

Міністерство освіти і науки України
Український державний університет науки і технологій

Навчально-науковий інститут
«Український державний хіміко-технологічний університет»
(назва навчально-наукового інституту)

Харчових та хімічних технологій
(повна назва факультету)

Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

бакалавр

(освітній рівень)

на тему Іонні рідини як модифікатори властивостей пакувальних
поліграфічних матеріалів

Виконала: студентка 4 курсу, групи ВП-9

спеціальності 186 Видавництво та поліграфія
(код і назва спеціальності)

Вербицька М.Р.

(прізвище та ініціали) (підпис)

Керівник Свердліковська О.С.

(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент

(прізвище та ініціали) (підпис)

Дніпро – 2026 рік

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**

Марії ВЕРБИЦЬКІЙ

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Іонні рідини як модифікатори властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів

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 р.

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 Синтез іонних рідин, 1.2 Характеристика, фізико-хімічні властивості іонних рідин, 1.3 Застосування іонних рідин як модифікаторів властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів, 1.4 Постановка задач дослідження, 2 Експериментальна частина, 2.1 Об'єкти дослідження, 2.2 Методи досліджень, 3 Результати дослідження, 3.1 Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу, 3.2 Дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих полімерних іонних рідин, 3.3 Перспективи використання синтезованих полімерних іонних рідин як модифікаторів пакувальних поліграфічних матеріалів, 4 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях, 4.1 Оцінка умов, у яких проводилась дослідницька

робота, 4.2 Оцінка стану об'єкту в надзвичайних ситуаціях, 4.3 Заходи зі створення безпечних і здорових умов праці, 4.4 Протипожежні заходи, Висновки , Список використаної літератури.

5. Перелік графічного матеріалу

Презентація до дипломного проекту (роботи) – 13 слайдів.

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

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

7. Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (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 проекту	31.05.2026	

Студент _____
(підпис)

Марія ВЕРБИЦЬКА
(ініціали, прізвище)

Керівник проекту (роботи) _____
(підпис)

Ольга СВЕРДЛІКОВСЬКА
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 113 с., 9 рис., 4 табл., 88 використаних джерел.

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

Метою роботи є розробка наукових і практичних основ створення полімерних іонних рідин іоненового типу для вирішення нагальних проблем хімічної та харчової технологій.

Методи дослідження: аналіз наукової літератури інфрачервона спектроскопія, віскозиметрія, диференційно-скануюча калориметрія, диференційно-термічний аналіз та термогравіметрія, кондуктометрія, фізико-хімічні та фізико-механічні методи аналізу, фотометрія, узагальнення результатів.

Найважливіші та найвагоміші результати роботи. Отримані результати свідчать про наявність тісного взаємозв'язку між будовою полімерних іонних рідин іоненового типу та їх фізико-хімічними характеристиками. Встановлено, що зміна структури замісників та умов синтезу дозволяє цілеспрямовано регулювати молекулярну масу, в'язкість та іонну провідність синтезованих сполук.

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – результати проведених досліджень свідчать про перспективність використання синтезованих полімерних іонних рідин як модифікаторів властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів. Отримані сполуки характеризуються поєднанням високої іонної провідності, низьких температур склування та значних молекулярно-масових характеристик, що обумовлює можливість їх застосування для надання матеріалам комплексу функціональних властивостей.

Ключові слова: ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ, ІОННА ПРОВІДНІСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА СКЛУВАННЯ, ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕННЯ, ЗАКОНОМІРНОСТІ.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1 Синтез іонних рідин.....	9
1.2 Характеристика, фізико-хімічні властивості іонних рідин	19
1.3 Застосування іонних рідин як модифікаторів властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів.....	26
1.4 Постановка задач дослідження.....	37
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	39
2.1 Об'єкти дослідження	39
2.2 Методи досліджень	39
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	49
3.1 Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу.....	49
3.2 Дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих полімерних іонних рідин	57
3.3 Перспективи використання синтезованих полімерних іонних рідин як модифікаторів пакувальних поліграфічних матеріалів.....	70
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	75
4.1 Оцінка умов, у яких проводилась дослідницька робота.....	75
4.2 Оцінка стану об'єкту в надзвичайних ситуаціях	78
4.3 Заходи зі створення безпечних і здорових умов праці	83
4.4 Протипожежні заходи.....	89
ВИСНОВКИ.....	91
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	93
ДОДАТОК.....	103

ВСТУП

Представники світової наукової спільноти приділяють особливу увагу впровадженню у виробництво новітніх досягнень в галузі створення низькотемпературних іонних рідин нового типу, які сприяють вирішенню низки науково-технічних, техніко-економічних та екологічних проблем. Саме тому наразі спостерігаємо активізацію наукових досліджень та розробки нових технологій у хімічній, харчовій та інших промисловостях, що стосуються використання іонних рідин, зокрема полімерних іонних рідин, на що вказує кількість публікацій у провідних світових виданнях.

Попри досягнуті успіхи в цій області, створення нових полімерних аналогів іонних рідин пов'язане з принциповими труднощами – першочерговим залишається питання збереження рідкого стану іонних рідин у широкому діапазоні температур.

Метою роботи є розробка наукових і практичних основ створення полімерних іонних рідин іоненового типу для вирішення нагальних проблем хімічної та харчової технологій.

Для досягнення цієї мети необхідно:

- синтезувати полімерні іонні рідини іоненового типу й оптимізувати умови проведення реакцій;
- дослідити закономірності синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу;
- встановити будову та склад нових полімерних іонних рідин іоненового типу;
- встановити закономірності між хімічною будовою полімерних іонних рідин іоненового типу та їх фізико-хімічними властивостями.

Властивості іонних рідин володіють унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей, включаючи ефективне поєднання високої іонної провідності з термічною стабільністю, незначний тиск пари і можливість прогнозування характеристик, що обумовлює впровадження цих матеріалів як незамінних складових сучасних технологічних процесів, зокрема потенційно в якості модифікаторів пакувальних поліграфічних матеріалів.

Оптимізація методів синтезу та розробка економічно ефективних технологій виробництва іонних рідин залишаються пріоритетними завданнями для зниження собівартості кінцевого продукту, а саме пакувальних поліграфічних матеріалів із покращеними експлуатаційними характеристиками, зокрема антистатичними, адгезійними та механічними властивостями.

Особистий внесок виконавців полягає у проведенні аналізу науково-технічної літератури за темою наукової роботи “Іонні рідини як модифікатори властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів”; проведенні експериментів дослідження.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Іонні рідини як клас хімічних сполук перебувають у фокусі наукових досліджень лише кілька десятиліть, однак за цей час кількість публікацій у цій галузі зросла в тисячі разів — з кількох статей у середині 1990-х до понад п'яти тисяч на рік станом на 2016 рік [2]. Такий інтерес невинновипадковий: іонні рідини поєднують у собі властивості, які традиційно вважалися взаємовиключними — рідкий агрегатний стан за кімнатної температури, незначний тиск насиченої пари, широке вікно електрохімічної стабільності, висока іонна провідність та здатність розчиняти речовини різної природи. При цьому параметри конкретної іонної рідини можна гнучко регулювати вже на стадії молекулярного дизайну, варіюючи природу катіона й аніона.

Особливий інтерес для сучасного матеріалознавства становить можливість використання іонних рідин як функціональних модифікаторів. Завдяки амфіфільному характеру, міжфазній активності та здатності утворювати специфічні взаємодії з полімерними матрицями, іонні рідини відкривають принципово нові шляхи керування механічними, бар'єрними, адгезійними, антистатичними та друкарсько-технічними характеристиками матеріалів. Саме ці можливості визначають наукову актуальність їхнього застосування в пакувальній та поліграфічній галузях.

Метою цього розділу є систематизація наявних літературних даних щодо іонних рідин у контексті їхнього потенційного застосування як модифікаторів пакувальних і поліграфічних матеріалів. Огляд структурований за логікою «від молекули до матеріалу»: спочатку розглядаються методи синтезу іонних рідин та їхній вплив на чистоту й характеристики кінцевих продуктів, далі аналізується взаємозв'язок між молекулярною будовою іонних рідин та їхніми фізико-хімічними властивостями, і, нарешті, на цій основі розглядається широкий спектр їхніх застосувань із особливим акцентом на модифікації пакувальних і поліграфічних матеріалів.

1.1 Синтез іонних рідин

Синтез іонних рідин є одним із ключових етапів формування їхніх фізико-хімічних властивостей та визначення подальших напрямів практичного застосування. Завдяки широкому вибору катіонів і аніонів, а також можливості варіювання умов проведення реакцій, сучасні методи синтезу дозволяють отримувати сполуки з наперед заданими характеристиками. Саме тому розробка ефективних і екологічно безпечних способів одержання іонних рідин є одним із найактуальніших напрямів сучасної хімії.

Перша іонна рідина — нітрат етиламонію — була синтезована ще у 1914 році простим змішуванням концентрованої азотної кислоти з етиламином, і вже тоді вражала тим, що існувала у рідкому стані за температури 14 °С. Проте систематичне вивчення іонних рідин та цілеспрямована розробка методів їх синтезу розпочалися лише наприкінці ХХ століття. Сьогодні синтетична хімія іонних рідин охоплює широкий спектр підходів, серед яких — класична кватернізація, реакції аніонного обміну, кислотно-основна нейтралізація, електродіаліз та нетрадиційні активаційні методи, що використовують ультразвукове або мікрохвильове опромінення [11].

На сьогодні загальним методом приготування іонних рідин є кватернізація. Це реакція між алкілгалогенідом і третинним аміном для отримання іонної рідини на основі галогеніду, як показано на рис. 1 (a1). Щоб отримати іонні рідини для певних застосувань, можна використовувати реакції іонного обміну через кислотно-основний шлях Льюїса або аніонний метатезис. Ця проста, але дуже екзотермічна реакція відбувається, коли кислота Льюїса зв'язується з галогенідом, утворюючи іонну рідину з комплексним аніоном, як показано на рис. 1 (a2). Для гідрофільних іонних рідин використовується реакція метатезису між іонною рідиною на основі галогеніду та водорозчинною сіллю з цільовим аніоном. [11]

Наявність побічних продуктів є проблемою в реакціях метатезису, оскільки необхідні додаткові етапи процесу для очищення іонної рідини. Тому

нетрадиційні методи, такі як ультразвук і мікрохвилі, використовуються для скорочення часу обробки, зниження вартості та зменшення впливу на навколишнє середовище. [11]

Оптимізація різних іонів для конкретних застосувань вимагає високого рівня іонних модифікацій. Щоб вирішити цю проблему, нещодавнє дослідження продемонструвало, що метод електродіалізу має потенціал для синтезу іонних рідин, як показано на рис. 1 (b). У цьому процесі розчин, що містить цільові катіони та аніон хлориду як звичайний аніон, утворює катіонний розчин, тоді як розчин аніону складається з катіону натрію як звичайного катіону в поєднанні з цільовим аніоном. [11]

Ця методика синтезу підходить для синтезу електроліту для застосувань іонно-натрієвих батарей. Проте процеси з меншим споживанням енергії та переробка іонних рідин можуть виявитися життєздатними альтернативами, необхідними для зниження загальної вартості та екологічних проблем, пов'язаних із синтезом іонних рідин. [11]

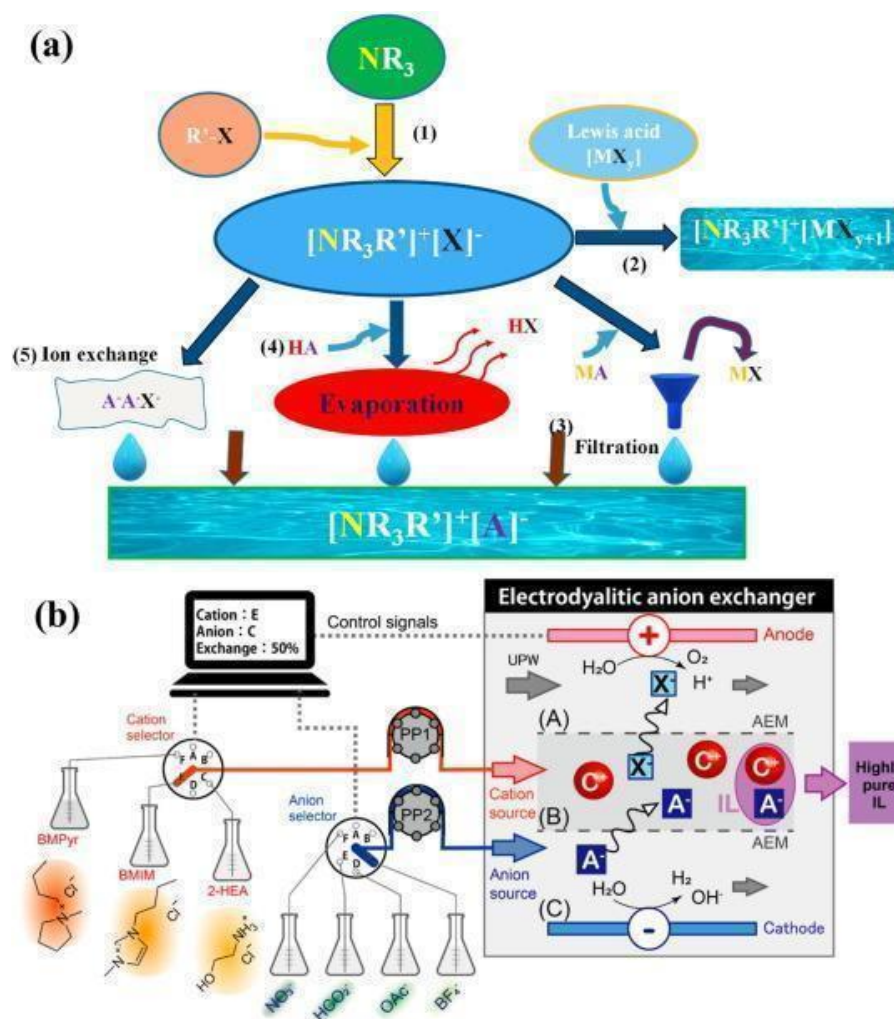


Рис. 1. (а) Схематичне зображення шляхів синтезу іонних рідин (b) електродіалітичний аніоніт . Відтворено з дозволу посилання . Авторське право 2022, Американське хімічне товариство. [11]

Широкий аналіз різноманітних методик синтезу іонних рідин дозволяє покращити існуючі методики і внаслідок отримати сполуки із вдосконаленими або новими властивостями.

Результати сучасних досліджень свідчать, що умови синтезу суттєво впливають на чистоту, стабільність та експлуатаційні характеристики іонних рідин. Так, у роботі [38], присвяченій синтезу протонних іонних рідин на основі трис(2-гідроксіетил)амонію з аніонами лактату, гідрогенсукцинату, гідрогенмалату та дигідрогенцитрату, показано доцільність проведення реакції без використання розчинників і за помірних температур. Такий підхід дозволяє

зменшити кількість домішок, що утворюються внаслідок розкладання реагентів. Автори також встановили, що у подібних системах неіонізовані кислотні та основні форми можуть співіснувати з відповідними іонними частинками, що необхідно враховувати під час інтерпретації результатів досліджень. Термічний аналіз показав відносно незначний вплив природи аніона на термічну стабільність отриманих сполук, а початок втрати маси спостерігався при температурах близько 350 K [38].

Прагнення до підвищення чистоти кінцевих продуктів простежується й у роботі [54], де для синтезу протонних іонних рідин на основі триазолію та імідазолію було запропоновано метод без використання розчинників. Реакцію проводили в інертній атмосфері за точного контролю співвідношення кислоти та основи. Такий підхід дозволив отримати продукти високої чистоти (98–99 %) та з мінімальним вмістом води без застосування додаткових стадій очищення, що супроводжуються нагріванням і можуть викликати термічний розклад іонної рідини. Крім того, використання хімічно інертних матеріалів обладнання дало змогу уникнути сторонніх забруднень [54].

Поряд з умовами проведення реакції важливу роль відіграють обраний шлях синтезу та природа реагентів, що використовуються для одержання іонних рідин. Наприклад, відомий процес синтезу іонних рідин на основі карбонату без галогенідів [67] дозволяє запобігти забрудненню галогенідами під час синтезу іонних рідин, мінімізуючи вплив галогенідів (Рис. 2.). Синтезовані іонні рідини цим способом пропонують альтернативний шлях розчинення та очищення целюлози на заміну токсичних хімічних речовин, наприклад, Na_2S , або складної та дорогої обробки.

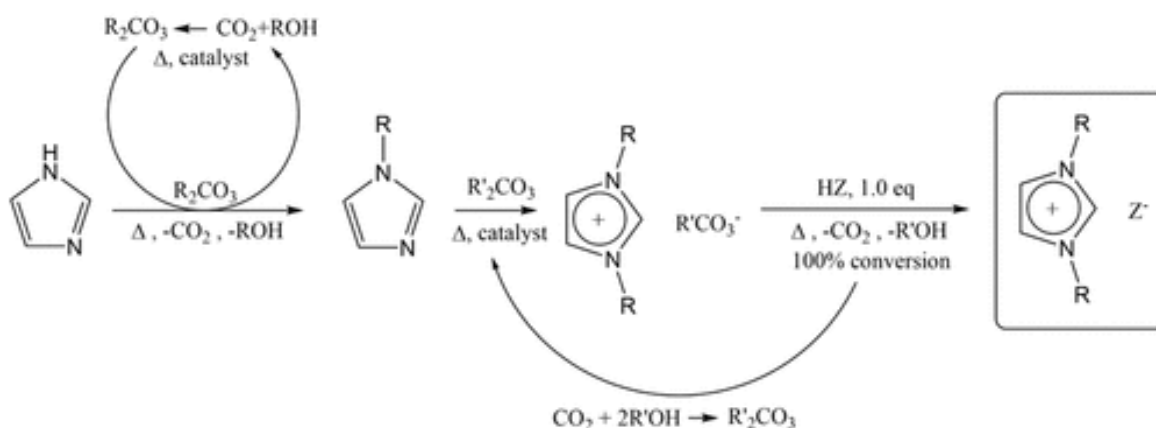


Рисунок 2. Загальний шлях синтезу іонної рідини на основі карбонату [67]

Ряд досліджень демонструє можливість цілеспрямованої модифікації структури іонних рідин з метою отримання нових функціональних властивостей. У роботі [43] було розроблено ефективний двостадійний синтез для диметакрилування іонної рідини 2-гідроксилетиламоній хлориду в присутності метакрилового ангідриду. Процес естерифікації проводився через гідроксильний фрагмент, а побічний продукт метакрилова кислота була ефективно видалена завдяки процесу іонного обміну через бікарбонат натрію з отриманням здатного до полімеризації диметакрилатного мономеру. Подібний підхід демонструє можливість поєднання синтезу іонних рідин із подальшим створенням полімерних матеріалів.

Окремого розгляду заслуговує синтез іонних рідин із відновлюваної природної сировини — напрям, що набуває дедалі більшого значення з огляду на принципи зеленої хімії. У роботі [52] описано синтез іонних рідин на основі глюкозаміну, отримуваного з хітину — поновлюваного біополімеру природного походження. Головною перешкодою при роботі з такою сировиною виявилися стеричні ускладнення, зумовлені диметильованою аміногрупою, що обмежувало ефективність кватернізації. Для їх подолання було застосовано метод відновного амінування Борха, який дозволив отримати диметилетиламіногрупу з необхідними реакційними характеристиками. Крім того, авторам вдалося спростити синтетичний маршрут, виключивши окремий етап зняття захисних

груп, що робить запропонований підхід придатним для швидкого формування структурно різноманітних бібліотек сполук [52]. Такі результати підтверджують перспективність використання відновлюваної сировини у синтезі іонних рідин і свідчать про можливість цілеспрямованої хімічної модифікації природних субстратів для отримання функціональних матеріалів із заданими властивостями.

Паралельно розвивається напрям, пов'язаний зі створенням іонних рідин на основі гетероциклічних катіонів підвищеної хімічної стійкості. У дослідженні [61] представлено легко масштабований метод синтезу іонних рідин на основі 1,2,3-триазолію — класу сполук, що суттєво перевершують традиційні імідазолієві аналоги за стійкістю до дії лужних середовищ. Показано, що введення лінійних алкільних бічних ланцюгів у структуру триазолієвого катіона забезпечує відмінну стабільність отриманих сполук навіть у гарячих концентрованих розчинах NaOH та у присутності реагентів Грін'єра — умов, за яких більшість стандартних іонних рідин зазнають деградації. Важливо, що запропонована методика продемонструвала хорошу відтворюваність у мультиграмовому масштабі [61], що відкриває шляхи до її практичного застосування поза межами лабораторії — зокрема, для виробництва матеріалів, що експлуатуються в хімічно агресивних умовах.

Принципово інший підхід до активації синтетичних реакцій представляє мікрохвильовий органічний синтез (MAOS). Відповідно до даних роботи [65], застосування мікрохвильового нагрівання у синтезі іонних рідин дозволяє багаторазово скоротити тривалість реакцій, від малих молекул до отримання полімерних систем, забезпечуючи при цьому рівномірне і контрольоване підведення енергії до реакційної суміші. Це суттєво мінімізує ймовірність перегріву та побічних реакцій, характерних для конвекційного нагрівання, і сприяє підвищенню виходу та чистоти цільових продуктів. Разом з ультразвуковою активацією [11], MAOS формує самостійний клас нетрадиційних методів синтезу іонних рідин, що набуває дедалі більшого

значення в контексті масштабування виробництва і зниження його екологічного навантаження [65].

Серед усіх методів синтезу особливе місце займає кватернізація, яка є основою отримання значної частини сучасних іонних рідин. Сутність процесу полягає у взаємодії третинного аміну або іншої азотовмісної сполуки з алкілгалогенідом, унаслідок чого атом азоту набуває четвертого замісника та утворюється четвертинна амонієва сіль. Саме такі сполуки найчастіше виступають проміжними продуктами для подальших реакцій іонного обміну або безпосередньо використовуються як іонні рідини [11].

Характерним прикладом реалізації цього підходу є реакція Делепіна, описана для синтезу іонних рідин на основі гексаметилентетраміну [50]. На першому етапі до атома азоту приєднується алкільний фрагмент із утворенням четвертинної амонієвої солі. Реакція проводиться в хлороформі за кімнатної температури, а продукт легко виділяється шляхом фільтрування. Подальша перекристалізація забезпечує отримання сполук високої чистоти. Контроль перебігу реакції та визначення чистоти продуктів здійснюють методом іонної хроматографії, який вважається одним із найточніших для аналізу іонних сполук [50].

Кватернізація широко застосовується також під час синтезу імідазолієвих іонних рідин. Так, у роботі [23] після утворення заміщених імідазолів проводили їх кватернізацію бромоланканами різної довжини ланцюга, отримуючи відповідні солі імідазолію. Надалі здійснювали аніонний метатезис із використанням біс(трифторметансульфоніл)іміду літію, що дозволяло синтезувати цільові іонні рідини із заданими властивостями. Автори відзначають, що навіть залишковий вміст води істотно впливає на температуру плавлення отриманих продуктів, тому завершальним етапом синтезу було ретельне висушування під вакуумом [23].

Подібний підхід використовується і для синтезу морфолінієвих іонних рідин. У праці [53] спочатку одержували 4-алкілморфоліни шляхом алкілування морфоліну алкілбромідами, після чого проводили їх подальшу кватернізацію бензилхлоридом з утворенням четвертинних солей морфолінію. Наступний

іонний обмін дозволяв отримувати цільові функціоналізовані іонні рідини із заданими аніонами [53].

Однак кватернізація не завжди є завершальним етапом синтезу іонних рідин. У більшості випадків отримані четвертинні амонієві, морфолінієві або імідазолієві солі містять галогенідні аніони, які забезпечують стабільність проміжного продукту, проте не завжди відповідають вимогам конкретного практичного застосування. У зв'язку з цим важливе місце в синтезі іонних рідин займають реакції аніонного обміну (метатезису), які дозволяють замінити вихідний аніон на інший та цілеспрямовано регулювати фізико-хімічні властивості кінцевої сполуки.

Значення цього етапу обумовлене тим, що природа аніона суттєво впливає на температуру плавлення, в'язкість, гігроскопічність, термічну та електрохімічну стабільність, розчинність іонної рідини та її сумісність із різними матеріалами. Тому після формування катіонної структури шляхом кватернізації часто проводять додаткову модифікацію аніонного складу відповідно до поставлених технологічних завдань.

Наприклад, у статті [23] після синтезу бромідних солей імідазолію було здійснено аніонний обмін із використанням біс(трифторметансульфоніл)іміду літію, що дозволило отримати цільові іонні рідини з необхідними характеристиками. Автори також відзначають важливість ретельного видалення залишкової води після завершення процесу, оскільки навіть незначний її вміст може істотно впливати на температуру плавлення отриманих сполук.

Аналогічний підхід використано під час синтезу полімеризовних іонних рідин на основі 1-бутил-3-метилімідазолію та холіну [51]. На першій стадії реакції здійснювався іонний обмін хлорид-аніона на гідроксид-аніон із подальшою нейтралізацією акриловою кислотою та утворенням акрилатних іонних рідин. Контроль виходу побічного продукту KCl дозволив оцінити ступінь перебігу реакції та кількість залишкових домішок у кінцевому продукті.

Важливу роль аніонний обмін відіграє також у синтезі функціональних іонних рідин спеціального призначення. Ось у роботі [53] після одержання

четвертинних солей морфолінію здійснювали заміну хлорид-аніона на аніони гербіцидних кислот, у результаті чого були отримані нові гербіцидні іонні рідини з поєднанням поверхнево-активних та біологічно активних властивостей. Подібні приклади демонструють, що аніонний обмін є не лише способом очищення або модифікації проміжних продуктів, а й ефективним інструментом створення функціональних матеріалів із заданими характеристиками.

Перспективність такого підходу підтверджується й результатами дослідження [58], у якому було продемонстровано універсальність реакцій метатезису для заміни галогенідних аніонів на різні алкілсульфонатні аніони. Запропонована методика забезпечувала високу атомну економію процесу та дозволяла отримувати іонні рідини з мінімальною кількістю побічних продуктів.

Отже, кватернізація та аніонний обмін є взаємопов'язаними стадіями синтезу іонних рідин. Якщо кватернізація формує катіонну основу майбутньої сполуки, то аніонний обмін забезпечує остаточне налаштування її фізико-хімічних властивостей. Саме поєднання цих двох підходів лежить в основі концепції цілеспрямованого проєктування іонних рідин для конкретних галуз.

Узагальнення літературних даних щодо сучасних методів синтезу іонних рідин дозволяє виокремити кілька визначальних тенденцій. Насамперед, пріоритетним завданням залишається забезпечення високої чистоти кінцевих продуктів: навіть незначний вміст залишкових галогенідів, води або непрореагованих реагентів здатний суттєво змінити електропровідність, термічну стабільність і в'язкість іонної рідини [23, 79, 58]. Паралельно зростає значення екологічної складової синтезу: сучасні методики спрямовані на мінімізацію кількості стадій очищення, відмову від токсичних розчинників та зниження загальних енергетичних витрат — чому сприяють як безрозчинникові підходи [79, 58], так і нетрадиційні методи активації [11, 65]. Ще одним важливим критерієм стає здатність методики до масштабування від лабораторного до промислового рівня без суттєвої втрати виходу та чистоти продукту [61]. Нарешті, і це є ключовим з точки зору матеріалознавства: сучасний синтез іонних рідин дедалі більше орієнтується не на отримання

універсальних сполук, а на молекулярний дизайн речовин із наперед визначеними характеристиками — для конкретних технологічних завдань, зокрема модифікації пакувальних і поліграфічних матеріалів.

Таким чином, аналіз літературних даних свідчить, що сучасний синтез іонних рідин базується на поєднанні реакцій кватернізації, іонного обміну та кислотно-основних перетворень. Вибір конкретного синтетичного маршруту, природи вихідних реагентів і технологічних параметрів безпосередньо впливає на чистоту, термічну стабільність, гігроскопічність та функціональні властивості отриманих сполук. При цьому саме кватернізація залишається фундаментальним методом одержання іонних рідин, що забезпечує широкі можливості для подальшої структурної модифікації та цілеспрямованого регулювання їхніх характеристик.

1.2 Характеристика, фізико-хімічні властивості іонних рідин

Іонні рідини являють собою клас органічних солей із температурою плавлення, як правило, нижче 100 °С, а нерідко і нижче кімнатної температури — останні прийнято називати іонними рідинами кімнатної температури. Їхня принципова відмінність від традиційних органічних електролітів і розчинників полягає в унікальному поєднанні характеристик: високій іонній провідності, термічній стабільності, практично нульовому тиску насиченої пари, широкому вікні електрохімічної стабільності та здатності до ефективного розчинення речовин різної природи [13]. Завдяки цьому іонні рідини знайшли застосування не лише як розчинники чи електроліти, але й як попередники для синтезу похідних матеріалів — полі(іонних рідин), іонних гелів та модифікованих ними наночастинок [13].

Зі зростанням хімічної різноманітності іонних рідин їх прийнято поділяти на декілька класів: іонні рідини кімнатної температури, спеціалізовані іонні рідини для конкретних завдань, полі(іонні рідини) та мембрани з підтримуваними іонними рідинами, що включають композити з нанесенням на металоорганічні каркаси [2]. Залежно від природи катіонного центру виокремлюють системи на основі імідазолію, четвертинного амонію, піролідинію, піперидинію та інших азотовмісних або фосфонієвих угруповань [13]. Така структурна різноманітність зумовлює широкий діапазон фізико-хімічних властивостей і поведінки, що, з одного боку, ускладнює узагальнення, а з другого — відкриває широкі можливості для прицільного молекулярного дизайну [2]. Саме тому іонні рідини дедалі частіше розглядають не як єдиний клас речовин з певним набором властивостей, а як налаштовувані платформи, в яких кожна конкретна комбінація катіона й аніона формує унікальний набір характеристик.

Однією з найважливіших особливостей іонних рідин є можливість цілеспрямованого регулювання їхніх фізико-хімічних властивостей шляхом зміни структури катіона, аніона або введення додаткових функціональних груп.

На відміну від традиційних органічних розчинників, характеристики іонних рідин визначаються не лише природою окремих іонів, але й особливостями міжіонних взаємодій, які формуються внаслідок поєднання конкретного катіона та аніона. Саме тому іонні рідини часто розглядають як «дизайнерські розчинники», властивості яких можуть бути адаптовані до вимог конкретного технологічного процесу або матеріалу.

Аналіз літературних даних свідчить, що навіть незначні зміни будови катіона можуть суттєво впливати на термічні, реологічні та експлуатаційні характеристики іонних рідин. Так, дослідження іоненів, синтезованих за реакціями Меншуткіна, показало, що термічні властивості полімерних матеріалів значною мірою залежать від аліфатичної природи дигалогенованого мономеру та довжини вуглецевого ланцюга [42]. Отримані результати свідчать про можливість регулювання термічної стабільності матеріалів вже на етапі вибору вихідних компонентів синтезу.

Важливу роль відіграє також функціоналізація катіонної частини іонної рідини. У роботі [48] показано, що іонні рідини на основі імідазолію характеризуються низькими температурами плавлення та порівняно невисокою в'язкістю, що обумовлює їх широку популярність. Водночас атом водню в положенні C2 імідазолієвого кільця може легко відщеплюватися під дією основ з утворенням реакційноздатного карбену. Для запобігання цьому явищу в структуру катіона вводять алкільні або арильні замісники. Запропоновані авторами регульовані арил-алкіл-іонні рідини дозволяють змінювати електронні характеристики катіона шляхом варіювання природи замісників, що відкриває широкі можливості для керування фізико-хімічними властивостями отриманих сполук.

Також вплив на властивості іонних рідин має природа аніона. Дослідження, присвячене синтезу та характеристиці іонних рідин із різними фосфонієвими та амонієвими катіонами у поєднанні з аніонами $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{OTf}]^-$ та $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, показало наявність чітких взаємозв'язків між будовою аніона та леткістю отриманих сполук [56]. Встановлено, що використання

тетраціанідоборат-аніона забезпечує вищі значення ентальпії випаровування порівняно з традиційними аніонами $[\text{NTf}_2]^-$ та $[\text{OTf}]^-$, що свідчить про ще нижчу леткість таких систем. Отримані результати підтверджують, що заміна лише одного структурного елемента може суттєво змінювати експлуатаційні характеристики іонної рідини.

Значний інтерес становлять також дослідження функціоналізованих іонних рідин спеціального призначення. Наприклад, у роботі [57] було синтезовано серію хіральних залізовмісних іонних рідин шляхом поєднання різних імідазолієвих катіонів із галофератними аніонами. Показано, що поєднання хірального фрагмента з відповідним аніоном дозволяє отримувати стабільні багатофункціональні системи, які одночасно проявляють магнітні, оптичні, кислотні та хіральні властивості. Це ще раз підтверджує визначальну роль молекулярної архітектури у формуванні функціональності іонних рідин.

Зв'язок між структурою та властивостями чітко проявляється під час створення матеріалів на основі іонних рідин. Наприклад, двоядерні основні іонні рідини типу Gemini, синтезовані на основі морфоліну, забезпечили суттєве покращення характеристик композитних мембран [60–61]. Зі збільшенням вмісту іонної рідини спостерігалось підвищення термічної стабільності матеріалу, зростання гідроксидної провідності та покращення лужної стійкості. Такі результати свідчать про те, що раціональний вибір структури іонної рідини дозволяє цілеспрямовано впливати на експлуатаційні характеристики функціональних матеріалів.

Необхідно також враховувати вплив домішок на властивості іонних рідин. Як показано в роботах [23], [38] та [54], наявність залишкової води, непрореагованих реагентів або побічних продуктів синтезу може суттєво змінювати температуру плавлення, термічну стабільність та інші характеристики отриманих сполук. Тому встановлення взаємозв'язку між структурою та властивостями можливе лише за умови отримання високочистих продуктів і ретельного контролю умов синтезу.

Розуміння природи міжіонних взаємодій у структурі іонних рідин є не менш важливим, ніж знання їхніх макроскопічних параметрів. Дослідження [80] продемонструвало, що гідроксифункціоналізація катіонів здатна суттєво ускладнювати картину міжіонних взаємодій: гідроксильні групи катіона можуть утворювати водневі зв'язки не лише з аніонами (звичайний са-тип), але й між собою — так звані сс-зв'язки. Ці два типи взаємодій конкурують між собою, причому рівновагу між ними визначають поляризованість катіона, природа аніона, довжина алкільного ланцюга та зовнішні умови. Зокрема, підвищення тиску зміщує рівновагу від сс- до са-зв'язків, а додавання навіть слідових кількостей води посилює сс-кластеризацію через кооперативні ефекти [80]. Ці результати мають практичне значення для розуміння розчинювальної здатності іонних рідин і їхньої взаємодії з полімерними матрицями, целюлозою та іншими субстратами, що містять гідроксильні групи.

Важливими характеристиками іонних рідин, які визначають можливості їх практичного застосування, є поверхневий натяг, в'язкість, щільність та особливості міжіонної взаємодії. Саме сукупність цих параметрів зумовлює ефективність використання ІР у процесах накопичення енергії, каталізу, а також розчинення та переробки біомаси [34].

Встановлено, що фізико-хімічні властивості іонних рідин суттєво залежать від будови як катіона, так і аніона. Зокрема, систематичне дослідження впливу довжини алкільних замісників показало, що зміна розмірів і структури іонів безпосередньо впливає на в'язкість та поверхневий натяг системи [34]. Запропонована кореляція між кристалічним об'ємом, дисперсійною складовою поверхневого натягу та зсувною в'язкістю може використовуватися як інструмент прогнозування властивостей нових іонних рідин ще на етапі їх проєктування [34].

Особливо помітним є вплив природи аніона. Показано, що збільшення розміру головної групи аніона здатне знижувати поверхневий натяг до 35,7 %, що, своєю чергою, супроводжується зменшенням в'язкості системи [34]. Крім того, дисперсійна складова поверхневого натягу лінійно корелює з показником

заломлення іонної рідини, що відкриває можливості для прогнозування міжфазних характеристик на основі оптичних вимірювань [34].

Дослідження фторованих іонних рідин на основі імідазолію також підтвердили ключову роль аніона у формуванні властивостей ІР. Встановлено, що саме природа аніона найбільшою мірою визначає термічну поведінку та термічну стабільність системи, тоді як довжина фторалкільного ланцюга катіона переважно впливає на щільність і в'язкість рідини [32]. Таким чином, вибір аніона є одним із найефективніших інструментів керування термічними характеристиками іонних рідин, тоді як модифікація катіонної частини дозволяє регулювати реологічні параметри.

Подібні закономірності простежуються і для поверхневих властивостей імідазолієвих іонних рідин. Для сполук ряду $[\text{CnClIm}]^+$ встановлено, що зі збільшенням довжини алкільного ланцюга поверхневий натяг поступово зменшується незалежно від типу аніона [35]. Водночас ступінь цього зниження залежить від розміру аніона та його здатності впливати на просторову організацію заряджених і неполярних доменів у структурі рідини [35]. Така поведінка пояснюється зміною орієнтації алкільних ланцюгів катіона на межі поділу фаз рідина–газ.

Цікавим є також вплив поліетиленглікольних фрагментів на властивості ІР. Було показано, що збільшення довжини метоксиполіетиленглікольного (мПЕГ) ланцюга практично не впливає на поверхневий натяг відповідних іонних рідин, що свідчить про складніший характер міжмолекулярних взаємодій у таких системах [35]. Крім того, навіть значний вміст води не призводить до суттєвих змін поверхневого натягу бінарних сумішей «іонна рідина – вода», що вказує на збереження характерної структури міжіонних взаємодій у широкому діапазоні концентрацій [35].

Зв'язок між будовою іонної рідини та її практичними властивостями особливо яскраво проявляється у процесах розчинення целюлози. Встановлено, що збільшення довжини алкільного ланцюга катіона супроводжується підвищенням температури розчинення целюлози [1]. Одночасно зі збільшенням

розмірів органічного фрагмента зростає в'язкість іонної рідини, що уповільнює її проникнення у целюлозні матеріали та може обмежувати ефективність використання таких систем у високопродуктивних промислових процесах переробки лігноцелюлозної сировини [1].

Описані закономірності набувають особливого значення у контексті практичного застосування іонних рідин як модифікаторів матеріалів. Зокрема, дослідження [39] систематизувало дані щодо впливу іонних рідин на теплові властивості полімерних композитів різного типу — термопластів, термореактивних матеріалів та еластомерів. Встановлено, що іонні рідини на основі імідазолію з аніонами тетрафторборату, біс(трифторметилсульфоніл)іміду, гексафторфосфату, галогенідів та гідрогенсульфату системно покращують температуру склування, температуру плавлення, температуру деградації та теплопровідність відповідних матеріалів. При цьому характер і ступінь впливу залежать від типу полімерної матриці, природи наповнювача та структури самої іонної рідини [39]. Ці дані підтверджують, що цілеспрямований вибір іонної рідини дозволяє не лише розширити температурний діапазон експлуатації матеріалу, але й задіяти механізм підвищення термічної стабільності вже на стадії формулювання композиту.

Окремо слід відзначити можливості прогнозування фізико-хімічних властивостей іонних рідин без проведення трудомістких прямих вимірювань. У дослідженні [17] для цієї мети було застосовано моделі машинного навчання — генетичного програмування (GP) та групового методу обробки даних (GMDH). Опрацювання бази даних із 2813 експериментальних значень в'язкості для 45 різних іонних рідин при тисках від 0,06 до 298,9 МПа та температурах від 253 до 573 К дозволило отримати моделі з середнім абсолютним відносним відхиленням 8,14 % та коефіцієнтом детермінації 0,98. Важливо, що аналіз факторів релевантності показав: температура є найвагомішим чинником впливу на в'язкість іонних рідин — результат, узгоджений з наявними теоретичними уявленнями. Запропоновані моделі перевершують традиційні теоретичні та

емпіричні підходи і можуть бути використані як ефективний інструмент скринінгу нових іонних рідин ще на стадії проектування матеріалів [17].

Отже, аналіз літературних даних свідчить, що властивості іонних рідин можуть бути цілеспрямовано керовані шляхом зміни структури катіона та аніона. При цьому аніон переважно визначає термічну стабільність, поверхневий натяг та міжіонні взаємодії, тоді як катіон значною мірою впливає на в'язкість, щільність та розчинювальну здатність. Саме така структурна гнучкість робить іонні рідини унікальним класом матеріалів, властивості яких можуть бути адаптовані під вимоги конкретних технологічних процесів.

1.3 Застосування іонних рідин як модифікаторів властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів

Унікальний комплекс фізико-хімічних властивостей іонних рідин, включаючи ефективне поєднання високої іонної провідності з термічною стабільністю, незначний тиск пари і можливість прогнозування характеристик, обумовлює впровадження цих матеріалів як незамінних складових сучасних технологічних процесів [4]. Важливим аспектом є здатність іонних рідин забезпечувати екологічну безпеку процесів при збереженні високої продуктивності, що повністю відповідає принципам зеленої хімії [7].

Широкий спектр унікальних фізико-хімічних характеристик іонних рідин зумовлює їх застосування в численних галузях сучасної науки і техніки. Разом із тим у контексті даної роботи принциповим є виокремлення тих напрямів, що одночасно пов'язані з виробництвом і модифікацією пакувальних і поліграфічних матеріалів. Повний спектр продуктів іонних рідин прийнято систематизувати за трьома основними сферами — енергетикою та електрохімією, каталізом і екологічним синтезом, а також хімічними полімерами, біомасою і композитами [2, 66] — і саме остання з них є найбільш актуальною для цілей дослідження.

Застосування іонних рідин можна класифікувати за трьома сферами:

1. Енергетика та електрохімія;
2. Каталіз та екологічний синтез;
3. Хімія полімерів, біомаси та композитів.

У галузі енергетики та електрохімії ІР розглядаються як багатофункціональні агенти завдяки їхній високій іонній провідності, термічній стабільності та унікальним міжфазним властивостям. Дослідження підтверджують ефективність їхнього використання як рідких електролітів у літійових [5] та натрій-іонних батареях [11], а також у складі квазітвердотільних систем для літій-металевих акумуляторів [13] і швидких самовідновлюваних сополімерних поліелектролітів [24]. У паливних елементах (зокрема, з

полімерно-електролітною мембраною [9] та лужних прямого метанолу [63]) ІР забезпечують модифікацію каталізаторів, підвищуючи їхню стабільність і протонну провідність електродів. Крім того, вони виступають електролітами, діелектричними шарами й структурними елементами в одномолекулярних з'єднаннях [3], підвищують стабільність та ефективність перовскітних сонячних батарей [10], використовуються для охолодження сучасної електроніки [42] та потенційно можуть бути використані в аерокосмічній сфері [5]. Окремим перспективним напрямом є застосування стабільних паливних мікроемульсій на основі ІР як екологічно безпечних замінників традиційного дизельного палива [18, 24].

У сфері каталізу та екологічного синтезу ІР виконують роль високоефективних каталізаторів, сорбентів та специфічних реакційних середовищ, що дозволяють мінімізувати використання токсичних органічних розчинників. Дослідження показують, що ІР можуть застосовуватися як функціональні каталізatori для хімічної утилізації та перетворення CO₂ на паливо або цінну промислову сировину [19], а також для інтенсифікації складних процесів естерифікації [41, 56]. Окремим важливим напрямом є їхнє використання для модифікації та покращення гетерогенних низьконавантажених каталізаторів на основі рутенію (Ru) [37] та в процесах енантіоселективного каталізу й хірального розпізнавання молекул [62]. Крім того, у біокаталітичних процесах ІР ефективно виступають як співрозчинники у системах метанол-вода, забезпечуючи суттєве підвищення гідролітичної активності ферментів, зокрема ліпази *Candida rugosa* [53].

У хімії макромолекулярних сполук, переробці відновлюваної біомаси та технології композитів іонні рідини виступають як багатофункціональні дизайн-агенти, які завдяки специфічним міжмолекулярним та донорно-акцепторним взаємодіям забезпечують ефективну сольватацію, деструктуризацію та очищення природних полімерів (целюлози й іншої біосировини) [1, 38, 55], а також розчинення, переробку та пластифікацію синтетичних термопластів, зокрема полівінілхлориду [6, 26, 66]. Наявність рухливих іонних центрів

дозволяє задіяти ці середовища для виготовлення і спрямованої модифікації матеріалів [63], прецизійного прискорення кінетики зшивання епоксидно-ангідридних реактопластів [30], розробки систем затвердіння з етиленгліколем [54], а також як функціональних компонентів епоксидних затверджувачів [4], зносостійких покриттів [7] та міцних низькомолекулярних [22] чи електропровідних [15] адгезивних композитів. Амфифільний характер та виражена міжфазна активність іонних рідин визначають їхню високу ефективність як антистатичних модифікаторів пластмас [12], інгібіторів корозії металовмісних систем [8, 16, 33, 44], протизношувальних мастильних добавок [36], а також активаторів вулканізації та диспергаторів нанонаповнювачів у сумішах натурального і бутадієн-стирольного каучуків [29]. Поряд із цим, здатність до міцелоутворення та селективного розділення фаз зумовлює їхнє успішне використання як поверхнево-активних речовин широкого спектра дії [45, 59, 60], деємульгаторів водонафтових емульсій [20], селективних розчинників у процесах розділення за участю н-бутилацетату [21] або поглинання промислових газів [32], а комплексне поєднання керованих реологічних та електрофізичних параметрів відкриває можливості для їх інтеграції як структурної основи функціональних чорнил для адитивних технологій і високоточного 3D-друку [55].

Із трьох виокремлених сфер найбільшим предметом для цілого дослідження є третій напрямок — хімія полімерів, біомаси та композитів, — у межах якого зосереджено основний масив досліджень щодо модифікації пакувальних і поліграфічних матеріалів. Нижче він розглядається детальніше.

Одним із перспективних напрямів застосування іонних рідин є модифікація поліграфічних матеріалів, що охоплює процеси обробки целюлози та біополімерів, одержання полімерних композиційних матеріалів, розроблення покриттів, клеїв та функціональних композитів. Завдяки поєднанню високої розчинювальної здатності, низького тиску насиченої пари, термічної стабільності та можливості регулювання властивостей шляхом варіювання структури катіона й аніона іонні рідини розглядаються як ефективні

функціональні середовища для створення матеріалів із заданими характеристиками.

Важливе значення для поліграфічної галузі мають дослідження, пов'язані з використанням іонних рідин для розчинення та очищення целюлози. Як зазначено в роботі [1], іонні рідини пропонують альтернативний шлях переробки целюлози порівняно з традиційними технологіями. Цей процес розчинення відбувається через набухання целюлозного волокна в іонній рідині, що призводить до руйнування кристалічних областей. Отже, іони іонної рідини утворюють міцний комплекс водневих зв'язків з окремими ланцюгами целюлози (гідроксильні групи C3 і C6), який обплутує окремі ланцюги з основного матеріалу. Ці кроки визначаються фізико-хімічними властивостями іонних рідин, включаючи в'язкість, поверхневий натяг, домішки та молекулярну структуру окремих іонів. Однак багато з цих властивостей недоступні для численних іонних рідин, або в деяких випадках вони мають варіації, потенційно спричинені домішками, включаючи галогеніди та воду. Слід зазначити, що залежно від використовуваних іонних рідин також можна досягти селективного розчинення компонентів біомаси, що привертає все більшу увагу в процесах варіння целюлози. Наприклад, лігнін і целюлозу можна розчиняти окремо за допомогою різних іонних рідин, що надає паперовій промисловості перевагу уникнення значної хімічної реакції під час варіння целюлози (наприклад, за допомогою крафт-процесу). Для виготовлення ІР з метою розчинення целюлози особливий інтерес становить процес синтезу іонних рідин без карбонатів, який дозволяє уникнути галогенідних забруднень під час їх одержання та мінімізувати негативний вплив залишкових галогенідів на подальші технологічні процеси.

Можливість ефективного розчинення целюлози в іонних рідинах створює передумови для її подальшої контрольованої регенерації та модифікації, що дозволяє отримувати целюлозні матеріали з регульованою структурою та властивостями. Це відкриває перспективи розроблення нових паперових і пакувальних матеріалів із покращеними механічними, бар'єрними та друкарсько-

технічними характеристиками, а також створення функціональних композитів на основі відновлюваної сировини.

Подальший розвиток даного напрямку пов'язаний із застосуванням іонних рідин для роботи з біополімерами. У роботі [38] досліджено протонні іонні рідини на основі трис(2-гідроксіетил)амонію з аніонами лактату, гідрогенсукцинату, гідрогенмалату та дигідрогенцитрату. Практичне значення цих систем зумовлене низькою токсичністю їх компонентів та здатністю аніонів руйнувати мережу водневих зв'язків, характерну для біополімерів. Такі властивості сприяють підвищенню ефективності розчинення та переробки біополімерних матеріалів, що є важливим для створення екологічно безпечних поліграфічних продуктів.

Значний інтерес становлять також полімеризовні іонні рідини, здатні одночасно виконувати функції розчинника та реакційноздатного компонента матеріалу. У роботі [55] синтезовано дві мономерні іонні рідини — 1-бутил-3-метилімідазолій акрилат і холін акрилат. Встановлено, що 1-бутил-3-метилімідазолій акрилат здатний розчиняти бактеріальну целюлозу, викликаючи зниження ступеня її полімеризації та перекристалізацію під час регенерації. Водночас холін акрилат забезпечує збереження кристалічної структури та нановолокнистої морфології бактеріальної целюлози. Особливо важливо, що дисперсії целюлози в холін акрилаті демонструють тиксотропні та реологічні властивості, необхідні для використання як фарби для 3D-друку з подальшим ультрафіолетовим затвердінням. Отримані після полімеризації матеріали характеризувалися задовільними механічними властивостями, що підтверджує перспективність застосування таких систем для формування функціональних друкованих структур.

Розуміння розчинності полімеру в ІР є важливим для обробки полімерів або приготування полімерних матеріалів. Як показано в роботі [26], розчинність полімерів в іонних рідинах значною мірою визначається характером водневих зв'язків між компонентами системи. На основі спектроскопії ЯМР встановлено взаємозв'язок між мікроскопічними особливостями міжмолекулярної взаємодії

та макроскопічною розчинністю полімерів. Отримані результати мають важливе значення для прогнозування поведінки полімерних систем і вибору оптимальних іонних рідин для технологічних процесів.

Сучасні дослідження також демонструють значний потенціал іонних рідин як модифікаторів полімерних композиційних матеріалів. Згідно з оглядом [66], іонні рідини широко використовуються для функціоналізації різноманітних нанонаповнювачів, зокрема сажі, кремнезему, оксиду графену та багат шарових вуглецевих нанотрубок. Це дозволяє отримувати полімерні композити з покращеною термічною стабільністю, тепло- та електропровідністю, електрохімічною активністю, п'єзорезистивною чутливістю та електромагнітними екранувальними властивостями. Для поліграфічної галузі такі матеріали становлять інтерес як основа для створення функціональних пакувальних матеріалів, струмопровідних покриттів та елементів друкованої електроніки.

Перспективним напрямом є також використання іонних рідин у процесах переробки полімерних відходів. У роботі [6] досліджено застосування іонних рідин для розділення матеріалів та дегідрохлорування полівінілхлориду у складі композиційних матеріалів. Показано, що системи на основі гексаноатних іонних рідин демонструють вищу ефективність порівняно з традиційними підходами та можуть бути використані для екологічно орієнтованої переробки полімерних матеріалів.

Важливу роль іонні рідини відіграють у формуванні властивостей еластомерних композицій. У роботі [29] встановлено, що іонні рідини можуть одночасно виконувати функції прискорювача вулканізації та диспергуючого агента в сумішах натурального та бутадієн-стирольного каучуку. Утворення комплексів між іонними рідинами та оксидом цинку сприяє підвищенню реакційної здатності системи, покращенню дисперсності наповнювачів і посиленню взаємодії між полімерною матрицею та наповнювачем. У результаті підвищуються фізико-механічні характеристики композиційних матеріалів.

Особливе значення для поліграфічних матеріалів мають дослідження, пов'язані з модифікацією епоксидних систем, які широко використовуються у виробництві лаків, покриттів, клеїв та композиційних матеріалів. У роботі [30] досліджено вплив металоорганічних іонних рідин на процес зшивання епоксидно-ангідридних реактопластів. Встановлено, що такі сполуки ефективно прискорюють полімеризацію навіть за відносно низьких температур, сприяючи формуванню однорідної полімерної сітки з високою щільністю зшивання. Отримані матеріали характеризуються підвищеною температурою склування та високою термічною стабільністю.

Подальший розвиток даного напрямку представлено в роботі [54], де нові іонні рідини на основі гексаметилентетраміну використано для створення систем затвердіння епоксидних смол на основі дигліцидилового ефіру бісфенолу А. Результати дослідження підтвердили можливість застосування таких сполук як ефективних компонентів сучасних систем затвердіння.

Використання іонних рідин як безпосередніх затверджувачів епоксидних смол розглянуто в роботі [4]. Показано, що як хімічна природа, так і концентрація іонної рідини суттєво впливають на термічні та механічні характеристики отриманих матеріалів, а також на міцність клейового з'єднання. Це відкриває широкі можливості для регулювання властивостей поліграфічних клеїв та композиційних матеріалів.

Близькі результати наведено в роботі [7], де іонні рідини використано як модифікатори затвердіння для отримання епоксидних покриттів. Встановлено, що застосування амфіфільних затверджувачів на основі катіонів імідазолію та піридинію забезпечує підвищення адгезійної міцності покриттів та значне покращення їх корозійної стійкості.

Окремий напрям досліджень пов'язаний зі створенням нових адгезивних матеріалів. У роботі [15] запропоновано підхід до формування високоміцних клейових систем шляхом полімеризації протонної іонної рідини без використання ініціатора. Утворення полімерної сітки безпосередньо на поверхні субстрату забезпечує високу когезійну міцність та ефективну міжфазну

взаємодію. Додатковою перевагою є можливість створення електропровідних адгезивних композитів шляхом введення відповідних наповнювачів.

Подібні тенденції простежуються і в роботі [22], де за рахунок модифікації іонними рідинами та супрамолекулярної самоорганізації отримано низькомолекулярні клейові матеріали з високою міцністю зчеплення. Встановлено, що використання іонних рідин сприяє формуванню систем із оборотною та водночас міцною адгезією, що є важливим для створення сучасних функціональних поліграфічних матеріалів.

Окремої уваги заслуговує використання іонних рідин як антистатичних модифікаторів полімерних матеріалів. Як зазначено в роботі [12], проблема накопичення статичного заряду є особливо актуальною для полімерної продукції, зокрема пакувальних і поліграфічних матеріалів. Це пов'язано з тим, що явище статичної електризації, що відбувається у великих масштабах, може викликати небезпеку. Іскра, що утворилася, може спричинити пожежу, вибух легкозаймистих матеріалів, зупинити або перешкодити процесам обробки та виробництва. Іонні рідини забезпечують ефективне зниження електризації поверхні, одночасно зберігаючи механічні та технологічні характеристики матеріалів. Це робить їх перспективними компонентами антистатичних пластмас і полімерних композицій.

Таким чином, аналіз літературних джерел показує, що іонні рідини є ефективними модифікаторами на всіх ключових технологічних рівнях виробництва пакувальних і поліграфічних матеріалів. На рівні паперової сировини вони забезпечують розчинення та переробку целюлози й біополімерів, відкриваючи шлях до виробництва пакувальних матеріалів з покращеними механічними та бар'єрними характеристиками. На рівнях полімерних матриць і наповнювачів іонні рідини виступають функціональними агентами, що підвищують термічну стабільність, електро- та теплопровідність, а також сумісність компонентів у композитних системах. На рівні готових матеріалів їхнє застосування сприяє регуляції адгезійних властивостей, захисту від

накопичення статичного заряду, підвищення корозійної стійкості та формування функціональних друкованих структур.

Здатність іонних рідин поєднувати в одній молекулі кілька функцій — розчинника, пластифікатора, антистатика, каталізатора або структурного компонента — робить їх особливим цінним інструментом у розробці матеріалів із заданими характеристиками. Водночас аналіз літератури вказує на те, що систематичні дослідження, присвячені комплексному вивченню впливу іонних рідин саме на пакувальні та поліграфічні матеріали, залишаються нормальними, що підтверджує актуальність і наукову новину даної роботи.

Проведений аналіз літературних джерел дозволяє сформулювати цілісне уявлення про іонні рідини як клас функціональних матеріалів у контексті їхнього застосування для модифікації пакувальних і поліграфічних матеріалів.

Встановлено, що вибір методу синтезу та умов його проведення безпосередньо визначає чистоту, стабільність і функціональні характеристики кінцевого продукту. Реакції кватернізації та аніонного обміну залишаються фундаментальними синтетичними інструментами, що дозволяють цілеспрямовано формувати катіонну і аніонну складові іонної рідини. Паралельно розвиваються нові напрями — синтез із відновлюваної сировини, отримання хімічно стійких гетероциклічних систем і застосування нетрадиційних методів активації, — що розширюють можливості молекулярного дизайну та наближають синтетичні підходи до вимог промислового масштабування.

Аналіз фізико-хімічних властивостей іонних рідин підтверджує, що їхні характеристики — в'язкість, поверхневий натяг, термічна стабільність, іонна провідність, розчинювальна здатність — не є сталими, а визначаються конкретною комбінацією катіона й аніона та характером міжіонних взаємодій між ними. Це надає дослідникам і технологам широкий простір для регулювання властивостей матеріалу вже на стадії вибору модифікатора, без зміни рецептури чи технологічного процесу в цілому.

Огляд напрямів застосування засвідчує, що іонні рідини здатні виконувати принципово різні функції залежно від контексту використання: виступати розчинниками целюлози і біополімерів, пластифікаторами і диспергаторами наповнювачів, затверджувачами і модифікаторами епоксидних систем, антистатичними агентами та структурними компонентами адгезивів і функціональних покриттів. Саме ця багатофункціональність у поєднанні з можливістю тонкого налаштування властивостей шляхом варіювання молекулярної структури визначає перспективність іонних рідин як модифікаторів пакувальних і поліграфічних матеріалів.

Водночас аналіз літератури засвідчує, що систематичних досліджень, присвячених комплексному вивченню впливу структурних параметрів іонних рідин на технологічні та експлуатаційні характеристики саме пакувальних і поліграфічних матеріалів, залишається недостатньо. Більшість наявних робіт зосереджена або на окремих класах іонних рідин, або на ізольованих властивостях матеріалів, без розгляду їхнього комплексного взаємозв'язку. Це визначає наукову актуальність і практичну значущість даної роботи та окреслює коло завдань, вирішенню яких присвячені наступні розділи.

1.4 Постановка задач дослідження

Представники світової наукової спільноти приділяють особливу увагу впровадженню у виробництво новітніх досягнень в галузі створення низькотемпературних іонних рідин нового типу, які сприяють вирішенню низки науково-технічних, техніко-економічних та екологічних проблем. Саме тому наразі спостерігаємо активізацію наукових досліджень та розробки нових технологій у хімічній, харчовій та інших промисловостях, що стосуються використання іонних рідин, зокрема полімерних іонних рідин, на що вказує кількість публікацій у провідних світових виданнях.

Попри досягнуті успіхи в цій області, створення нових полімерних аналогів іонних рідин пов'язане з принциповими труднощами – першочерговим залишається питання збереження рідкого стану іонних рідин у широкому діапазоні температур.

Метою роботи є розробка наукових і практичних основ створення полімерних іонних рідин іоненового типу для вирішення нагальних проблем хімічної та харчової технологій.

Для досягнення цієї мети необхідно:

- синтезувати полімерні іонні рідини іоненового типу й оптимізувати умови проведення реакцій;
- дослідити закономірності синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу;
- встановити будову та склад нових полімерних іонних рідин іоненового типу;
- встановити закономірності між хімічною будовою полімерних іонних рідин іоненового типу та їх фізико-хімічними властивостями.

Властивості іонних рідин володіють унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей, включаючи ефективне поєднання високої іонної провідності з термічною стабільністю, незначний тиск пари і можливість прогнозування характеристик, що обумовлює впровадження цих матеріалів як незамінних складових сучасних технологічних процесів, зокрема потенційно в якості модифікаторів пакувальних поліграфічних матеріалів.

Оптимізація методів синтезу та розробка економічно ефективних технологій виробництва іонних рідин залишаються пріоритетними завданнями для зниження собівартості кінцевого продукту, а саме пакувальних поліграфічних матеріалів із покращеними експлуатаційними характеристиками, зокрема антистатичними, адгезійними та механічними властивостями.

Особистий внесок виконавців полягає у проведенні аналізу науково-технічної літератури за темою наукової роботи “Іонні рідини як модифікатори властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів”; проведенні експериментів дослідження.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Об'єкти дослідження

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

2.2 Методи досліджень

2.2.1 Мономери для синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу

2.2.1.1 Дигалогенопохідні

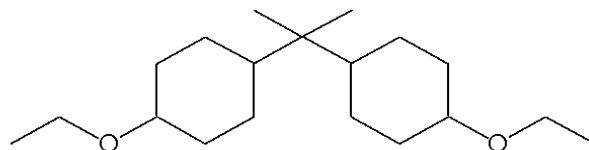
Дигалогенопохідні на основі дифункціональних епоксидованих сполук марки EX-850 (ДГ-6), EX-821 (ДГ-7), EX-830 (ДГ-8), EX-841 (ДГ-9), EX-861 (ДГ-10) отримували (рис. 3) шляхом взаємодії діфункціональних епоксидованих сполук з концентрованою соляною кислотою згідно з відомою методикою, наведеною в роботі [69]. Реакцію проводили в ізопропанолі при кімнатній температурі протягом 2 годин.



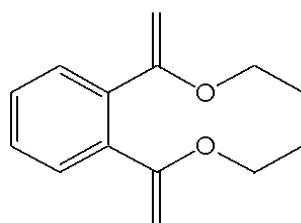
where R =



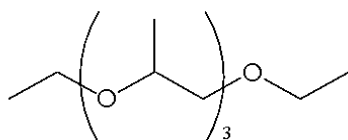
DH-1



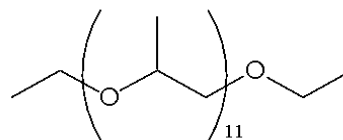
DH-2



DH-3



DH-4



DH-5

Рис. 3. 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 [68] 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.

2.2.1.2 Третинні діаміни

Вихідні третинні діаміни отримували (рис. 4) взаємодією тетрагідро-1,4-оксазину з дигалогенопохідними на основі діфункціональних епоксидованих сполук. Реакцію (при двократному надлишку тетрагідро-1,4-оксазину) проводили при температурі 50-60°C протягом 8 годин. Реакції взаємодії

дигалогенопохідних на основі діфункціональних епоксидованих сполук з тетрагідро-1,4-оксазином відбуваються за механізмом нуклеофільного заміщення атомів Хлору на Нітрогрупи [70]. Реакційна здатність дигалогенопохідних на основі діфункціональних 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.

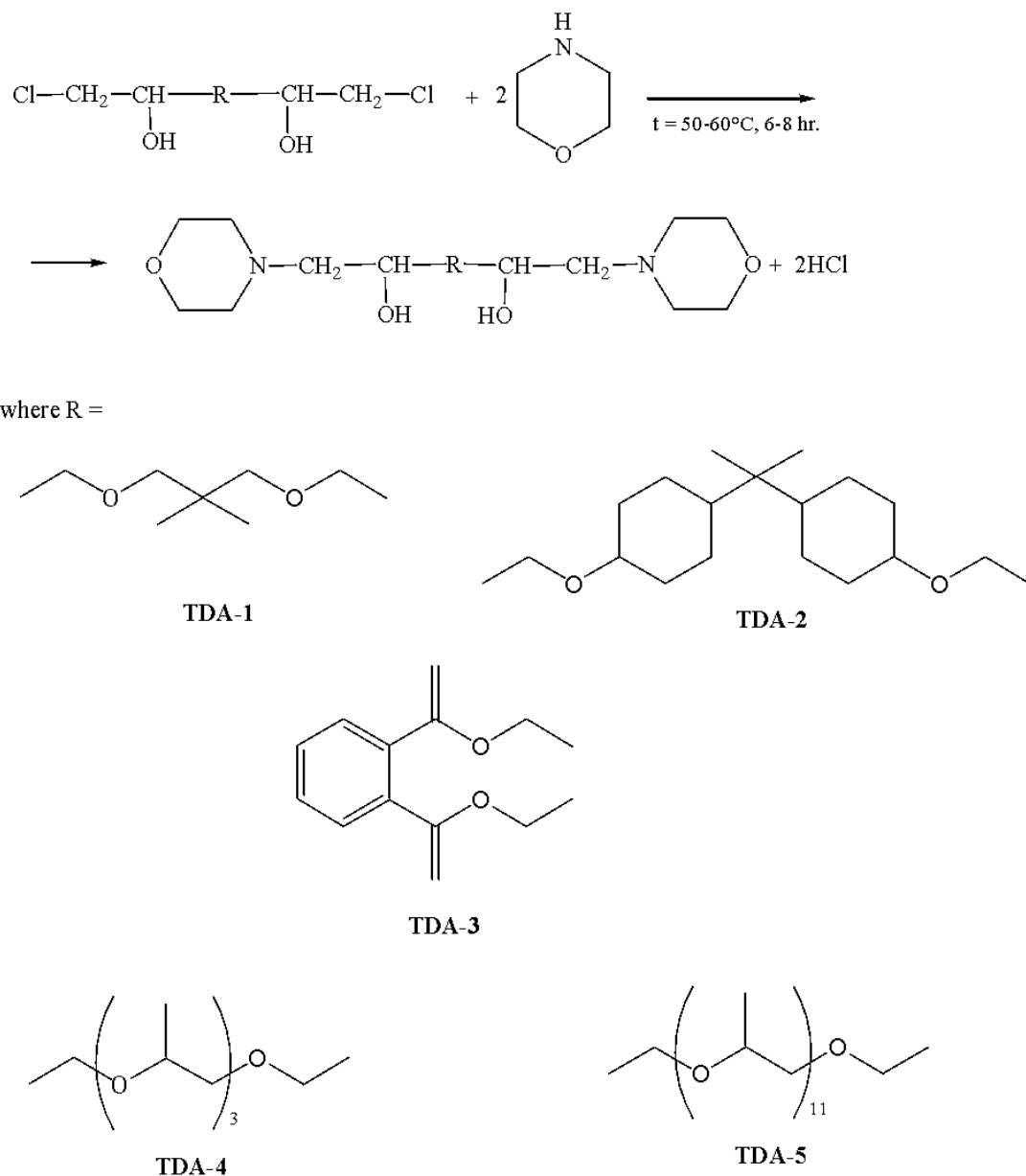
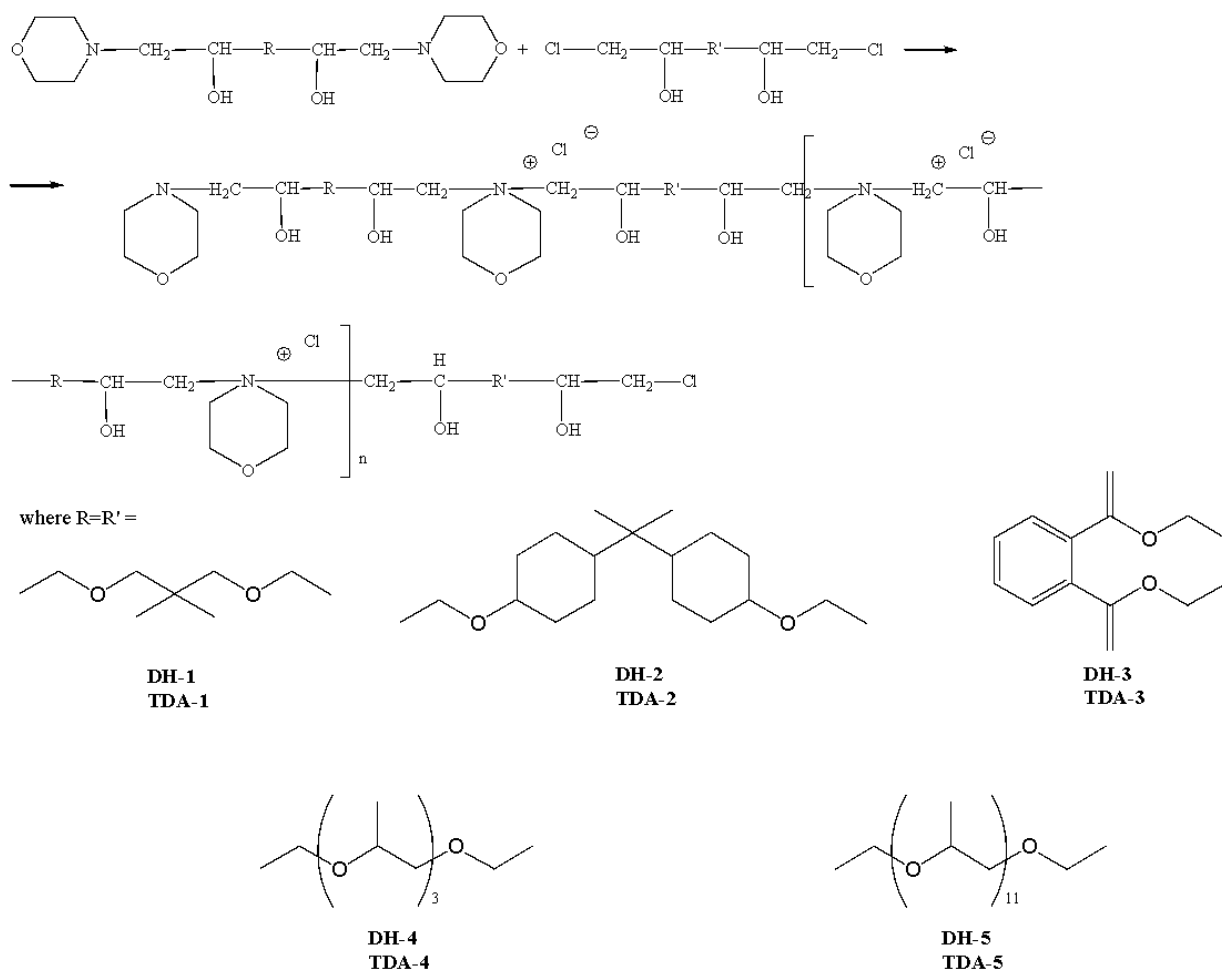


Рис. 4. Схема синтезу третинних діамінів на основі тетрагідро-1,4-оксазину та епоксидованих сполук

2.2.2 Методика синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей

Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу здійснено за реакцією еквімолекулярних кількостей третинних діамінів на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину з дигалогенопохідними на основі діфункціональних епоксидованих сполук. Синтези проведені за загальною схемою (рис. 5). Згідно з [36] реакція Меншуткіна відбувається за механізмом (S_N2) бімолекулярного нуклеофільного заміщення у різних розчинниках.



X=Cl

Примітка. Шифр синтезованих полімерних іонних рідин складається з букви «С» і двох цифр: перша цифра – це номер ТДА, друга цифра – це номер ДГ.

Рис. 5. Схема синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу

2.2.3 Методика визначення вмісту аніону у полімерних іонних рідинах та іонних рідинах іоненового типу

З метою встановлення елементного складу синтезованих полімерних іонних рідинах іоненового типу було визначено їхній вміст аніону.

Наважку полімерних іонних рідинах іоненового типу – 0,05–0,10 г розчиняли у 5–10 мл дистильованої води. Далі титрували 0,1 н розчином азотнокислого срібла до різкої зміни потенціалу у точці еквівалентності. За результатами дослідів будували криву, за якою визначали кількість азотнокислого срібла, 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 аніону, %;

M – молекулярна маса аніону;

V – кількість розчину нітрату срібла, що витрачена на титрування, мл;

C – концентрація титранту (нітрат срібла), моль/л;

g – наважка речовини, г.

2.2.4 Методика аналізу молекулярної маси полімерних іонних рідинах іоненового типу потенціометричним титруванням за кінцевими групами

З метою встановлення молекулярної маси, елементного складу синтезованих полімерних іонних рідинах та іонних рідинах іоненового типу було визначено вміст атомів кінцевого Нітрогену у полімерних іонних рідинах іоненового типу.

Кількість кінцевого Нітрогену, яка припадає на 1 г полімеру, залежить від його молекулярної маси. Якщо відома кількість Нітрогену і вага полімеру, можливо визначити молекулярну масу. Наважку полімеру – 0,1 г розчиняли у 10 мл дистильованої води з виміряним рН та титрували 0,01 н розчином HCl (ГОСТ 857-95). Отримав таким чином значення у точці еквівалентності, розраховували вміст кінцевого Нітрогену

$$\%N = \frac{14 \cdot C \cdot V \cdot 100}{10 \cdot g}, \quad (2.2)$$

де $\%N$ – вміст кінцевого Нітрогену, %;

14 – молекулярна маса Нітрогену;

C – концентрація титранту (соляна кислота), моль/л;

V – кількість титранту, що необхідна для титрування наважки полімеру, мл;

g – наважка полімеру, г.

Отримане значення порівнювали з теоретичним вмістом Нітрогену.

Молекулярну масу визначали за формулою

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

де MM – молекулярна маса;

g – наважка полімеру, г;

V – кількість титранту, необхідного для титрування наважки полімеру, мл;

N – нормальність розчину титранту.

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

З метою визначення фізико-хімічних властивостей нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу було вивчено відносну густину цих сполук.

Відносну густину рідини (ГОСТ 28513-90) з точністю до четвертого знаку визначали пікнометричним методом на пікнометрі за методикою [46].

Для цього спочатку зважували порожній пікнометр, потім з водою, а далі з досліджуваною рідиною та знаходили масу рівних об'ємів досліджуваної рідини та води.

Відносну густину досліджуваної рідини розраховували за формулою

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

де d_t' – відносна густина рідини;

P – маса порожнього пікнометра;

P_1 – маса пікнометра з досліджуваною рідиною;

P_2 – маса пікнометра з дистильованою водою.

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

З метою визначення оптичних властивостей нових полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу було вивчено показник заломлення та світлопропускання цих сполук. Для встановлення перебігу хімічних реакцій заміщення розраховано молекулярну рефракцію та поляризованість іонних рідин іоненового типу з аніоном галогену.

Показник заломлення (ГОСТ 19927-74) визначали оптичним методом на рефрактометрі ИРФ-453. На підставі визначених значень густини і показника заломлення розраховували молекулярну рефракцію та поляризованість.

Молекулярну рефракцію розраховували за формулою

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}, \quad (2.5)$$

де R – молекулярна рефракція;

n – показник заломлення;

M – молекулярна маса;

d – густина.

Поляризованість молекул визначали за формулою

$$\alpha = \frac{3}{4} \cdot \frac{R}{\pi \cdot N_A}, \quad (2.6)$$

де α – поляризованість;

R – молекулярна рефракція;

$\pi = 3,14$;

N_A – число Авогадро.

Світлопропускання синтезованих сполук вимірювали на концентраційному фотоелектричному колориметрі КФК-3.

2.2.7 Методика дослідження термостійкості полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення термічних властивостей та температурного діапазону експлуатації синтезових полімерних іонних рідин іонних рідин іоненового типу було вивчено термостійкість цих сполук.

Вивчення термічного перетворення будови ІРМ і вихідних реагентів для їх синтезу здійснювали за сумісним методом диференційно-термічного (ДТА), термогравіметричного (ТГ) та диференціального термогравіметричного (ДТГ) аналізів (ГОСТ 29127-91). Дослідження проводили на дериватографі марки OD-102 системи Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ердей у спеціальних керамічних тиглях на повітрі в діапазоні температур 0-500⁰С з постійною швидкістю підйому температури 10⁰С на хв., за еталонну речовину взято Al₂O₃, наважка зразка складала 400 мг. Енергію активації стадій процесу деструкції розраховували за методом [47, 48].

2.2.8 Методика визначення іонної провідності полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення можливих областей застосування синтезованих полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу як компонент рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв, розвитку теорії кислотно-основних взаємодій з участю слабих кислот, уявлень про механізми міжмолекулярних взаємодій у неводних середовищах було вивчено вплив зміни температури, будови цих сполук на їх іонну провідність та іонну провідність їх водних і органічних розчинів.

Визначення іонної провідності проводили кондуктометричним методом на кондуктометрі CYBERCAN CON 1500.

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

Визначення іонної провідності ІРМ проводили при наступних температурах: 15⁰С, 20⁰С, 25⁰С, 30⁰С, 35⁰С, 40⁰С, 45⁰С, 50⁰С.

За результатами дослідів розраховували молекулярну (еквівалентну) іонну провідність за формулою

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

де λ – молекулярна (еквівалентна) іонна провідність, См· см² М⁻¹;

σ – питома іонна провідність, См· см⁻¹;

M – молекулярна маса;

ρ – густина, кг/м³.

2.2.10 Методика визначення в'язкості розчинів полімерних іонних рідин іоненового типу

З метою встановлення оптимальних умов їх синтезу і прогнозування можливих перспективних напрямів подальшого застосування полімерних іонних рідин іоненового типу у різних галузях промисловості було вивчено вплив концентрації та будови полімеру, складу та природи розчинника, температури на поведінку полімерних іонних рідин іоненового типу у водних і водно-етанольних розчинах.

Визначали в'язкість розчинів полімерних іонних рідин іоненового типу у воді (ГОСТ 18249-72). Наважку полімеру 0,25 г з точністю до $\pm 0,0002$ г поміщали у мірну колбу об'ємом 100 мл, додавали необхідну кількість води. Розчин заливали у віскозиметр ВПЖ-1 з діаметром капіляра 0,54 мм, витримували при температурі 25⁰С (з точністю до $\pm 0,05^0$ С) та вимірювали час витікання розчину.

Для вивчення концентраційної залежності в'язкості виконували розведення розчину полімерних іонних рідин іоненового типу у віскозиметрі.

Приведену в'язкість визначали як

$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{шт.}}{C} = \frac{(\tau - \tau_0) \cdot C_{\tau}}{\tau_0}, \quad (2.8)$$

де $\eta_{пр.}$ – приведена в'язкість, дл/г;

$\eta_{пит.}$ – питома в'язкість, дл/г;

C – концентрація, г/дл;

τ – час витікання розчину, с;

τ_0 – час витікання розчинника, с;

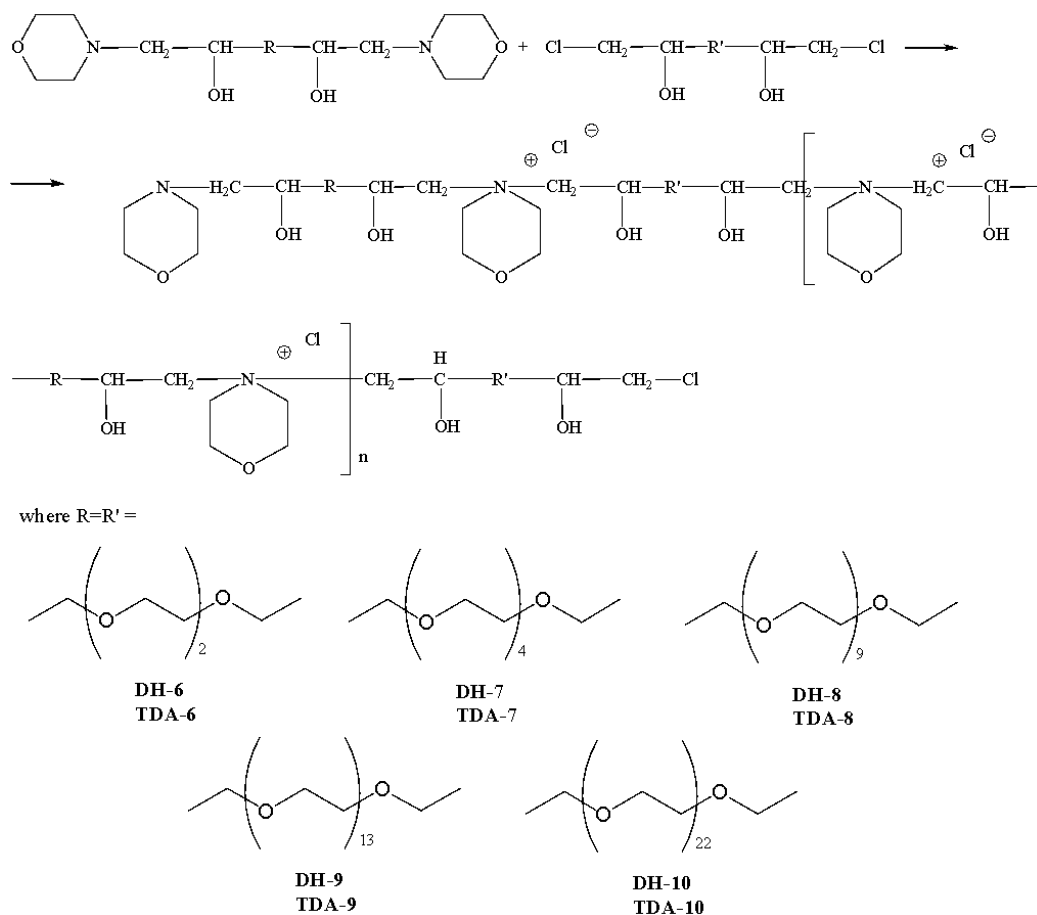
C_τ – концентрація досліджуваного розчину, г/дл.

Таким же чином визначали в'язкість розчинів полімерних іонних рідин іоненового типу у водноорганічному розчиннику при температурі 25⁰С. За цією ж методикою здійснювали дослідження поведінки молекул полімерів у воді при різних температурах.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу

У роботі [78] отримано нові полімерні іонні рідини іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину за способом синтезу описаним у [32]. Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу проводили за реакцією третинних діамінів на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину з дигалогенопохідними на основі дифункціональних епоксидованих сполук у розчиннику етанол-вода змінного складу за температури 50°C протягом 20 годин за загальною схемою, яка наведена на рис. 8.



X=Cl

Рис. 8. Схема синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину

У роботі [32] досліджено вплив концентрації вихідних мономерів, температури і часу проведення реакції взаємодії третинних діамінів і дигалогенидів на молекулярну масу синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу. У попередній роботі [37] встановлено, що достатньо велика молекулярна маса полімерних іонних рідин іоненового типу досягається при проведенні синтезу полііоненів у розчиннику змінного складу етанол–вода при початковому співвідношенні 70:30 за температури 55-60°C протягом 18-20 годин, а оптимальна концентрація вихідних мономерів варіюється від 0,4 до 0,6 моль/л залежно від будови мономерів.

Раніше встановлено [37], що оптимальний час синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу з максимальною в'язкістю знаходиться у межах 18-20 годин. Аналогічна закономірність зміни приведеної в'язкості характерна для досліджуваних полімерних іонних рідин іоненового типу з максимумом при тієї ж тривалості реакції третинного діаміну з дихлоридом, яка складає 20 годин (рис. 9).

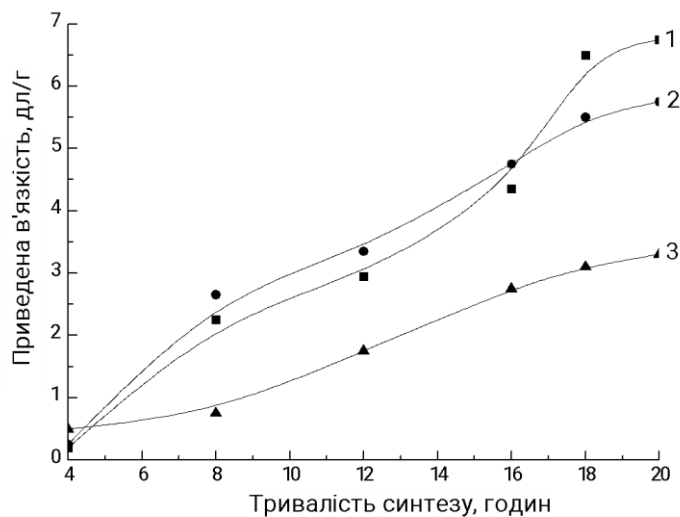


Рис. 9. Залежність приведеної в'язкості розчинів полімерних іонних рідин іоненового типу від тривалості реакції при концентрації мономерів 0,5 моль/л і температурі реакції 50°C: 1 – С-6-6, 2 – С-4-4, 3 – С-2-2

Дигалогенопохідні на основі дифункціональних епоксидованих сполук марки EX-850 (ДГ-6), EX-821 (ДГ-7), EX-830 (ДГ-8), EX-841 (ДГ-9), EX-861 (ДГ-

10) використовували як вихідні мономері для синтезу третинних діамінів (відповідно ТДА-6, ТДА-7, ТДА-8, ТДА-9, ТДА-10) і як мономері для синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу.

Попри велику кількість робіт [36] присвячених дослідженню впливу розчинника на швидкість реакції утворення полііоненів за реакцією Меншуткіна, у кожному окремому випадку залежно від будови вихідних мономерів необхідно встановлювати вплив розчинника на швидкість реакції утворення полімеру, враховуючи розчинність вихідних мономерів і полімерів, а також конформаційний фактор зростаючого ланцюга макромолекули полімеру в реакційному середовищі.

Згідно з літературними джерелами [36] встановлено, що синтез полііоненів у розчинниках різної природи змінного складу є найбільш перспективним методом. Це пояснюється тим, що вихідні мономері розчинні в органічних розчинниках, а полііонени – у воді і частково в апротонних розчинниках.

У роботах [36, 81] автори довели, що у суміші ацетон–вода отримати полііонен з достатньо великою молекулярною масою неможливо, тому що додавання великої кількості води у реакційну суміш призводить до погіршення розчинності мономерів і продуктів зростання ланцюга полімеру та гідролізу останніх і дигалогеніду. Проведеними дослідженнями [36] впливу розчинника на швидкість реакції утворення полімеру встановлено, що діелектрична проникність у суміші етанол–метанол, ацетон–етанол менша, ніж у суміші етанол–вода, тому і швидкість утворення полімеру в суміші етанол–вода вища.

Результати дослідження впливу природи і складу розчинника, у якому проводили синтез, на в'язкість полімерних іонних рідин іоненового типу наведені у таблиці 4. На підставі отриманих даних можна оцінити вплив природи розчинника на молекулярну масу синтезованих полімерів для подальшого удосконалення методології синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу.

Таблиця 4 – В'язкість та розчинність полімерних іонних рідин іоненового типу

Шифр третинного діаміну	Шифр дихлориду	Розчинник (співвідношення)	$\eta_{\text{пит}}/с$	Розчинність полімеру	Вихід, %
ТДА-10	ДГ-10	ацетон-вода (70:30)	0,72	добре розчинні	86,56
		ацетон-вода (60:40)	0,61	нерозчинні або частково розчинні	81,25
		ацетон-вода (50:50)	0,52	нерозчинні або частково розчинні	78,63
		ацетон-вода (50:50 змінний склад)*	0,48	нерозчинні або частково розчинні	86,67
		ацетон-етанол (50:50)	0,88	добре розчинні	75,75
		ацетон-метанол (60:40)	0,43	добре розчинні	73,38
		етанол	0,95	нерозчинні або частково розчинні	79,86
		метанол	0,88	добре розчинні	75,34
ТДА-7	ДГ-7	етанол-вода (70:30)	1,81	добре розчинні	97,45
		етанол-вода (60:40)	1,86	нерозчинні або частково розчинні	95,94
		етанол-вода (50:50)	2,06	нерозчинні або частково розчинні	94,62

		етанол-вода (50:50 змінний склад)*	2,95	нерозчинні або частково розчинні	90,45
		ацетон-етанол (30:70)	0,93	добре розчинні	74,51
		ацетон-етанол (50:50)	0,99	добре розчинні	79,55
		ацетон-метанол (60:40)	0,75	добре розчинні	76,28
		ацетон-вода (70:30)	1,49	добре розчинні	83,98
		ацетон-вода (60:40)	1,66	нерозчинні або частково розчинні	86,79
		ацетон-вода (50:50)	1,54	нерозчинні або частково розчинні	83,33
		ацетон-вода (60:40 змінний склад)	1,78	нерозчинні або частково розчинні	79,99
ТДА-9	ДГ-9	етанол-вода (70:30)	1,48	нерозчинні або частково розчинні	95,58
		етанол-вода (60:40)	1,36	добре розчинні	95,45
		етанол-вода (50:50)	1,28	нерозчинні або частково розчинні	92,67

		етанол-вода (50:50 змінний склад)*	1,30	нерозчинні або частково розчинні	93,59
		ацетон-етанол (60:40)	0,83	добре розчинні	89,17
		ацетон-метанол (60:40)	0,77	добре розчинні	77,31
		етанол	1,07	добре розчинні	88,85
		метанол	0,27	добре розчинні	73,79
		ацетонітрил	0,48	добре розчинні	82,55
ТДА-8	ДГ-8	етанол-вода (70:30)	1,73	добре розчинні	97,52
		етанол-вода (60:40)	1,85	нерозчинні або частково розчинні	89,53
		етанол-вода (50:50)	1,99	нерозчинні або частково розчинні	98,67
		етанол-вода (50:50 змінний склад)*	2,65	нерозчинні або частково розчинні	94,31
		ацетон-етанол (30:70)	0,86	нерозчинні або частково розчинні	86,27
		ацетон-етанол (50:50)	0,93	добре розчинні	84,28
		ацетон-метанол (60:40)	0,79	добре розчинні	85,49

Примітка. Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу проводили при температурі 50°C протягом 10 годин. Концентрація вихідних мономерів 0,5 моль/л.

* – початкове співвідношення етанол–вода або ацетон–вода у суміші змінного складу 70:30.

У роботі [32] встановлено, що в суміші ацетон–органічний розчинник здійснюється синтез полііоненів з мінімальною в'язкістю та низьким виходом продукту поліконденсації, що обумовлено впливом діелектричної проникності розчинника від швидкості реакції утворення полііонену. Додавання води до суміші розчинників у різному співвідношенні компонентів ацетон–вода приводить до отримання полімерів з більш високою в'язкістю та виходом продукту поліконденсації. Це пов'язано із тим, що додавання великої кількості води у реакційну суміш призводить до погіршення розчинності мономерів і продуктів зростання ланцюга полімеру та гідролізу останніх і дигалогенидів. Високі значення в'язкості та виходів синтезованих полімерів у реакційному середовищі ацетон–вода у різному співвідношенні компонентів підтверджують існуючі уявлення: діелектрична проникність у суміші ацетон–етанол, етанол–метанол менша, ніж у суміші етанол–вода, тому й швидкість утворення полімеру в суміші етанол–вода вища. Слід звернути увагу на те, що покращення якості розчинника для полімерних іонних рідин іоненового типу відбувається лише зі зростанням вмісту етанолу більше 50-70 об.% у суміші етанол–вода. Враховуючи вищесказане, необхідно підсумувати наступне. Отримати полімерну іонну рідину іоненового типу з більшою в'язкістю та виходом продукту поліконденсації можливо: для полімерних іонних рідин, які містять радикали аліфатичної будови – етанол–вода у розчиннику змінного складу при співвідношенні 50:50; для полімерних іонних рідин, які містять радикали алкілароматичної будови – етанол–вода у розчиннику змінного складу при співвідношенні 70:30 [32].

Результати проведених досліджень [32] є доцільними з практичної точки зору і дозволяють обґрунтовано підходити до удосконалення методології

синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу з високою іонною провідністю зі збереженням їх рідкого стану у широкому діапазоні температур. Спосіб синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу полягає у взаємодії отриманих третинних діамінів і дигалогенідів. Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу проводили у розчиннику змінного складу етанол–вода при початковому співвідношенні 70:30 за температури 50°C протягом 20 годин. Реакцію проводили у гомогенному середовищі: додавали суміш етанол–вода зі вмістом етанолу – 30 об.% для полімерних іонних рідин іоненового типу з меншою густиною заряду в ланцюзі полімеру і 50 об.% для полімерних іонних рідин іоненового типу з більшою густиною заряду в ланцюзі полімеру. Враховуючи суттєву роль конформаційного фактору зростаючого ланцюга макромолекули полііонену в реакційному середовищі, ці дії необхідно повторювати до припинення осадження полімеру. Згідно з існуючими уявленнями: у випадку, коли у реакційній суміші полімер випадає в осад, його макромолекула знаходиться у стані клубка, тобто зі збільшенням ступеня перетворення реакції зменшується розчинність продукту зростання ланцюга полімеру і їх реакційна здатність; при додаванні суміші етанол–вода (збільшується діелектрична проникність реакційного середовища), у якій полімер розчиняється, його макромолекула знаходиться у розгорнутому стані, активні кінцеві функціональні групи знаходяться на поверхні клубка полімеру і доступні для реакції зростання ланцюга полімеру, тобто до збільшення швидкості реакції утворення полімеру з більшою молекулярною масою. Початкова концентрація вихідних мономерів для отримання полімерних іонних рідин іоненового типу з найбільшою молекулярною масою, які містять радикали аліфатичної будови, складає 0,3 моль/л, а для полімерних іонних рідин іоненового типу найбільшою молекулярною масою, які містять радикали алкілароматичної будови, – 0,6 моль/л.

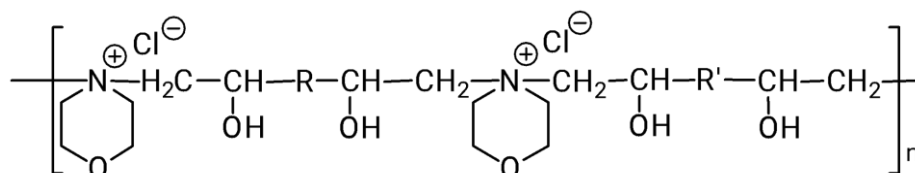
Встановлено, що найбільший вплив на процес синтезу полімерних іонних рідин іоненового типу мають природа розчинника, його склад, температура та тривалість реакції. Використання системи етанол–вода забезпечує одержання

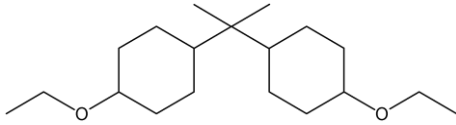
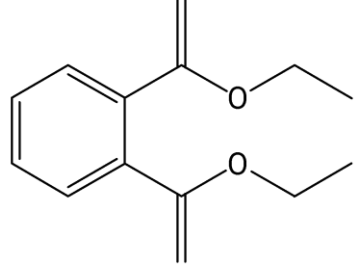
продуктів із більшою молекулярною масою та вищою в'язкістю порівняно з іншими розчинниками. Отримані результати дозволяють рекомендувати зазначені умови для синтезу полімерних іонних рідин із прогнозованими властивостями.

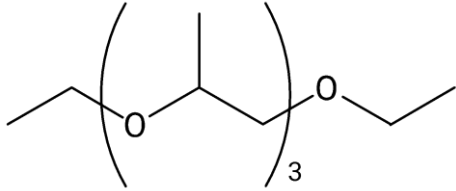
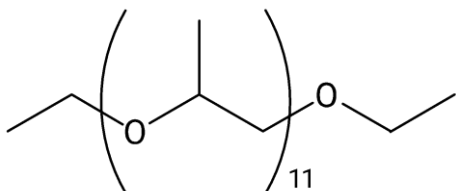
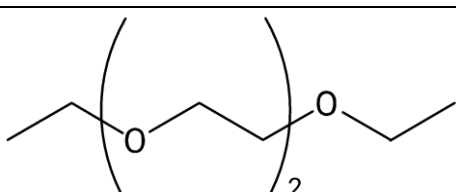
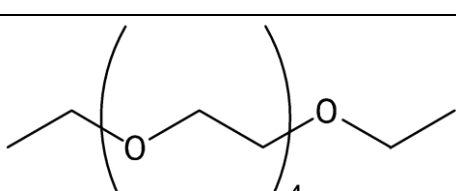
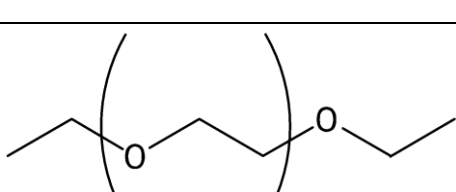
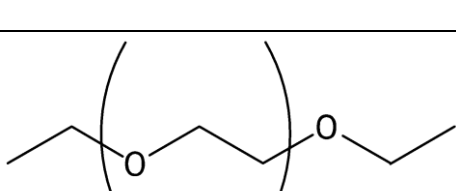
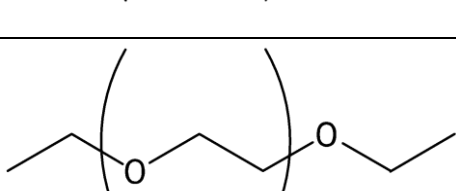
3.2 Дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих полімерних іонних рідин

Будову синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу підтверджено з використанням ІЧ-спектроскопії і елементного аналізу (табл. 1).

Таблиця 1 – Характеристика полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



Назва	R=R'	n	Вміст Нітрогену , % <i>теор.</i> <i>практ.</i>	Вміст Галогену , % <i>теор.</i> <i>практ.</i>	Показник заломлення (n_D^{20})
C-1-1		30	$\frac{0,17}{0,17}$	$\frac{0,43}{0,43}$	0,805
C-2-2		20	$\frac{0,20}{0,22}$	$\frac{0,52}{0,54}$	1,536
C-3-3		10	$\frac{0,46}{0,45}$	$\frac{1,17}{1,16}$	1,605

C-4-4		35	$\frac{0,13}{0,13}$	$\frac{0,32}{0,32}$	0,895
C-5-5		50	$\frac{0,05}{0,07}$	$\frac{1,13}{1,15}$	0,766
C-6-6		42	$\frac{0,16}{0,15}$	$\frac{0,41}{0,40}$	0,972
C-7-7		33	$\frac{0,12}{0,15}$	$\frac{0,31}{0,34}$	0,854
C-8-8		30	$\frac{0,07}{0,08}$	$\frac{0,17}{0,18}$	0,798
C-9-9		58	$\frac{0,04}{0,05}$	$\frac{0,10}{0,11}$	0,758
C-10-10		80	$\frac{0,02}{0,04}$	$\frac{0,05}{0,07}$	0,655

Аналіз даних табл. 1 свідчить, що синтезовані полімерні іонні рідини характеризуються різним вмістом галогену та показником заломлення, що обумовлено особливостями їх хімічної будови. Отримані результати підтверджують успішне протікання реакції кватернізації та утворення

полііонних структур. Зміна показника заломлення може бути пов'язана зі зміною поляризованості макромолекул та щільності пакування структурних фрагментів у полімерному ланцюзі.

Проведені у роботі [78] дослідження ставили за мету сформулювати рекомендації для розробки нових полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину з високою іонною провідністю в широкому інтервалі температур, обумовлені обґрунтованим вибором структурно-хімічних характеристик носіїв іонних рідин, які забезпечують їх високу ефективність у різних сферах практичних застосувань і дозволяють визначити оптимальні режими роботи іонних рідин у технологічних системах. Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- визначити вплив будови замісників при четвертинному атомі Нітрогену, розміру молекули і відстані між атомами четвертинного Нітрогену в ланцюзі макромолекули полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину на їх іонну провідність і температуру склування;

- навести залежності між хімічною будовою полімерних іонних рідин іоненового типу, температурою на їх технологічно важливі параметри.

Узагальнення результатів попередніх робіт [37] є доцільними з практичної точки зору і дозволяють обґрунтовано підходити до вибору об'єктів дослідження [78] – зразки полімерних іонних рідин іоненового типу з хлорид-аніонами (мають найменші власні радіуси). Експериментальні зразки полімерних іонних рідин іоненового типу, синтезовані у роботі та описані у [32].

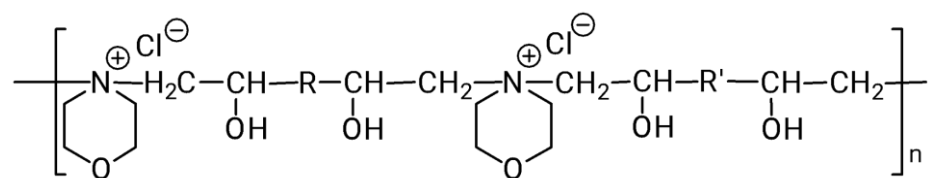
Дослідження іонної провідності, температури склування полімерних іонних рідин іоненового типу проводили з використанням кондуктометрії, диференційно-скануючої калориметрії. Порівняльний аналіз впливу хімічної будови полімерних іонних рідин іоненового типу на їх іонну провідність здійснювали за результатами дослідження в діапазоні температур від 15 до 50°C.

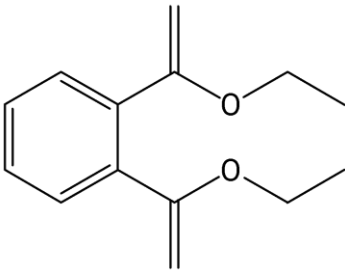
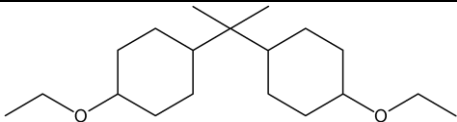
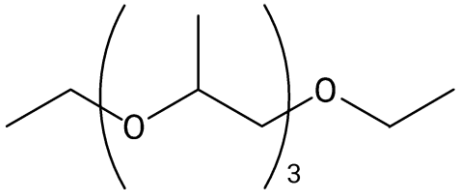
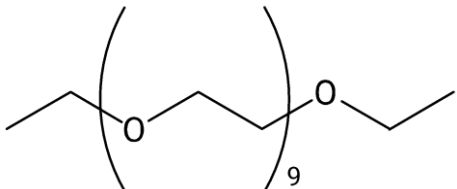
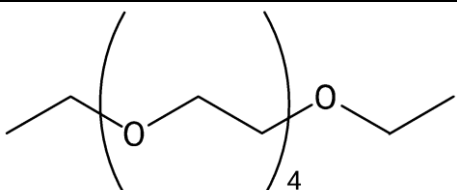
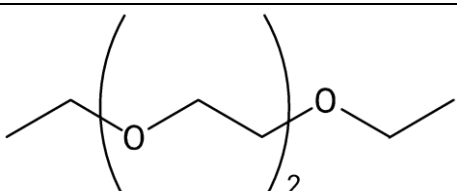
Треба зазначити, що можна проводити синтез полімерних іонних рідин іоненового типу при температурі 25°C до температур кипіння розчинника, проте тривалість реакції при цьому буде складати більше 100 годин.

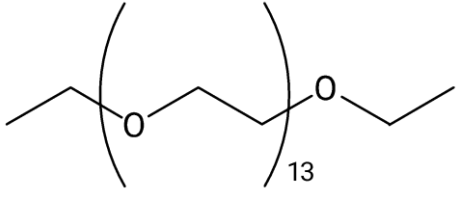
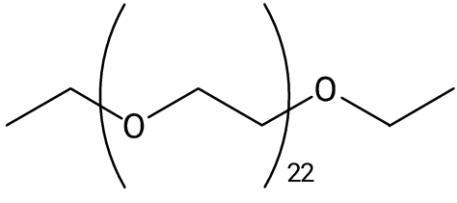
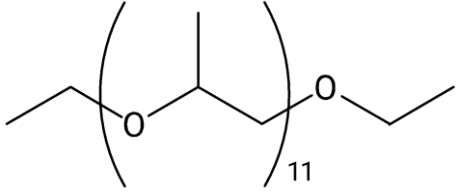
Проведеними раніше дослідженнями [37] встановлено, що для кожного ряду іонних рідин необхідно вивчати загальні кореляції між окремими параметрами та їх іонною провідністю окремо, а встановлені закономірності будуть притаманні лише для іонних рідин певної будови. З теоретичної точки зору дослідження, спрямовані на доповнення або підтвердження встановлених раніше залежностей іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу від їх будови і температури дозволяють прогнозовано сформувати процеси створення матеріалів з високою іонною провідністю в широкому інтервалі температур. І саме такі висновки можуть вважатися за доцільні з практичної точки зору, тому що дозволяють обґрунтовано підходити до визначення пари катіон-аніон для забезпечення необхідного комплексу властивостей полімерних іонних рідин іоненового типу, що визначають їх ефективне застосування у певній сфері.

У роботі [78] показано (табл. 2), що синтезовані полімерні іонні рідини на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину з іонною провідністю $\sim 10^{-1} - 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ у діапазоні температур склування $-143^\circ\text{C} \div -60^\circ\text{C}$ мають більшу на п'ять порядків іонну провідність у порівнянні з відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин ($\sigma = 10^{-6} - 10^{-10} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; $T_m = -8 \div 80^\circ\text{C}$), що дозволяє доповнити ряд існуючих ефективних полімерних іонних рідин та їх низькомолекулярних аналогів іоненового типу сполуками з більш високим рівнем іонної провідності у діапазоні -143°C до $+350^\circ\text{C}$.

Таблиця 2 – Температура склування, іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



Назва	R=R'	n	$\rho_{\text{пит}}/\text{С, дЛ/Г}$	Питома іонна провідність (σ), $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 20°C	Температура склування, °C
C-3-3		10	1,08	$0,452\cdot 10^{-1}$	-143
C-2-2		20	4,08	$0,322\cdot 10^{-1}$	-126
C-4-4		35	6,32	$0,298\cdot 10^{-2}$	-79
C-8-8		30	4,73	$0,296\cdot 10^{-2}$	-73
C-7-7		33	5,87	$0,255\cdot 10^{-2}$	-71
!!!C-6-6		42	8,09	$0,223\cdot 10^{-2}$	-69

C-9-9		58	8,28	$0,812 \cdot 10^{-3}$	-67
C-10-10		80	9,14	$0,054 \cdot 10^{-4}$	-63
C-1-1		30	9,65	$0,813 \cdot 10^{-5}$	-61
C-5-5		50	4,05	$0,676 \cdot 10^{-5}$	-60

Експериментальними дослідженнями встановлено, що характер температурної залежності іонної провідності синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину однаковий (рис. 6).

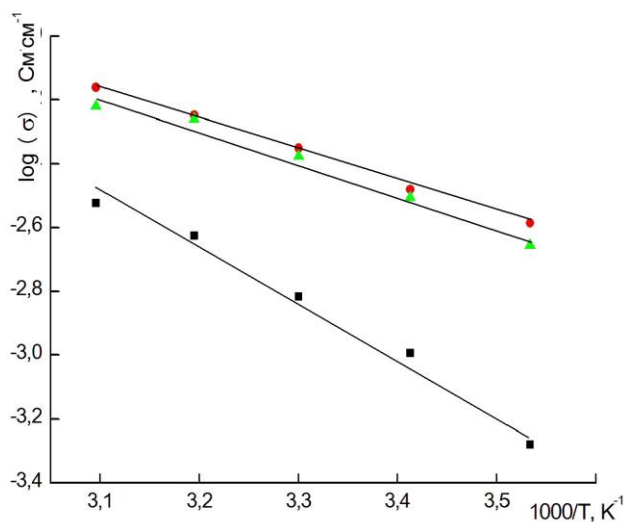


Рис. 6. Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину: 1 – C-8-8; 2 – C-4-4; 3 – C-1-1

При зниженні температури іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину зменшується. Це добре корелює із в'язкістю розчинів відповідних полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину (рис. 7): зі збільшенням в'язкості знижується рівень іонної провідності. Така залежність пояснюється комплексом внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій макромолекул полімеру.

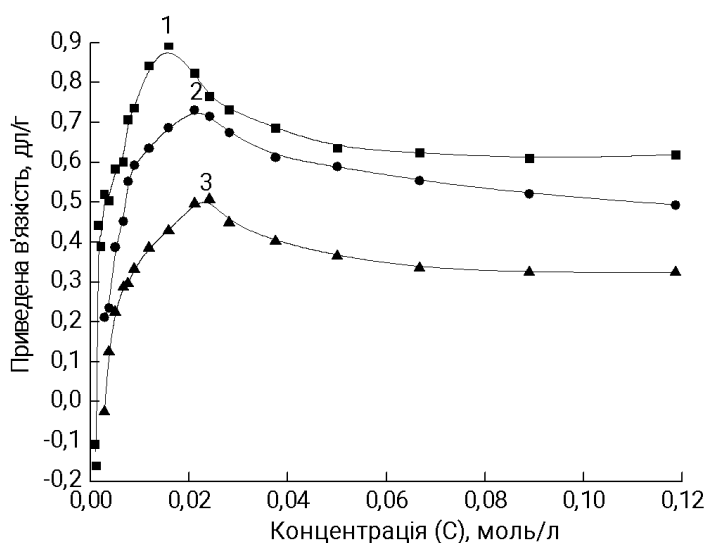


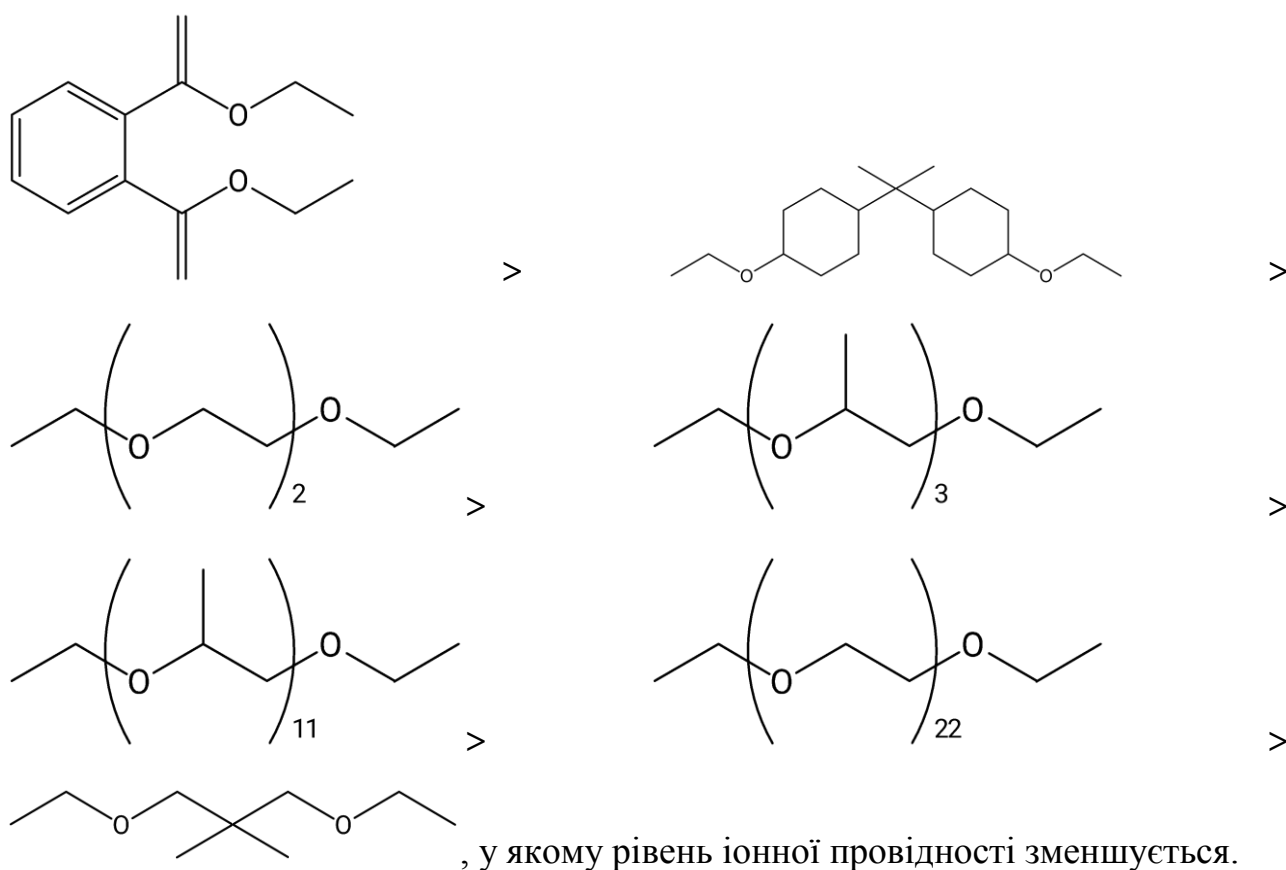
Рис. 7. Концентраційна (C) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{пр.}$) полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину у воді: 1 – С-1-1; 2 – С-8-8; 3 – С-4-4

Узагальнення [78] результатів дослідження температури склування та іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину (табл. 2) дозволяє констатувати наявність цікавої закономірності – одночасне збільшення іонної провідності і зменшення температури склування полімерів, внаслідок збільшення ентропійного фактору, зумовлене зменшенням впорядкованості і збільшенням рухливості сегментів ланцюга макромолекули полімеру з іонними групами. Зокрема, кореляційне рівняння, що підтверджують цю залежність, має вигляд:

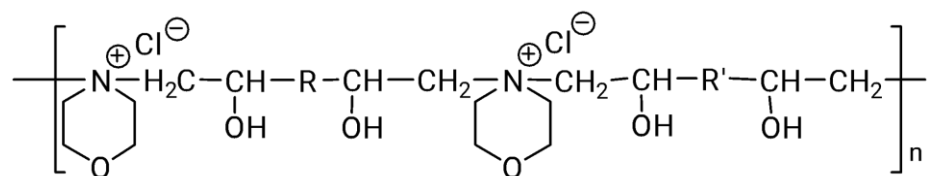
$$\text{C-6-6} \div \text{C-10-10} \left(\bar{r} = -0,031 \cdot 10^{-2} T_{пл} - 1,9, r = -0,985 \right).$$

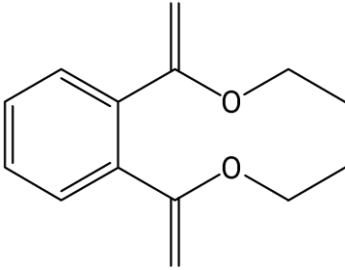
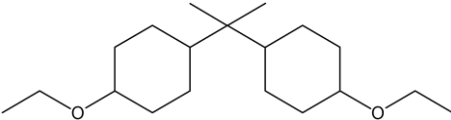
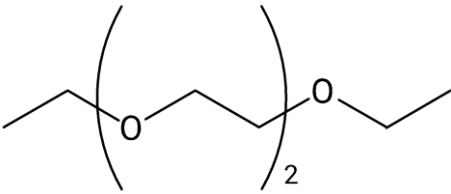
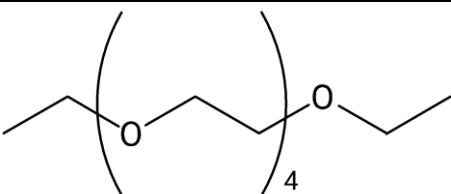
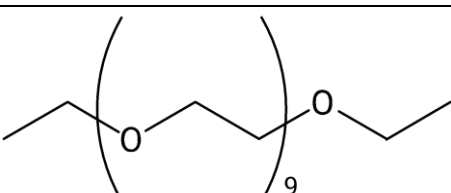
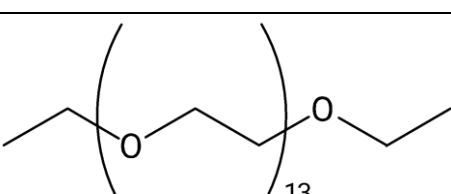
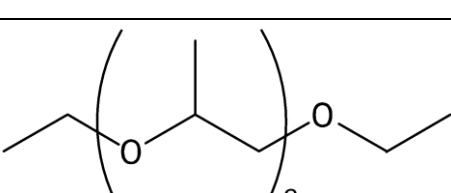
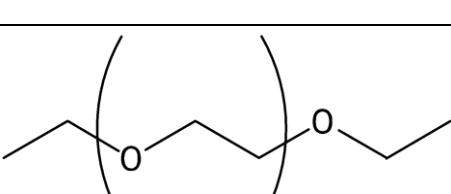
При визначенні ефективності практичного застосування іонних рідин на процеси їх роботи у технологічних системах, як витікає з отриманих результатів, закономірним є: іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину зростає зі зменшенням температури склування полімерів і в'язкості їх розчинів та збільшенням температури.

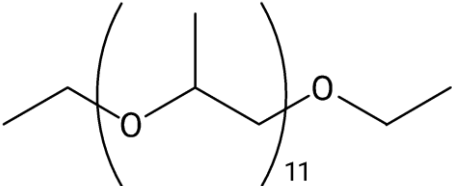
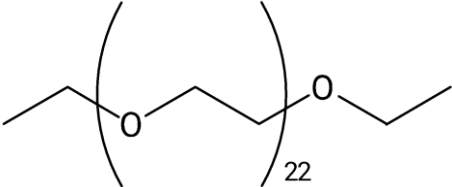
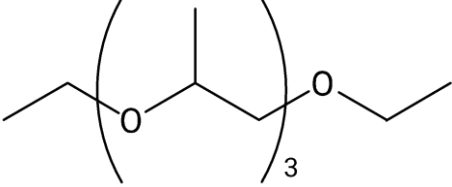
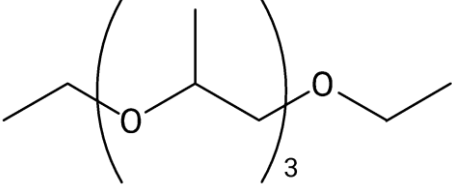
Аналіз [78] результатів (табл. 3) дослідження впливу замісників біля четвертинного атома Нітрогену синтезованих полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину на їх іонну провідність показав залежність, яку можливо вибудувати у наступний ряд:



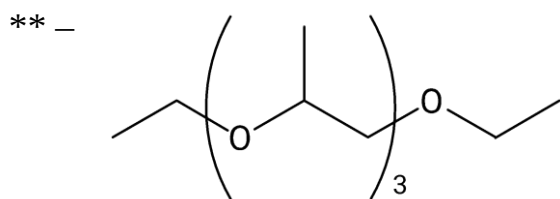
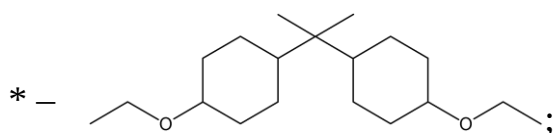
Таблиця 3 – Іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



Назва	R	R'	n	$\overline{M}_n$	$ \eta _{\text{пит/С}},$ дЛ/Г	$\int,$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
C-2-3	*		15	1072 5	2,52	$0,426 \cdot 10^{-1}$
C-2-2	*		20	1078 0	4,08	$0,322 \cdot 10^{-1}$
C-2-6	*		10	1071 0	2,84	$0,158 \cdot 10^{-1}$
C-2-7	*		11	1006 5	1,97	$0,976 \cdot 10^{-1}$
C-2-8	*		11	1072 5	2,04	$2,742 \cdot 10^{-2}$
C-2-9	*		5	9515	0,92	$0,857 \cdot 10^{-2}$
C-2-4	*		13	1002 3	4,56	$0,624 \cdot 10^{-2}$
C-4-7	**		10	1027 0	3,25	$0,524 \cdot 10^{-2}$

C-2-5	*		13	1038 7	1,02	$1,524 \cdot 10^{-3}$
C-2-10	*		12	1030 8	1,87	$0,253 \cdot 10^{-3}$
C-2-1	*		17	1045 5	5,85	$0,626 \cdot 10^{-4}$
C-4-4	**		16	1041 6	3,98	$0,483 \cdot 10^{-2}$
C-4-4	**		35	2278 5	6,32	$0,298 \cdot 10^{-2}$

Примітка.



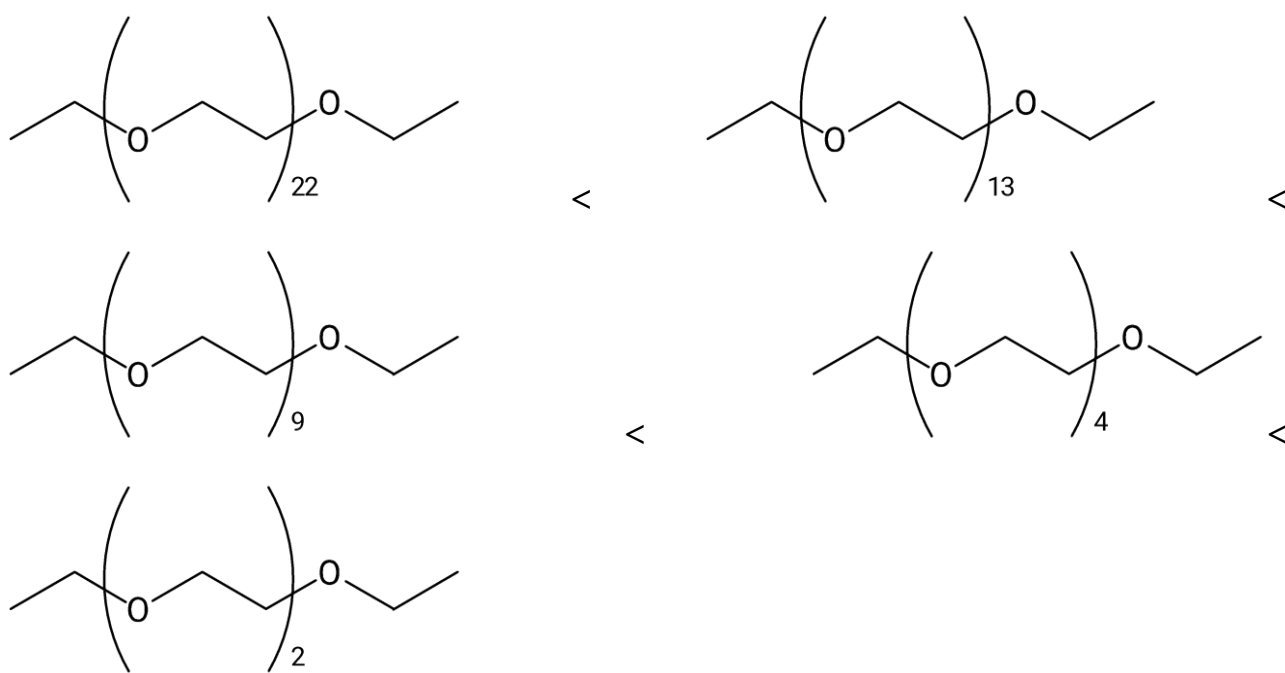
Попередніми дослідженнями [37] було встановлено, що введення алільних груп до четвертинного атома Нітрогену, наявність дибензилового фрагмента і радикалу алкілароматичної будови при катіонному центрі полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу спричиняє зростання іонної провідності при низькій температурі склування, що підтверджено кореляційними залежностями між цими параметрами для кожної іонної рідини. Теоретично-

практичні результати системних досліджень цього питання є основою для вивчення можливо більш ефективного корегування природи замісників при катіонному центрі макромолекули полімеру для забезпечення їх високого рівня іонної провідності при збереженні властивостей до дуже низьких температур.

У роботі [78] показано, що введення алільних і оксиетиленових груп до бензилових і дибензилових фрагментів при катіонному центрі макромолекули полімеру (ланцюг макромолекули полімеру такої будови є більш розгорнутим, що забезпечує більшу жорсткість) спричиняє зростання іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину при низькій температурі склування.

Порівняльний аналіз [78] полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину із замісником аліфатичної будови і полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину із замісником при атомі Нітрогену алкілароматичної будови показав, що іонна провідність останніх більша. Очевидно це зумовлено «розпушенням» пакування полімерного ланцюга із замісником алкілароматичної будови за рахунок більшої жорсткості макромолекули полімеру, яка більш розгорнута порівняно з полімером, який містить замісники аліфатичної будови. Необхідно зазначити, що це не розходиться з практичними даними попередніх робіт [37].

Зіставлення іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину з різною відстанню між атомами кватернізованого Нітрогену в макромолекулі полімеру свідчить про зростання іонної провідності полімеру зі зменшенням відстані між четвертинними атомами Нітрогену в цій макромолекулі, що зумовлено збільшенням кількості зарядів у ланцюзі макромолекули полімеру. Аналіз результатів дослідження цієї залежності іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу з радикалом при катіонному центрі, що має у будові групи дибензилового фрагменту, з приблизно однаковою молекулярною масою, наведених у табл. 3, можна представити у вигляді наступного ряду:



Кореляційне рівняння, що підтверджують цю залежність, має вигляд:

$$C-2-6 \div C-2-10 \quad (\bar{r} = -0,19 \cdot 10^{-3} T_{пл} - 1,63, r = -0,802).$$

Основним регулятором, що впливає на рівень іонної провідності полімерних іонних рідин іоненового типу, є також і розмір макромолекули полімеру, що підтверджено результатами дослідження полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину з однаковою будовою, але з різним ступенем полімеризації (табл. 3). Показано, що збільшенням довжини ланцюга макромолекули полімеру приводить до зменшення їх іонної провідності і зростання температури склування. Така залежність іонної провідності від молекулярної маси полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину підтверджується кореляційним рівнянням

$$\bar{r} = -0,015 \cdot 10^{-5} M + 638,8, r = 0,998.$$

Це обумовлено зменшенням лінійності макромолекули полімеру за рахунок зростання кількості зарядів у ланцюзі та просторових перешкоджань, що приводить до зменшення рухливості носіїв заряду [78].

Отримані дані не розходяться з практичними даними у роботі [37] і дозволяють підтвердити твердження, що визначальними факторами високої іонної провідності досліджуваних полімерних іонних рідин іоненового типу є як

відстань між четвертинними атомами Нітрогену в цій макромолекулі, так і розмір макромолекули полімеру.

Таким чином, узагальнення встановлених результатів досліджень [78] може бути сформульовано у вигляді наступного тезису:

1. Виявлено нові закономірності впливу умов проведення синтезу на будову полімерних іонних рідин та іонних рідин іоненового типу на основі четвертинних морфолінієвих солей, удосконалено методику регулювання величини молекулярної маси синтезованих полімерів шляхом варіювання температури і тривалості проведення синтезу, природи і складу розчинника, а також концентрації вихідних мономерів. Полімерні іонні рідини іоненового типу з найбільшою молекулярною масою утворюються при початковій концентрації вихідних мономерів 0,3–0,6 моль/л і використанні розчинника етанол–вода змінного складу за температури 500С протягом 20 годин.

2. Розроблено теоретичні основи синтезу нових полімерних матеріалів і їх мономерних аналогів – іонних рідин на основі четвертинних морфолінієвих солей шляхом прогнозування взаємозв'язку «синтез–структура–властивості», що є підґрунтям створення методології одержання матеріалів з високим рівнем властивостей.

3. Зі зменшенням в'язкості розчинів полімерів, їх температури склування, плавлення та збільшенням температури іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу зростає.

4. Введення алільних і оксиетиленових груп до бензилових і дибензилових фрагментів при функціональному центрі макромолекули полімерних іонних рідин іоненового типу приводить до збільшення іонної провідності.

5. Введення до основного ланцюга макромолекули полімерних іонних рідин іоненового типу радикала алкіл ароматичної будови збільшує її іонну провідність порівняно з полімером аліфатичної будови.

6. Зі збільшенням розміру макромолекули полімеру іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу зменшується.

Отримані результати свідчать про наявність тісного взаємозв'язку між будовою полімерних іонних рідин іоненового типу та їх фізико-хімічними характеристиками. Встановлено, що зміна структури замісників та умов синтезу дозволяє цілеспрямовано регулювати молекулярну масу, в'язкість та іонну провідність синтезованих сполук. Це створює передумови для використання отриманих матеріалів як функціональних модифікаторів полімерних композицій, пакувальних і поліграфічних матеріалів.

3.3 Перспективи використання синтезованих полімерних іонних рідин як модифікаторів пакувальних поліграфічних матеріалів

У сучасній пакувальній поліграфії значна увага приділяється створенню матеріалів із покращеними експлуатаційними характеристиками, зокрема антистатичними, адгезійними та механічними властивостями. Досягнення необхідного комплексу властивостей забезпечується шляхом введення до складу матеріалів спеціальних функціональних модифікаторів. Одним із перспективних класів таких сполук є полімерні іонні рідини, які поєднують у собі властивості полімерів та іонних сполук і характеризуються високою структурною варіативністю, здатністю до перенесення заряду та можливістю регулювання фізико-хімічних характеристик шляхом зміни будови катіонної та аніонної складових [84–87].

Однією з актуальних проблем виробництва пакувальних поліграфічних матеріалів є накопичення статичного електричного заряду на поверхні полімерних плівок, етикеткових матеріалів та багат шарових пакувальних структур. Виникнення електростатичних зарядів може призводити до притягування пилу, погіршення якості друку, порушення процесів подавання матеріалу в друкарських машинах та зниження якості готової продукції. Для усунення зазначених недоліків до складу полімерних композицій вводять

антистатичні модифікатори, здатні забезпечувати ефективне перенесення електричного заряду [83].

Отримані результати показали, що синтезовані полімерні іонні рідини характеризуються достатньо високими значеннями питомої іонної провідності, що свідчить про наявність у їх структурі рухомих носіїв заряду. Найбільші значення питомої іонної провідності були встановлені для зразків С-3-3 та С-2-2 і становили $0,452 \cdot 10^{-1}$ та $0,322 \cdot 10^{-1}$ См·см⁻¹ відповідно. Такі характеристики свідчать про високу ефективність процесів перенесення заряду в досліджуваних системах. Відомо, що ефективність антистатичних модифікаторів значною мірою визначається їх здатністю забезпечувати формування системи рухомих носіїв заряду в полімерній матриці [83, 85]. Тому полімерні іонні рідини С-3-3 та С-2-2 можуть розглядатися як перспективні модифікатори антистатичних властивостей поліетиленових, поліпропіленових та інших полімерних пакувальних матеріалів.

Важливою характеристикою пакувальних поліграфічних матеріалів є здатність поверхні до ефективного змочування друкарськими фарбами та утворення міцного адгезійного контакту між фарбовим шаром і поверхнею матеріалу. Згідно з літературними даними, покращення адгезійних властивостей полімерних матеріалів досягається шляхом підвищення полярності їх поверхні та збільшення кількості функціональних груп, здатних до міжмолекулярної взаємодії з компонентами друкарських фарб [84, 86]. Наявність у структурі синтезованих полімерних іонних рідин значної кількості іоногенних центрів дозволяє прогнозувати підвищення поверхневої енергії модифікованих матеріалів та покращення їх змочуваності. Найбільш перспективною для такого напрямку використання є полімерна іонна рідина С-2-2, яка поєднує високу іонну провідність із достатньою молекулярною масою. Завдяки наявності полярних іоногенних груп зазначена сполука може сприяти покращенню взаємодії між поверхнею пакувального матеріалу та друкарською фарбою, що є важливим фактором забезпечення високої якості друку.

Перспективним напрямком застосування синтезованих полімерних іонних рідин є їх використання у складі функціональних покриттів для пакувальних поліграфічних матеріалів. Такі покриття повинні характеризуватися достатньою еластичністю, стійкістю до багаторазових деформацій та здатністю зберігати цілісність покривного шару під час згинання і транспортування готової продукції. Відомо, що одним із параметрів, який визначає еластичність полімерних систем, є температура склування [84, 85].

Серед досліджених сполук найбільш перспективними для використання у складі функціональних покриттів є полімерні іонні рідини C-6-6 та C-9-9. Дані зразки характеризуються високими значеннями приведеної в'язкості (8,09 та 8,28 дЛ/г відповідно) та низькими температурами склування (-69 та -67 °C відповідно), що свідчить про достатню рухливість макромолекулярних ланцюгів. Таке поєднання властивостей відповідає сучасним підходам до створення еластичних полімерних покриттів і може забезпечувати формування однорідних функціональних шарів, стійких до механічних навантажень під час експлуатації пакувальної продукції.

Особливий інтерес становить можливість використання синтезованих полімерних іонних рідин для модифікації целюлозовмісних пакувальних матеріалів, зокрема паперу та картону. Сучасні тенденції розвитку пакувальної галузі передбачають поступове розширення використання целюлозних матеріалів як альтернативи традиційним полімерним пакуванням. У зв'язку з цим актуальним завданням є підвищення функціональних характеристик паперу та картону, зокрема антистатичних властивостей, стійкості до впливу вологи та здатності до нанесення друкарських фарб.

Згідно з літературними даними, іонні рідини здатні ефективно взаємодіяти з целюлозними структурами завдяки утворенню міжмолекулярних взаємодій між іоногенними центрами та гідроксильними групами целюлози [88]. Для модифікації целюлозовмісних пакувальних матеріалів перспективними є полімерні іонні рідини C-6-6 та C-9-9, які характеризуються високими молекулярними масами та здатністю до формування розвиненої системи

міжмолекулярних взаємодій. Використання зазначених сполук може сприяти покращенню функціональних характеристик паперу та картону, а також підвищенню стабільності їх властивостей у процесі експлуатації.

Важливою перевагою синтезованих полімерних іонних рідин є можливість цілеспрямованого регулювання їх властивостей шляхом зміни структури вихідних мономерів та умов синтезу. Отримані результати свідчать, що зміна хімічної будови призводить до істотної зміни молекулярно-масових характеристик, температур склування та іонної провідності синтезованих сполук. Відомо, що саме структурна варіативність полімерних іонних рідин є однією з головних причин їх широкого використання як функціональних компонентів сучасних полімерних композицій [84, 87]. Це дозволяє розглядати синтезовані полімерні іонні рідини як перспективну основу для створення нових модифікаторів пакувальних поліграфічних матеріалів із комплексом антистатичних, адгезійних та експлуатаційних властивостей.

Отже, результати проведених досліджень свідчать про перспективність використання синтезованих полімерних іонних рідин як модифікаторів властивостей пакувальних поліграфічних матеріалів. Встановлено, що отримані сполуки характеризуються поєднанням високої іонної провідності, низьких температур склування та значних молекулярно-масових характеристик, що обумовлює можливість їх застосування для надання матеріалам комплексу функціональних властивостей. Найбільш перспективними для створення антистатичних композицій є полімерні іонні рідини С-3-3 та С-2-2, які характеризуються найвищими значеннями питомої іонної провідності. Для покращення адгезійних властивостей пакувальних матеріалів та підвищення якості друку доцільним є використання зразка С-2-2, що містить значну кількість іоногенних груп і може сприяти підвищенню полярності поверхні. Полімерні іонні рідини С-6-6 та С-9-9 завдяки низьким температурам склування та високим молекулярним масам можуть бути використані як компоненти функціональних покриттів і модифікатори целюлозовмісних пакувальних матеріалів. Можливість регулювання властивостей синтезованих полімерних іонних рідин шляхом зміни

їх хімічної будови відкриває перспективи створення на їх основі нових функціональних модифікаторів для пакувальної поліграфії, здатних забезпечувати покращення антистатичних, адгезійних та експлуатаційних характеристик готової продукції. Використання синтезованих полімерних іонних рідин як функціональних модифікаторів може сприяти розширенню асортименту сучасних пакувальних поліграфічних матеріалів із керованими властивостями та підвищеною конкурентоспроможністю.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

4.1 Оцінка умов, у яких проводилась дослідницька робота

У даній роботі досліджується синтез полімерних іонних рідин іоненового типу і тестування їх у якості модифікаторів поліграфічного матеріалу, зокрема паперу. Також досліджуються фізико-механічні властивості модифікованого паперу у порівнянні зі звичайним папером. 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 електродвигунами й електронагрівальними приладами, може призвести до поразки струмом;
- підвищена температура поверхонь нагрівальних елементів, при контакті з відкритими ділянками шкіри, може спричинити термічні опіки;
- скляний посуд, а саме колби, при розбитті можуть призвести до травм, таких як – порізи, уламками скла;
- у процесі досліджень використовувалось таке обладнання: технічні та аналітичні терези, муфельна піч, скляні колби, змішувачі.

До хімічних відноситься:

Морфолін – належить до речовин подразнювальної дії. Пари морфоліну можуть спричиняти подразнення слизових оболонок очей, верхніх дихальних шляхів і шкіри. При тривалому контакті можливе виникнення дерматитів та інших ушкоджень шкірних покривів.

Дифункціональні епоксидовані сполуки – характеризуються підвищеною реакційною здатністю та можуть чинити подразнювальну й сенсibiliзуючу дію

на організм людини. Потрапляння епоксидних сполук на шкіру може викликати алергічні реакції, почервоніння та хімічні опіки. Пари та аерозолі епоксидних мономерів здатні подразнювати органи дихання.

Органічні розчинники – застосовуються під час синтезу, очищення або перекристалізації продуктів, можуть утворювати шкідливі концентрації парів у повітрі робочої зони. Вдихання парів розчинників негативно впливає на центральну нервову систему, викликає головний біль, запаморочення, сонливість та подразнення слизових оболонок.

Луги – їдкий калій. Вплив концентрованих розчинів лугів на шкіру людини призводить до хімічних опіків, а при низьких концентраціях - до знежирення шкіри. Тривалий контакт шкіри з лугами може призвести до хронічних виразок та екземи. При легкій формі дратівної дії лугів, можливими наслідками є подразнення та почервоніння шкіри, свербіж, легке пошкодження кінчиків пальців, запаморочення, слабкість, та біль у м'язах. Ці симптоми можуть зникнути впродовж кількох годин або декількох днів. Однак, важка форма дратівної дії лугів може призвести до серйозних наслідків, таких як опіки, виразки, глибокі поранення тканин, некроз та інші тяжкі ушкодження організму, виникають пневмонія і набряк легенів. При вдиханні великих кількостей пилу лугів, може відбутися спазм голосових зв'язок, набряк гортані або опускання надгортанника із закриттям голосових зв'язок, що призводить до задухи. Гранично допустима концентрація (ГДК) аерозолу лугів у повітрі робочої зони - 0,5 мг/м³. [71] За ступенем впливу на організм лугу відноситься до 2 класу небезпеки.

Аміачна вода — це водний розчин аміаку, який є токсичною речовиною. Може спричинити опіки шкіри та слизових оболонок при контакті з концентрованим розчином. Викликає кашель, утруднене дихання, спазми в дихальних шляхах. Подразнення слизових оболонок очей, носа, горла. Високі концентрації парів аміаку можуть призвести до набряку легень. Може викликати ураження центральної нервової системи, нирок та печінки. Постійне вдихання парів аміаку викликає хронічний бронхіт або астму.

Причинами виділення шкідливих речовин в повітря робочої зони можуть бути недостатньо герметичні ємності для зберігання розчину, або перевищення температури в місцях зберігання аміачної води. ГДК у повітрі робочої зони - 20 мг/м³. Аміачна вода належить до 4 класу небезпеки.

Гідрокарбонат натрію являє собою дрібнокристалічний порошок білого кольору. Натрій гідрокарбонат небезпечний при попаданні на шкіру та в очі. Викликає подразнення при попаданні на слизові оболонки. При постійній роботі, може виникнути подразнення дихальних шляхів. ГДК у повітрі робочої зони - 5 мг/м³. Гідрокарбонат натрію належить до 4 класу небезпеки.

У вторинному папері можуть залишатися сліди дибутилфталату, якщо під час переробки залишки пластику чи полімерних покриттів не були повністю видалені. Дибутилфталат - це органічна хімічна речовина з групи фталатів, він має безбарвну або слабо жовтувату рідку консистенцію, яка має слабкий запах. [72] Наслідки впливу дибутилфталату на здоров'я людини: порушення гормональної системи та репродуктивних функцій, астма та алергії, пошкодження нирок та печінки, зниження імунної системи та інших функцій організму. ГДК дибутилфталату складає 0,5 мг/м³. Клас небезпеки II.

До біологічних чинників відноситься:

– патогенні мікроорганізми. Папір є потенційним носієм патогенних мікроорганізмів. Крім того, целюлозовмісні матеріали можуть слугувати поживним середовищем для розвитку мікроорганізмів і приваблювати комах-шкідників та гризунів, які пошкоджують досліджувані матеріали та сприяють поширенню патогенної мікрофлори.

4.2 Оцінка стану об'єкту в надзвичайних ситуаціях

У роботі використовувались пожежонебезпечні рідини (аміачна вода), тверді горючі речовини – крохмаль, папір, із яких може утворюватися пил. Їх основні показники пожежонебезпечності горючих речовин наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Основні показники пожежонебезпеки горючих речовин

Речовина	Температура, °С		Нижня концентраційна межа вибуху, г/м ³
	спалаху	самозаймання	
Аміак	172	630	15,5 % об.
Паперовий пил		230	55
Крохмаль картопляний		420	40

Причинами пожеж і вибухів можуть бути: [73]

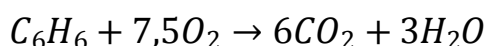
- порушення правил техніки безпеки;
- порушення правил збереження і використання пожежонебезпечних речовин і матеріалів;
- концентрація в приміщенні вибухонебезпечних сумішей;
- замикання електропроводки;
- вибух і пожежа у результаті витоку природного газу;
- порушення тиску в устаткуванні;
- накопичення зарядів статичної електрики;

- порушення режиму роботи нагрівальних пристроїв;

Наведемо розрахунок надлишкового тиску вибуху у лабораторії, у якій внаслідок руйнування апарата можливе витікання 2 л бензолу згідно варіанту індивідуального завдання.

Розрахунок виконуємо у наступній послідовності:

Для визначення критеріїв вибухопожежної небезпеки слід розрахувати надлишковий тиск вибуху пароповітряної суміші:



$$\Delta P = (P_{max} - P_0) \cdot \frac{m \cdot Z}{V \cdot \rho_n} \cdot \frac{100}{C_{ст}} \cdot \frac{1}{K_H} \quad (4.1)$$

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

$$P_{max} = \frac{y \cdot P_0 \cdot T_B}{x \cdot T_0} \quad (4.2)$$

Тепер можемо знайти максимальний тиск вибуху стехіометричної пароповітряної суміші:

$$P_{max} = \frac{9 \cdot 101 \cdot 1500}{8,5 \cdot 293} = 547,48 \text{ кПа}$$

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

$$m = W \cdot \tau \cdot S \quad (4.3)$$

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:

де y – кількість молей речовин після вибуху, 9;

P_0 – початковий тиск, 101 кПа;

T_6 – температура вибуху, для більшості речовин близько 1500 К;

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

T_0 – початкова температура, 293 К;

$$S = K \cdot V_p \quad (4.4)$$

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 (4.3);

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

Маса бензолу:

$$m_p = \rho \cdot V_p \quad (4.5)$$

де ρ – густина бензолу, 879 кг/м³;

V_p – об'єм бензолу, що витік з апарата, 0,002 м³;

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

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_6 – вільний об'єм приміщення, його можна прийняти як 80% від геометричного об'єму приміщення:

$$V_B = 0,8 \cdot a \cdot b \cdot h \quad (4.6)$$

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_n – густина пари бензолу:

$$\rho_n = \frac{M}{\rho_{\text{пов}}} \rho_{\text{пов}} \quad (4.7)$$

де M – молярна маса бензолу, 78,1 кг/кмоль;

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

$\rho_{\text{пов}}$ – густина повітря, 1,2 кг/м³;

$$\rho_n = \frac{78,11}{28,966} \cdot 1,2 = 3,24 \text{ кг/м}^3$$

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

$$C_{\text{см}} = \frac{100}{1 + 4,84 \cdot \beta} \quad (4.8)$$

де β – стехіометричний коефіцієнт кисню в реакції горіння:

$$\beta = n_C + \frac{n_H - n_{\Gamma}}{4} - \frac{n_0}{2} \quad (4.9)$$

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

n_H – кількість атомів водню у молекулі бензолу, 6;

n_0 – кількість атомів кисню у молекулі бензолу, 0;

n_{Γ} – кількість атомів галогенів у молекулі бензолу, 0;

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

Підставляємо дані до формули (4.9):

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

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

Підставляємо до формули (4.1) 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-I. [82]

4.3 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. [74] 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:

$$R_e = \frac{\rho}{2\pi \cdot l} \cdot \left[\left(\ln \frac{2l}{d} \right) + \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{4t + l}{4t - l} \right) \right] \quad (4.10)$$

де 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:

$$t = t_0 + \frac{1}{2} \cdot l \quad (4.11)$$

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:

$$n' = \frac{R_e}{R_{\text{доп}}} \quad (4.12)$$

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:

$$n = \frac{n'}{\eta_e} \quad (4.13)$$

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 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 :

$$L = a \cdot n \cdot l \quad (4.14)$$

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:

$$R_{\text{ш}} = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t} \quad (4.15)$$

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:

$$R_3 = \frac{R_e \cdot R_{\text{ш}}}{R \cdot \eta_{\text{ш}} + R_{\text{ш}} \cdot \eta_e \cdot n} \quad (4.16)$$

де $\eta_{ш}$ – 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 $R_{дон}$, який дорівнює 4 Ом, тому можна зазначити, що кількість заземлювачів виконує свою захисну роботу.

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:

$$W = 3600 \cdot V \cdot S \quad (4.17)$$

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

S – площа нижнього відкритого перерізу витяжної шафи:

$$S = a \cdot h \quad (4.18)$$

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 $2800 \text{ м}^3/\text{год}$, 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 м^2 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. [22] Для контролю освітленості треба регулярно перевіряти рівень освітленості за допомогою люксометрів та забезпечувати чистоту ламп і світильників для уникнення втрат світлового потоку.

Розраховуємо штучне загальне освітлення для лабораторії.

Визначаємо необхідну кількість світильників:

$$N = \frac{E \cdot S \cdot K \cdot Z}{F \cdot n \cdot u} \quad (4.19)$$

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:

$$\varphi = \frac{a \cdot b}{h \cdot (a + b)} \quad (4.20)$$

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 $\rho_{\text{стелі}} = 70\%$,

$\rho_{\text{стіни}} = 50\%$. 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.

4.4 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 роботи з хімічними речовинами слід проводити тільки у витяжних шафах. Витяжні шафи повинні бути обладнані відсмоктувачами. [75] 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. [76] 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. Вперше синтезовано нові полімерні іонні рідини на основі тетрагідро-1,4-оксазину з іонною провідністю високого рівня (10^{-1} – 10^{-5} См·см⁻¹) при її збереженні до температур $-60 \div -143^{\circ}\text{C}$.

2. Виявлено нові закономірності впливу умов проведення синтезу на будову полімерних іонних рідин іоненового типу, удосконалено методику регулювання величини молекулярної маси синтезованих полімерів шляхом варіювання температури і тривалості проведення синтезу, природи і складу розчинника, а також концентрації вихідних мономерів. Полімерні іонні рідини іоненового типу з найбільшою молекулярною масою утворюються при початковій концентрації вихідних мономерів 0,3–0,6 моль/л і використанні розчинника етанол–вода змінного складу за температури 500°C протягом 20 годин.

3. Розроблено теоретичні основи синтезу нових полімерних матеріалів шляхом прогнозування взаємозв'язку «синтез–структура–властивості», що є підґрунтям створення методології одержання матеріалів з високим рівнем властивостей.

4. Вперше встановлено кореляційні залежності між хімічною будовою полімерних іонних рідин на основі тетрагідро-1,4-оксазину та їх фізико-хімічними властивостями, які є основою для синтезу нових сполук з заданими характеристиками: іонна провідність зростає із зменшенням в'язкості розчинів полімерів, температури склування та молекулярної маси полімерних іонних рідин і збільшенням температури.

5. Встановлено, що іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину зростає при зменшенні довжини і кількості зарядів у ланцюзі макромолекули, введенні до основного ланцюга макромолекули полімеру радикалу алкілароматичної будови, заміщенні містка $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ на групу $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ у радикалі катіонної частини полімеру, алільних і оксиетиленових груп до бензилових і дибензилових фрагментів при функціональному центрі макромолекули полімеру.

6. Знайдені залежності, для яких наведено пояснення хімічної природи, підтверджені кореляційними рівняннями, що надзвичайно важливо для подальшого синтезу полімерних іонних іоненового типу з прогнозованими визначальними параметрами іонних рідин – температурою склування та іонною провідністю.

Можливість регулювання властивостей синтезованих полімерних іонних рідин шляхом зміни їх хімічної будови відкриває перспективи створення на їх основі нових функціональних модифікаторів для пакувальної поліграфії, здатних забезпечувати покращення антистатичних, адгезійних та експлуатаційних характеристик готової продукції

Найбільш перспективними для створення антистатичних композицій є полімерні іонні рідини С-3-3 та С-2-2, які характеризуються найвищими значеннями питомої іонної провідності. Для покращення адгезійних властивостей пакувальних матеріалів та підвищення якості друку доцільним є використання зразка С-2-2, що містить значну кількість іоногенних груп і може сприяти підвищенню полярності поверхні. Полімерні іонні рідини С-6-6 та С-9-9 завдяки низьким температурам склування та високим молекулярним масам можуть бути використані як компоненти функціональних покриттів і модифікатори целюлозовмісних пакувальних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ 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>.
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>.
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>.
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>.
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>.
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>.
7. 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>.
8. 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>.
9. Impact of a protic dimeric ionic liquid on PEM fuel cell performance and durability / L. Wang et al. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 58. P. 40–45. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.163>.

10. Improving stability and efficiency of perovskite solar cells by 1-ethyl-3-methyl imidazolium tetracyanoborate ionic liquid / C. Ri et al. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2024. P. 101829. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101829>.
11. 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>.
12. Ionic liquids as antistatic additives for polymer composites – A review / S. Kosiński et al. *Polymer Testing*. 2022. Vol. 112. P. 107649. URL: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107649>.
13. Recent applications of ionic liquids in quasi-solid-state lithium metal batteries / J. Li et al. *Green Chemical Engineering*. 2021. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.03.001>.
14. Techniques for recovery and recycling of ionic liquids: A review / Y. S. Khoo et al. *Science of The Total Environment*. 2024. P. 171238. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171238>.
15. 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>.
16. Experimental and computational studies of novel cyclic ammonium based ionic liquids as corrosion inhibitors for carbon steel in acid medium / R. A. El-Nagar et al. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61368-w>.
17. Modeling of ionic liquids viscosity via advanced white-box machine learning / S. Kiani et al. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-55147-w>.
18. 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>.

19. Yan T., Chang X.-L., Pan W.-G. Task-specific ionic liquids for carbon dioxide conversion into valuable chemical products: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.064>.
20. Abdullah M. M. S., Al- Lohedan H. A., Faqih N. A. Efficiency of novel polyionic liquid toward the chemical separation of petroleum crude oil emulsions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/app.55597>.
21. 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>.
22. Liu K., Wu p. Small Ionic Liquid- based Molecule Drives Strong Adhesives. *Angewandte Chemie International Edition*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.202403220>.
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. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01218>.
24. 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>.
25. Spectroscopic Evidence for Doubly Hydrogen-Bonded Cationic Dimers in the Solid, Liquid, and Gaseous Phases of Carboxyl-Functionalized Ionic Liquids / L. Hunger et al. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.4c02094>.
26. Polymer Solubility Mechanism in Ionic Liquids: 1H-NMR Spectra and Two-parameter Hydrogen Bonding Analysis / M.-X. Du et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1039/d4cp01703j>.
27. Ionic Liquids as Modifiers for the Electrophysical Characteristics of Fillers and a Polymer Material / O. I. Sidorov et al. *Polymer Science, Series D*. 2024. Vol. 17, no. 2. P. 474–477. URL: <https://doi.org/10.1134/s1995421224700746>.

28. Ramalingam A., Santhi V. M. Evaluation of chemical reactivity and polarity of imidazolium-based ionic liquids using quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Modeling*. 2024. Vol. 30, no. 6. URL: <https://doi.org/10.1007/s00894-024-05984-3>.
29. New role of ionic liquid as accelerator activator in rubber compounds and its influence on curing and mechanical properties / S. Hanumanthrao et al. *Polymer Engineering & Science*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1002/pen.26709>.
30. 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>.
31. 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: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-153-2-104-114>.
32. 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>.
33. Daniel Rauber, Frederik Philippi, Johann Seibert, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann. From current science to school – the facets of green chemistry on the example of ionic liquids // *World Journal of Chemical Education*. – 2019. – № 7(2). – P.153-165.
34. Meysam Mirzaei-Saatlo et al. Performance of ethanolamine-based ionic liquids as novel green electrolytes for the electrochemical energy storage applications // *Elsevier. Electrochimica Acta*. – 2024. – Vol.447. – 143499.
35. Arwa Sultan Alqahtani. Indisputable roles of different ionic liquids, deep eutectic solvents and nanomaterials in green chemistry for sustainable organic synthesis // *Elsevier. Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol.399. – 124469.
36. Бурмистр М.В., Бурмистр Е.М. Алкилароматические полиионены. – УГХТУ: Днепропетровск, 2005. – 131 с.
37. Свєрдліковська 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.

38. Yoshizawa M., Narita A., Ohno H. Ionic liquids for promising ion-conducting polymers // Australian J. Chem. – 2004. – № 2 (57). – P.139-144.
39. Impact of ionic liquids on the thermal properties of polymer composites / A. A. Shamsuri et al. e-Polymers. 2024. Vol. 24, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1515/epoly-2024-0020>.
40. Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties / M. Wojcieszak et al. Molecules. 2024. Vol. 29, no. 2. P. 443. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules29020443>.
41. Liu H., Xie R., Xu Z. Synthesis of Phase- Selective Ionic Liquid Gels and Application to the Synthesis of Ethyl Acetate. Chemical Engineering & Technology. 2023. URL: <https://doi.org/10.1002/ceat.202200594>.
42. Ionenics as Potential Phase Change Materials with Self-Healing Behavior / C. Arriaza-Echane et al. Polymers. 2023. Vol. 15, no. 22. P. 4460. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15224460>.
43. Synthesis and characterization of a di-methacrylated polymerizable ionic liquid through two-step esterification and ion exchange process / E. Kinaci et al. Reactive and Functional Polymers. 2024. Vol. 197. P. 105865. URL: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105865>.
44. Synthesis of a Non-toxic Organic Ionic Liquid Triazole Derivative: Application in Inhibition against Corrosion Copper in a Neutral Chloride Environment. Tropical Journal of Natural Product Research. 2023. Vol. 7, no. 9. URL: <https://doi.org/10.26538/tjnpr/v7i9.17>.
45. Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents / M. Wojcieszak et al. Journal of Molecular Liquids. 2023. P. 122050. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122050>.
46. Вульфсон, Н.С. Препаративная органическая химия : *практическое руководство по препаративной органической химии* / [под ред. Н.С. Вульфсон]. – М.: Химия, 1964. – 908 с.
47. Шестак, Я. Теория термического анализа / Я. Шестак; [пер. с англ.] – М.: Мир, 1987. – 456 с.

48. Braido, A. Полный чувствительный графический метод расчета данных ТГА / A. Braido. // J. Polymer Sci., Part. A-2. – 1969 – № 7. – С. 1761–1769.

49. Biller H., Strassner T. Synthesis and Physical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) Comprising Imidazolium Cations Blocked with Methyl-, Propyl- and Phenyl- Groups at the C2 Position. Chemistry – A European Journal. 2022. URL: <https://doi.org/10.1002/chem.202202795>.

50. Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents / M. Wojcieszak et al. Journal of Molecular Liquids. 2023. P. 122050. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122050>.

51. New Room Temperature Ionic Liquids Prepared from an Old Phosphine: Using Branching and Diastereomeric Mixtures to Inherently Benefit Physical Properties / N. Cena et al. Journal of Molecular Liquids. 2023. P. 121762. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121762>.

52. Scope and Limitations in the Synthesis of Glucosamine- based Ionic Liquids / M. Komabayashi et al. Asian Journal of Organic Chemistry. 2023. URL: <https://doi.org/10.1002/ajoc.202300093>.

53. CIPTA O., ALNI A., HERTADI R. Synthesis of pyridinium-based ionic liquids and their application to improve Candida rugosa lipase stability in a methanol-water solvent system. Turkish Journal of Chemistry. 2023. Vol. 47, no. 2. P. 307–320. URL: <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3539>.

54. Synthesis and Behavior of Hexamethylenetetramine-Based Ionic Liquids as an Active Ingredient in Latent Curing Formulations with Ethylene Glycol for DGEBA / D. Zielinski et al. Molecules. 2023. Vol. 28, no. 2. P. 892. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules28020892>.

55. 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>.

56. 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>.

57. 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>.
58. 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>.
59. 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>.
60. 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>.
61. 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>.
62. 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>.
63. 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>.
64. 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>.
65. 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>.

66. 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>.

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

68. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы – Л.: Гостхимиздат, 1962. – 964 с.

69. Бурмістр О.М., Свердліковська 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.

70. 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.

71. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітряної робочої зони. [Текст] - Введ. з 1989-01-01. - М.: ИПК 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.

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

74. Правила улаштування електроустановок. [Перше переглянуте, перероблене, доповнене та адаптоване до умов України видання, станом на 2017-08-21]. Харків : Форт, 2017. 704 с

75. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях [Чинний від 2012-09-11]. Наказ № 1192. Київ : МНС України, 2012. 15 с.

76. Рожков, А. П. Пожежна безпека [Текст] : справ. изд. / А. П. Рожков. – К.: Пожінформтехніка, 1999. – 256 с.

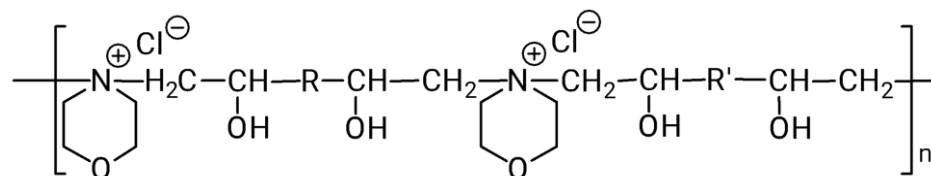
77. ДБН В.2.5-28:2018. Природне і штучне освітлення. [Чинний від 2019- 03-01]. Київ: НДІБК, 2019. 76 с.
78. Sverdlikovska O. S., Potapchuk M. O. Ionic Conductivity and Glass Transition Temperature of Ionene-Type Polymeric Ionic Liquids. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. № 3. P. 43–55.
79. 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>.
80. 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>.
81. Свердліковська, О.С. Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – перспективні іонні рідини. – Дніпропетровськ, 2014. – 264 с.
82. ДСТУ Б В.1.1-36:2016 Визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. [Чинний від 2017-02-01]. Київ : УкрНДІЦЗ, 2017. 31 с.
83. Kosiński S., Rykowska I., Gonsior M., Krzyżanowski P. Ionic liquids as antistatic additives for polymer composites – A review // *Polymer Testing*. 2022. Vol. 112. Article 107649. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107649.
84. Potaufoux J.-E., Odent J., Notta-Cuvier D., Lauro F., Raquez J.-M. A comprehensive review of the structures and properties of ionic polymeric materials // *Polymer Chemistry*. 2020. Vol. 11. P. 5914–5936. DOI: 10.1039/D0PY00770F.
85. Zhang S.-Y., Zhuang Q., Zhang M., Wang H., Gao Z., Sun J.-K., Yuan J. Poly(ionic liquid) composites // *Chemical Society Reviews*. 2020. Vol. 49. P. 1726–1755. DOI: 10.1039/C8CS00938D.
86. Wei L., Wang L., Cui Z., Liu Y., Du A. Multifunctional Applications of Ionic Liquids in Polymer Materials: A Brief Review // *Molecules*. 2023. Vol. 28, № 9. Article 3836. DOI: 10.3390/molecules28093836.

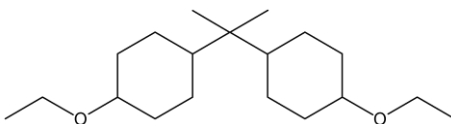
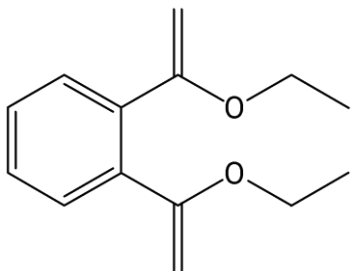
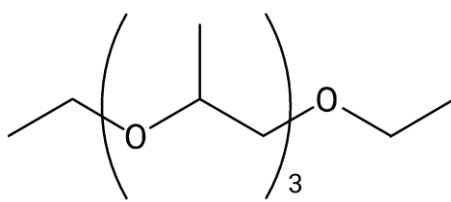
87. Kubisa P. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2005. Vol. 43. P. 4675–4683. DOI: 10.1002/pola.20971.

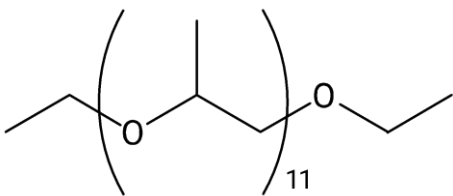
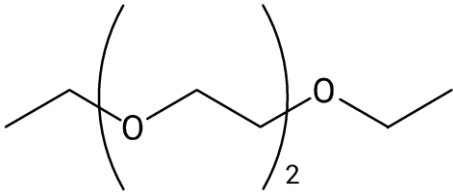
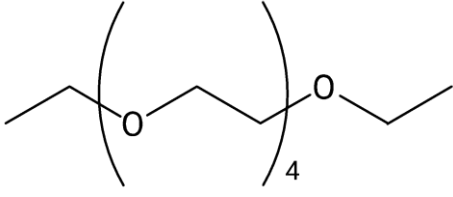
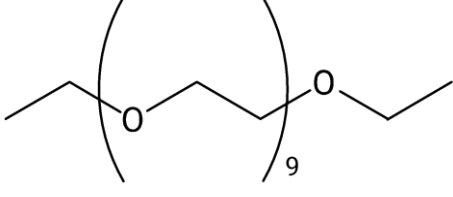
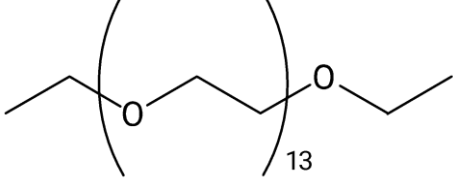
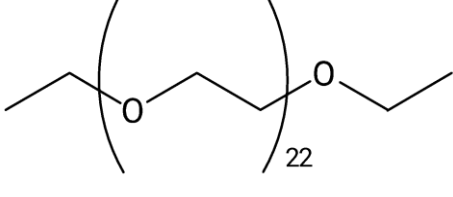
88. Azimi B., Maleki H., Gigante V., Bagherzadeh R., Mezzetta A., Cinelli P., Lazzeri A., Danti S. Cellulose-based fiber spinning processes using ionic liquids // Cellulose. 2022. Vol. 29. P. 3079–3129. DOI: 10.1007/s10570-022-04473-1.

ДОДАТОК

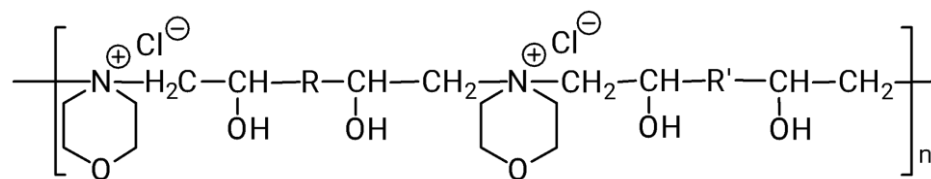
Таблиця 1 – Характеристика полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули

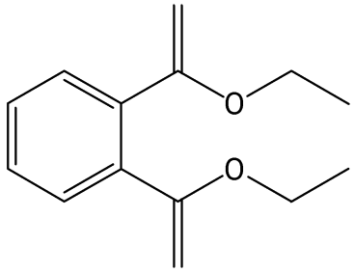
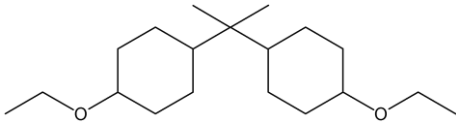
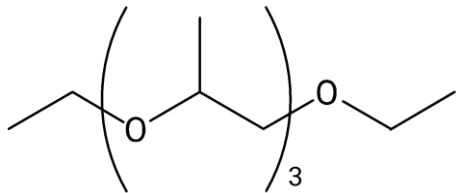
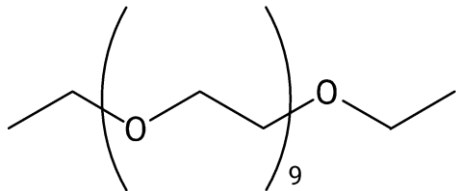


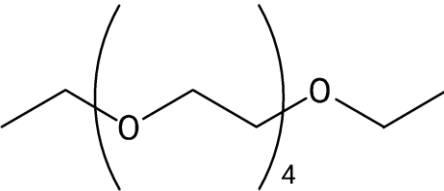
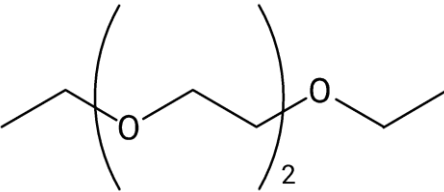
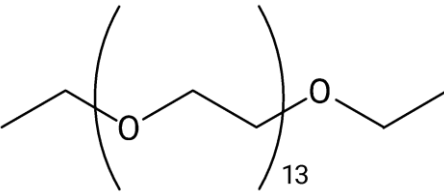
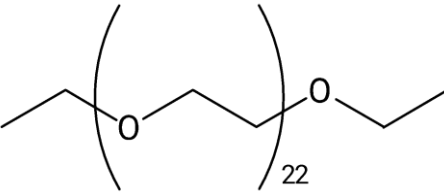
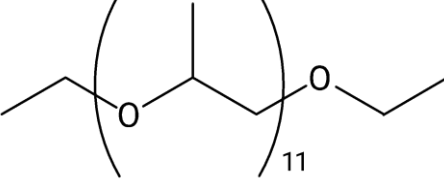
Назва	R=R'	n	Вміст Нітрогену, % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Вміст Галогену, % $\frac{\text{теор.}}{\text{практ.}}$	Показник заломлення (n_D^{20})
C-1-1		30	$\frac{0,17}{0,17}$	$\frac{0,43}{0,43}$	0,805
C-2-2		20	$\frac{0,20}{0,22}$	$\frac{0,52}{0,54}$	1,536
C-3-3		10	$\frac{0,46}{0,45}$	$\frac{1,17}{1,16}$	1,605
C-4-4		35	$\frac{0,13}{0,13}$	$\frac{0,32}{0,32}$	0,895

C-5-5		50	$\frac{0,05}{0,07}$	$\frac{1,13}{1,15}$	0,766
C-6-6		42	$\frac{0,16}{0,15}$	$\frac{0,41}{0,40}$	0,972
C-7-7		33	$\frac{0,12}{0,15}$	$\frac{0,31}{0,34}$	0,854
C-8-8		30	$\frac{0,07}{0,08}$	$\frac{0,17}{0,18}$	0,798
C-9-9		58	$\frac{0,04}{0,05}$	$\frac{0,10}{0,11}$	0,758
C-10-10		80	$\frac{0,02}{0,04}$	$\frac{0,05}{0,07}$	0,655

Таблиця 2 – Температура склування, іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



Назва	R=R'	n	$I_{\text{пит}}/C,$ дл/г	Питома іонна провідність (σ), $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20 ⁰ С	Температура склування, ⁰ С
С-3-3		10	1,08	$0,452 \cdot 10^{-1}$	-143
С-2-2		20	4,08	$0,322 \cdot 10^{-1}$	-126
С-4-4		35	6,32	$0,298 \cdot 10^{-2}$	-79
С-8-8		30	4,73	$0,296 \cdot 10^{-2}$	-73

C-7-7		33	5,87	$0,255 \cdot 10^{-2}$	-71
!!!C-6-6		42	8,09	$0,223 \cdot 10^{-2}$	-69
C-9-9		58	8,28	$0,812 \cdot 10^{-3}$	-67
C-10-10		80	9,14	$0,054 \cdot 10^{-4}$	-63
C-1-1		30	9,65	$0,813 \cdot 10^{-5}$	-61
C-5-5		50	4,05	$0,676 \cdot 10^{-5}$	-60

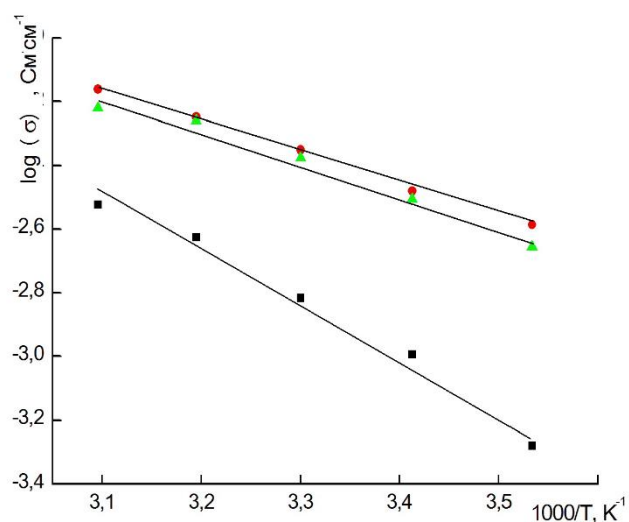


Рис. 6. Температурна ($1000/T$) залежність питомої іонної провідності ($\log \sigma$) полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину: 1 – С-8-8; 2 – С-4-4; 3 – С-1-1

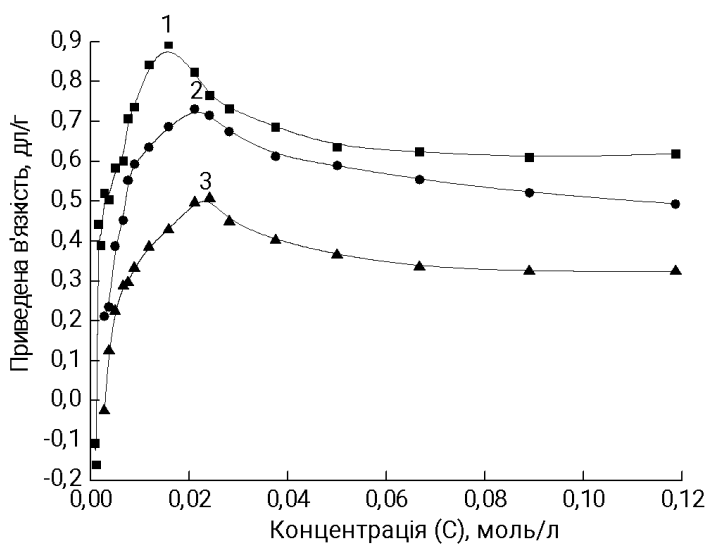
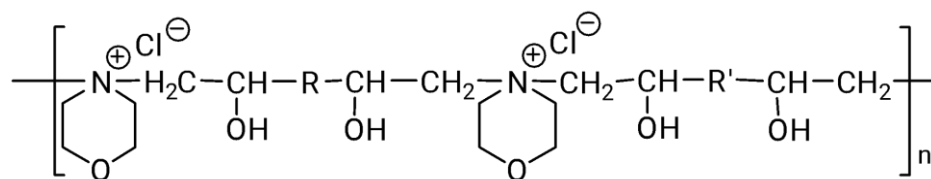
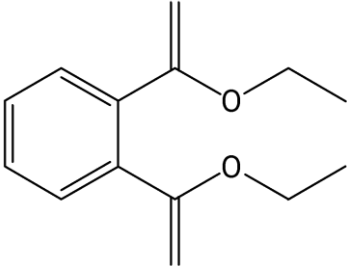
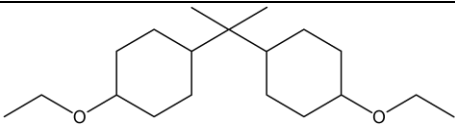
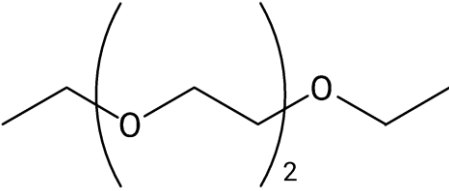
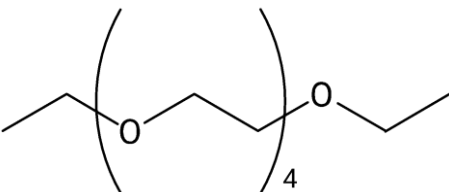
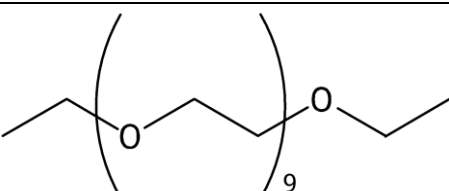
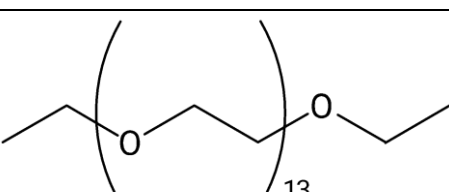
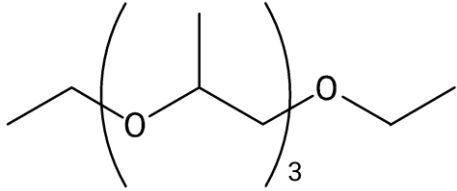
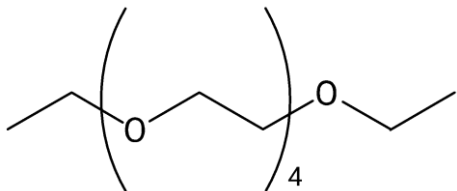
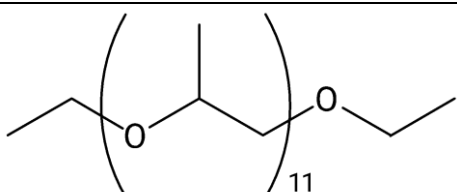
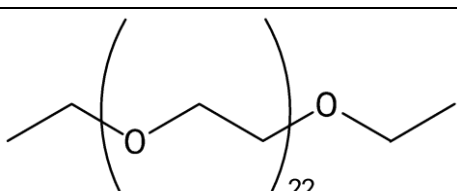
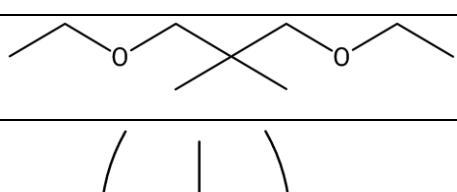
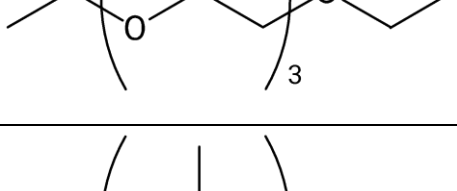
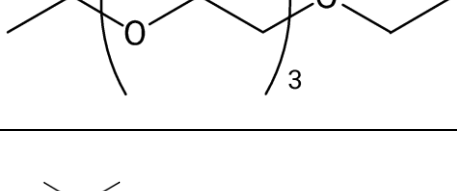


Рис. 7. Концентраційна (C) залежність приведеної в'язкості ($\eta_{пр.}$) полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину у воді: 1 – С-1-1; 2 – С-8-8; 3 – С-4-4

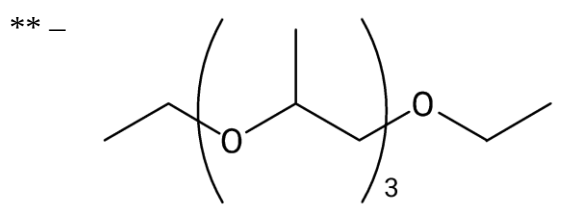
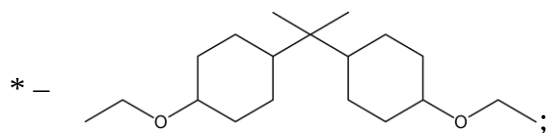
Таблиця 3 – Іонна провідність полімерних іонних рідин іоненового типу на основі тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули



Назва	R	R'	n	$\overline{M}_n$	$I_{\text{пит}}/C$, дл/г	$\int$, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
C-2-3	*		15	10725	2,52	$0,426 \cdot 10^{-1}$
C-2-2	*		20	10780	4,08	$0,322 \cdot 10^{-1}$
C-2-6	*		10	10710	2,84	$0,158 \cdot 10^{-1}$
C-2-7	*		11	10065	1,97	$0,976 \cdot 10^{-1}$
C-2-8	*		11	10725	2,04	$2,742 \cdot 10^{-2}$
C-2-9	*		5	9515	0,92	$0,857 \cdot 10^{-2}$

C-2-4	*		13	10023	4,56	$0,624 \cdot 10^{-2}$
C-4-7	**		10	10270	3,25	$0,524 \cdot 10^{-2}$
C-2-5	*		13	10387	1,02	$1,524 \cdot 10^{-3}$
C-2-10	*		12	10308	1,87	$0,253 \cdot 10^{-3}$
C-2-1	*		17	10455	5,85	$0,626 \cdot 10^{-4}$
C-4-4	**		16	10416	3,98	$0,483 \cdot 10^{-2}$
C-4-4	**		35	22785	6,32	$0,298 \cdot 10^{-2}$

Примітка.



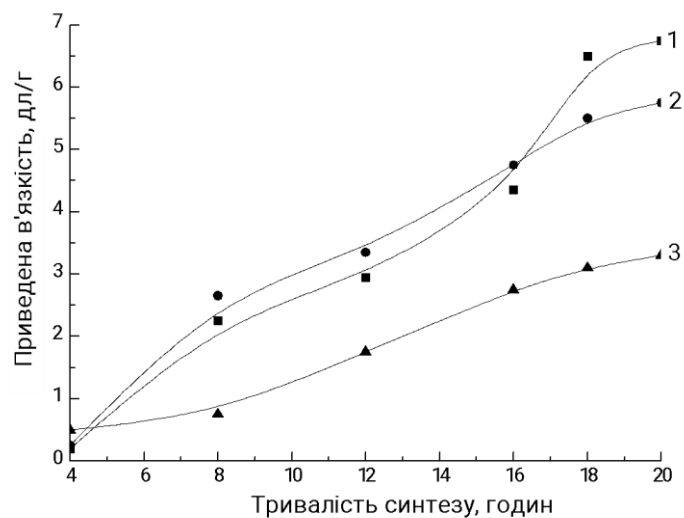


Рис. 9. Залежність приведеної в'язкості розчинів полімерних іонних рідин іоненового типу від тривалості реакції при концентрації мономерів 0,5 моль/л і температурі реакції 50⁰С: 1 – С-6-6, 2 – С-4-4, 3 – С-2-2

Таблиця 4 – В'язкість та розчинність полімерних іонних рідин іоненового типу

Шифр третинного діаміну	Шифр дихлориду	Розчинник (співвідношення)	$\eta_{\text{пит/с}}$	Розчинність полімеру	Вихід, %
ТДА-10	ДГ-10	ацетон-вода (70:30)	0,72	добре розчинні	86,56
		ацетон-вода (60:40)	0,61	нерозчинні або частково розчинні	81,25
		ацетон-вода (50:50)	0,52	нерозчинні або частково розчинні	78,63
		ацетон-вода (50:50 змінний склад)*	0,48	нерозчинні або частково розчинні	86,67

		ацетон-етанол (50:50)	0,88	добре розчинні	75,75
		ацетон-метанол (60:40)	0,43	добре розчинні	73,38
		етанол	0,95	нерозчинні або частково розчинні	79,86
		метанол	0,88	добре розчинні	75,34
ТДА-7	ДГ-7	етанол-вода (70:30)	1,81	добре розчинні	97,45
		етанол-вода (60:40)	1,86	нерозчинні або частково розчинні	95,94
		етанол-вода (50:50)	2,06	нерозчинні або частково розчинні	94,62
		етанол-вода (50:50 змінний склад)*	2,95	нерозчинні або частково розчинні	90,45
		ацетон-етанол (30:70)	0,93	добре розчинні	74,51
		ацетон-етанол (50:50)	0,99	добре розчинні	79,55
		ацетон-метанол (60:40)	0,75	добре розчинні	76,28
		ацетон-вода (70:30)	1,49	добре розчинні	83,98
		ацетон-вода (60:40)	1,66	нерозчинні або	86,79

				частково розчинні	
		ацетон-вода (50:50)	1,54	нерозчинні або частково розчинні	83,33
		ацетон-вода (60:40 змінний склад)	1,78	нерозчинні або частково розчинні	79,99
ТДА-9	ДГ-9	етанол-вода (70:30)	1,48	нерозчинні або частково розчинні	95,58
		етанол-вода (60:40)	1,36	добре розчинні	95,45
		етанол-вода (50:50)	1,28	нерозчинні або частково розчинні	92,67
		етанол-вода (50:50 змінний склад)*	1,30	нерозчинні або частково розчинні	93,59
		ацетон-етанол (60:40)	0,83	добре розчинні	89,17
		ацетон-метанол (60:40)	0,77	добре розчинні	77,31
		етанол	1,07	добре розчинні	88,85
		метанол	0,27	добре розчинні	73,79
		ацетонітрил	0,48	добре розчинні	82,55
ТДА-8	ДГ-8	етанол-вода (70:30)	1,73	добре розчинні	97,52

		етанол-вода (60:40)	1,85	нерозчинні або частково розчинні	89,53
		етанол-вода (50:50)	1,99	нерозчинні або частково розчинні	98,67
		етанол-вода (50:50 змінний склад)*	2,65	нерозчинні або частково розчинні	94,31
		ацетон-етанол (30:70)	0,86	нерозчинні або частково розчинні	86,27
		ацетон-етанол (50:50)	0,93	добре розчинні	84,28
		ацетон-метанол (60:40)	0,79	добре розчинні	85,49