

СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ ІОННИХ РІДИН ІОНЕНОВОГО ТИПУ

Свердліковська О. С., Бурмістр М. В., Черваков О. В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна
o.sverdlikovska@gmail.com

Синтез полімерних іонних рідин іоненового типу на основі полімерних четвертинних амонієвих солей (ППР) здійснено реакцією поліконденсації еквімолекулярних кількостей третинних діамінів на основі морфоліну (ТДА) з алкілароматичними й аліфатичними дигалогенідами (ДГ). Взаємодія ТДА з ДГ проводили у органічних розчинниках та їх сумішах з водою. Використання суміші розчинників обумовлено фізичними властивостями компонентів. Вихідні мономери добре розчинні в органічних розчинниках і погано розчиняються у воді, а утворені олігомери та полімер добре розчинні у воді. З метою синтезу ППР з високою в'язкістю було встановлено оптимальний склад розчинника. При цьому діелектрична проникність розчинників синтезу ППР змінюється від $\epsilon=21$ (ацетон) до $\epsilon=81$ (вода). Так, в суміші ацетон–органічний розчинник вихід продукту поліконденсації низький, а в'язкість мінімальна. Додавання води до суміші розчинників у різному співвідношенні компонентів ацетон–вода приводить до отримання полімерів з високою в'язкістю та меншим виходом. На підставі цих даних ППР з більшою в'язкістю та виходом отримували при оптимальному співвідношенні ацетон–вода у розчиннику змінного складу 50:50. Для отримання полімерного продукту з високою в'язкістю та виходом реакцію проводили в суміші органічний розчинник–вода змінного складу: вихідні мономери розчиняли в ацетоні, а під час синтезу в реакційну суміш початково додавали воду для розчинення продуктів зростання ланцюга полімеру.

В'язкість ППР залежить не лише від природи та складу розчинника, а і від реакційної здатності олігомерів і вихідних мономерів, насамперед від основності амонієвої складової. Константи швидкості реакції корелюють із основністю цих ТДА: із зростанням основності ТДА збільшується їх реакційна здатність. Незначна зміна константи швидкості реакції в залежності від будови і основності вихідних мономерів, ймовірно, пов'язана з тим, що просторовий фактор великого замісника у ТДА домінує у даній реакції. Аналогічна закономірність спостерігається і для в'язкості полімеру: із збільшенням швидкості реакції утворення полімеру в'язкість останнього зростає.

Пошук оптимальних умов синтезу (концентрація вихідних мономерів, склад розчинника, температура та час реакції) ППР проводили до ступеня конверсії реакції не менше $R=0,99$. Під час експерименту визначення кінетики реакції отримання ППР було обрано час синтезу – 8 годин. Кінетична залежність має лінійний характер кривих у діапазоні 4-6 годин при досягненні 50-70 % ступенів перетворення.

Таким чином, у роботі розроблено спосіб синтезу ППР за реакцією взаємодії отриманих ТДА і ДГ у розчиннику змінного складу ацетон–вода, що дозволяє проводити реакцію у гомогенному середовищі. Синтез проводили за температури 50-60 °С протягом 14-16 годин. Концентрація вихідних мономерів для отримання ППР аліфатичної будови складає 0,3 моль/л, а для ППР алкілароматичної будови – 0,4 моль/л.

Нові полімерні іонні рідини іоненового типу на основі морфоліну мають суттєво вищий рівень (на чотири-пять порядків) іонної провідності ($\sim 10^{-1} \div 10^{-6}$ См·см⁻¹) при збереженні властивостей до температури -28 °С \div -135 °С порівняно з відомими світовими аналогами на основі полімерних іонних рідин, отриманих радикальною полімеризацією метакрилатних мономерів похідних пірролідінію, імідазолію.