу з аніоном тетрафторборату

Одержання третинних діамінів здійснювали шляхом нуклеофільного розкриття епоксидного кільця вихідних діфункціональних сполук під дією вторинного гетероциклічного аміну тетрагідро-1,4-оксазину (морфоліну). Реакцію амінолізу проводили при помірному нагріванні без застосування сторонніх каталізаторів, оскільки молекули аміну виявляють достатню основність для автокаталітичного розкриття епоксидних циклів. Процес супроводжувався міграцією протона до атома Оксигену оксиранового кільця з одночасним приєднанням морфолінового фрагмента та формуванням стабільних гідроксильних груп (–ОН) у β-положенні аліфатичного ланцюга.

Аналогічним чином за участю монофункціональних епоксидних сполук марки ЕХ та тетрагідро-1,4-оксазину було отримано монофункціональні третинні аміни, які згодом шляхом заміщення переводили у відповідні галогенопохідні (ГП-1 - ГП-5). Одержані за такою

методикою третинні діаміни (ТДА-1 - ТДА-4) виділяли з високими виходами. Наявність у структурі синтезованих ТДА та ГП гнучких олігоефірних містків від вихідних сполук марок ЕХ є ключовим фактором для регулювання рухливості майбутньої димерної матриці.

На наступному етапі сформовані третинні діаміни вводили у реакцію Меншуткіна (кватернізації) з отриманими галогенопохідними (ГП-1 - ГП-5). Взаємодію здійснювали за температури 50–60 °С протягом 10 годин. Внаслідок нуклеофільної атаки третинних аміногруп по атомах Карбону, пов'язаних із галогеном, відбувався перехід атомів Нітрогену оксазинового кільця у четвертинний стан із формуванням дичетвертинних амонієвих солей - димерних хлоридів іоненового типу.

Утворення димерної структури та перехід Нітрогену у кватернізований стан чітко підтверджується методом ІЧ-спектроскопії.

У спектрах цільових продуктів повністю зникають смуги поглинання в області частот 1450-1400 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням третинної аміногрупи ($-\text{CH}_2\text{N} <$) вихідних діамінів. Зникають характеристичні спектри валентних коливань зв'язку $\text{C}-\text{Cl}(\text{C}-\text{Br})$ у діапазоні частот 660 cm^{-1} , що належали вихідній галогенопохідній сполуці. Натомість з'являються нові інтенсивні смуги поглинання сформованої групи $\text{CH}_2 - \text{N}^+$ при 1460 cm^{-1} та 1380 cm^{-1} . Зберігаються характеристичні смуги морфолінового циклу: слабкі смуги деформаційних коливань зв'язків $\text{C}-\text{H}$ в області 2800-2700 cm^{-1} , валентні коливання зв'язку $\text{C}-\text{N}$ у циклі при 1230 cm^{-1} та асиметричні валентні коливання ефірного зв'язку $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ гетероциклу в області 1150-1070 cm^{-1} .

Наявність жорстких гідрофільних протиіонних сфер хлору або броду у складі одержаних димерних галогенідів зумовлювала їхню високу гігроскопічність та схильність до передчасної термічної деструкції. З метою

оптимізації фізико-хімічних та реологічних параметрів, на наступній стадії було проведено вичерпний аніонний обмін.

Процес обміну галогенідних аніонів на об'ємні тетрафторборатні аніони (BF_4^-) здійснювали шляхом взаємодії димерних солей із натрій тетрафторборатом (NaBF_4). Головною рушійною силою та фактором незворотності цього етапу є термодинамічно вигідне виведення з реакційної зони побічного неорганічного галогеніду натрію (NaCl або NaBr). Через вкрай низький добуток розчинності у вибраному селективному середовищі (ДМФА або водно-спиртова суміш), сольова фракція натрію швидко випадала у вигляді густого дрібнодисперсного осаду, повністю зміщуючи рівновагу процесу в бік утворення цільових димерів.

Заміна жорстких галогенід-іонів на великі за розміром, слабокоординуючі тетрафторборатні аніони із сильно делокалізованим електронним зарядом призводить до суттєвого послаблення кулонівських взаємодій у парі катіон-аніон. Це різко знижує енергію внутрішньої упаковки та руйнує щільну асоціацію сольової матриці, перетворюючи сполуки на низькоплавкі, рухливі або склоподібні димерні іонні рідини. Крім того, низька нуклеофільність аніона BF_4^- екранує четвертинні амонієві центри тетрагідро-1,4-оксазину від термодеструктивного зворотного деалкілювання, що забезпечує стабільну роботу модифікованих друкарських фарб у широкому температурному полі.

Невід'ємною умовою ефективного практичного застосування синтезованих димерних іонних рідин іоненового типу як функціональних добавок і модифікаторів у складі друкарських фарб є їхня здатність витримувати тривалі й інтенсивні температурні навантаження під час технологічних процесів закріплення відбитків без зміни хімічної структури. Оцінку термічної стійкості, визначення температурних інтервалів деструкції та аналіз кінетичних особливостей термоокиснювального

розкладу одержаних тетрафторборатних димерів проводили методом термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) в атмосферному режимі.

Для встановлення кореляційних залежностей між хімічною будовою синтезованих димерних іонних рідин іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину та їхніми технологічними параметрами, було проаналізовано характеристики отриманих сполук у широкому діапазоні температур. Оцінку термічної стабільності та фазових переходів модельних зразків серії «С» проводили з використанням методів диференціально-скануючої калориметрії (ДСК), диференціально-термічного та диференціального термогравіметричного аналізів (ТГА).

Експериментальними дослідженнями доведено, що одержані іонні рідини димерної форми є високотермостабільними сполуками в інтервалі температур від 107 °С до 206 °С. При цьому аналіз хімічної структури радикалів біля кватернізованого атома Нітрогену дозволив встановити такі закономірності:

- Наявність олігоетерних груп $-O-CH_2CH_2-$ у радикалі біля іонного центру суттєво підвищує стійкість систем до термоокиснювальної деструкції. Системи, що містять алкільні та оксиетиленові фрагменти, характеризуються більш стабільним станом.
- Введення бензилового фрагмента та замісників алкілароматичної будови до катіонного центру, навпаки, призводить до помітного зниження температури розкладання (T_d).

За ступенем зростання термічної стійкості досліджувані димерні іонні рідини розташовуються у ряду:

C-3-3 (123°C) < C-2-2 (143°C) < C-4-4 (195°C) < C-1-1 (202°C) < C-5-5 (206°C)

Дослідження температур плавлення (T_m) показало, що розроблені димерні сполуки здатні зберігати рідкий агрегатний стан у надзвичайно широкому діапазоні, оскільки їхні температури плавлення знаходяться в ультранизькій області від -123°C до -25°C . Встановлено, що значення T_m закономірно зростає зі збільшенням кількості груп $-\text{O}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$ у радикалі іонних сполук. За ступенем зменшення температури плавлення димерні іонні рідини формують наступну послідовність:

C-5-5 (-25°C) > C-1-1 (-36°C) > C-4-4 (-53°C) > C-2-2 (-98°C) > C-3-3 (-110°C)

Важливою особливістю є те, що введення алкілароматичних замісників до атома Нітрогену сприяє різкому зниженню температури плавлення (від -98°C до -110°C і нижче), що є визначальним фактором для збереження робочих характеристик середовища при низьких температурах.

Електрофізичні параметри отриманих іонних систем досліджували методом кондуктометрії в інтервалі температур від 15°C до 50°C . Одержані димерні сполуки продемонстрували екстраординарно високі показники питомої іонної провідності (σ) на рівні $\sim 10^{-1} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Порівняльний аналіз із відомими світовими аналогами свідчить, що розроблені димерні іонні рідини іоненового типу мають провідність на три-чотири порядки вищу (в аналогів $\sigma = 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Узагальнення експериментальних масивів даних дозволило виявити фундаментальну закономірність: іонна провідність систем лінійно зростає зі зменшенням їхньої температури плавлення та загальним підвищенням температури середовища. Зростання провідності при нагріванні обумовлене закономірним зниженням внутрішньої в'язкості рідин та зменшенням сольватованості іонів, що прискорює їхній міграційний рух.

Для ряду сполук C-1-1...C-5-5 цей взаємозв'язку чітко підтверджено розрахованими лінійними кореляційними рівняннями:

$$\sigma = -0,048 \cdot 10^{-1} T_{\text{пл}} - 1,9 \quad (r = -0,965), \quad (2.10)$$

А для систем, де варіювалася будова радикала R", що походить від вихідних дигалогенідів (C – 1 – 1 – 1 ...C-1-3-3), рівняння кореляції має вигляд:

$$\sigma = -0,038 \cdot 10^{-1} T_{\text{пл}} - 3,9 \quad (r = -0,994), \quad (2.11)$$

Високі значення коефіцієнтів кореляції ($r \rightarrow -1$) доводять строгу математичну достовірність виявленого механізму формування властивостей. Перехід від аліфатичних замісників до алкілароматичних суттєво підвищує провідність внаслідок послаблення взаємодії з протонами метильних чи оксиетильних груп біля атома Нітрогену. Проте заміна групи $-\text{O} - \text{CHCH}_3 - \text{CH}_2 -$ на більш об'ємну $-\text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$ супроводжується зменшенням іонної провідності через виникнення просторових ускладнень.

Таким чином, виявлені температурні та структурні закономірності дозволяють здійснювати спрямоване прогнозування взаємозв'язку «синтез-структура-властивості» та відкривають можливості для науково обґрунтованого вибору архітектури функціональних добавок до друкарських фарб з оптимізованим комплексом експлуатаційних параметрів.

Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях

3.1 Оцінка умов, в яких проводилась дослідницька робота

У даній роботі досліджується синтез та застосування іонних рідин з аніоном тетрафторборатом ($[BF_4]^-$) як функціональних добавок до друкарських фарб з метою покращення їхніх фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Також досліджуються реологічні, колористичні та друкарсько-технічні властивості модифікованих фарб у порівнянні зі звичайними аналогами. Робота проводилась у лабораторії №222 кафедри ТПП та ПМ.

Найбільшу потенційну небезпеку під час проведення роботи становлять фізичні та хімічні чинники. Характер виконуваних робіт за їх шкідливістю і небезпечністю:

До фізичних чинників відноситься:

- електричний струм напругою 220 В при роботі з лабораторними мішалками, магнітними приводами, рН-метрами, термостатами та аналітичним обладнанням, що може призвести до ураження струмом;
- підвищена температура поверхонь нагрівальних елементів (плиток, сушильних шаф, термостатів) при хімічному синтезі та сушінні відбитків, що при контакті з відкритими ділянками шкіри може спричинити термічні опіки;
- скляний посуд, а саме хімічні склянки, колби, піпетки, капіляри, які при розбитті можуть призвести до травм, таких як порізи уламками скла;
- у процесі досліджень використовувалось таке обладнання: технічні та аналітичні терези, магнітні мішалки з підігрівом, ультразвукова баня, віскозиметри, прободрукарський апарат, лабораторний посуд.

До хімічних відноситься:

Іонні рідини на основі тетрафторборату (наприклад, тетрафторборат 1-бутил-3-метилімідазолію тощо). Самі по собі іонні рідини мають низький тиск насиченої пари, що знижує ризик інгаляційного отруєння за кімнатної температури. Проте вони мають виражену місцеву подразнюючу дію. При потраплянні на шкіру та слизові оболонки викликають хімічне подразнення, дерматити. Найбільшу небезпеку становить здатність аніону $[BF_4]^-$ за певних умов (нагрівання, вологість) піддаватися гідролізу з виділенням токсичного та корозійно-активного фтороводню. Гранично допустима концентрація (ГДК) у повітрі робочої зони (за фтороводнем) становить $0,5 \text{ мг/м}^3$. За ступенем впливу на організм належать до 2-3 класу небезпеки залежно від алкільного радикалу катіону.

Органічні розчинники (спирти, естери, гліколи), що входять до складу друкарських фарб - це токсичні речовини, які мають високу леткість. Викликають подразнення слизових оболонок очей, носа, горла, а також кашель та утруднене дихання. При тривалому вдиханні парів у високих концентраціях діють як наркотичні речовини, викликають запаморочення, головний біль, слабкість, нудоту та ураження центральної нервової системи, печінки і нирок. Постійний контакт зі шкірою призводить до її знежирення, появи тріщин та дерматитів. Наприклад, ГДК для етанолу становить 1000 мг/м^3 (4 клас небезпеки), для етилацетату - 200 мг/м^3 (3 клас небезпеки), для бутилацетату - 200 мг/м^3 (4 клас небезпеки).

Фтороводнева кислота / фториди (можливі продукти деструкції або сировина для синтезу). Спричиняють важкі хімічні опіки шкіри, які спочатку можуть бути безболісними, але руйнують глибокі тканинні структури та кістки через вимивання кальцію. Пари викликають сильне подразнення верхніх дихальних шляхів, спазми гортані, набряк легень. ГДК у повітрі робочої зони - $0,5 \text{ мг/м}^3$ (у перерахунку на HF). Належить до 2 класу небезпеки.

Пігменти та зв'язуючі речовини друкарських фарб являють собою дрібнодисперсні порошки або в'язкі пасти. Приготування фарби супроводжується пиленням пігментів. Попадання пилу в дихальні шляхи викликає механічне та хімічне подразнення слизових оболонок, при тривалій роботі може призвести до хронічних захворювань легень (пневмоконіозів). ГДК для більшості органічних пігментів у повітрі робочої зони становить 5 – 10 мг/м³. Належать переважно до 4 класу небезпеки.

До біологічних чинників відноситься: – патогенні мікроорганізми (плісняві гриби, бактерії). Компоненти друкарських фарб на рослинній або водній основі (наприклад, крохмаль, карбоксиметилцелюлоза, натуральні олії) є живильним середовищем для розвитку мікроорганізмів під час зберігання або при порушенні санітарних умов у лабораторії, що може призвести до алергічних реакцій або мікозів у дослідника.

3.2 Оцінка стану об'єкту в надзвичайних ситуаціях

У роботі використовувались пожежо- та вибухонебезпечні органічні розчинники (етанол, етилацетат), а також тверді горючі речовини — органічні пігменти та зв'язуючі речовини, з яких у процесі приготування фарб може утворюватися пил. Їхні основні показники пожежонебезпечності горючих речовин наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 — Основні показники пожежонебезпеки горючих речовин

Речовина	Температура спалаху, °С	Температура самозаймання, °С	Нижня концентраційна межа вибуху (НКМВ)
Етанол	13	400	3,6 % об.
Етилацетат	-4	400	2,2 % об.
Пил органічних пігментів	—	380–450	15–40 г/м ³

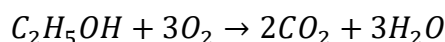
Причинами пожеж і вибухів можуть бути:

- порушення правил техніки безпеки;
- порушення правил збереження і використання пожежонебезпечних речовин і матеріалів;
- концентрація в приміщенні вибухонебезпечних сумішей;
- замикання електропроводки;
- порушення тиску в устаткуванні;
- накопичення зарядів статичної електрики;
- порушення режиму роботи нагрівальних пристроїв.

Наведемо розрахунок надлишкового тиску вибуху у лабораторії, у якій внаслідок руйнування лабораторного посуду чи ємності можливе витікання 2 л етанолу (компонента розчинника друкарських фарб) згідно з варіантом індивідуального завдання.

Розрахунок виконуємо у наступній послідовності:

Для визначення критеріїв вибухопожежної небезпеки слід розрахувати надлишковий тиск вибуху пароповітряної суміші. Рівняння реакції повного згоряння (окиснення) етанолу має вигляд:



$$\Delta P = (P_{max} - P_0) \cdot \frac{m \cdot Z}{V_{в\text{іл}} \cdot \rho_{\text{п}}} \cdot \frac{100}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{1}{K_{\text{н}}} \quad (3.1)$$

де P_{max} – максимальний тиск вибуху стехіометричної пароповітряної суміші;

$$P_{max} = \frac{y \cdot P_0 \cdot T_{\text{в}}}{x \cdot T_0} \quad (3.2)$$

де y – кількість молей речовин після вибуху, 9;

P_0 – початковий тиск, 101 кПа;

$T_{\text{в}}$ – температура вибуху, для більшості речовин близько 1500 К;

x – кількість молей речовин до вибуху, 8,5;

T_0 – початкова температура, 293 К;

Тепер можемо знайти максимальний тиск вибуху стехіометричної пароповітряної суміші:

$$P_{max} = \frac{5 \cdot 101 \cdot 1500}{4 \cdot 293} = 646,33 \text{ кПа}$$

m – розрахункова маса пари бензолу, яка може потрапити у повітря приміщення за рахунок випаровування:

$$m = W \cdot \tau \cdot S \quad (3.3)$$

де W – інтенсивність випаровування бензолу, $0,000436 \text{ кг/с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$;

τ – тривалість випаровування бензолу, прийняти 3600 с;

S – розрахункова площа випаровування бензолу, яка потрапила у приміщення внаслідок аварії:

$$S = K \cdot V_p \quad (3.4)$$

де K – коефіцієнт розтікання, для бензолу $1 \text{ м}^2 / \text{л}^{-1}$;

V_p – об'єм рідини, що витекла з апарата 2 л;

$$S = 1 \cdot 2 = 2 \text{ м}^2$$

Тепер можемо знайти розрахункову масу пари бензолу, яка може потрапити у повітря приміщення за рахунок випаровування, за формулою (3.3);

$$m = 0,000436 \cdot 3600 \cdot 2 = 3,14 \text{ кг}$$

Маса бензолу:

$$m_p = \rho \cdot V_p \quad (3.5)$$

де ρ – густина бензолу, 879 кг/м^{-3} ;

V_p – об’єм бензолу, що витік з апарата, $0,002 \text{ м}^3$;

$$m_p = 879 \cdot 0,002 = 1,76 \text{ кг}$$

Розрахункова маса пари бензолу m перевищує масу бензолу m_p , тому приймаємо, що $m = m_p$. Тоді $m = 1,76 \text{ кг}$.

Z – коефіцієнт, що характеризує ступінь участі бензолу в утворенні вибухонебезпечної суміші, $0,3$;

V_B – вільний об’єм приміщення, його можна прийняти як 80% від геометричного об’єму приміщення:

$$V_B = 0,8 \cdot a \cdot b \cdot h \quad (3.6)$$

де a – довжина приміщення, 12 м ;

b – ширина приміщення, 6 м ;

h – висота приміщення, 4 м .

$$V_B = 0,8 \cdot 12 \cdot 6 \cdot 4 = 230,4 \text{ м}^3$$

ρ_p – густина пари бензолу:

$$\rho_p = \frac{M}{M_{\text{пов}}} \cdot \rho_{\text{пов}} \quad (3.7)$$

де M – молярна маса бензолу, $78,11 \text{ кг/кмоль}$;

$M_{\text{пов}}$ – молярна маса повітря, $28,966 \text{ кг/кмоль}$;

$\rho_{\text{пов}}$ – густина повітря, $1,2 \text{ кг/м}^3$;

$$\rho_p = \frac{46,07}{28,966} \cdot 1,2 = 1,91 \text{ кг/м}^3$$

$C_{\text{ст}}$ – стехіометрична концентрація пари бензолу:

$$C_{\text{ст}} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta} \quad (3.8)$$

де β - стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції горіння:

$$\beta = n_c + \frac{n_H - n_\Gamma}{4} - \frac{n_O}{2} \quad (3.9)$$

де n_C – кількість атомів вуглецю у молекулі бензолу, 6;

n_H – кількість атомів водню у молекулі бензолу, 6;

n_O – кількість атомів кисню у молекулі бензолу, 0;

n_Γ – кількість атомів галогенів у молекулі бензолу, 0;

$$\beta = 2 + \frac{6 - 0}{4} - \frac{0}{2} = 7,5$$

Підставляємо дані до формули (3.8):

$$C_{ст} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot 7,5} = 2,68 \text{ об.}$$

K_H – коефіцієнт, який враховує негерметичність приміщення і неадіабатичність процесу горіння, 3.

Підставляємо до формули (3.1) та знаходимо надлишковий тиск вибуху бензолу:

$$\Delta P = (547,48 - 101) \cdot \frac{1,76 \cdot 0,3}{230,4 \cdot 3,24} \cdot \frac{100}{2,68} \cdot \frac{1}{3} = 3,93 \text{ кПа}$$

Такий надлишковий тиск вибуху бензолу є безпечним для людини та будівлі, тому що він не перевищує 5 кПа.

Лабораторія належить до пожежонебезпечної категорії В, зони класу П-І.

3.3 Заходи зі створення безпечних і здорових умов праці

Електроустаткування лабораторії живиться від мережі змінного струму частотою 50 Гц і напругою 220 В. Лабораторія відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки. Вона суха, без пилу та з нормальною температурою. Електрообладнання сконструйоване таким чином, щоб бути захищеним від випадкового дотику до струмоведучих і обертових частин,

що перебувають під напругою. Важливо дотримуватись заходів електробезпеки, зокрема використовувати огороження, заземлення та занулення обладнання, підключивши обладнання до нульового проводу для миттєвого відключення при короткому замиканні, щоб запобігти аварійним ситуаціям. Використовувати автоматичні вимикачі, які реагують на перевантаження або коротке замикання. Треба бути ознайомленими з правилами поводження з електрообладнанням. Все електрообладнання заземлено, для запобігання ураження персоналу електричним струмом. Заземлені конструкції, такі як батареї опалення та водопровідні труби, повинні бути захищені діелектричними щітками або сітками від випадкового дотику. Опір заземлення не повинен перевищувати допустимих значень.

Для розрахунку заземлюючого пристрою визначаємо опір розтікання струму одного вертикального електрода:

$$R_e = \frac{\rho}{2\pi \cdot l} \cdot \left[\left(\ln \frac{2l}{d} \right) + \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{4t+l}{4t-l} \right) \right] \quad (3.10)$$

є ρ – питомий опір ґрунту у місці розташування заземлювачів, 700 Ом*м;

l – довжина трубчастого електрода, 2,8 м;

d – діаметр трубчастого електрода, 0,03 м;

t – глибина розташування середини електрода від поверхні землі:

$$t = t_0 + \frac{1}{2} \cdot l \quad (3.11)$$

де t_0 – відстань від верхньої точки трубчастого заземлювача до поверхні землі, приймаємо 1 м.

$$t = 1 + \frac{1}{2} \cdot 2,8 = 2,4 \text{ м}$$

Підставимо дані для обчислення:

$$R_e = \frac{700}{2 \cdot 3,14 \cdot 2,8} \cdot \left[\left(\ln \frac{2 \cdot 2,8}{0,03} \right) + \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{4 \cdot 2,4 + 2,8}{4 \cdot 2,4 - 2,8} \right) \right] = 220,13 \text{ Ом}$$

Підраховуємо попередню кількість заземлювачів:

$$n' = \frac{R_e}{R_{\text{доп}}} \quad (3.12)$$

де $R_{\text{доп}}$ – допустимий опір заземлюючого пристрою, 4 Ом;

$$n' = \frac{220,13}{4} = 55,03$$

Приймаємо 56 заземлювачів.

Встановлюємо потрібну кількість вертикальних електродів:

$$n = \frac{n'}{\eta_e} \quad (3.13)$$

Де η_e – коефіцієнт використання вертикальних електродів, який враховує обопільне екранування.

Приймаємо значення відношення відстані між заземлювачами до їх довжини, параметра a , який дорівнює 2. Оскільки, у нас попередня кількість 62 заземлювачів - 56, округляємо до 60, то коефіцієнт використання вертикальних електродів буде дорівнювати 0,55.

$$n = \frac{56}{0,55} = 101,8$$

Приймаємо 100 заземлювачів. Знаючи кількість заземлювачів, знаходимо довжину з'єднувальної штаби L :

$$L = a \cdot n \cdot l \quad (3.14)$$

де a – значення відношення відстані між електродами до їх довжини,
2.

$$L = 2 \cdot 100 \cdot 2,8 = 560 \text{ м}$$

Опір розтікання струму з'єднувальної штаби без урахування екранування:

$$R_{\text{ш}} = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t_0} \quad (3.15)$$

де b – ширина з'єднувальної штаби, 0,03 м.

$$R_{\text{ш}} = \frac{700}{2 \cdot 3,14 \cdot 560} \cdot \ln \frac{2 \cdot 560^2}{0,03 \cdot 1} = 3,35 \text{ Ом}$$

Визначаємо загальний опір заземлюючого пристрою R_3 , який складається із опору вертикальних електродів та опору з'єднувальної штаби:

$$R_3 = \frac{R_e \cdot R_{\text{ш}}}{R_e \cdot \eta_{\text{ш}} + R_{\text{ш}} \cdot \eta_e \cdot n} \quad (3.16)$$

де $\eta_{\text{ш}}$ – коефіцієнт використання з'єднувальної штаби, 0,23;

η_e – коефіцієнт використання вертикальних електродів, 0,52.

$$R_3 = \frac{220,13 \cdot 3,35}{220,13 \cdot 0,23 + 3,35 \cdot 0,52 \cdot 100} = 3,28 \text{ Ом}$$

Загальний опір заземлюючого пристрою R_3 дорівнює 3,28 Ом, що не перевищує допустимий опір $R_{\text{доп}}$, який дорівнює 4 Ом, тому можна зазначити, що кількість заземлювачів виконує свою захисну роботу. 63

Для забезпечення нормальних санітарно-гігієнічних умов праці в лабораторії передбачена природна та штучна вентиляція. Природна вентиляція здійснюється при відкритті вікон, забезпечивши заходження свіжого повітря та видалення відпрацьованого. Площа відкритих стулок відповідає нормам, що забезпечуює достатню циркуляцію повітря для роботи в приміщенні.

Штучна вентиляція є домінуючим способом підтримання необхідної якості повітря. Вона забезпечується вентилятором, який надає постійний прилив свіжого повітря та видалення забруднень. Також витяжною шафою,

яка використовується для роботи з хімічними речовинами та пиловими матеріалами. Для вибору та встановлення вентиляційного обладнання, проводяться розрахунки обсягів повітрообміну, відповідно до розмірів приміщення і типу роботи. Використовується комбінована система вентиляції (приточно-витяжна), щоб забезпечити баланс повітря. Також потрібно забезпечувати регулярну перевірку та обслуговування вентиляційних систем.

Розраховуємо необхідну об'ємну швидкість відбору повітря для витяжної шафи за формулою:

$$W = 3600 \cdot V \cdot S \quad (3.17)$$

де V – величина лінійної швидкості повітря у відкритому перерізі витяжної шафи, 1,2 м/с;

S – площа нижнього відкритого перерізу витяжної шафи:

$$S = a \cdot h \quad (3.18)$$

де a – ширина витяжної шафи, 1,2 м;

h – висота відкритого перерізу витяжної шафи, 0,4 м.

$$S = 1,2 \cdot 0,4 = 0,48 \text{ м}^2$$

Об'ємна швидкість відбору повітря для витяжної шафи:

$$W = 3600 \cdot 1,2 \cdot 0,48 = 2074 \text{ м}^3/\text{год}$$

Для лабораторії, було обрано відцентровий вентилятор типу ВЦ 4–70, продуктивністю 2800 м³/год, напором 45 мм вод.ст., частотою обертання 1500 об/хв, електродвигун цього вентилятора типу 4А71 В4, потужністю 0,75 кВт.

Освітлення в лабораторії відіграє важливу роль для забезпечення ефективної та безпечної роботи. У роботі використовувалось природне

освітлення для забезпечення комфортної роботи у денний час. Бокове освітлення, світло надходило через вікна, площею 4 м² кожне, розташовані в стінах.

В інший час, використовувалось штучне освітлення, а саме, світильники з газорозрядними лампами низького тиску. Тип світильників ЛСП 02В–2×40, лампа типу ЛБ–40. Для контролю освітленості треба регулярно перевіряти рівень освітленості за допомогою люкметрів та забезпечувати чистоту ламп і світильників для уникнення втрат світлового потоку.

Розраховуємо штучне загальне освітлення для лабораторії.

Визначаємо необхідну кількість світильників:

$$N = \frac{E \cdot S \cdot K \cdot Z}{F \cdot n \cdot u} \quad (3.19)$$

де E – нормативна освітленість для розряду А та підрозряду 2 зорових робіт, 400 лк;

S – площа лабораторії, 72 м² ;

K – коефіцієнт запасу, 1,4;

Z – поправковий коефіцієнт світильника, 1,2;

F – світловий потік однієї лампи у світильнику, 3100 лм;

n – кількість ламп у світильнику, 2;

u – коефіцієнт використання освітлювальної установки;

Показник приміщення φ розраховується за формулою:

$$\varphi = \frac{a \cdot b}{h \cdot (a + b)} \quad (3.20)$$

де a – довжина приміщення, 12 м;

b – ширина приміщення, 6 м;

h – висота підвісу світильника над робочою поверхнею, 3,25 м.

$$\varphi = \frac{12 \cdot 6}{3,25 \cdot (12 + 6)} = 1,23$$

У лабораторії стеля й стіни пофарбовані у світлий колір, тому $\rho_{\text{стелі}} = 70$, $\rho_{\text{стін}} = 50$. Тоді коефіцієнт $u = 47\%$ або 0,47

$$N = \frac{400 \cdot 72 \cdot 1,4 \cdot 1,2}{3100 \cdot 2 \cdot 0,47} = 16,6$$

Приймаємо 18 світильників, розташуємо їх в 3 ряди по 6 світильників в ряду.

Для нормального функціонування лабораторії, у зимовий період часу вона під'єднана до центральної системи опалення. У лабораторії встановлено 4 блока батарей по 12 секцій у кожному, що дозволяє підтримувати в холодну пору року повітря на рівні 20–22°C і відносну вологість 60–65%. Система водопостачання обладнана господарсько-побутовою каналізацією. Вода, що подається, відноситься до категорії «технічна». Робочі столи вкриті кахельною плиткою. Під час роботи використовуються захисні халати та гумові рукавички. Хімічні речовини підлягають централізованій утилізації.

3.4 Протипожежні заходи

Загальний запас небезпечних рідин, що зберігаються одночасно в робочому приміщенні, не перевищує добової потреби. Ці речовини зберігаються під витяжною шафою щільно закупореними. Горючі речовини треба зберігати у спеціально відведених місцях з хорошою вентиляцією, подалі від джерел відкритого вогню, тепла та іскор. Металоорганічні сполуки слід зберігати в герметичних посудинах у сухих і прохолодних умовах, виключаючи контакт з водою або повітрям. Вибухонебезпечні речовини повинні зберігатись в окремих приміщеннях, обладнаних

сигналізацією. Всі 66 роботи з хімічними речовинами слід проводити тільки у витяжних шафах. Витяжні шафи повинні бути обладнані відсмоктувачами. Також забороняється використовувати відкритий вогонь для нагрівання горючих рідин. Рекомендується застосовувати водяну баню, електронагрівачі з автоматичним контролем температури або нагрівальні плити з антивибуховим захистом. Електропроводи та електроприлади, які знаходяться під напругою, у випадку пожежі необхідно знеструмити і гасити вуглекислотними вогнегасниками.

Пожежне водопостачання здійснюється системою протипожежних водопроводів. У приміщенні встановлено вогнегасник ВВК-5. Для своєчасного здійснення заходів з евакуації людей, виклику пожежної охорони проблемний корпус обладнано системою пожежної сигналізації, запуск якої здійснюється вручну. До складу такої сигналізації входять пожежні сповіщувачі, приймальний прилад та автономне джерело електроживлення.

За способом формування сигналу у будівлі проблемної лабораторії встановлено ручний пожежний сповіщувач (кнопка), за допомогою якої особа, яка виявила пожежу, може подати сигнал на приймальний прилад пожежної сигналізації. Ручні сповіщувачі встановлено всередині приміщення у кількості 2 сповіщувача на один поверх проблемного корпусу. Приміщення має бути обладнане покажчиками евакуаційних виходів та планами евакуації. Наявність телефонів або інших засобів зв'язку для негайного виклику пожежної служби.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу науково-технічної літератури узагальнено сучасні уявлення про властивості іонних рідин з аніоном тетрафторборату та обґрунтовано доцільність їх використання як багатофункціональних добавок до друкарських фарб. Показано, що такі сполуки здатні одночасно впливати на реологічні, електрофізичні та адгезійні характеристики фарбових систем.
2. Синтезовані димерні іонні рідини іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину з іонною провідністю $\sim 10^{-1}-10^{-3}$ См·см⁻¹ у діапазоні температур плавлення $-123^{\circ}\text{C} \div -25^{\circ}\text{C}$ мають більшу на тричотири порядки іонну провідність у порівнянні з відомими світовими аналогами на основі іонних рідин ($\sigma=10^{-5}-10^{-6}$ См·см⁻¹ ; $T_m = -15^{\circ}\text{C} \div -10^{\circ}\text{C}$) [10]. Таке виявлення дозволяє доповнити ряд існуючих ефективних димерних іонних рідин іоненового типу сполуками з більш високим рівнем іонної провідності у діапазоні -123°C до $+206^{\circ}\text{C}$. Завдяки цьому можна стверджувати, що набули подальший розвиток наукові уявлення щодо прогнозування взаємозв'язку «синтез–структура– властивості», що є основою створення нової методології розробки полімерних іонних рідин іоненового типу з високим рівнем властивостей, що зберігають рідких агрегатний стан у широкому діапазоні температур.
3. Досліджено вплив іонних рідин з аніоном тетрафторборату на фізико-хімічні властивості друкарських фарб. Встановлено, що введення іонних рідин сприяє покращенню стабільності пігментних дисперсій, зменшенню схильності до агрегації частинок та підвищенню однорідності фарбових композицій.

4. Вперше встановлено кореляційні залежності між хімічною будовою димерних тетрафторборатних іонних рідин на основі тетрагідро-1,4-оксазину та реологічними і електрофізичними властивостями модифікованих фарбових композицій, які є основою для регулювання параметрів рідких систем: питома електропровідність та седиментаційна стійкість фарби зростають із зменшенням динамічної в'язкості, температури плавлення добавки, а також зі збільшенням швидкості зсуву і температури технологічного процесу.

5. Встановлено, що питома іонна провідність розроблених димерних іонних рідин зростає при зменшенні просторових ускладнень у катіонній частині, заміщенні містка $-O - CH(CH_3) - CH_2 -$ на менш об'ємні фрагменти, а також при введенні до основного ланцюга радикалів алкілароматичної будови, що послаблює кулонівську взаємодію з об'ємним аніоном $[BF_4]^-$ і полегшує міграційний транспорт носіїв заряду. Натомість термічна стійкість до деструкції (у межах $107 \div 206^\circ C$) зростає при збільшенні кількості олігоефірних оксиетиленових груп біля четвертинного атома Нітрогену.

6. Знайдені залежності структурного впливу на технологічні параметри фарб, для яких наведено пояснення хімічної, колоїдної та термодинамічної природи, підтверджені кореляційними рівняннями зв'язку провідності й температур фазових переходів ($\sigma = -0,048 \cdot 10^{-1} T_{пл} - 1,9$). Це є надзвичайно важливим для подальшого застосування іоненових сполук з метою забезпечення стабільного квазіньютонівського профілю течії фарби, прискорення дезагрегації пігменту за електростеричним механізмом, досягнення максимального рівня адгезії та повного нівелювання електростатичного ризику під час високошвидкісного друку.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Physicochemical Properties of 20 Ionic Liquids Prepared by the Carbonate-Based IL (CBILS) Process / L. Pachernegg et al. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00687> (date of access: 27.05.2025).
2. Introduction: Ionic Liquids / Z. Lei et al. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117, no. 10. P. 6633–6635. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246> (date of access: 27.05.2025).
3. Application of ionic liquids in single-molecule junctions: Recent advances and prospects / L. Zhou et al. *Green Energy & Environment*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.01.003> (date of access: 27.05.2025).
4. Are ionic liquids effective curing agents for preparing epoxy adhesives? / L. Orduna et al. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2023. P. 103438. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2023.103438> (date of access: 27.05.2025).
5. Pyrrolidinium- and Imidazolium-Based Ionic Liquids and Electrolytes with Flexible Oligoether Anions / M. Ahmed et al. *ChemPhysChem*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/cphc.202300810> (date of access: 27.05.2025).
6. Environmental assessment of a novel ionic-liquid based method for recycling of PVC in composite materials / M. Tomatis et al. *Science of The Total Environment*. 2023. P. 163999. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163999> (date of access: 27.05.2025).
7. Багатофункціональні застосування іонних рідин у полімерних матеріалах: короткий огляд / E. White et al. *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 9. Art. 3836. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28093836>.

8. Techniques for recovery and recycling of ionic liquids: A review / Y. S. Khoo et al. of The Total Environment. 2024. P. 171238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171238> (date of access: 27.05.2025).
9. Свердліковська О.С., Черваков О.В., Феденко О.О., Кошель С.А., Левченко Є.П. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу: монографія. – Дніпро, 2020. – 199 с.
10. Yoshizawa M., Narita A., Ohno H. Ionic liquids for promising ion-conducting polymers // Australian J. Chem. – 2004. – № 2 (57). – P.139-144.
11. Sverdlikovska O. S., Potapchuk M. O. Synthesis of polymer ionic liquids and ionene-type ionic liquids. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2024. No. 6. P. 101–109. URL: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-157-6-101-109> (date of access: 27.05.2025).
12. Synthesis and characterization of a di-methacrylated polymerizable ionic liquid through two-step esterification and ion exchange process / D. Wilson et al. *Reactive and Functional Polymers*. 2024. Vol. 197. Art. 105865. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105865>.
13. Imidazolium-based ionic liquids as corrosion inhibitors for stainless steel in different corrosive media: An overview / A. O. Gadioli et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.01.066> (date of access: 27.05.2025).
14. Concentration-induced spontaneous polymerization of protic ionic liquids for efficient in situ adhesion / J. Zhang et al. *Nature Communications*. 2024. Vol. 15, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48561-1> (date of access: 27.05.2025).
15. El Nagy H. A., Mohamed M. A. E.-A. Stable diesel microemulsion using diammonium ionic liquids and their effects on fuel properties, particle size

characteristics and combustion calculations. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57955-6> (date of access: 27.05.2025).

16. Liquid-liquid phase of imidazolium-based ionic liquids in n-butyl acetate + n butanol mixtures: experimental measurements, quality testing, phase stability, thermodynamic modeling / L. A. Gallo-García et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.056> (date of access: 27.05.2025).

17. Liu K., Wu p. Small Ionic Liquid-based Molecule Drives Strong Adhesives. *Angewandte Chemie International Edition*. 2024. <https://doi.org/10.1002/anie.202403220> (date of access: 27.05.2025). URL: 23. Economically Viable Process for Synthesizing and Purifying Ionic Liquids: 1 Butyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate / M. Choi et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01218> (date of access: 27.05.2025). URL: 25

18. Efficient self healable blended cationic and anionic poly(ionic liquids) under ambient conditions / S. Dhukia et al. *Journal of Applied Polymer Science*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/app.55432> (date of access: 27.05.2025).

19. Accelerating effect of metal ionic liquids for epoxy-anhydride copolymerization / M. Rebei et al. *European Polymer Journal*. 2024. P. 113077. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113077> (date of access: 27.05.2025).

20. Synthesis of polymer ionic liquids of the ionene type / O. S. Sverdlikovska et al. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2024. No. 2. P. 104–114. URL: 26 (date of access: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-153-2-104-114> 27.05.2025).

21. M. Atta A. Epoxy Resin with Amphiphilic Ionic Liquid as Hydrophobic Organic Coating for Steel. *International Journal of Electrochemical Science*. 2021. P. ArticleID:210625. URL: <https://doi.org/10.20964/2021.06.45> (date of access: 27.05.2025).
22. Impact of ionic liquids on the thermal properties of polymer composites / J. Doe et al. *e-Polymers*. 2024. Vol. 24, no. 1. DOI: <https://doi.org/10.1515/epoly-2024-0020>.
23. Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties / A. Author et al. *Molecules*. 2024. Vol. 29, no. 2. Art. 443. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules29020443>.
24. Synthesis of Phase-Selective Ionic Liquid Gels and Application to the Synthesis of Ethyl Acetate / B. Smith et al. *Chemical Engineering & Technology*. 2023. Vol. 46, no. 5. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.202200594>.
25. Ionenenes as Potential Phase Change Materials with Self-Healing Behavior / C. Brown et al. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 22. Art. 4460. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15224460>.
26. Synthesis and Behavior of Hexamethylenetetramine-Based Ionic Liquids as an Active Ingredient in Latent Curing Formulations with Ethylene Glycol for DGEBA / P. Latos et al. *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 2. Art. 892. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28020892>.
27. Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids / J. Pernak et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 362. Art. 119750. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119750>.

28. Solvent-free synthesis of protic ionic liquids. Synthesis, characterization and computational studies of triazolium based ionic liquids / M. G. Montalbán et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 359. Art. 119358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119358>.
29. Synthesis and characterization of analogues of glycine-betaine surface-active ionic liquids / T. R. S. S. Santos et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 343. Art. 117440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117440>.
30. In the footsteps of August Michaelis: Syntheses and Thermodynamics of Extremely Low Volatile Ionic Liquids / K. Richter et al. *ChemistryOpen*. 2020. Vol. 9, no. 12. P. 1221–1232. DOI: <https://doi.org/10.1002/open.202000259>.
31. Synthesis of Phase-Selective Ionic Liquid Gels and Application to the Synthesis of Ethyl Acetate / B. Smith et al. *Chemical Engineering & Technology*. 2023. Vol. 46, no. 5. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.202200594>.
32. Ionenics as Potential Phase Change Materials with Self-Healing Behavior / C. Brown et al. *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 22. Art. 4460. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15224460>.
33. Synthesis and characterization of a di-methacrylated polymerizable ionic liquid through two-step esterification and ion exchange process / D. Wilson et al. *Reactive and Functional Polymers*. 2024. Vol. 197. Art. 105865. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105865>.
34. New room temperature ionic liquids prepared from an old phosphine: Using branching and diastereomeric mixtures to inherently benefit physical properties / E. L. Thomas et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2023. Vol. 380. Art. 121762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121762>.

35. Ionic liquid electrolytes for sodium-ion batteries to control thermal runaway / K. Sirengo et al. *Journal of Energy Chemistry*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.02.046> (date of access: 27.05.2025).
36. Synthesis and characterization of analogues of glycine-betaine surface-active ionic liquids / I. S. Cardoso et al. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 342. P. 117440. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117440>.
37. Multi-Gram Scale Synthesis of 1,2,3-Triazolium Ionic Liquids and Assay of Their Resistance towards Bases / S. Raiguel et al. *European Journal of Organic Chemistry*. 2018. Vol. 2018, no. 35. P. 4850–4856. URL: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201800925>.
38. Synthesis of chiral iron-based ionic liquids: modelling stable hybrid materials / C. Martin et al. *New Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 44, no. 16. P. 6375–6383. URL: <https://doi.org/10.1039/d0nj00349b>.
39. Synthesis of gemini basic ionic liquids and their application in anion exchange membranes / D. Wang et al. *RSC Advances*. 2018. Vol. 8, no. 19. P. 10185–10196. URL: <https://doi.org/10.1039/c8ra00594j>.
40. Versatile Method for the Simultaneous Synthesis of Two Ionic Liquids, Otherwise Difficult to Obtain, with High Atom Economy / A. Szpecht et al. *ChemistryOpen*. 2019. Vol. 8, no. 7. P. 972–983. URL: <https://doi.org/10.1002/open.201900217>.
41. Microwave-Assisted Organic Synthesis in Ionic Liquids / A. K. Pathak et al. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2015. Vol. 53, no. 6. P. 1697–1705. URL: <https://doi.org/10.1002/jhet.2515>.

42. Multifunctional Applications of Ionic Liquids in Polymer Materials: A Brief Review / L. Wei et al. *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 9. P. 3836. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules28093836>.

43. Калб, Р.С. ; Степурко, Е.Н. ; Ємельяненко, В.М. ; Веревкін, С.П. Синтез іонної рідини на основі карбонатів (CBILS®): термодинамічний аналіз . *Фізика. Хімія. Фізика*. 2016 , 18 (46), 31904–31913 DOI: 10.1039/C6CP06594E.

44. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы – Л.: Гостхимиздат, 1962. – 964 с. 69. Бурмістр О.М., Свєрдліковська О.С., Бурмістр М.В., Шапка В.Х. Іонні рідини на основі четвертинних амонієвих солей – похідних оксиранових сполук в якості компонентів рідких і полімерних електролітів для електрохімічних пристроїв // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2010. – № 5. – С.26-31. 86

45. Каплан С.З., Захарова Н.А., Звонцова А.С., Хромов-Борисов Н.В., Кожевников С.П., Павлюченкова Л.В. Производные морфолина. IV. Взаимодействие йодистого метила и галогенводородных кислот с производными оксациклобутана, содержащими морфолинометильные заместители // *Химия гетероциклических соединений*. – 1974. – № 10. – С.1320-1324.

46. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітряної робочої зони. [Текст] - Введ. з 1989-01-01. - М.: ІПК вид-во стандартів, 1989. - 126 с. 72. Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів та засоби їх гасіння [Текст]: довід. вид., 2 кн. - М.: Хімія, 1990. - 914 с.

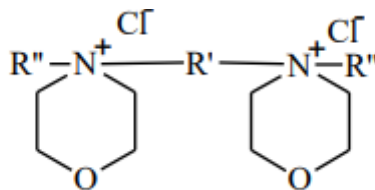
47. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожежна безпека. Загальні вимоги.

48. Правила улаштування електроустановок. [Перше переглянуте, перероблене, доповнене та адаптоване до умов України видання, станом на 2017-08-21]. Харків : Форт, 2017. 704 с
49. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях [Чинний від 2012- 09-11]. Наказ № 1192. Київ : МНС України, 2012. 15 с.
50. Рожков, А. П. Пожежна безпека [Текст] : справ. изд. / А. П. Рожков. – К.: Пожінформтехніка, 1999. – 256 с. 77. ДБН В.2.5-28:2018. Природне і штучне освітлення. [Чинний від 2019- 03-01]. Київ: НДІБК, 2019. 76 с.
51. Свердліковська О.С., Черваков О.В., Феденко О.О., Кошель С.А., Левченко Є.П. Полімерні іонні рідини та іонні рідини іоненового типу: монографія. – Дніпро, 2020. – 199 с.
52. Tris(2-hydroxyethyl)ammonium-Based Protic “Ionic Liquids”: Synthesis and Characterization / E. Tojo et al. Journal of Chemical & Engineering Data. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00024>.
53. Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids under Pressure: The Influence on Hydrogen Bonding between Ions of Opposite and Like Charges / L. Hunger et al. The Journal of Physical Chemistry B. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.4c01520>.
54. Synthesis and Physicochemical Properties of Acrylate Anion Based Ionic Liquids / V. S. Fedotova et al. Polymers. 2022. Vol. 14, no. 23. P. 5148. URL: <https://doi.org/10.3390/polym14235148>.
55. Synthesis of Tropine-Based Functionalized Acidic Ionic Liquids and Catalysis of Esterification / H. Ni et al. International Journal of Molecular Sciences. 2022. Vol. 23, no. 21. P. 12877. URL: <https://doi.org/10.3390/ijms232112877>.

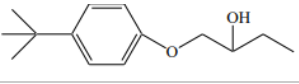
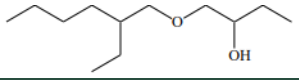
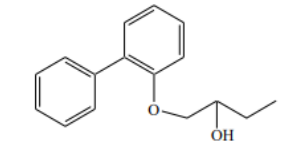
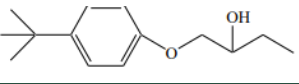
56. In the footsteps of August Michaelis: Syntheses and Thermodynamics of Extremely Low-Volatile Ionic Liquids / D. H. Zaitsau et al. ChemistryOpen. 2020. URL: <https://doi.org/10.1002/open.202000259>.
57. Morais E. M., Abdurrokhman I., Martinelli A. Solvent-Free Synthesis of Protic Ionic Liquids. Synthesis, Characterization and Computational Studies of Triazolium based Ionic Liquids. Journal of Molecular Liquids. 2022. P. 119358. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119358>.
58. Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids / M. Wojcieszak et al. Journal of Molecular Liquids. 2022. P. 119750. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119750>

Додаток

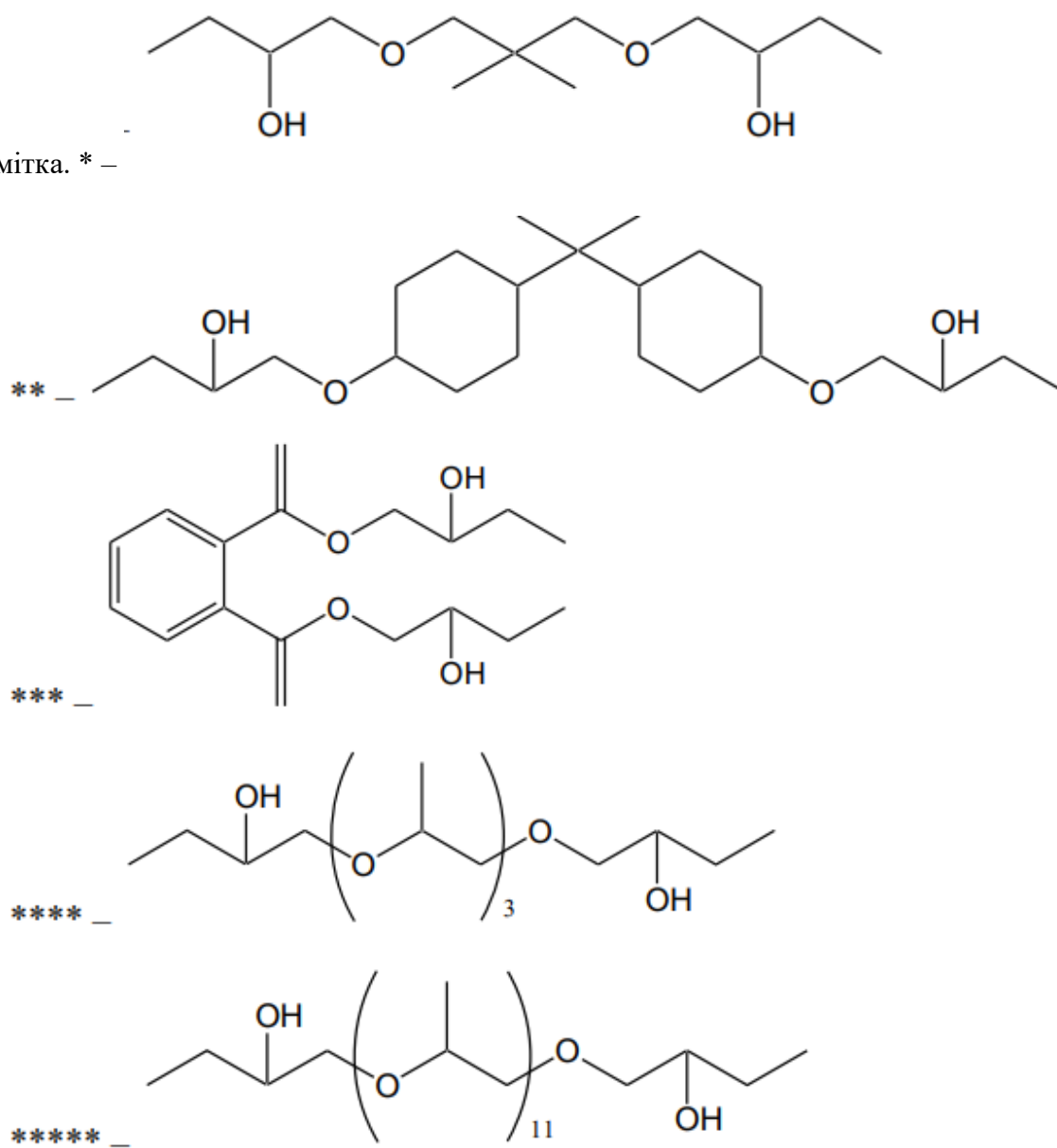
Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості димерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



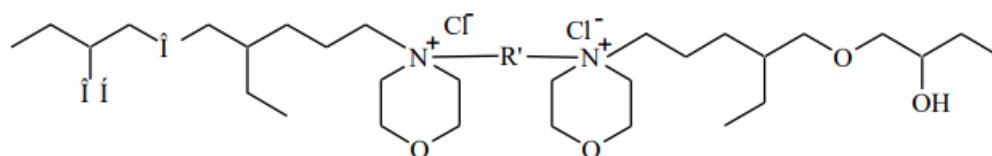
Назва	R'	R''	Молекулярна маса	Вміст хлору, % Хтеор. /Хпр.	Густина (d ₂₀ ²⁰), кг/м ³	Показник заломлення (n _D ²⁰)	Вихід (ω), %
C-1-1-1	*		895	$\frac{7,93}{7,95}$	1231,1	1,5368	78,2
C-1-2-2	*		975	$\frac{7,28}{7,30}$	1734,3	1,5675	97,6
C-1-3-3	*		935	$\frac{7,59}{7,60}$	1353,3	1,4852	83,8
C-2-1-1	**		1031	$\frac{6,89}{6,92}$	1239,8	1,5327	77,5
C-2-2-2	**		1111	$\frac{6,39}{6,43}$	1267,5	1,5144	95,9
C-2-3-3	**		1071	$\frac{6,62}{6,63}$	1148,4	1,5653	78,5
C-3-1-1	***		953	$\frac{7,45}{7,48}$	1956,2	1,473	86,9
C-3-2-2	***		1033	$\frac{6,87}{6,90}$	1486,4	1,5632	95,8
C-3-3-3	***		993	$\frac{7,15}{7,17}$	1562,3	1,5415	86,7
C-4-1-1	****		981	$\frac{7,23}{7,23}$	1002,8	1,5757	96,5
C-4-2-2	****		1061	$\frac{6,69}{6,70}$	1624,5	1,5143	98,9

C-4-3-3	****		1021	$\frac{6,95}{6,97}$	1641,5	1,4745	92,9
C-5-1-1	**** *		1445	$\frac{4,91}{4,93}$	1352,6	1,5925	86,5
C-5-2-2	**** *		1525	$\frac{4,68}{4,66}$	1187,5	1,4830	94,4
C-5-3-3	**** *		1485	$\frac{4,81}{4,78}$	1023,9	1,5547	89,5

Примітка. * –

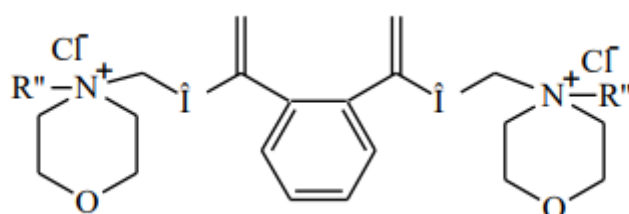


Таблиця 2 – Температура розкладання, температура плавлення, іонна провідність димерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



Назва	R'	Питома іонна провідність (σ), См·см ⁻¹ при 20°C	Температура розкладання (Td), °C	Температура плавлення (Tm), °C
C-1-1		$0,423 \cdot 10^{-3}$	202	-36
C-2-2		$0,276 \cdot 10^{-1}$	143	-98
C-3-3		$0,362 \cdot 10^{-1}$	123	-110
C-4-4		$0,164 \cdot 10^{-2}$	195	-53
C-5-5		$0,127 \cdot 10^{-3}$	206	-25

Таблиця 3 – Температура плавлення, іонна провідність димерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



Назва	R''	Питома іонна провідність (σ), См·см ⁻¹ при 20°C	Температура розкладання (Td), °C	Температура плавлення (Tm), °C
-------	-----	---	----------------------------------	--------------------------------

C-1-1-1		$0,362 \cdot 10^{-1}$	123	-110
C-1-2-2		$0,541 \cdot 10^{-1}$	115	-116
C-1-3-3		$0,857 \cdot 10^{-1}$	107	-123

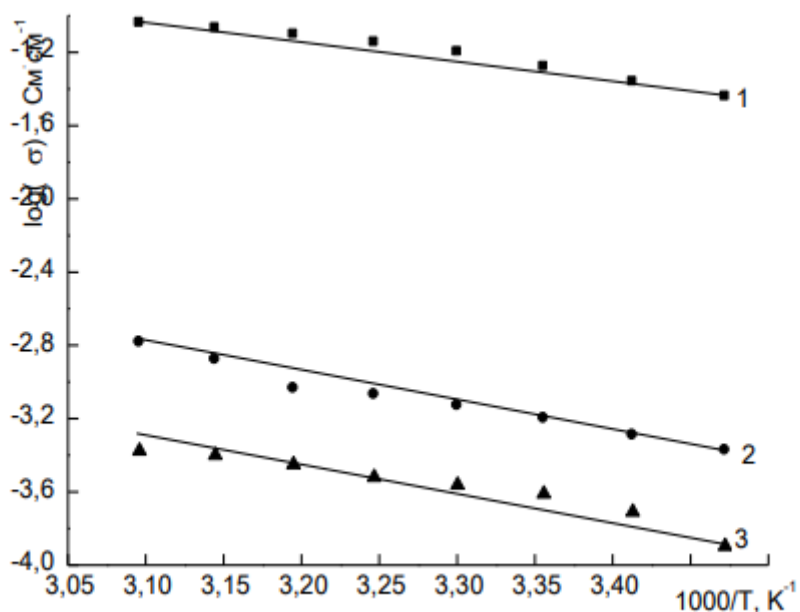
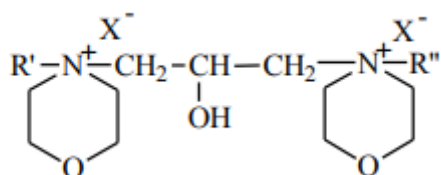
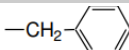
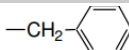
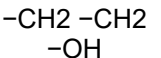
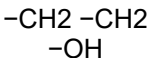
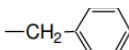
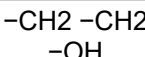
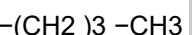
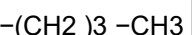
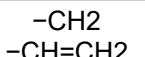
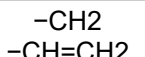
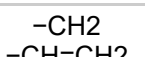
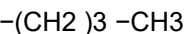
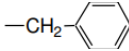
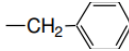
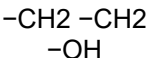
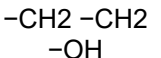
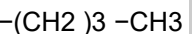
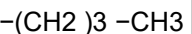
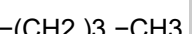
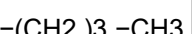
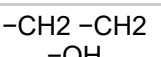
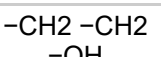
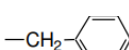
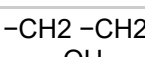
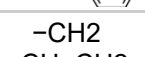
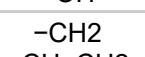
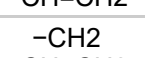
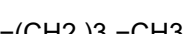
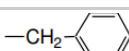
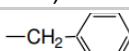
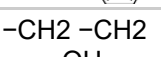
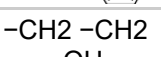
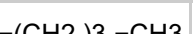
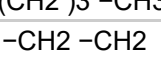
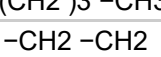
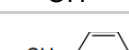
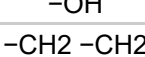
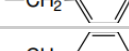
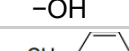
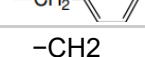
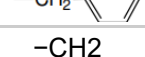
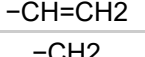


Рисунок 1 – Температурна ($1000/T$) залежність іонної провідності ($\log \sigma$) димерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину:
1 – C-3-3; 2 – C-1-1; 3 – C-5-5

Таблиця 4 – Іонна провідність димерних іонних рідин іоненового типу загальної формули



Шифр сполуки (1)	R' (2)	R'' (3)	X (4)	Питома іонна провідність (σ), $\text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 20°C (5)	Молярна іонна провідність (λ),
---------------------	--------	---------	-------	---	---

					См·см ² ·М ⁻¹ при 20°С (6)
C-20-1			Cl	$0,590 \cdot 10^{-2}$	$0,261 \cdot 10^1$
C-20-2			Cl	$0,131 \cdot 10^{-1}$	$0,610 \cdot 10^1$
C-20-1-2			Cl	$0,412 \cdot 10^{-1}$	$0,850 \cdot 10^1$
C-20-3			Br	$0,124 \cdot 10^{-1}$	$0,554 \cdot 10^1$
C-20-4			Br	$0,518 \cdot 10^{-1}$	$0,169 \cdot 10^2$
C-20-4-3			Br	$0,165 \cdot 10^{-1}$	$0,484 \cdot 10^1$
C-20-1*			I	$0,410 \cdot 10^{-3}$	$0,019 \cdot 10^1$
C-20-2*			I	$0,940 \cdot 10^{-3}$	$0,284 \cdot 10^3$
C-20-3*			I	$0,140 \cdot 10^{-3}$	$0,700 \cdot 10^{-1}$
C-20-3****			NO ₃	$0,102 \cdot 10^{-2}$	$4,693 \cdot 10^{-1}$
C-20-2****			NO ₃	$0,790 \cdot 10^{-3}$	$3,724 \cdot 10^{-1}$
C-20-1-2****			NO ₃	$0,128 \cdot 10^{-2}$	$5,212 \cdot 10^{-1}$
C-20-4****			NO ₃	$0,110 \cdot 10^{-3}$	$0,453 \cdot 10^{-1}$
C-20-4-3****			NO ₃	$0,560 \cdot 10^{-3}$	$2,885 \cdot 10^{-1}$
C-20-1***			BF ₄	$0,186 \cdot 10^{-4}$	$0,068 \cdot 10^{-4}$
C-20-2***			BF ₄	$0,834 \cdot 10^{-4}$	$0,332 \cdot 10^{-4}$
C-20-3**			H ₂ PO ₄	$0,549 \cdot 10^{-4}$	$0,204 \cdot 110^{-4}$
C-20-2**			H ₂ PO ₄	$0,593 \cdot 10^{-4}$	$0,207 \cdot 10^{-4}$
C-20-1-2**			H ₂ PO ₄	$0,234 \cdot 10^{-4}$	$0,921 \cdot 10^{-5}$
C-20-1**			H ₂ PO ₄	$0,120 \cdot 10^{-6}$	$0,060 \cdot 10^{-6}$
C-20-4**			H ₂ PO ₄	$0,536 \cdot 10^{-4}$	$0,182 \cdot 10^{-4}$
C-20-4-3**			H ₂ PO ₄	$0,015 \cdot 10^{-5}$	$0,005 \cdot 10^{-5}$