

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

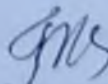
Магістерська робота

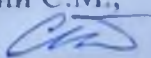
освітній ступінь - магістр

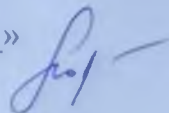
на тему: «ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ
НА ОСНОВІ ЦІАН- І ДИФЕНІЛГУАНІДИНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ»

Виконала студентка 2-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія

 Кутова Катерина Володимирівна

 Керівник: Жалніна Г.Г.,
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Кобилінський С.М.,
кандидат хімічних наук 
(прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена
з оцінкою «Відмінно (91)» 

Секретар ЕК: Побігай Г.А..
« 12 » червня 2025 р.

Київ 2025

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Магістерська робота

освітній ступінь - магістр

на тему: **«ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРИ
НА ОСНОВІ ЦІАН- І ДИФЕНІЛГУАНІДИНУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ»**

Виконала студентка 2-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія

Кутова Катерина Володимирівна

Керівник: Жалніна Г.Г.,
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент : Кобилінський С.М.,
кандидат хімічних наук _
(прізвище і підпис)

Магістерська робота захищена
з оцінкою «_____»

Секретар ЕК: Побігай Г.А..
«___» _____ 2025 р.

Київ 2025

ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	8
1.1. Гіпперрозгалужені полімери та дендримери: особливості структури, властивості.....	8
1.2. Методи синтезу гіпперрозгалужених полімерів.....	11
1.3. Застосування гіпперрозгалужених полімерів.....	16
1.4. Дендримери : будова, синтез, застосування	18
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	26
2.1. Реактиви та матеріали	26
2.2 Методика синтезу гіпперрозгалужених олігоестерів на основі ціан та дифенілгуанідину в іонній формі.....	27
2.3. Методика синтезу гіпперрозгалуженого аліфатичного олігоестеру на основі ціангуанідиновмісного олігомеру.....	28
2.4. Методика синтезу гіпперрозгалуженого ароматичного олігоестеру на основі ціангуанідиновмісного олігомеру.....	29
2.5. Методика синтезу гіпперрозгалуженого аліфатичного олігоестеру на основі дифенілгуанідиновмісного олігомеру.....	30
2.6. Методика синтезу гіпперрозгалуженого ароматичного олігоестеру на основі дифенілгуанідиновмісного олігомеру.....	31
2.7. Методика синтезу олігоестерів з ковалентним зв'язком.....	32
2.8. Синтез отвердненої композиції гуанідинвмісних олігоестерів на основі дифеніл- та ціаногуанідину	32
2.9. Дослідження будови гіпперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів методами ІЧ-спектроскопії	33

2.10. Дослідження теплофізичних характеристик методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК).....	33
2.11. Дослідження температури деструкції методом термогравіметричного аналізу (ТГА).....	34
2.12. Методи дослідження йонної провідності синтезованих гуанідинвмісних олігоестерів.....	34
2.13. Визначення фізико-механічних властивостей (міцності при відриві та міцності при зсуві) синтезованих гуанідинвмісних олігоестерів	35
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	36
3.1. Синтез гіперрозгалужених полімерів на основі ціаногуанідину та дифенілгуанідину.....	36
3.2. Синтез гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів на основі гуанідинмодифікованих олігомерів.....	39
3.3 Синтез гіперрозгалуженого олігоестеру з кінцевими ціан- та дифенілгуанідиновими фрагментами з ковалентним зв'язком	43
3.4. Визначення будови гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів методами ІЧ-спектроскопії.....	44
3.5. Визначення теплофізичних характеристик гіперрозгалужених олігоестерів методом (ДСК).....	48
3.6. Визначення температури деструкції гіперрозгалужених олігоестерів методом ТГА.....	50
3.7. Дослідження йонної провідності синтезованих гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів.....	52
3.8 Визначення фізико-механічних властивостей гіперрозгалужених гуанідинвмісних ароматичних олігоестерів.....	58
ВИСНОВКИ.....	62
ДОДАТОК А. ІЧ-спектри синтезованих гіперрозгалужених олігоестерів на основі ціан- та дифенілгуанідину.	63

ДОДАТОК Б. Результати вимірювання температури деструкції зразків гіперрозгалужених поліестерів на основі ціан- та дифенілгуанідину методом ДСК	66
ДОДАТОК В. Результати вимірювання температури деструкції зразків гіперрозгалужених поліестерів на основі ціан- та дифенілгуанідину методом ТГА	68
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	70

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГМ – гіперрозгалужені макромолекули

ГП – гіперрозгалужені полімери

ТГА – термогравіметричного аналіз

ДСК – динамічна сканувальна калориметрія

СП - ступінчаста поліконденсація

СВП - самоконденсуюча вінілова полімеризація

ПЕ – паливні елементи

ППМ – протонпровідні мембрани

ВСТУП

Сучасний розвиток науки та технологій зумовлює постійну потребу у створенні нових матеріалів з унікальними властивостями, які можна застосовувати в різних галузях — від екології та медицини до енергетики й промислового виробництва.

Однією з перспективних груп для дослідження є гіперрозгалужені полімери. Завдяки своїй тривимірній структурі та високій функціональності вони привертають увагу науковців у всьому світі. Зокрема, введення в їхню структуру функціональних груп, таких як ціан- або дифенілгуанідинові фрагменти, сприяє підвищенню хімічної активності полімерів і покращенню їхніх фізико-хімічних властивостей. Гіперрозгалужені полімери на основі ціан- та дифенілгуанідину викликають великий інтерес для досліджень, адже можуть дійсно допомогти у вирішенні ряду сучасних проблем як у технологіях, так і в екології.

Такі полімери розглядають як перспективні матеріали для очищення стічних вод, створення спеціальних захисних покриттів, розробки протонпровідних мембран для паливних елементів, а також як компоненти для зміцнення епоксидних смол. Завдяки своїй незвичній структурі вони відкривають можливість «підлаштувати» матеріал під конкретні вимоги — що особливо цінно в умовах швидкого розвитку сучасних технологій.

Актуальність роботи полягає у синтезі нових функціоналізованих гіперрозгалужених олігоестерів на основі похідних гуанідинів для надання їм нових специфічних властивостей.

Метою роботи є синтез гіперрозгалужених олігоестерів на основі ціан- та дифеніл гуанідинових фрагментів та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Для досягнення мети роботи бути поставлені такі **завдання**:

- синтезувати гіперрозгалужені гуанідинвмісні олігоестери;
- підтвердити будову одержаних олігоестерів методом ІЧ-спектроскопії;
- дослідити теплофізичні характеристики синтезованих олігоестерів методами динамічної сканувальної калориметрії (ДСК) та термогравіметричного аналізу (ТГА);
- дослідити йонну провідність синтезованих гуанідинвмісних олігоестерів для застосування у протонпровідних мембранах для паливних елементів.
- дослідити фізико-механічні властивості гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів як можливих компонентів покриття та отверджувачів епоксидних полімерів.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Гіперрозгалужені полімери та дендримери: особливості структури, властивості

Гіперрозгалужені макромолекули (ГМ), відомі також як гіперрозгалужені полімери (ГП), є високомолекулярними сполуками з унікальною тривимірною (3D) розгалуженою структурою, що вирізняє їх серед інших типів полімерів, таких як лінійні полімери чи дендримери. Їхня висока ступінь розгалуження та велика кількість кінцевих функціональних груп забезпечують виняткові фізичні та хімічні властивості, які відкривають широкі перспективи для застосування в різних галузях науки й техніки.

Особливістю гіперрозгалужених полімерів є їхня менш упорядкована структура порівняно з дендримерами, що мають чітко визначену симетричну будову. Дендримери складаються з центрального ядра, від якого розходяться гілки (дендрони), формуючи кілька рівнів або поколінь, будова дендримеру зображена на рис 1.1. [9].

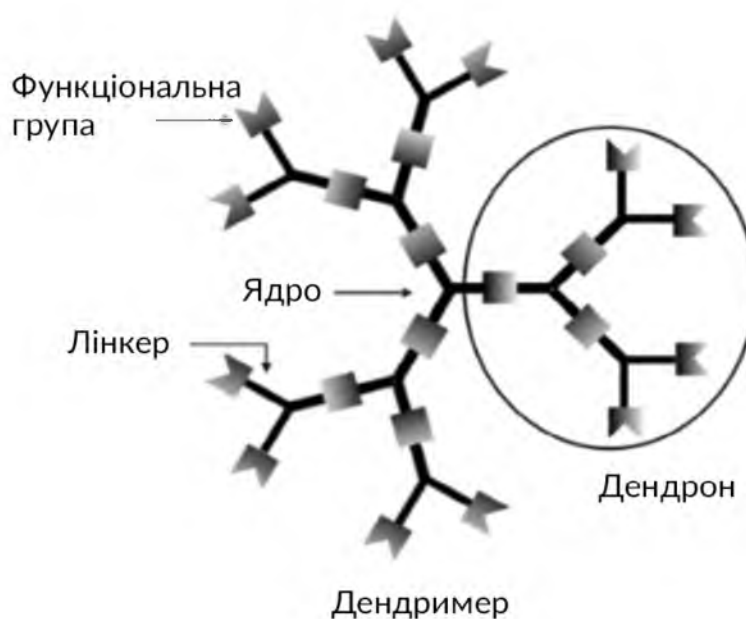


Рис. 1.1. Будова дендримеру

Гіперрозгалужені полімери привертають дедалі більше уваги через свої незвичні властивості. Вони суттєво відрізняються від звичних лінійних полімерів — насамперед за рахунок своєї будови. Наприклад, через численні розгалуження такі полімери мають значно нижчу в'язкість, що зручно у виробництві та при обробці. Ще один важливий аспект — велика кількість кінцевих функціональних груп. Саме вони відкривають можливість для подальшої хімічної модифікації.

Дендримери — близькі за структурою до гіперрозгалужених полімерів, але синтезувати їх складніше. Вони мають ідеально впорядковану наноструктуру, це важливо для використання у медицині чи нанотехнологіях. Проте це робить їх дорожчими у виробництві. Гіперрозгалужені полімери — у цьому сенсі «золота середина»: вони не настільки структурно досконалі, але набагато доступніші, а значить — краще підходять для промислового застосування. Їх вже починають використовувати як мастила, покриття, а також у розробці нових матеріалів для електроніки та енергетики. [5].

Порівняно з лінійними, розгалуженими чи зшитими макромолекулами, гіперрозгалужені полімери та дендримери мають унікальні властивості, які зумовлені їхньою структурою. У той час як лінійні полімери обмежені своєю одномірною будовою, ГП і дендримери завдяки тривимірній структурі забезпечують більшу функціональність і адаптивність, порівняльні властивості полімерів різної будови зображені на таблиці 1.1 [4].

Гіперрозгалужені полімери вирізняються тим, що мають високу функціональність і при цьому — низьку в'язкість. Це пов'язано з їхньою розгалуженою структурою, яка робить їх зручнішими в обробці, ніж лінійні полімери такої ж молекулярної маси.

Ароматичні поліетери, як правило, мають вищу температуру плавлення і склування порівняно з аліфатичними. Така термостійкість дозволяє використовувати їх у середовищах з підвищеними температурами.

Таблиця 1.1. Порівняльна характеристика полімерів різної будови

Властивість	Лінійні	Гіперрозгалужені	Дендримери
Топологія	1D, лінійна	3D, нерегулярна	3D, регулярна
Синтез	Одноетапний, простий	Одноетапний, відносно простий	Багатоетапний, трудомісткий
Очищення	Осадження	Осадження або класифікація	Хроматографія
Масштабування	Вже можливо, легко	Вже можливо, легко	Складно
Молекулярна маса (MW)	Відмінна	Відмінна	Ідентична
Індекс полідисперсності (PDI)	>1.1	>1.1	1.0 (<1.05)
Ступінь розгалуження (DB)	0	0.4–0.6	1.0
Заплутування молекул	Сильне	Слабке	Дуже слабке або відсутнє
В'язкість	Висока	Низька	Дуже низька
Розчинність	Низька	Висока	Висока
Функціональні групи	На двох кінцях	На лінійних і кінцевих одиницях	На периферії (кінцевих одиницях)
Реакційна здатність	Низька	Висока	Висока
Механічна міцність	Висока	Низька	Дуже низька

Через специфіку структури, ці полімери краще розчиняються в різних органічних розчинниках. Це важливо, наприклад, у виробництві клеїв і покриттів, де стабільна консистенція відіграє ключову роль. Завдяки невисокій в'язкості їх легко наносити — як методом лиття, так і напиленням [3].

Механічні властивості гіперрозгалужених полімерів можна змінювати завдяки модифікуванню кінцевих груп або поєднанням їх з іншими матеріалами. Це забезпечує широкий спектр застосувань від гнучких покриттів до жорстких композитів [4].

Синтез ГП простіший порівняно з дендримерами, це робить їх більш доступними для широкого спектра застосувань, хоча у випадку де потрібна висока структурна точність, кращими для використання вважаються дендримери.

Прикладом ГП є Boltorn™ Regular H30 — це гіперрозгалужений поліестер на основі біс-МРА (2,2-біс(гідроксиметил)пропіонової кислоти), що характеризується високим вмістом гідроксильних груп на поверхні. Гіперрозгалужений поліестер «Boltorn™ Regular H30» містить в середньому 32 гідроксильні групи і може застосовуватися як прекурсор для створення дендритно-лінійних макромолекул, для модифікації поверхні, а також як зшивальний агент у термореактивних системах та в інших галузях.

Гіперрозгалужені макромолекули привертають увагу дослідників завдяки своїм унікальним структурним особливостям і широкому спектру можливого застосування. Їх досить легко синтезувати, при цьому вони мають високу функціональність, що відкриває шлях до використання в різних технологіях — як у промисловості, так і в біомедицині.

У медичних дослідженнях ці полімери вже використовують як носії для ліків. Їхня структура дозволяє «вбудовувати» активні речовини всередину макромолекули, що може покращити стабільність і біодоступність препаратів. Окрім цього, завдяки великій кількості активних кінцевих груп, гіперрозгалужені полімери проявляють себе як ефективні каталізатори у різних хімічних процесах. Паливні елементи (ПЕ) викликають інтерес як альтернативні джерела енергії завдяки високому коефіцієнту корисної дії та екологічній безпечності [1–3].

Особливу увагу серед них приділяють полімерно-електролітним мембранним ПЕ, які застосовуються в пристроях різного призначення [1, 3, 4]. Основним компонентом таких ПЕ є мембранно-електродний блок із протонопровідною мембраною (ППМ) [2]. Найпоширенішими серед ППМ є аліфатичні перфторовані мембрани (наприклад, “Nafion”, “Flemion”, “Aciplex”, “Dow”), які містять сульфокислотні групи як протонодонори.

Подальший розвиток методів синтезу та модифікації ГП сприятиме розширенню їхнього потенціалу та створенню інноваційних рішень у матеріалознавстві й суміжних дисциплінах.

1.2. Методи синтезу гіперрозгалужених полімерів

Гіперрозгалужені макромолекули (ГП) одержують за допомогою різних методів, кожний з яких впливає на їхні унікальні тривимірні структури та властивості. Використовують такі методи як:

1. Ступінчаста поліконденсація (СП) ;
2. Самоконденсуюча вінілова полімеризація. (СВП);
3. Полімеризація з розкриттям кільця.

Метод *ступінчаста поліконденсація (СП)* передбачає полімеризацію мономерів AB_x ($x \geq 2$), за допомогою одноетапної поліконденсації. Хаотично-розгалужена форма досягається внаслідок нерівномірного росту ланцюгів. Утворені ГП не мають ідеальної симетрії, як у дендримерів, а наявність кінцевих функціональних груп сприяють застосуванню полімерів у нанотехнологіях та біомедицині. Основна перевага цього підходу полягає у простоті синтезу – в процесі не потрібно багатоетапне очищення (як при синтезі дендримерів), також значною перевагою є висока густина функціональних груп та низька в'язкість.

Головним недоліком мономерів AB_2 є складність синтезу їх самих. Відсутність їх економічної та технологічної доступності для виробництва в промислових масштабах, особливо коли речь йде про широкий асортимент різноманітних AB_2 , необхідних для варіювання в необхідних межах властивості конкретного ГП. Також до недоліків можна віднести гелеутворення. Критичний момент перетворення, при якому деревоподібна (розгалужена) структура перетворюється на мережеву, утворюючи тривимірну сітку – це гелева точка. [1]

Метод СП передбачає реакцію багатофункціональних мономерів, що призводить до утворення розгалужених структур за допомогою реакцій конденсації. Він характеризується поступовим збільшенням молекулярної маси в міру прогресування реакції.[1]

Ступінчасту поліконденсацію використовують для створення полімерів із мономерних ланок AB_x з двома або більше функціональними групами (A і B), де зв'язки утворюються внаслідок реакції приєднання (конденсації) функціональних груп A і B. Будову такої мономерної ланки на рис. 1.3.

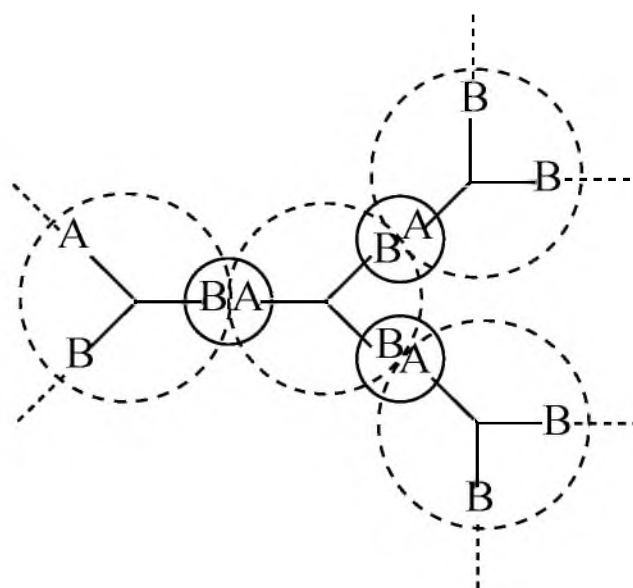


Рис. 1.3. Структура мономерної ланки AB_x

Мономери типу AB_2 мають дві перевагами. По-перше, гілки, що утворюються від обох груп B вихідної молекули AB_2 , в кожному поколінні несуть лише однотипні групи B, які нездатні реагувати один з одним, утворюючи циклічні фрагменти, які кваліфікують у ГП як структурні дефекти. Лише одна гілка, яка росте від групи A, буде містити пару функціональних груп A і B, здатних до циклізації. Очевидно, ймовірність циклізації в цьому випадку буде зменшена від покоління до поколінь внаслідок збільшення кількості груп B при постійному числі групи A, рівної одиниці, незалежно від числа поколінь (рис. 1.4) [8].

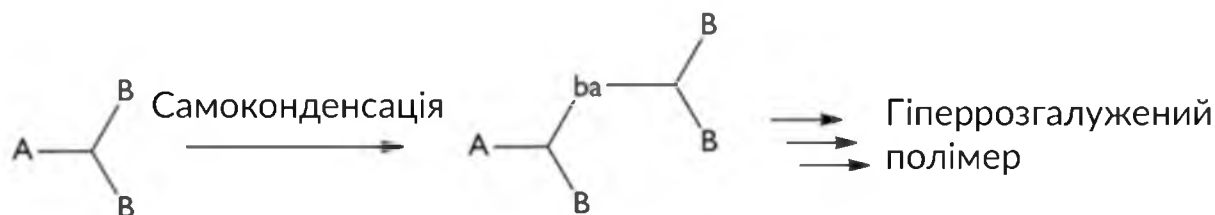


Рис. 1.4. Самоконденсація мономера AB_2 : утворення гіперрозгалужених полімерів із постійною кількістю груп A та збільшеною кількістю груп B

Метод ступінчастої поліконденсації дозволяє здійснювати контрольований синтез, коли мономер AB_2 повільно додається до основної молекули. Цей підхід дає гіперрозгалужені полімери з вузьким розподілом молекулярної маси та підвищеним ступенем розгалуження [2].

Самоконденсаційна вінілова полімеризація (СВП) — це процес полімеризації, визначений Фреше [9]. У цьому методі використовуються мономер, які містять одну вінілову групу та один ініціюючий фрагмент, який називають мономерами AB , для отримання гіперрозгалужених полімерів. СВП — це механізм полімеризації ланцюгового росту мономерів AB , що характеризується полімеризованою вініловою групою (A) та ініціюючим фрагментом (B), який здатний активуватися до B^* . Тому такі мономер називають інімерами (ініціатор + мономер). Прикладами таких полімерів є інімери на основі акрилату, метакрилату та стирену.

Першим етапом механізму СВП є активація групи B^* , яка перетворює неактивну групу B в радикальний, катіонний або аніонний активний центр. Активована група інімера може в цей момент атакувати вінілову групу іншого інімера з утворенням димеру, як показано на рис. 1.5 для полімеризації 3-(1-хлоретил)етенілбензену, мономеру AB , у якому A є стиреном, а B є 1-хлоретилбенzenом [9].

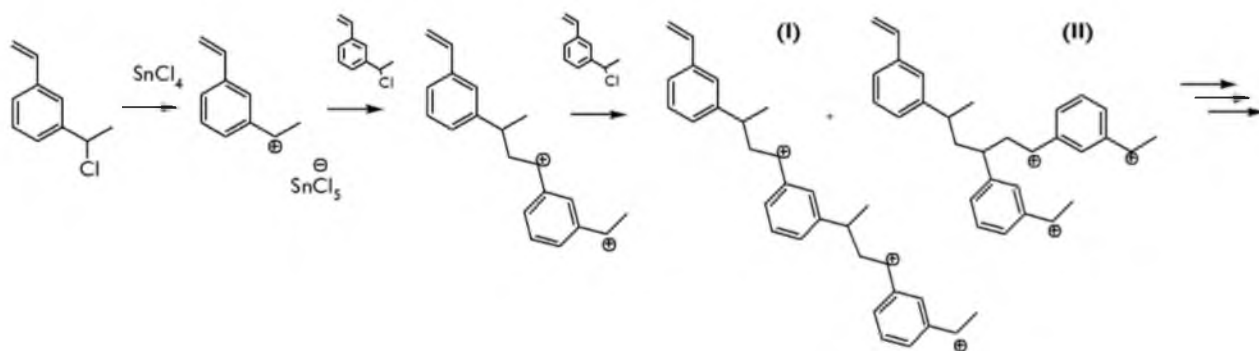


Рис. 1.5. Катіонний процес СВП для 3-(1-хлоретил)-етенілбензену

Отриманий димер тепер має дві активні групи, активовану вінілову групу (центр розмноження) і B^* (центр ініціювання), обидві з яких здатні до розмноження через реакцію з подвійними зв'язками. Процес СВП може бути ініційований катіонним ініціатором, як показано на рис. 1.5, або альтернативно радикальним ініціатором. В цьому останньому випадку полімеризація починається, наприклад, з термолізу ініціатора. Великою перевагою цього методу є розширення концепції гіперрозгалуженого полімеру на вінілові мономеру та процеси росту ланцюга [9].

Крім того, такий підхід є дуже універсальним завдяки використанню кількох інімерів АВ, таких як стирен і заміщені стирени, та дозволяє синтезувати різноманітні будови в полімеризації в одній ємності. Однак метод СВП має деякі недоліки: розподіл молекулярної маси, як правило, дуже широкий ($\bar{M} > 2$) через множинність латентних мономерів AB^* (I та II на рис. 1.5), а також побічні реакції можуть призвести до гелеутворення [9].

Цей метод дозволяє також контролювати розгалуження та молекулярну масу через регулювання умов реакції та співвідношення подачі мономеру [1].

Полімеризація з розкриттям кільця — це метод синтезу полімерів, який передбачає розкриття циклічного мономеру з утворенням полімерного ланцюга. Мономери, що використовуються в цьому методі, зазвичай не містять спочатку точок розгалуження. Однак розгалуження створюється під час реакції розповсюдження, подібно до самоконденсаційної полімеризації вінілу.

Процес такої полімеризації ініціюється додаванням відповідного ініціатора до мономера. Наприклад, аніонна полімеризація гліцидолу з розкриттям кільця може утворювати гіперрозгалужені аліфатичні поліетери, що містять одну епоксидну та одну гідроксильну групу, діючи як латентний мономер AB_2 приклад такої реакції наведений на рис. 1.6.

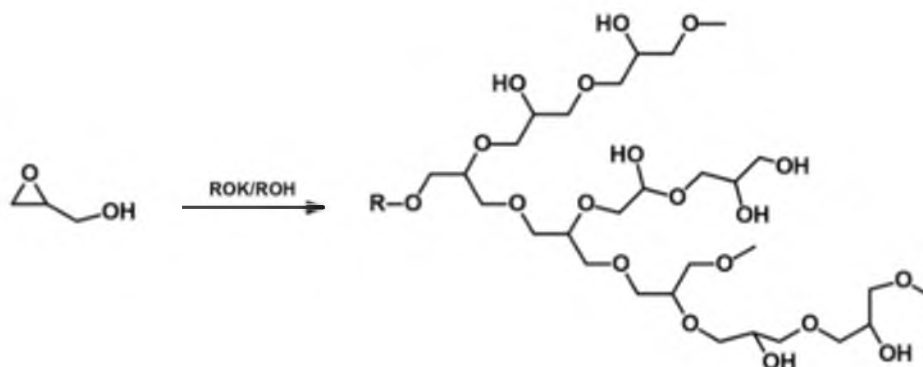


Рис. 1.6. Полімеризація гліцидолу з розкриттям кільця

У цьому методі синтезу використовують циклічні мономери, які розкриваються під час полімеризації для створення розгалужених структур. Це особливо важливо для синтезу гіперрозгалужених полімерів зі специфічними функціональними групами та індивідуальними властивостями, такими як висока розчинність, низька в'язкість і велика кількість реакційноздатних кінцевих груп. [1].

1.3. Застосування гіперрозгалужених полімерів

Завдяки фізичним характеристикам гіперрозгалужених макромолекул ці полімери є чудовими кандидатами для використання в різноманітних сферах застосування. Різноманіття використання гіперрозгалужених полімерів представлено на рис. 1.7 [4].



Рис. 1.7. Напрямки застосування гіперрозгалужених полімерів

Гіперрозгалужені полімери — це тип матеріалів, що привертає увагу завдяки своїй складній структурі та здатності до хімічної адаптації. Саме завдяки численним функціональним групам вони виявляють себе в найрізноманітніших сферах: від нафтохімії й медицини до електроніки, екології та навіть косметичних розробок. Ці полімери можуть витримувати високі температури, чинити опір механічним навантаженням, а також добре поєднуються з біологічними середовищами — і все це відкриває для них цікаві перспективи. Водночас існують і певні "але": вартість їхнього синтезу все ще залишається доволі високою, а технології виробництва потребують доопрацювання й масштабування. Зважаючи на це, дослідження у цій галузі не втрачають актуальності [4].

У сфері нафтопромислової хімії гіперрозгалужені полімери використовуються як ефективні матеріали на різних етапах роботи з сировою нафтою — від її видобутку до транспортування. Зокрема, вони добре проявляють себе як деемульгатори, полегшуючи відокремлення води від нафтової фази. Їхня здатність формувати мережеві структури у водних середовищах істотно підсилює цей ефект. Окрім того, полімери цього типу застосовуються для стабілізації глинистих порід і пригнічення процесів глинистості, що критично важливо для збереження стійкості свердловини.

Ці матеріали витримують високі температури та механічні навантаження, що властиві більшості виробничих процесів у нафтовидобутку. Їхня розгалужена структура не лише додає стійкості, а й відкриває можливості для хімічного налаштування — властивості можна змінювати під певні умови чи завдання. Саме ця універсальність і робить ГП цікавими для розробників нових технологічних рішень у галузі. Незважаючи на переваги - недоліком є висока вартість їх синтезу. Також актуальним залишається питання масштабування — перехід від лабораторних зразків до повноцінного виробництва вимагає подальших досліджень і технічного доопрацювання. У біомедицині гіперрозгалужені полімери можуть змінити підхід до лікування. Наприклад, їх активно вивчають у сфері доставки лікарських засобів. Завдяки складній, розгалуженій структурі вони можуть "захоплювати" активні молекули та доставляти їх, підвищуючи ефективність препаратів, особливо тих, які важко розчиняються [5].

Ще одна властивість — можливість створювати гідрогелі. У поєднанні з біосумісністю це робить полімери корисними в тканинній інженерії, наприклад, для побудови каркасів, на яких можуть рости нові клітини. Окремо варто згадати і про їхню адгезію — це дозволяє використовувати такі матеріали в ролі біомедичних клеїв або покриттів, що добре взаємодіють із живими тканинами. Не все ще ідеально, але потенціал — безсумнівний.

У сфері нанотехнологій гіперрозгалужені полімери відіграють важливу роль як носії для наночастинок і компоненти для синтезу наноматеріалів.

Їх використання підвищує ефективність нанокompозитів, що застосовуються в різних технологічних процесах. У електроніці ГП знаходять застосування при розробці органічних світловипромінюючих діодів (OLED) завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, які сприяють створенню ефективних і довговічних пристроїв [5].

Ще один напрям, де гіперрозгалужені полімери починають активно досліджувати і використовувати — це екологія. Зокрема, дослідники працюють над створенням біорозкладних варіантів, які могли б стати альтернативою звичним синтетичним матеріалам.

Варто зазначити, що ГП застосовують в косметичі. Їх додають у формули для покращення текстури продуктів, стійкості та ефективності доставки активних компонентів на шкіру. З технічного боку — матеріал складний, але саме його гнучкість дозволяє адаптувати властивості під потреби конкретного засобу. Внаслідок цього косметика стає приємнішою у використанні, а виробники отримують більше можливостей для створення унікальних рішень [5].

Гіперрозгалужені полімери вирізняються комплексом властивостей, які дозволяють розглядати їх як універсальні функціональні матеріали з широким спектром застосувань. Хоча питання вартості їхнього синтезу та обмеженої масштабованості на сьогодні залишається актуальним, існують підстави вважати, що подальші вдосконалення технологій отримання й модифікації цих полімерів можуть змінити ситуацію. Поступ у цьому напрямі потенційно відкриває шлях до їхнього ефективного використання в промислових умовах, сприяючи розвитку прикладних технологій у різних галузях науки й виробництва. [5].

1.4. Дендримери: будова, синтез, застосування

Дендритні макромолекули мають деревоподібну структуру з центральним ядром і кількома одиницями розгалуження. Ця будова забезпечує вищий ступінь функціональності порівняно з лінійними або розгалуженими структурами [1].

Чітко визначений розмір і форма: дендримери демонструють точну молекулярну будову з певною кількістю розгалужених одиниць [5]. Дендримери класифікують за поколіннями (наприклад, G-0, G-1, G-2). Дендримери нижчого покоління, як правило, мають більш відкриту та асиметричну структуру, тоді як більш високі покоління приймають більш компактну, кулясту форму через посилене розгалуження [5].

Дендримери представляють собою клас високо розгалужених макромолекул, які поділяють на кілька категорій залежно від форми, структурних особливостей та функціональних властивостей. Серед основних типів виділяють: 1) прості дендримери; 2) гібридні дендримери; 3) пептидні дендримери; 4) багатомовні дендримери; 5) амфіфільні дендримери.

Прості дендримери мають лінійний тип розгалуження і вважаються базовою структурною формою цього класу макромолекул. Гібридні дендримери відрізняються тим, що поєднують у собі різні дендритні архітектури або включають функціональні групи різного хімічного характеру, що значно розширює їхні фізико-хімічні та функціональні можливості. Пептидні дендримери сформовані з пептидних ланцюгів, що забезпечує їм здатність до специфічних біологічних взаємодій. Багатомовні дендримери - це дендримери, які спроможні взаємодіяти з різними типами біологічних або хімічних середовищ. Амфіфільні дендримери мають як гідрофільні (притягують воду), так і гідрофобні (водовідштовхувальні) властивості, що робить їх придатними для застосування в доставці ліків та в інших сферах [5].

Розгалужена структура дендримерів значно збільшує співвідношення площі поверхні до об'єму, що сприяє підвищенню їхньої реакційної здатності та ефективності взаємодії з іншими молекулами. Ця особливість відрізняє дендримери від лінійних полімерів, які характеризуються меншою площею поверхні [1].

Крім того, дендримери мають низьку полідисперсність, тобто їхні молекули характеризуються вузьким розподілом розмірів, що є важливим для точного прогнозування поведінки в біологічних середовищах [5].

Натомість лінійні та розгалужені полімери часто мають більш широкий розподіл молекулярних мас [1].

Завдяки унікальній архітектурі дендритні макромолекули знаходять застосування у системах контрольованого вивільнення, наприклад, у доставці лікарських препаратів. Вони здатні інкапсулювати активні речовини і забезпечувати їх поступове вивільнення, що є перевагою порівняно з традиційними лінійними полімерними носіями. Крім того, краща розчинність дендримерів у різних розчинниках робить їх більш універсальними для різноманітних сфер застосування [1].

Наявність численних точок розгалуження в структурі дендримерів дає змогу вводити різноманітні функціональні групи, що дозволяє адаптувати ці макромолекули під конкретні завдання, зокрема для використання в датчиках або як каталізаторів.

Фізичні властивості дендримерів істотно змінюються зі збільшенням їхніх поколінь. У процесі росту дендримери набувають більшої щільності та можуть формувати замкнені мембраноподібні структури. Це явище, відоме як «ефект зорепаду», виникає через просторові обмеження, які перешкоджають подальшому розгалуженню [5].

Особливості структури дендримерів помітно відрізняють їх від лінійних полімерів, а також від розгалужених і зшитих макромолекул. Наприклад, проста лінійна структура полімерних ланцюгів, що характеризується меншою площею поверхні та обмеженою кількістю функціональних груп, зменшує їх реактивність і звужує спектр можливих застосувань. Розгалужені макромолекули мають бічні ланцюги, проте їхня складність та однорідність значно поступаються дендритним структурам.

Дендритні макромолекули можуть формувати більш компактні та впорядковані форми, що сприяє покращенню їхніх фізико-хімічних властивостей завдяки точному і регулярному розгалуженню. Зшиті полімери утворюють тривимірні мережі через ковалентне зв'язування ланцюгів, які можуть проявляти жорсткість або еластичність залежно від природи зв'язків.

Натомість дендритні макромолекули зберігають окремі розгалужені одиниці, що надає їм специфічних механічних властивостей та функціональних можливостей [1].

Таким чином, дендритні макромолекули вирізняються своєю унікальною будовою, великою площею поверхні, монодисперсністю, здатністю до контрольованого вивільнення речовин, покращеною розчинністю і високою варіабельністю функціоналізації, що відрізняє їх від лінійних, розгалужених та зшитих полімерів [2].

Для одержання дендримерів використовують два основні методи синтезу: дивергентний та конвергентний методи (рис. 1.8).

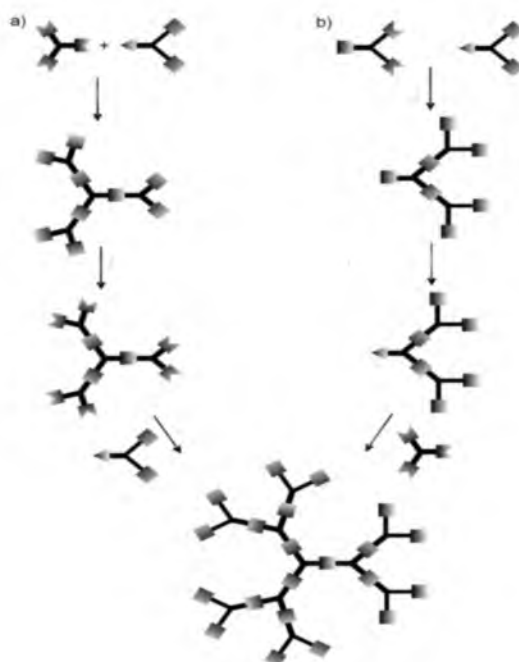


Рис. 1.8. Дивергентний (а) та конвергентний (б) методи синтезу дендримерів

Синтез за дивергентним методом дає можливість синтезувати дендример назовні від центрального ядра, що призводить до експоненціального збільшення периферійних груп з кожним поколінням. При застосуванні конвергентного методу структура дендримерів вибудовується від периферії до ядра, що дозволяє краще контролювати структурну однорідність і очищати дефектні структури [7].

Дивергентний синтез вперше був представлений Фріцем Фьогтле в 1978 році [5]. У цьому методі процес починається з багатофункціональної основної молекули, до якої поетапно додаються мономери, що забезпечує радіальний ріст дендримера назовні шар за шаром. Кожне покоління подвоює кількість рук порівняно з попереднім, що значно збільшує молекулярну масу.

Хоча цей підхід є вигідним для отримання вищих виходів, він часто погіршує чистоту через структурні дефекти, такі як внутрішньомолекулярна та міжмолекулярна циклізація або гідроліз складноефірних груп. Дивергентний підхід зазвичай використовується для промислового виробництва дендримерів, таких як полі(амідоамін) (PAMAM) і полі(пропіленімін) (PPI) дендримери (рис. 1.9) [5].

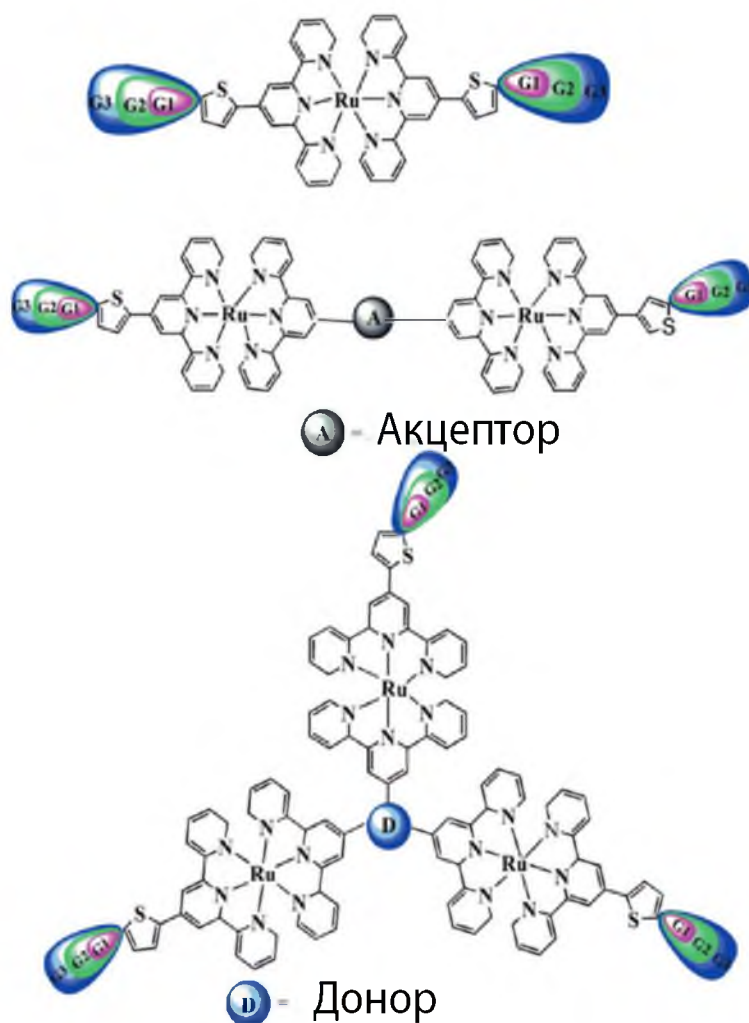


Рис. 1.9. Дивергентний метод синтезу дендримерів: полі(амідоамін) (PAMAM) і полі(пропіленімін) (PPI)

Конвергентний синтез вперше був представлений Жаном Фреше в 1990 році починається із синтезу дендронів, які потім з'єднуються з основною молекулою на останньому етапі для формування повної структури дендримера. Конвергентний підхід дозволяє краще контролювати чистоту та структурні дефекти, створюючи більш однорідні та симетричні дендримери, хоча загальний вихід, як правило, нижчий порівняно з дивергентним методом. Ця техніка особливо корисна для синтезу в лабораторних масштабах і була адаптована для включення різних функціональних можливостей [5].

Особливості та відмінності двох методів синтезу дендримерів представлено у табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Узагальнена характеристика методів

Дивергентний синтез	Конвергентний синтез
Починається з ядра	Починається від дендронів
Більший вихід, але менша чистота	Вища чистота, але менший вихід
Зазвичай використовується для комерційного виробництва	Зазвичай використовується в лабораторних умовах

Основними властивостями дендримерів як перспективних носіїв для введення ліків та підвищенні їх ефективності у доставці терапевтичних агентів є такі:

1. Біологічна сумісність і розчинність у воді, що забезпечує ефективну доставку ліків, які зазвичай мають низькі фармакокінетичні параметри, особливо гідрофобних препаратів. На їхню розчинність впливають поверхневі функціональні групи, генерація та синтез ядра

2. Контрольовані механізми вивільнення ліків, які включають *нековалентну інкапсуляцію* лікарських засобів в порожнинах дендримеру за допомогою різних взаємодій (іонних, водневих зв'язків, ван-дер-ваальсових або гідрофобних взаємодій). А також *ковалентна кон'югація* ліків до периферії дендримера забезпечує більш контрольоване вивільнення та цілеспрямовану

доставку, оскільки ліки дифундують повільніше та взаємодіють зі специфічними біологічними поверхнями [6].

3. Низька токсичність та зменшене накопичення в органах зумовлені тим, що дендримери вивільняють лікарські речовини переважно в безпосередній близькості до цільових ділянок, таких як пухлини. Такий спрямований механізм вивільнення мінімізує побічні ефекти та підвищує терапевтичну ефективність.

4. Подовжений період напіввиведення дендримерів з плазми порівняно з лінійними полімерними системами обумовлений їхньою зниженою здатністю проходити через ниркові клубочки, що забезпечує тривалішу циркуляцію в крові.

5. Здатність долати клітинні біологічні бар'єри трансцелюлярними або парацелюлярними шляхами дозволяє дендримерам обходити деякі ефлюксні транспортери і ферменти, відповідальні за метаболізм лікарських засобів. Це підвищує їхній потенціал як ефективних систем доставки лікарських препаратів [6].

6. Низька полідисперсність та багатовалентність дендримерів сприяють формуванню відтворюваних фармакокінетичних моделей. Завдяки мультивалентній природі, вони можуть точно прикріплювати численні молекули на своїй периферії для підвищення розчинності або цільового націлювання, що покращує розподіл препаратів і знижує небажані ефекти [6].

7. Модифікування дендримерів поліетиленгліколем (ПЕГ) знижує імуногенність і підвищує біосумісність, забезпечуючи більший захист доставленого препарату. Пегілювання має вирішальне значення для збільшення часу циркуляції дендримерів у кровотоці. [6]

Отже, ці молекули відкривають багато нових можливостей і дають поштовх для розвитку медицини, промисловості та екології. Над ними зараз дуже багато працюють [5].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Реактиви та матеріали

Епоксидний олігомер DEG-1, молекулярна маса 320 г/моль, масова частина епоксидних груп 28,7%, ОН груп 1,2 % (постачальник ТОВ «Спецконтракт»). Процес зневоднювання відбувався нагріванням у вакуумі протягом 2 - 6 год за температури 80 – 90 °С і залишкового тиску 2 мм. рт. ст.

Епоксидний олігомер DER-331, молекулярна маса 365 г/моль, масова частина епоксидних груп 23,5%, ОН груп 0,6 % (постачальник ТОВ «Спецконтракт»). Процес зневоднювання відбувався нагріванням у вакуумі протягом 2 - 6 год за температури 80 – 90 °С і залишкового тиску 2 мм. рт. ст.

Ціаногуанідин $C_2H_4N_4$, молекулярна маса 84 г/моль. Безбарвний нелеткий порошок, без запаху. Температура плавлення 208-210°C, температура кипіння 252°C, густина (кристалічна) 1,404 г/см³ (постачальник «Aldrich»). Використовується зі ступенем чистоти 99,9 % без додаткового очищення.

1,3 - Дифенілгуанідин $C_{13}H_{13}N_3$, молекулярна маса 211 г/моль. Сіро-білий порошок, без запаху. Температура плавлення 146-148°C, температура кипіння 170°C, густина 1,13 г/см³ (постачальник «Aldrich»). Розчинний у хлороформі, толуолі, бензолі та етанолі; нерозчинний в бензині та воді. Не гігроскопічний. Використовується зі ступенем чистоти 97 % без додаткового очищення.

Етанол C_2H_6O , молекулярна маса 46 г/моль, безбарвна рідина, густина 0,7893 г/см³ (20°C), температура плавлення -114,14°C, температура кипіння 78,29 °C, показник заломлення: 1,3611 (20°C) (постачальник ТОВ «GERIMPEKS»). Використовували ректифікат медичний 96,0 % без додаткового очищення..

Диметилформамід (ДМФА), C_3H_7NO , молекулярна маса 73 г/моль, безбарвна рідина, густина 0,948 г/см³ (20°C), температура плавлення -61°C, температура кипіння 153°C, показник заломлення 1,4305 (20°C) (постачальник ТОВ «УКРОРГСИНТЕЗ»). Перед використанням очищують перегонкою.

Хлоридна кислота HCl , молекулярна маса 36,5 г/моль, безбарвна рідина, густина 1,063 г/см³, температура плавлення -30°C, температура кипіння 48°C (постачальник ТОВ «GERIMPEKS»).

Диетиловий етер $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, молекулярна маса 74 г/моль, безбарвна рідина, густина: 0,7134 г/см³, температура плавлення -116,3°C, температура кипіння 34,6 °C, розкладання 193,4 °C (постачальник ПП«СИСТЕМА ОПТИМУМ»).

Диетилентриамін (ДЕТА) $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$, молекулярна маса 103,2 г/моль - безбарвна жовтувата прозора в'язка рідина з характерним запахом, схожим на запах аміаку. Температура плавлення -39°C, температура кипіння 207°C, температура спалаху 97°C, густина 0,952 г/см³, в'язкість 7,16 мПа·с. Розчинний у воді, етанолі, ацетоні, етерах, бензені і нерозчинний в гексані.

2.2. Методика синтезу гіперрозгалужених олігоестерів на основі ціан-та дифенілгуанідину в іонній формі

Синтез гіперрозгалуженого гуанідинвмісного олігоестеру в іонній формі здійснювали в дві стадії. На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи з подальшою їх нейтралізацією ціано-, дифенілгуанідином та олігомерами на їх основі.

Як початкові сполуки використовували гіперрозгалужений олігоестерполіол другої генерації, отриманий взаємодією етоксиетильованого пентаеритриту з 2,2-диметилпропіоновою кислотою та містить в оболонці 32 гідроксильні групи.

Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом за співвідношення $\text{ОН} : \text{ангідрид} = 1 : 1$ при 80 °C протягом чотирьох годин в присутності каталізатору триетиламіну.

Контроль за завершенням реакції проводили титриметричним методом за вмістом карбоксильних груп (теоретично % COOH груп- 39,9, практично

визначений - 38,5). Для їх нейтралізації використовували ціан-, дифенілгуанідин, а також олігомери на їх основі.

Нейтралізацію проводили при кімнатній температурі. Одержано зразки ціангуанідинвмісного гіперрозгалуженого олігоестеру (ГП-32 ФА-32ЦГ) та дифенілгуанідинвмісного ГП олігоестеру (ГП-32-ФА-32ДФГ) в йонній формі. Будову підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (п. 3.4).

2.3. Методика синтезу гіперрозгалуженого аліфатичного олігоестеру на основі ціангуанідиновмісного олігомеру.

На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи. Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом за відношення ОН: ангідрид =1:1 при 80 °С протягом 4 годин в присутності каталізатору триетиламіну.

Контроль за завершенням реакції проведено титрометричним методом за вмістом карбоксильних груп (теоретично % COOH груп - 39,9, практично визначений - 38,5).

На другій стадії одержаний олігоестер додають до епоксидного олігомеру на основі ціангуанідину, який був одержаний за такою методикою: до 60 % розчину епоксидного олігомеру DEG-1 30,0 г (0,1 моль) в диметилформаміді при постійному перемішуванні додають розчин ціаноганідину 17,4 г (0,2 моль) в диметилформаміді. Реакційну суміш нагрівають до температури 50-60 °С та витримують впродовж 2 годин.

Для очищення утворений олігостер виділяють з реакційної суміші переосадженням в диетиловий етер та висушують за кімнатної температури у вакуумі до постійної маси. Вихід отриманого олігоестеру 41,7 г (91 %).

Одержаний олігоестер - смолоподібна речовина жовтого кольору, яка розчинна у воді, етанолі, метилетилкетоні, диметилформаміді,

диметилсульфоксиді та диметилацетаміді й нерозчинна в ацетоні, етилацетаті, тетрагідрофурані та гексані. Одержали зразок гіперрозгалуженого аліфатичного олігоестеру на основі ціангуанідину (ГП-32ФА-32(ДЕГ-2ЦГ)).

Будову підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (п. 3.4).

2.4. Методика синтезу гіперрозгалуженого ароматичного олігоестеру на основі ціангуанідиновмісного олігомеру.

На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи. Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом за відношення $\text{ОН} : \text{ангидрид} = 1 : 1$ при 80°C протягом чотирьох годин в присутності каталізатору триетиламіну.

Контроль за завершенням реакції проведено титрометричним методом за вмістом карбоксильних груп (теоретично % COOH груп- 39,9 практично визначений-38,5).

На другій стадії проведено реакцію нейтралізації епоксидним олігомером на основі ціангуанідину, який був одержаний за такою методикою: до 60% розчину олігомеру DER-331 36,5 г (0,1 моль) в диметилформаміді при постійному перемішуванні додають розчин ціаногунідину 17,2 г (0,2 моль) в диметилформаміді. Реакційну суміш нагрівають до температури $50-60^\circ\text{C}$ та витримують протягом 2-3 годин.

Для очищення утвореного олігоестеру виділяють з реакційної суміші переосадженням в диетиловий етер, після чого висушують за кімнатній температурі в вакуумі до постійної маси. Вихід отриманого олігоестеру складає 49,6 г (93%).

Одержаний гуанідинвмісний олігоестер є смолоподібною речовиною жовтого кольору. Розчинний в етанолі, метилетилкетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, диметилацетаміді. Нерозчинний в ацетоні, етилацетаті,

тетрагідрофурані, гексані. В результаті синтезу одержано зразок гіперрозгалуженого ароматичного олігоестеру на основі ціангуанідину (ГП-32ФА-32(ДЕР-2ЦГ)).

Будову підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (п. 3.4).

2.5. Методика синтезу гіперрозгалуженого аліфатичного олігоестеру на основі дифенілгуанідиновмісного олігомеру.

На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи. Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом за відношення ОН: ангідрид =1:1 при 80 °С впродовж чотирьох годин в присутності каталізатору триетиламіну.

Контроль за завершенням реакції проведено титриметричним методом за вмістом карбоксильних груп (теоретично % COOH груп- 39,9 практично визначений-38,5).

На другій стадії одержаний олігоестер додають до епоксидного олігомеру на основі дифенілгуанідину, який був одержаний за такою методикою: до 60 % розчину епоксидного олігомеру DEG-1 30,0 г (0,1 моль) в диметилформаміді при постійному перемішуванні додають розчин дифенілгуанідину 42,3 г (0,2 моль) в диметилформаміді. Реакційну суміш нагрівають до температури 50-60 °С та витримують впродовж 2 годин.

Для очищення утворений олігомер виділяють з реакційної суміші переосадженням в диетилової етер та висушують за кімнатної температури у вакуумі до постійної маси. Вихід отриманого олігоестеру 64,2 г (92 %).

Отриманий олігоестер - смолоподібна речовина жовтого кольору, яка розчинна у етанолі, метилетилкетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді та диметилацетаміді й нерозчинна в ацетоні, етилацетаті, тетрагідрофурані та гексані.

Синтезовані олігомери складається з етерної гідрофобної та гідрофільної складової, а також включають гідроксильні групи і кінцеві гуанідинієві фрагменти. Одержані олігомери виявляють реакційну активність, тобто здатність утворювати солі при взаємодії з хлоридною, фосфатною та мурашиною кислотами.

Одержано зразок гіперрозгалуженого аліфатичного олігоестеру на основі дифенілгуанідину (ГП-32ФА-32(ДЕГ-2ДФГ)).

Будову підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (п. 3.4).

2.6. Методика синтезу гіперрозгалуженого ароматичного олігоестеру на основі дифенілгуанідиновмісного олігомеру.

Синтез гіперрозгалуженого олігоестеру з кінцевими ціано- та дифенілгуанідиновими фрагментами. На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи. Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом за співвідношення ОН: ангідрид = 1:1 при 80 °C протягом чотирьох годин в присутності каталізатору триетиламіну.

Контроль за завершеністю реакції проводили титриметричним методом за вмістом карбоксильних груп. Теоретично % COOH груп- 39,9, практично визначений-38,5.

На другій стадії проводимо реакцію нейтралізації епоксидним олігомером на основі дифенілгуанідину, який був одержаний за такою методикою: до 60% розчину епоксидного олігомеру DER-331 37,0 г (0,1 моль) в диметилформаміді при постійному перемішуванні додають розчин дифенілгуанідину 43,0 г (0,2 моль) в диметилформаміді. Реакційну суміш нагрівають до температури 50-60 °C та витримують протягом 3 годин.

Для очищення утвореного олігоестеру виділяють з реакційної суміші переосадженням в диетиловий етер, після чого висушують за кімнатній температурі в вакуумі до постійної маси.

Вихід отриманого олігоестеру складає 71,5 г (90%).

Одержаний гуанідинвмісний олігоестер є смолоподібною речовиною жовтого кольору. Розчинний в етанолі, метилетилкетоні, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, диметилацетаміді. Нерозчинний в ацетоні, етилацетаті, тетрагідрофурані, гексані.

В результаті синтезу одержано зразок гіперрозгалуженого ароматичного олігоестеру на основі дифенілгуанідину (ГП-32ФА-32(ДЕР-2ДФГ))

Будову підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (п. 3.4).

2.7. Методика синтезу гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів з ковалентним зв'язком

Синтез гіперрозгалуженого олігоестеру з кінцевими ціано- та дифенілгуанідиновими фрагментами На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи. Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом за співвідношення ОН: ангідрид =1:1 при 80 °С протягом чотирьох годин в присутності каталізатору триетиламіну.

Контроль за завершеністю реакції проводили титриметричним методом за вмістом карбоксильних груп (теоретично % COOH груп- 39,9, практично визначений-38,5).

На другій стадії до 1 молю отриманого продукту (40 % розчину в диметилформаміді) додавали 32 молей хлористого тіонілу та отримували олігоестерний хлорангідрид. Реакцію проводили при кімнатній температурі.

На третій стадії до 1 молю отриманого продукту (40 % розчин диметилформаміді) додавали 32 молей ціан- та дифеніл гуанідину.

Кінцевий продукт переосаджували з диметилформаміду в диетиловий етер. Вихід 91-93 %. Одержано зразки ціангуанідинвмісного гіперрозгалуженого

олігоестеру (ГП-32ФА-32SOCl₂—32ЦГ) та дифенілгуанідинвмісного ГП (ГП-32ФА-32SOCl₂—32ДФГ) з ковалентним зв'язком.

Будову підтверджено методом ІЧ-спектроскопії (п. 3.5).

2.8. Синтез отвердненої композиції гуанідинвмісних олігоестерів на основі дифеніл- та ціаногуанідину.

Попередньо синтезовані гіперрозгалужені полімери на основі дифеніл- та ціаногуанідину для отверднення змішували з ДЕТА за температури 20°C та розчиняли в метанолі до отримання однорідної гомогенної маси. Відсоткове співвідношення гуанідинвмісних олігоестерів : ДЕТА = 0:100/25:75/50:50/100:0.

Отверднена композиція набирає міцності через 7 діб. Одержанна суміш є жовтуватою однорідною масою, що не розшаровується з часом

2.9. Дослідження будови гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів методами ІЧ-спектроскопії

Для визначення будови синтезованих гіперрозгалужених олігоестерів було записано ІЧ-спектри зразків за допомогою ІЧ-спектрометра з перетворенням Фур'є «Bruker Tensor 37» в діапазоні частот 400–4000 см⁻¹. Аналіз ІЧ-спектрів одержаних зразків модифікованих гіперрозгалужених олігоестерів представлено у п. 3.4.

2.10. Дослідження теплофізичних характеристик методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК)

Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) використовується для визначення теплових ефектів, що відбуваються під час зміни температури зразків. Для проведення дослідження методом ДСК зразок і еталон (матеріал із відомими характеристиками) однакової маси розміщують у спеціальних комірках

і нагрівають або охолоджують із заданою швидкістю. Прилад фіксує різницю в тепловому потоці між зразком і еталоном, що дозволяє виявляти процеси, такі як плавлення, кристалізація, склування, полімеризація чи окиснення. Метод вирізняється високою чутливістю, але потребує точного калібрування для достовірних результатів.

Для дослідження теплофізичних характеристик зразків гіперрозгалужених олігоестерів, модифікованих ціан та дифенілгуанідином, а також олігомерами на їхній основі, використовували метод динамічної сканувальної калориметрії (ДСК). Визначення температура склування (T_g) є важливою термодинамічною характеристикою олігомерів. Вимірювання температури склування свідчить про поведінку матеріалу при зміні температури. За цієї температури матеріал переходить з жорсткого (склоподібного) стану в м'який (пластичний) стан. Температуру склування досліджували методом Диференціальної скануючої калориметрії за допомогою приладу TA Instruments DSC Q2000 (США). Аналіз проводили в температурному інтервалі від -70 до 200 оС, швидкість нагрівання — 20 град/хв, маса зразка становила 10 – 20 мг.

Результати вимірювань температури склування синтезованих зразків ГП олігоестерів представлено в п 3.6.

2.11. Дослідження температури деструкції методом термогравіметричного аналізу (ТГА).

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) було досліджено термічні характеристики - за допомогою приладу TA Instruments TGA Q-50 (США) в атмосфері азоту у температурному діапазоні від 0 до 700 °С. Швидкість нагрівання — 20 град/хв – в кінці залишають незгораючий залишок. Маса зразка 3 - 5 мг. Одержані результати значень температур деструкції при різних відсотках втрати маси можуть бути показником термічної стійкості матеріалу.

Результати вимірювань термостійкості синтезованих зразків ГП олігоестерів представлено на рис. – (п.3.7).

2.12. Методи дослідження йонної провідності синтезованих гуанідинвмісних олігоестерів

Йонну провідність синтезованих гуанідинвмісних олігоестерів визначали за допомогою діелектричного спектрометра на основі моста змінного струму Р5083 з двоелектродним вічком з нержавіючої сталі в температурному інтервалі 40-120 °С. Частотний діапазон вимірів складав 0,1-100 кГц. Перед початком дослідження зразки прогрівали до 100 °С впродовж 30 хв в струмі сухого азоту для видалення вологи, сорбованої з повітря. Виміри проводилися в струмі сухого азоту. Графік залежності протонної провідності від частоти за різних температур в п. 3.8.

2.13. Визначення фізико-механічних властивостей (міцності при відриві та міцності при зсуві) синтезованих гуанідинвмісних олігоестерів

Випробування на зсув пластин, що використовується для оцінки міцності полімерних покриттів. Між двома пластинами наносять полімерне покриття. Розміщують пластини паралельно одну над одною. Вимірюють силу, яка потрібна для того, щоб одна пластина зсунулася відносно іншої. Випробування міцності на відрив: Міцність на відрив вимірювалась за допомогою розривної машини TIRA Test 2200. Графіки залежностей міцності при відриві/зсуві від вмісту ГП на основі дифеніл- та ціано- гуанідину представлено в п 3.9.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1. Синтез гіперрозгалужених полімерів на основі ціаногуанідину та дифенілгуанідину

Останнім часом значну увагу дослідників привертають гіперрозгалужені полімери (ГП) завдяки таким особливостям, як високорозгалужена глобулярна структура й відсутність зачеплень, покращена розчинність, низька в'язкість розчинів і розплавів, висока термостійкість, здатність утворювати комплекси типу «господар–гість» тощо. Модифікування цих сполук, яке здійснюється переважно за рахунок їх реакцій із низькомолекулярними сполуками, забезпечує можливості надання їм нових специфічних властивостей із перспективою використання в різних високотехнологічних галузях.

Особливе місце серед ГПП займають комерційно доступні гіперрозгалужені складні поліеестери різних генерацій торгової марки Boltorn® (Perstorp, Sweden), структура яких представлено на рис. 3.1.

Гіперрозгалужений поліестер Boltorn™ Regular H30 на основі біс-МРА (2,2-біс(гідроксиметил)пропіонової кислоти) характеризується високим вмістом гідроксильних груп на поверхні. Boltorn™ Regular H30 має в середньому 32 гідроксильні групи і може застосовуватися як прекурсор для створення дендритно-лінійних макромолекул, для модифікації поверхні, а також як зшивальний агент у термореактивних системах та в інших галузях. ЯМР-спектр Boltorn™ Regular H30 представлено на рис 3.2.

Синтез гіперрозгалуженого гуанідинвмісного олігоестеру в іонній формі на основі ціан та дифенілгуанідину здійснювали в дві стадії: на першій стадії введено в оболонку карбоксильні групи з подальшою їх нейтралізацією ціано-, дифенілгуанідином та олігомерами на їх основі. Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом (схема реакції з фталевим ангідридом зображена на рис 3.3).

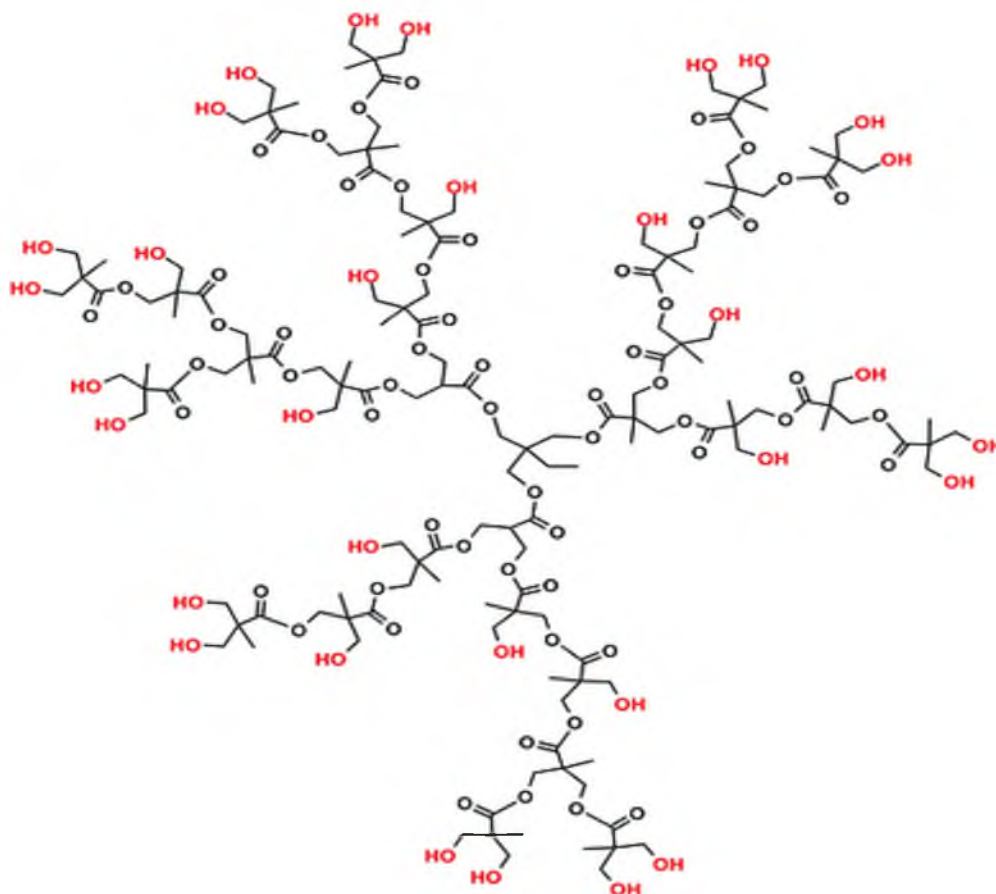


Рис. 3.1. Структура гіперрозгалужений поліестер на основі 2,2-біс(гідроксиметил)пропіонової кислоти (біс-МРА)

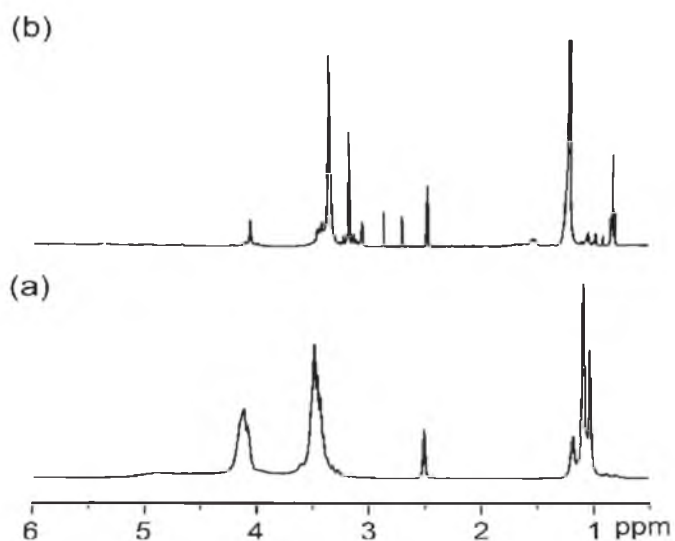


Рис 3.2 ^1H ЯМР-спектри гіперрозгалуженого поліетера Boltorn™ Regular H30:
(a) H30 та (b) H30C16N

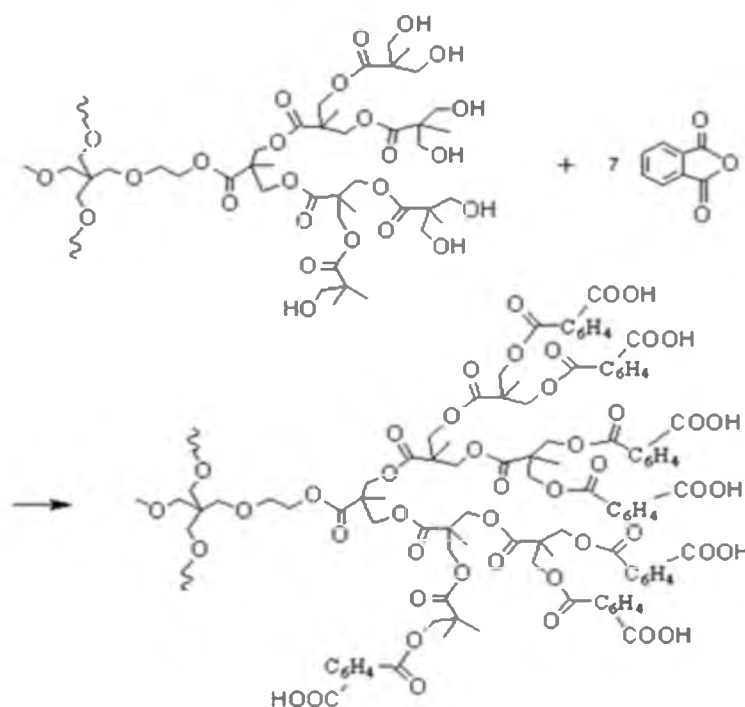


Рис 3.3 Схема реакції карбоксилювання ГП фталевим ангідридом

На другій стадії для нейтралізації карбоксильних груп використовували ціан- та дифенілгуанідин (продукти синтезу гіперрозгалужених полімерів на основі ціаногuanідину та дифенілгуанідину представлено на рис 3.4).

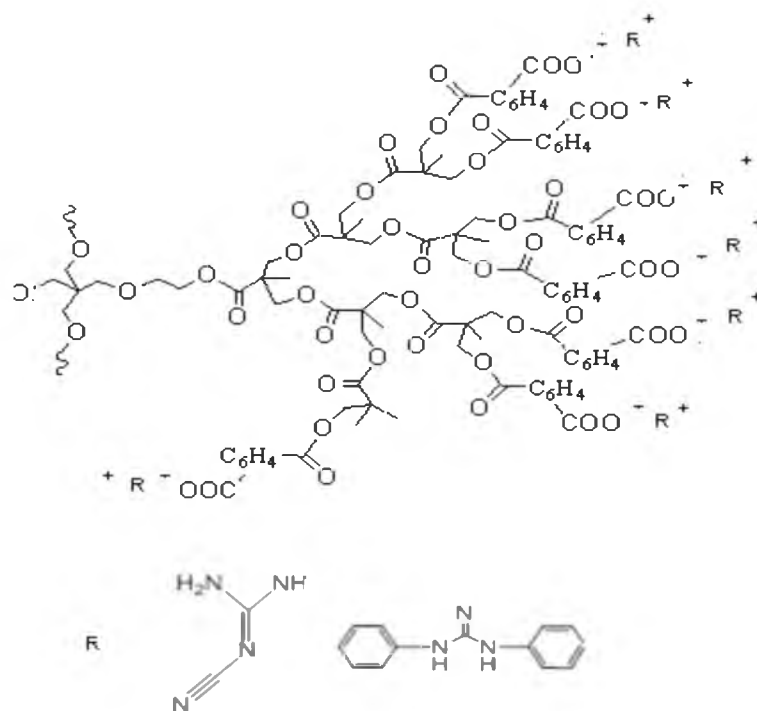


Рис 3.4. Продукти синтезу гіперрозгалужених полімерів на основі ціаногuanідину та дифенілгуанідину

3.2. Синтез гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів на основі гуанідинмодифікованих олігомерів

Для синтезу ароматичного та аліфатичного олігоестеру на основі ціаногуанідину до розчину епоксидного олігомеру додають розчин ціаногуанідину в диметилформаміді. Одержання ароматичного олігоестеру відбувається, а аліфатичного олігоестеру суміш нагрівають та витримують впродовж 2 годин.

Для очищення утвореного олігоестеру, після чого висушують за кімнатній температурі в вакуумі до постійної маси.

Схема реакції синтезу ароматичного олігоестеру на основі ціаногуанідину зображена на рис 3.5 , а аліфатичного олігоестеру на основі ціаногуанідину на рис. 3.6.

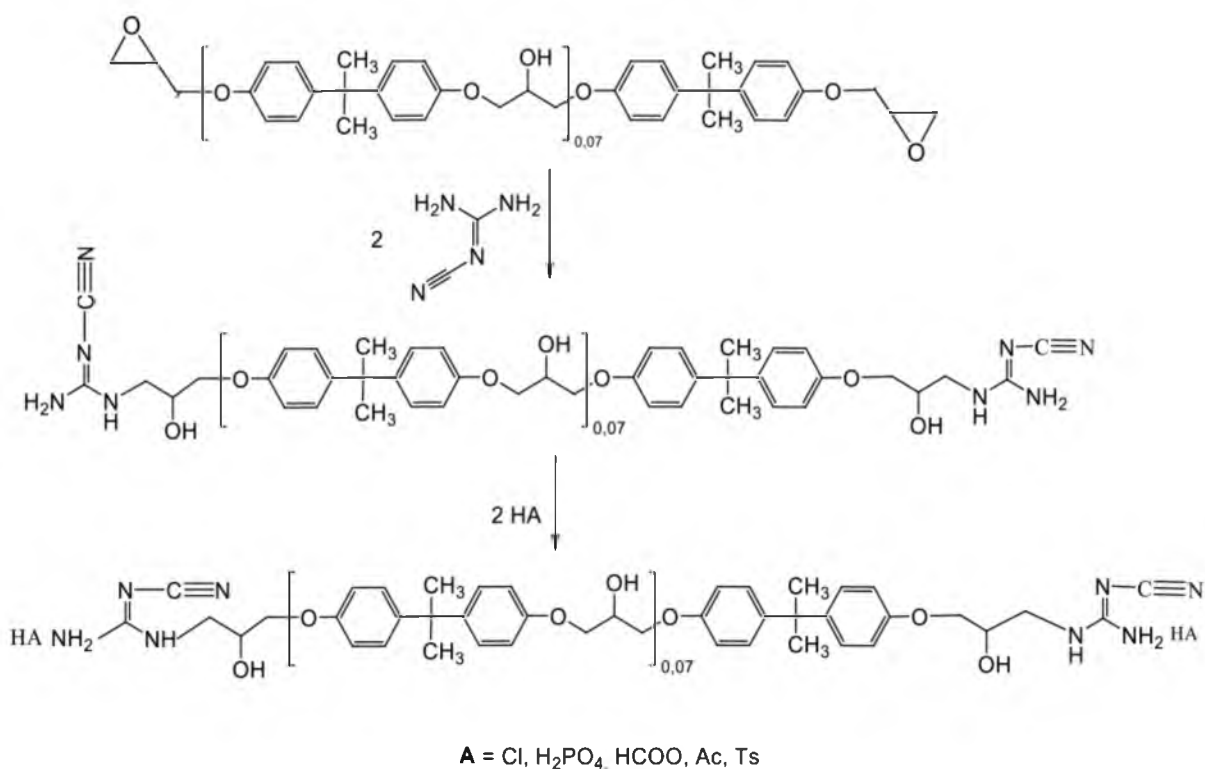


Рис 3.5. Схема реакцій синтезу ароматичного олігоестеру на основі епоксидного олігомеру DER-331 та ціаногуанідину

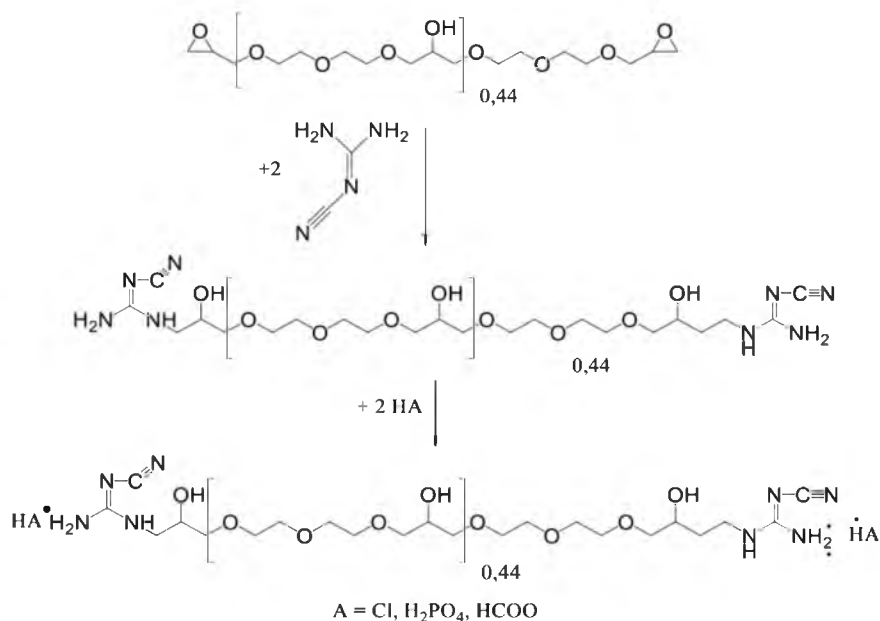


Рис 3.6. Схема реакцій синтезу аліфатичного олігоетеру на основі епоксидного олігомеру DEG-1 та ціаногуанідину

Синтези ароматичного та аліфатичного олігоетеру на основі дифенілгуанідину відбуваються в умовах, аналогічних до синтезів на основі ціаногуанідину (схеми їх синтезів представлено на рис. 3.7 та рис. 3.8).

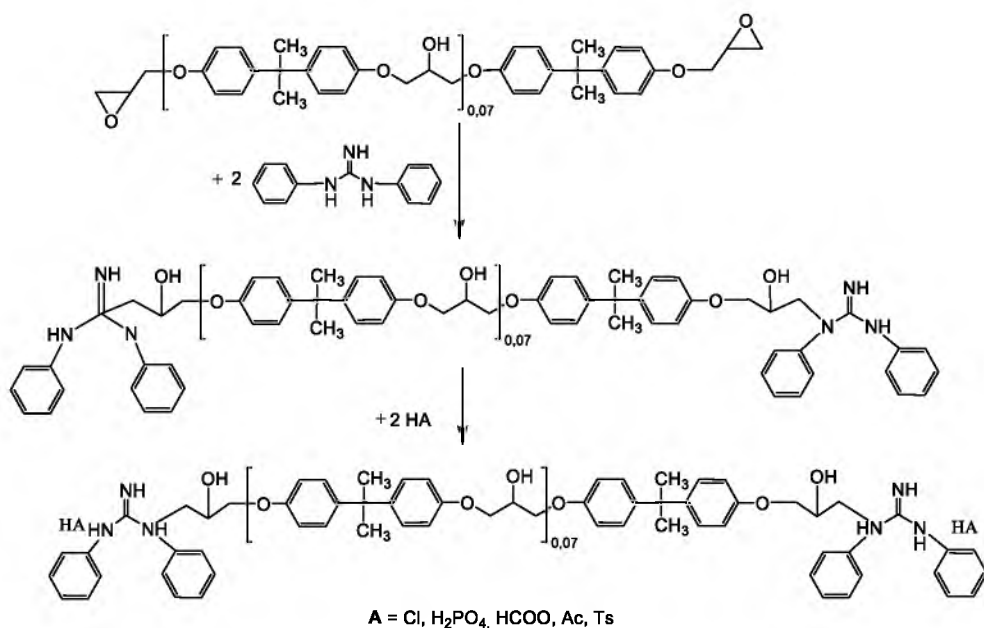


Рис 3.7. Схема реакцій синтезу ароматичного олігоетеру на основі епоксидного олігомеру DER-331 та дифенілгуанідину

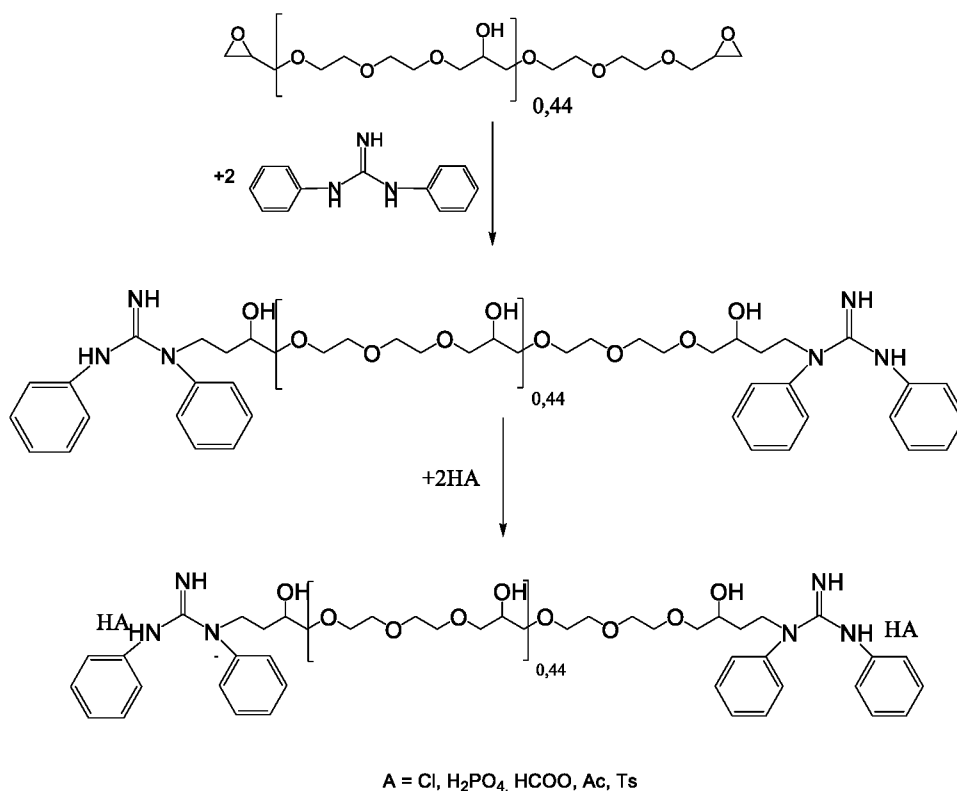


Рис 3.8. Схема реакцій синтезу аліфатичного олігоестеру на основі епоксидного олігомеру DEG-1 та дифенілгуанідину

Синтезовані олігомери складається з етерної гідрофобної та гідрофільної складової, а також включають гідроксильні групи і кінцеві гуанідинієві фрагменти.

Синтез гіперрозгалуженого гуанідинвмісного олігоестеру в іонній формі здійснювали в дві стадії. На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи з подальшою їх нейтралізацією гуанідинмодифікованих олігомерів. Як вихідну сполуку використовували гіперрозгалужений олігоестерполіол.

Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом (рис. 3.9).

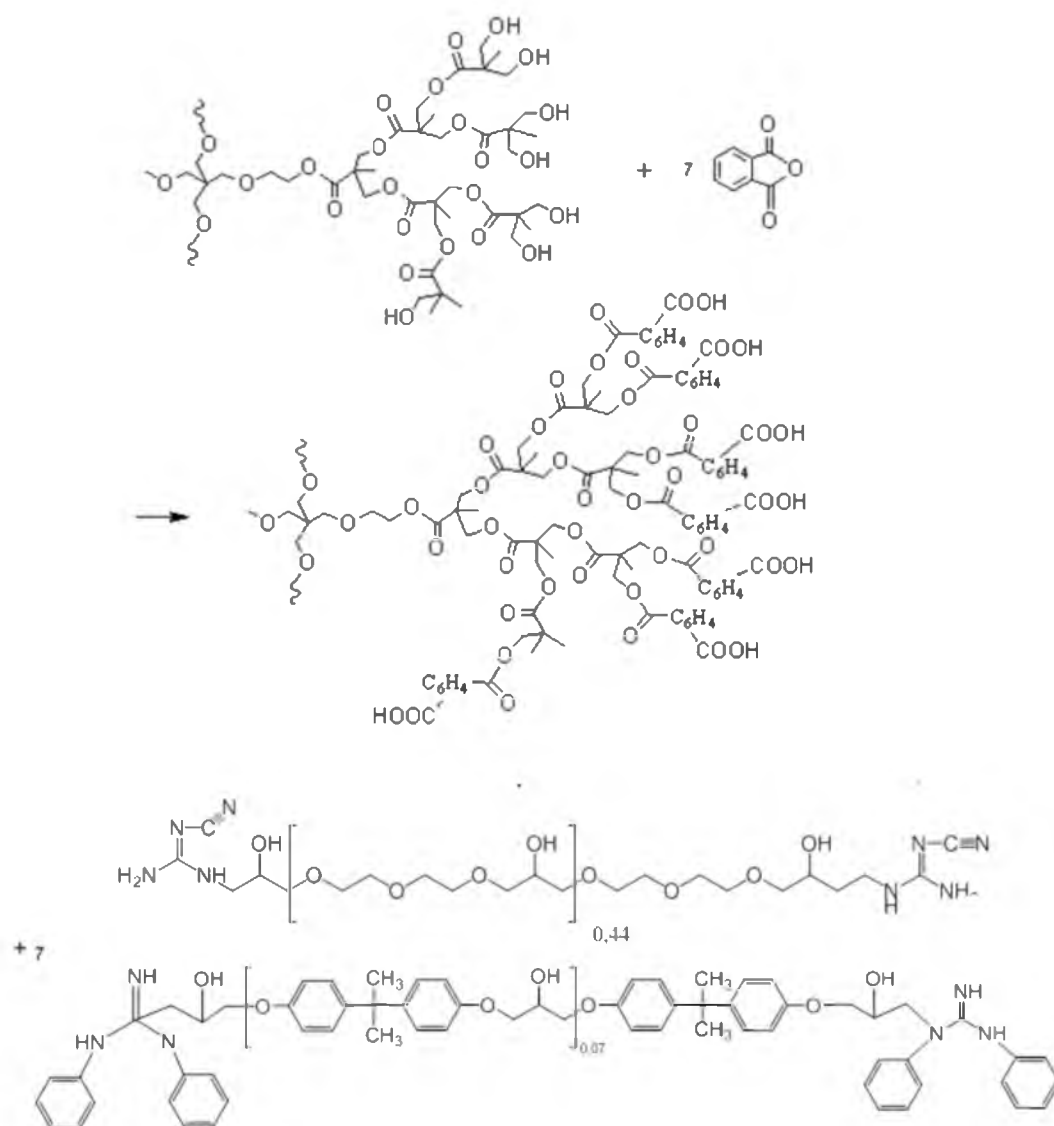


Рис 3.9. Схема реакції синтезу гіперрозгалуженого гуанідинвмісного олігоестеру з подальшою їх нейтралізацією олігомерами на основі ціан- та дифенілгуанідину.

На другій стадії для нейтралізації карбоксильних груп використовували аліфатичні та ароматичні олігомери на основі ціан та дифенілгуанідину. Продукт синтезу гіперрозгалуженого гуанідинвмісного олігоестеру на основі гуанідинмодифікованих олігомерів наведено на рис 3.10.

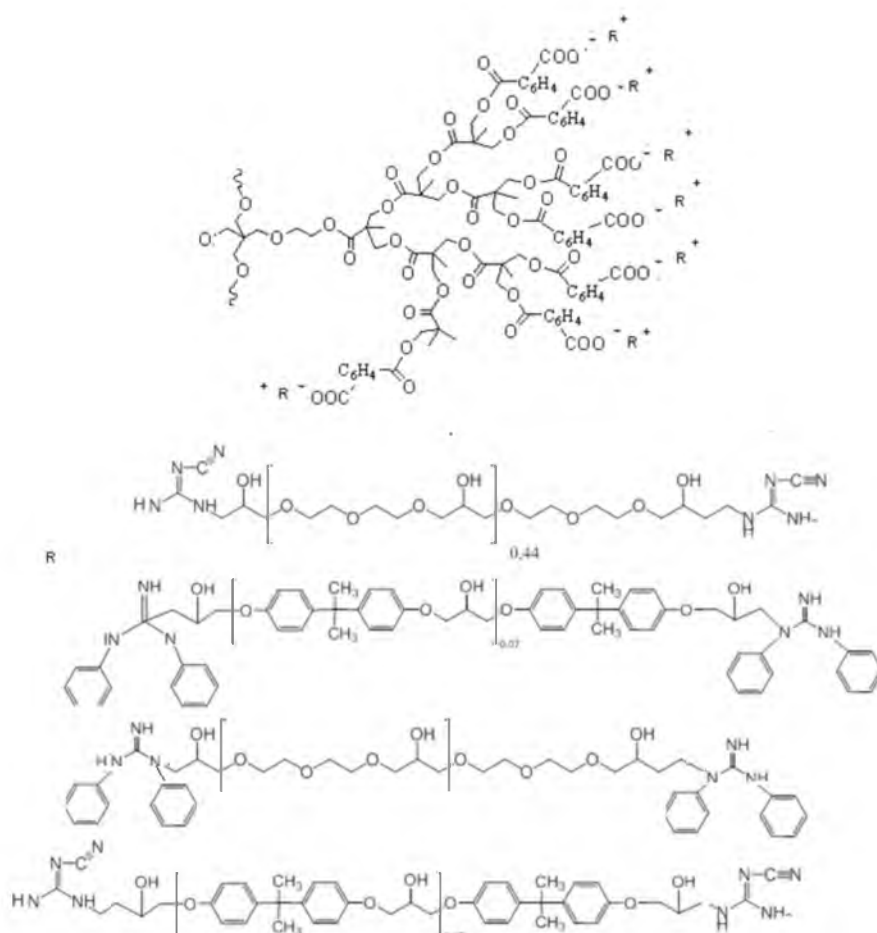


Рис. 3.10. Продукт синтезу гіперрозгалуженого гуанідинвмісного олігоестеру на основі гуанідинмодифікованих олігомерів

Одержані олігоестери виявляють реакційну активність у їхній здатності утворювати солі при взаємодії з хлоридною, фосфатною та мурашиною кислотами.

3.3 Синтез гіперрозгалуженого олігоестеру з кінцевими ціан- та дифенілгуанідиновими фрагментами з ковалентним зв'язком

На першій стадії в гіперрозгалужений олігоестер з гідроксильними групами введено в оболонку карбоксильні групи. Введення карбоксильних груп здійснювали його реакцією з фталевим ангідридом.

На другій стадії до отриманого продукту додавали хлористий тіоніл та отримували олігомерний хлорангідрид. На третій стадії до отриманого продукту додавали ціан- та дифеніл гуанідин. Схема синтезу зображена на рис 3.11.

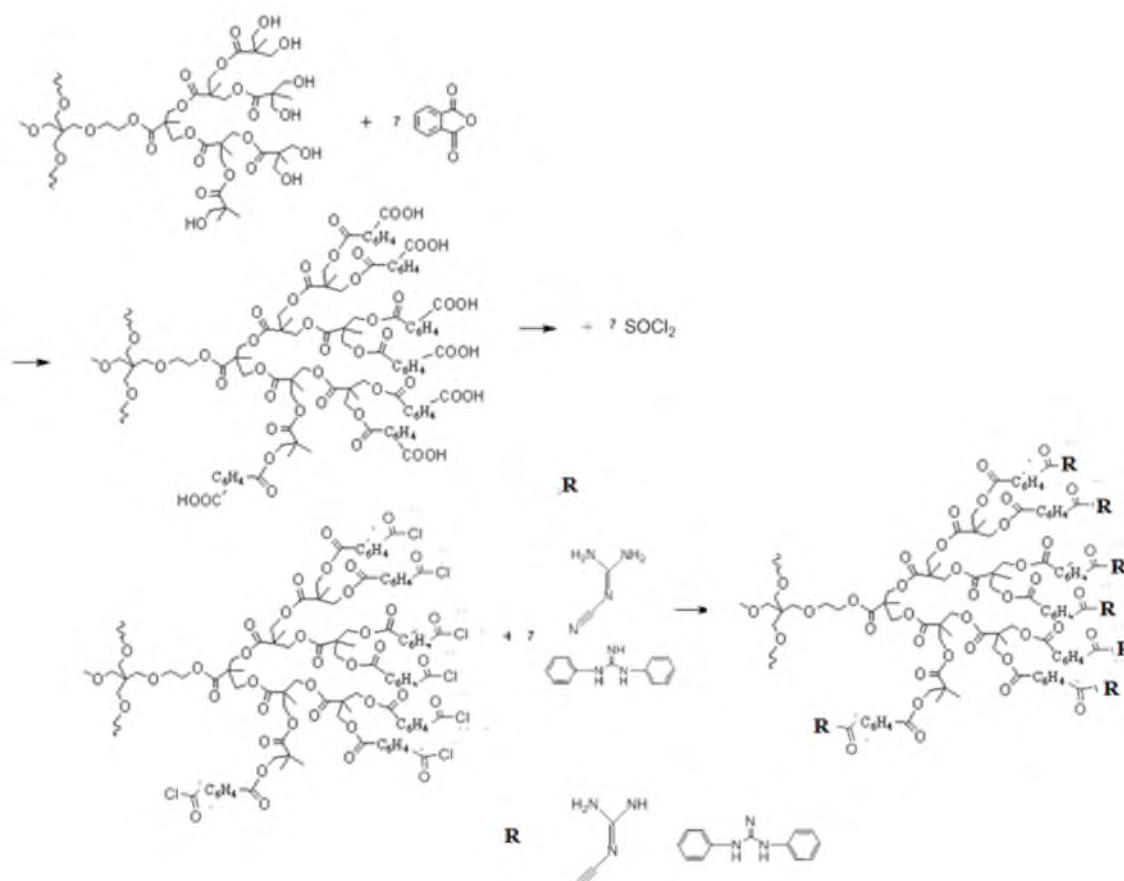


Рис 3.11 Схема синтезу гіперрозгалуженого олігоестеру з кінцевими ціано- та дифенілгуанідиновими фрагментами з ковалентним зв'язком

3.4. Визначення будови гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів методами ІЧ-спектроскопії

Будова синтезованих гіперрозгалужених олігоестерів підтверджується даними ІЧ-спектрів зразків: початкового гіперрозгалуженого полімера (ГП) (рис. 3.12), гіперрозгалуженого полімера, карбоксильованого фталевим ангідридом (ГП-32-ФА) (рис. 3.13), гіперрозгалужених олігоестерів на основі ціануганідину (ГП-32-ФА-32ЦГ) та дифенілгуанідину (ГП-32-ФА-32ДФГ)

представлені на (рис. 3.13), олігоестерів на основі ароматичних ціангуанідину (ГП-32ФА-32(ДЕР-2ЦГ)), та дифенілгуанідину (ГП-32ФА-32(ДЕР-2ДФГ)), модифікованих олігомерів та аліфатичних ціангуанідину (ГП-32ФА-32(ДЕГ-2ЦГ) представлені на рис. 3.14), та дифенілгуанідин-модифікованих олігомерів (ГП-32ФА-32(ДЕГ-2ДФГ), а також ГП гуанідин-модифікованих олігоестерів з хлоридною кислотою (ГП-32ФА-32ЦГ-32НСІ), (ГП-32ФА-32ДФГ-32НСІ) та ГП олігоестерів на основі ціангуанідину ((ГП-32ФА-32SOCl₂-32ЦГ), дифенілгуанідину (ГП-32ФА-32SOCl₂-32ДФГ), з ковалентним зв'язком представлені на (рис. 3.15). ІЧ-спектри всіх зразків наведено в ДОДАТКУ А (рис 1.1 – 1.9).

В ІЧ-спектрах гіперрозгалужених олігомерів загалом в межах 3200-3550 см⁻¹ присутні смуги поглинання валентних коливань ОН і NH груп.

Присутність -CH, -CH₂ та -CH₃ груп підтверджено смугами поглинання 2869 см⁻¹, 2926 см⁻¹, 2964 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням С-Н зв'язків, смуги деформаційних коливань цих зв'язків в межах 1460 см⁻¹.

Смуга поглинання валентних коливань С=N гуанідинових фрагментів спостерігається при 1640 см⁻¹ та перекривається зі смугою деформаційних коливань N-H груп. Смуги поглинання в інтервалі частот 1100-1300 см⁻¹ вказують на коливання С-О-С зв'язків етерних груп. Смуга поглинання СОО-групи знаходиться при 1680 см⁻¹.

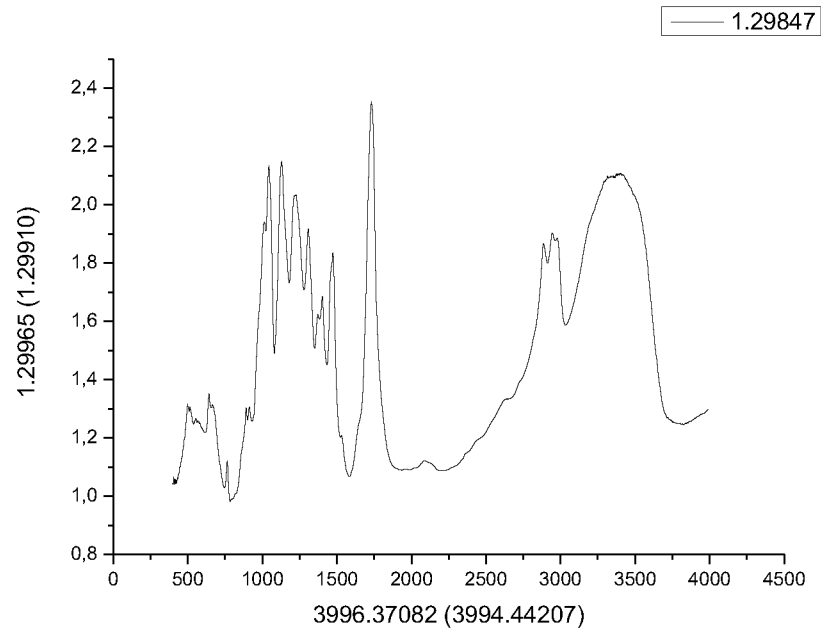


Рис. 3.12. ІЧ-спектр зразка (ГП)

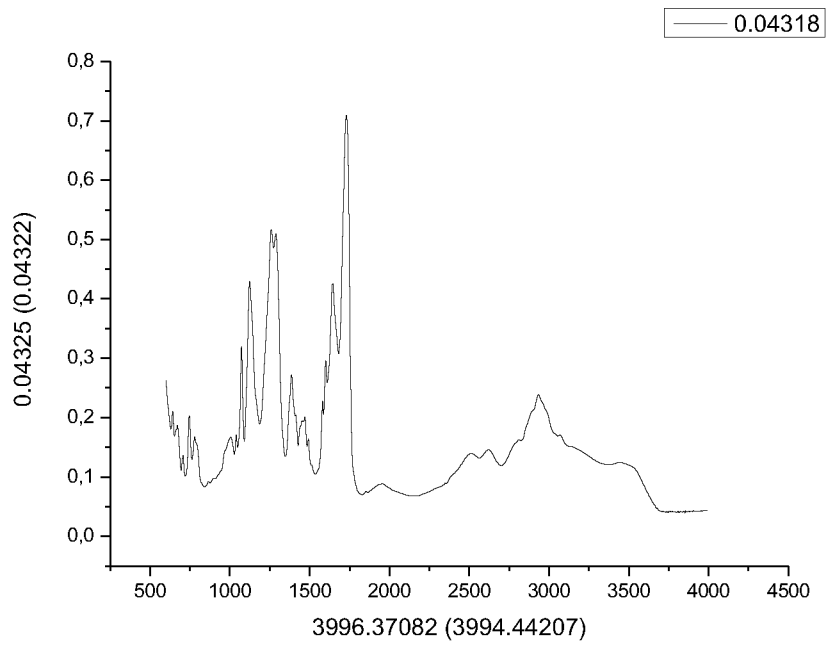


Рис. 3.12. ІЧ-спектр зразка (ГП-32ФА)

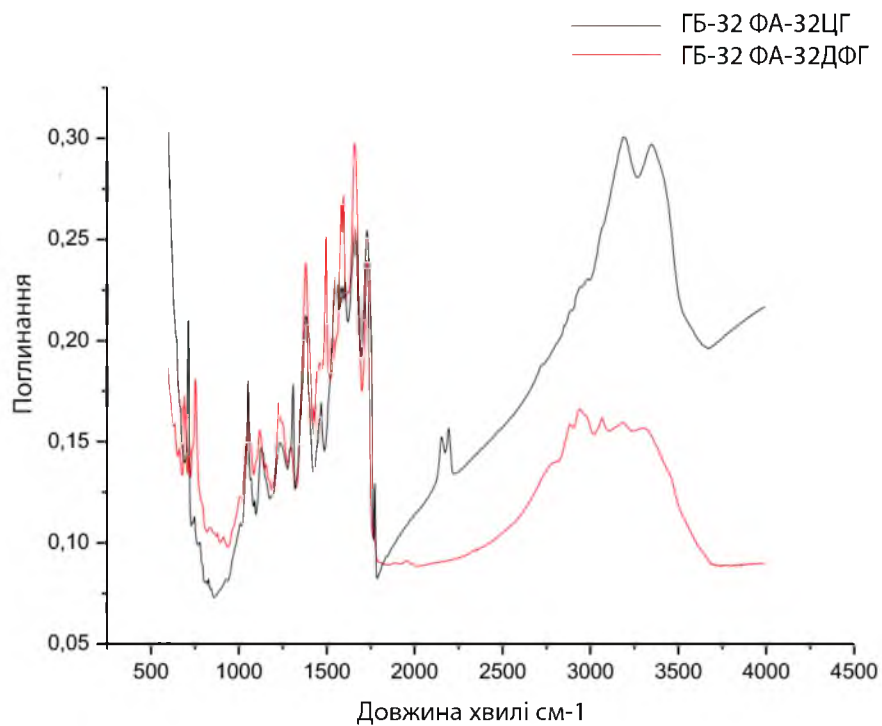


Рис. 3.13. ІЧ-спектр зразків ГП-32-ФА-32ЦГ та ГП-32-ФА-32ДФГ

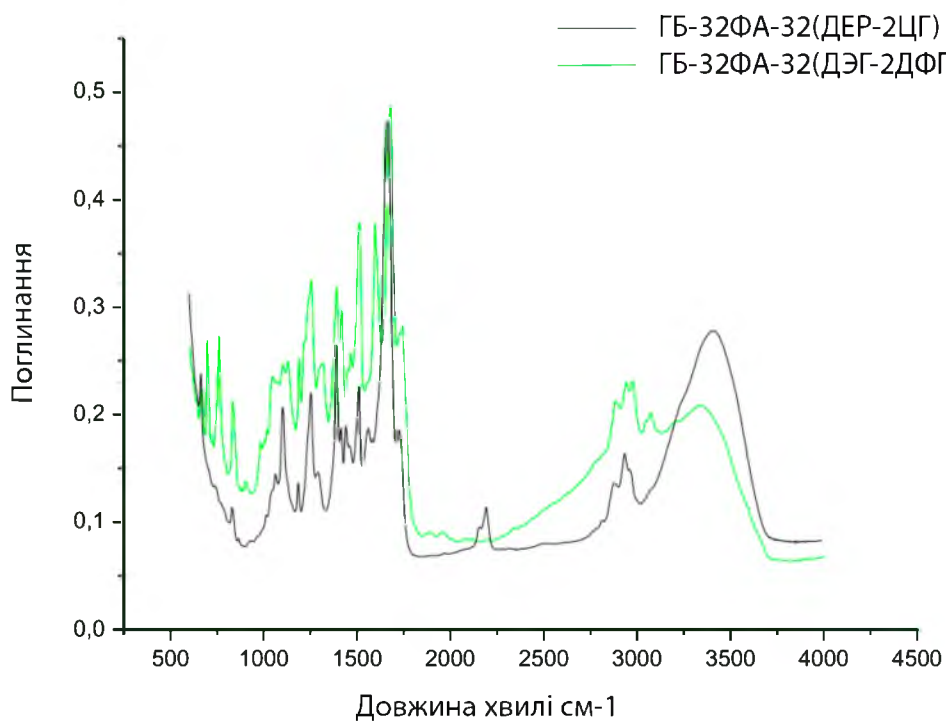


Рис. 3.14. ІЧ-спектр ГП-32-ФА-32(ДЕР)ЦГ та ГП-32-ФА-32(ДЕГ)ДФГ

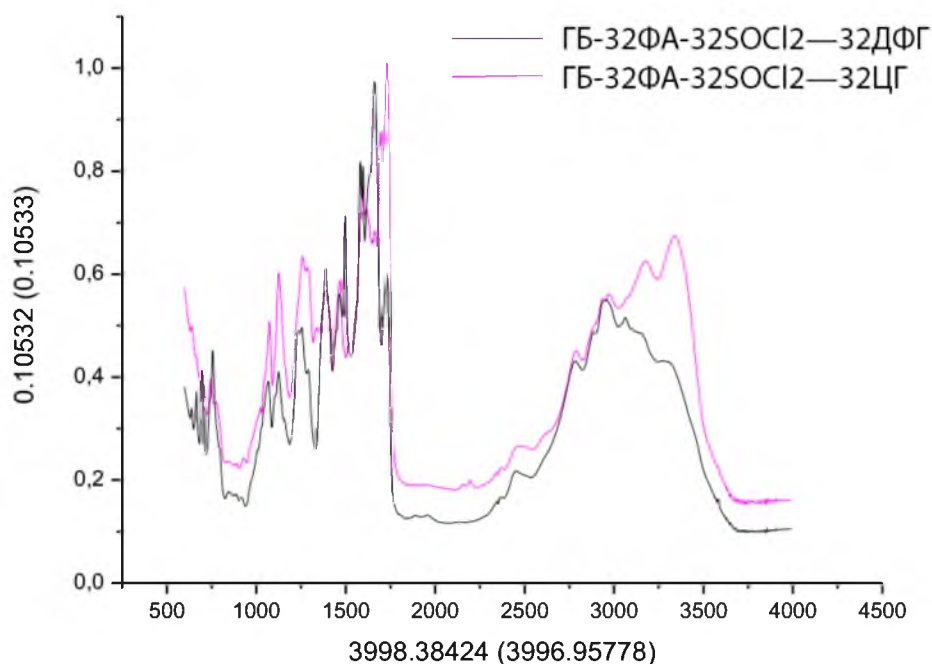


Рис. 3.15. ІЧ-спектр зразків ГП-32ФА-SOCl₂-32ЦГ та ГП-32ФА-SOCl₂-32ДФГ

3.5. Визначення теплофізичних характеристик гіперрозгалужених олігоестерів методом (ДСК)

Гіперрозгалужені олігоестери привертають дедалі більше уваги як перспективні матеріали для створення функціональних покриттів. Одним із ключових параметрів, що визначає їхню ефективність в конкретних умовах експлуатації, є температура склування. Її визначення за допомогою методу диференціально-сканувальної калориметрії (ДСК) дозволяє не лише краще зрозуміти термічну поведінку цих полімерів, а й цілеспрямовано оптимізувати їхні властивості для практичного застосування. Визначення температура склування (T_g) є важливою термодинамічною характеристикою олігомерів та свідчить про поведінку матеріалу при зміні температури. За цієї температури матеріал переходить з жорсткого (склоподібного) стану в м'який (пластичний) стан. Температуру склування досліджували методом ДСК. Аналіз проводили в температурному інтервалі від -70 до 200 °C, швидкість нагрівання — 20 град/хв, маса зразка становила 10 – 20 мг.

Узагальнений графік результатів дослідження методом ДСК (рис 3.19) , побудований на основі результатів вимірювання зазначених у табл.3.1. Детальні графіки кожного із зразків представлено в ДОДАТКУ Б (рис 1.1-1.12).

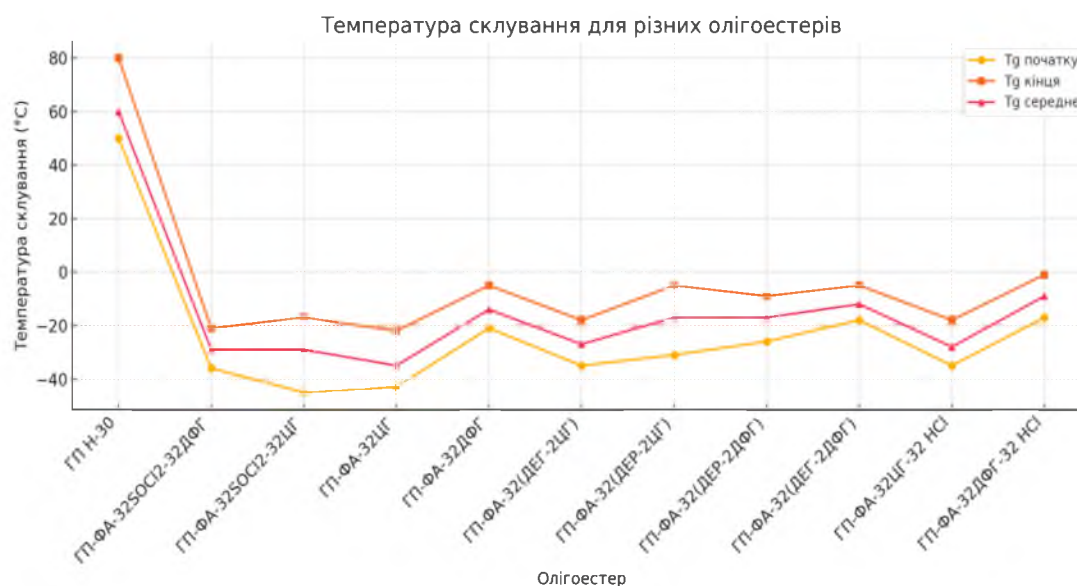


Рис 3.19. Графік результатів вимірювання температури склування методом ДСК

Таблиця 3.1 Результати досліджень теплофізичних характеристик методом ДСК

	Олігоестер	Температура склування, °C		
		Tg поч	Tg кін	Tg сер
1	ГП Н-30	50	80	60
2	ГП-ФА-32SOCl ₂ -32ДФГ	-36	-21	-29
3	ГП-ФА-32SOCl ₂ -32ЦГ	-45	-17	-29
4	ГП-ФА-32ЦГ	-43	-22	-35
5	ГП-ФА-32ДФГ	-21	-5	-14
6	ГП-ФА-32(ДЕГ-2ЦГ)	-35	-18	-27
7	ГП-ФА-32(ДЕР-2ЦГ)	-31	-5	-17
8	ГП-ФА-32(ДЕР-2ДФГ)	-26	-9	-17
9	ГП-ФА-32(ДЕГ-2ДФГ)	-18	-5	-12
10	ГП-ФА-32ЦГ-32 НСІ	-35	-18	-28
11	ГП-ФА-32ДФГ-32 НСІ	-17	-1	-9

Спостерігається залежність в температурі склування зразків гіперрозгалужених олігоестерів від їхнього складу. Модифікування ГП ціано- та дифенілгуанідином та олігоестерами на їх основі призводить до значного зниження величини температури склування в порівнянні з вихідним ГП.

ГП на основі ЦГ мають нижчу температуру склування ніж на основіДФГ, вплив олігоестерної складової- ГП модифіковані олігомерами на основі ароматичного олігоепоксиду мають вищу температуру склування в порівнянні з ГП модифіковані олігомерами на основі авлфіатичного олігоепоксиду.

У всіх модифікованих олігоестерів температуру склування значно знижено в діапазоні від -12 до -35 °С. Це свідчить про значну пластифікацію або модифікацію структури, що: знижує хрупкість, підвищує еластичність, робить матеріали придатними для низькотемпературного використання.

Зразки ГП-ФА-32SOCl₂-32ЦГ (T_g сер = -29 °С) — дуже гнучкий, з хорошими термостійкими властивостями. ГП-ФА-32(ДЕГ-2ЦГ) та ГП-ФА-32ЦГ-32НСІ — також мають низьку температуру склування та є придатними для еластомерних покриттів, клеїв, герметиків.

3.6. Визначення температури деструкції гіперрозгалужених олігоестерів методом ТГА

Термогравіметричний аналіз (ТГА) дозволяє оцінити температуру деструкції, що є критично важливою для визначення меж термічної стабільності матеріалів. Термічну стійкість визначали методом ТГА в атмосфері азоту у температурному діапазоні від 0 до 700 °С. Одержані результати значень температур деструкції при різних відсотках втрати маси можуть бути показником термічної стійкості матеріалу. Результати вимірювання температури деструкції зразків методом ТГА представлено у таблиці 3.2 Узагальнений графік результатів дослідження методом ТГА (рис 3.20) побудований на основі результатів вимірювання зазначених у табл. 3.2. Детальні графіки кожному зразку представлені в ДОДАТКУ В рис. (1.1 – 1.12.).

Таблиця 3.2 Результати вимірювання температури деструкції методом ТГА.

	Олігоестер	Температура деструкції при % втрати маси, °C					
		Початкова T_d	10	50	70	80	90
1	ГП Н-30	296,2	342,4	361,4	Граф	458,5	536,2
2	ГП-ФА-32SOCl ₂ -32ДФГ	174,2	234,2	306,1	332,2	441,6	459,2
3	ГП-ФА-32SOCl ₂ -32ЦГ	154,1	210,2	233,4	302,6	332,4	559,9
4	ГП-ФА-32ЦГ	183,7	202,1	264,1	323,5	349,8	585,9
5	ГП-ФА-32ДФГ	186,1	233,9	296,1	329,1	345,5	523,5
6	ГП-ФА-32(ДЕГ-2ЦГ)	137,3	213,2	304,6	370,8	411,2	589,2
7	ГП-ФА-32(ДЕР-2ЦГ)	140,5	168,2	204,9	294,0	408,0	543,0
8	ГП-ФА-32(ДЕР-2ДФГ)	142,4	158,6	213,1	332,2	367,8	584,1
9	ГП-ФА-32(ДЕГ-2ДФГ)	121,1	214,3	276,2	303,6	336,4	524,6
10	ГП-ФА-32ЦГ-32 НСІ	141,9	196,3	300,7	316,2	318,2	584,6
11	ГП-ФА-32ДФГ-32 НСІ	176,8	236,3	310,6	333,4	332,6	527,6

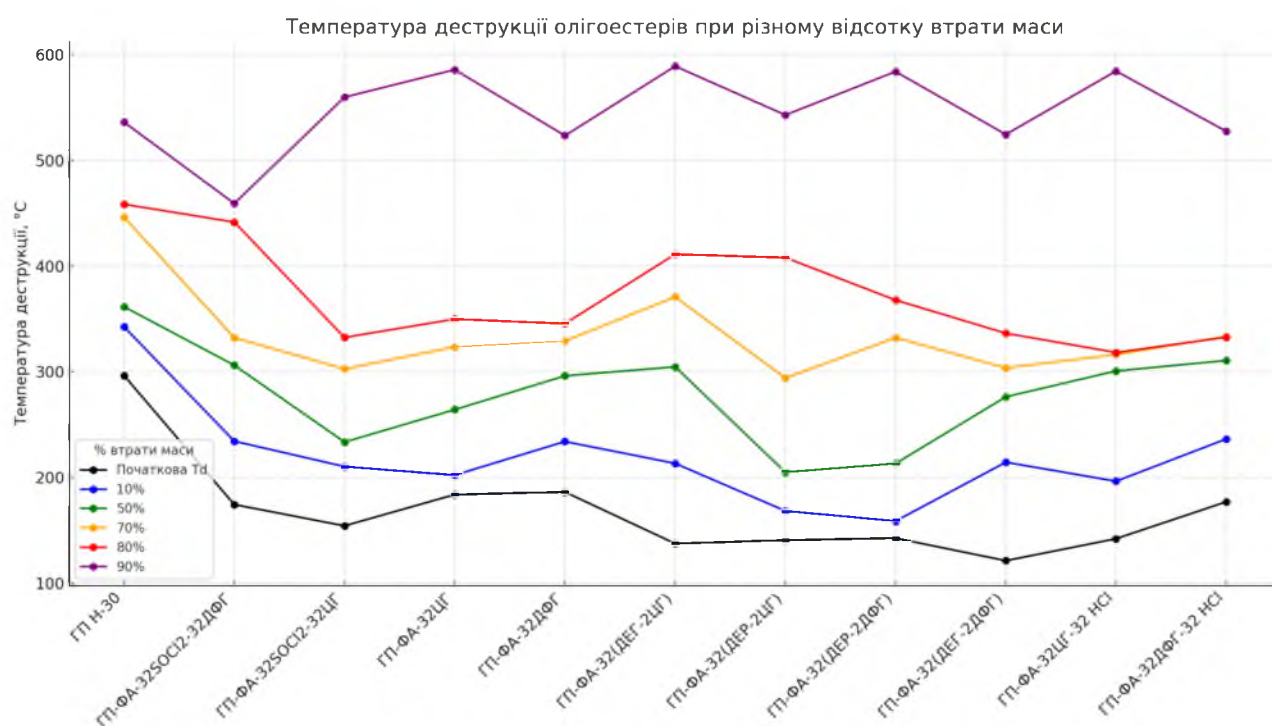


Рис 3.20 Графік результатів вимірювання температури склування методом ТГА

Проаналізувавши таблицю можемо зробити висновок, що для всіх зразків спостерігається зростання температури деструкції зі збільшенням відсотка втрати маси. Це свідчить про те, що при вищих втратах маси матеріал потребує вищих температур для руйнування.

Спостерігається залежність початкової температури деструкції зразків гіперрозгалужених олігоестерів від їхнього складу. Модифікування ГП ціано- та дифенілгуанідином та олігоестерами на їх основі призводить до значного зниження величини температури початкової деструкції в порівнянні з вихідним ГП. ГП на основі ЦГ мають нижчу температуру початкової деструкції ніж на основі ДФГ, вплив олігоестерної складової ГП модифіковані олігомерами на основі ароматичного олігоепоксиду мають вищу температуру початкової деструкції в порівнянні з ГП модифіковані олігомерами на основі аліфатичного олігоепоксиду.

3.7. Дослідження йонної провідності синтезованих гіперрозгалужених гуанідинвмісних олігоестерів

Паливні елементи (ПЕ) становлять інтерес як альтернативні джерела енергії завдяки їх високому коефіцієнту корисної дії та екологічній безпеці. Серед них особливу увагу приділяють полімерно-електролітним мембранним ТЕ, які застосовуються в пристроях різного призначення.

Основною частиною таких ТЕ є мембранно-електродний блок із протонопровідною мембраною (ППМ). Найпоширенішими серед них є алифатичні перфлупровані ППМ (“Nafion”, “Flemion”, “Aciplex”, “Dow”), які містять сульфокислотні групи як джерела протонів. Необхідною умовою їх функціонування є наявність води в протонопровідних каналах, що формуються сульфовмісними перфлуорефірними прищепленими ланцюгами.

У зв'язку з цим температурний ліміт експлуатації таких мембран не перевищує 100 °С. Водночас подальше підвищення ефективності роботи ПЕ

пов'язане з можливістю їх функціонування в так званому діапазоні середніх температур від 100 до 200 °С. Тобто, стає зрозумілою актуальність розроблення ППМ, які здатні працювати в зазначеному температурному інтервалі за умов низької відносної вологості або її відсутності.

Іонну провідність синтезованих ГП визначали за допомогою діелектричного спектрометра на основі моста змінного струму Р5083 із двоелектродним вічком з нержавіючої сталі в температурному інтервалі 40-120 °С. Частотний діапазон вимірів складав 0,1-100 кГц. Перед початком дослідження зразки прогрівали до 100°С впродовж 30 хв в струмі сухого азоту для видалення вологи, сорбованої з повітря. Виміри відбувались в струмі сухого азоту.

Результати вимірювань представлені у табл. 3.3 – 3.7 та графіках залежності протонної провідності для одержаних зразків (рис. 3.21 – 3.28).

Таблиця 3.3. Протонна провідність гуанідинвмісних олігоестерів на основі ціан- та дифенілгуанідину

σ , См/см \ T, °C	100	50	25
ГП-ФА-32SOCl ₂ -32ЦГ	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$8,18 \cdot 10^{-6}$	$8,32 \cdot 10^{-8}$
ГП-ФА-32 (ДЕГ-2ЦГ)	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$	$4,98 \cdot 10^{-7}$
ГП-ФА-32 (ДЕГ-2ЦГ)-32 НС1	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$9,42 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-7}$
ГП-ФА-32SOCl ₂ -32ДФГ	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-7}$

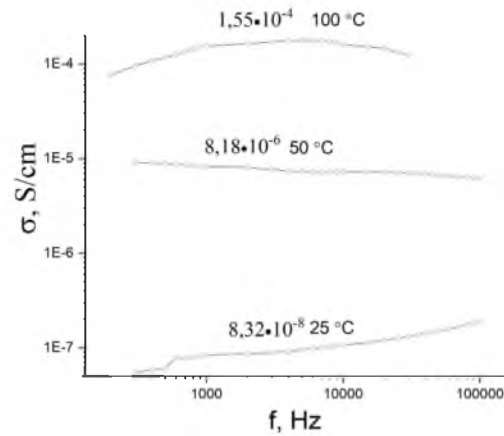


Рис 3.21. Графік залежності протонної провідності зразка (ГП-ФА-32SOCl₂-32ЦГ) від частоти за різних температур

Таблиця 3.4. Результати провідності зразка (ГП-ФА-32SOCl₂-32ЦГ) за оберненої температури

T, C	T, K	1000/T	σ	lg σ
25	298	3,36	8,32·10 ⁻⁸	-7,08
50	323	3,10	8,18·10 ⁻⁶	-5,09
100	373	2,68	1,55·10 ⁻⁴	-3,81

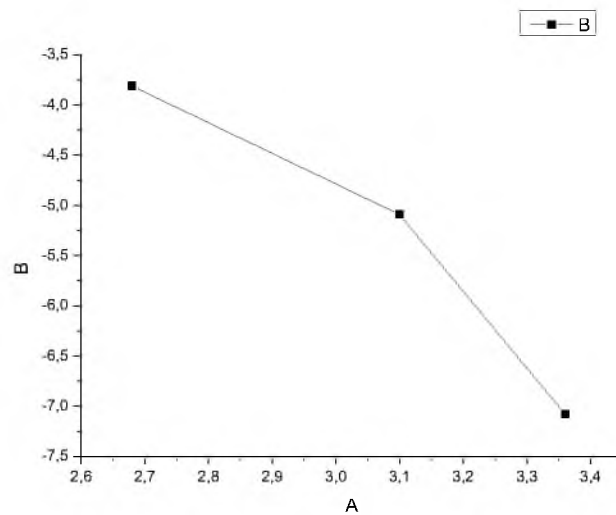


Рис 3.22 Графік залежності провідності зразка (ГП-ФА-32SOCl₂-32ЦГ) від оберненої температури

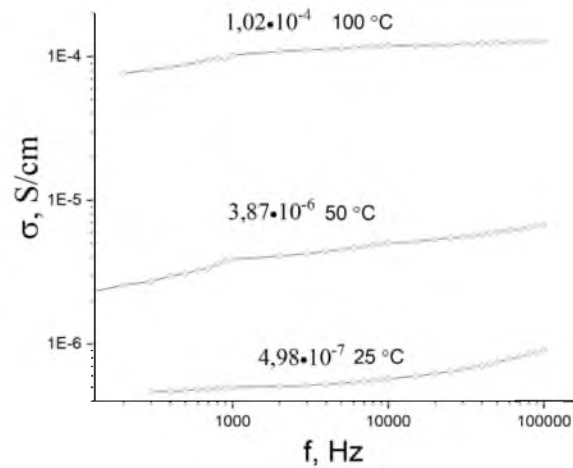


Рис 3.23 Графік залежності протонної провідності зразка ГП-ФА-32 (ДЕГ-2ЦГ) від частоти за різних температур.

Таблиця 3.5. Результати провідності гуанідинвмісних олігоестерів за оберненої температури.

T	T, K	1000/T	σ	$\lg \sigma$
25	298	3,36	$4,98 \cdot 10^{-7}$	-6,30
50	323	3,10	$3,87 \cdot 10^{-6}$	-5,41
100	373	2,68	$1,02 \cdot 10^{-4}$	-3,99

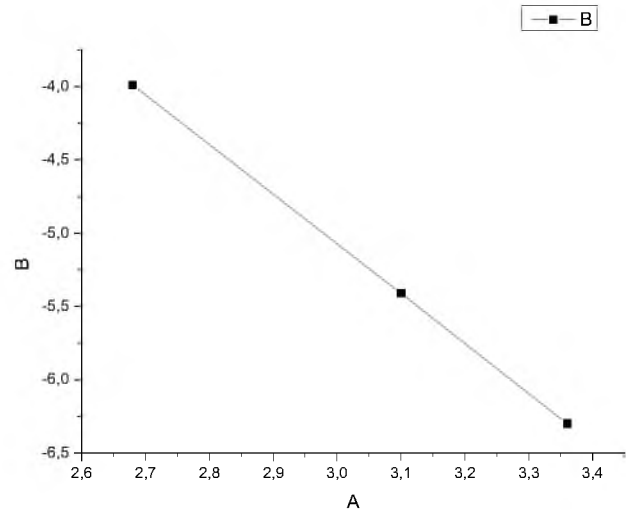


Рис 3.24. Графік залежності провідності зразка ГП-ФА-32 (ДЕГ-2ЦГ) від оберненої температури

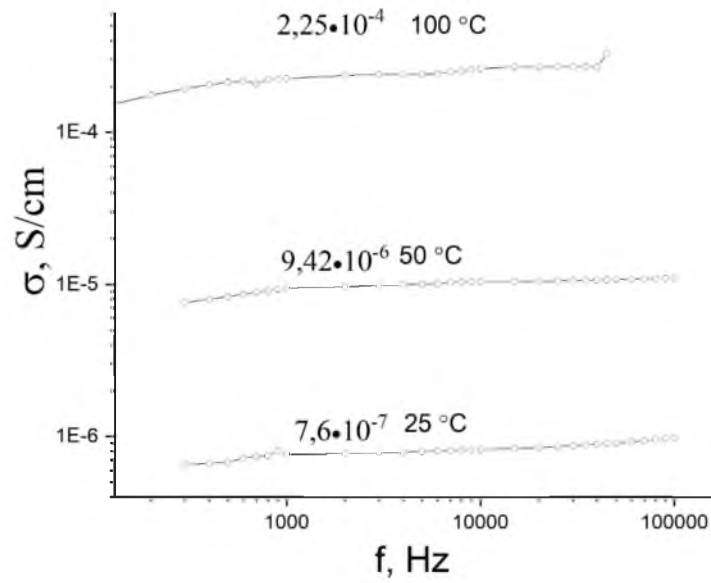


Рис 3.25. Графік залежності протонної провідності зразка ГП-ФА-32 (ДЕГ-2ЦГ)-32НС1 від частоти за різних температур

Таблиця 3.6. Результати провідності зразка ГП-ФА-32 (ДЕГ-2ЦГ)-32 НС1 за оберненої температури.

T	T, K	1000/T	σ	$\lg \sigma$
25	298	3,36	$7,60 \cdot 10^{-7}$	-6,12
50	323	3,10	$9,42 \cdot 10^{-6}$	-5,03
100	373	2,68	$2,25 \cdot 10^{-4}$	-3,65

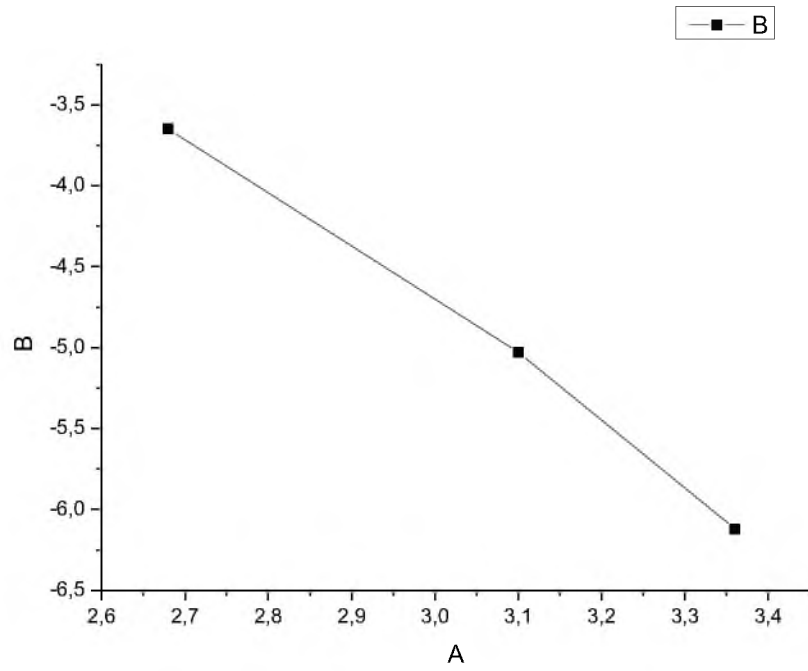


Рис 3.26. Графік залежності провідності зразка ГП-ФА-32 (ДЕГ-2ЦГ)-32 НС1 від оберненої температури

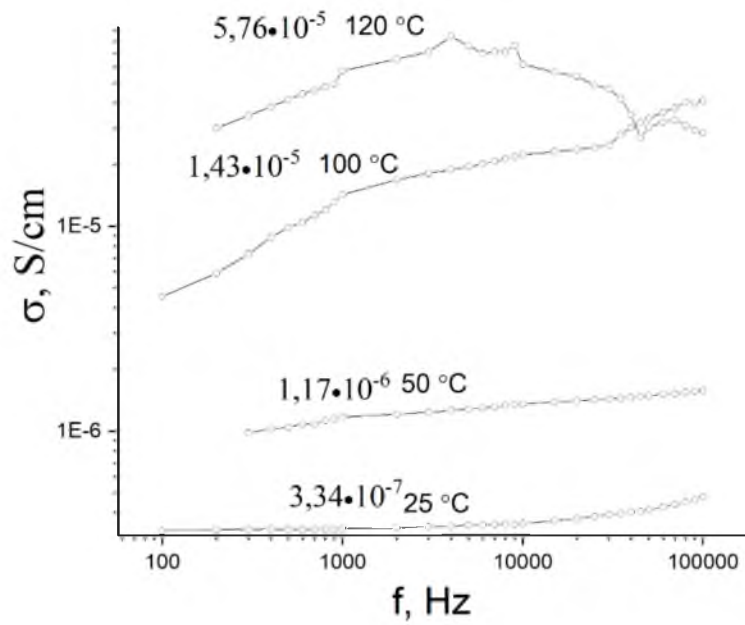


Рис 3.27 Графік залежності протонної провідності зразка ГП-ФА-32SOCl₂-32ДФГ від частоти за різних температур.

Таблиця 3.7. Результати провідності зразка ГП-ФА-32SOCl₂-32ДФГ
за оберненої температури

T	T, K	1000/T	σ	lg σ
25	298	3,36	$7,60 \cdot 10^{-7}$	-6,12
50	323	3,10	$1,17 \cdot 10^{-6}$	-5,93
100	373	2,68	$1,43 \cdot 10^{-5}$	-4,84
120	393	2,54	$5,76 \cdot 10^{-5}$	-4,24

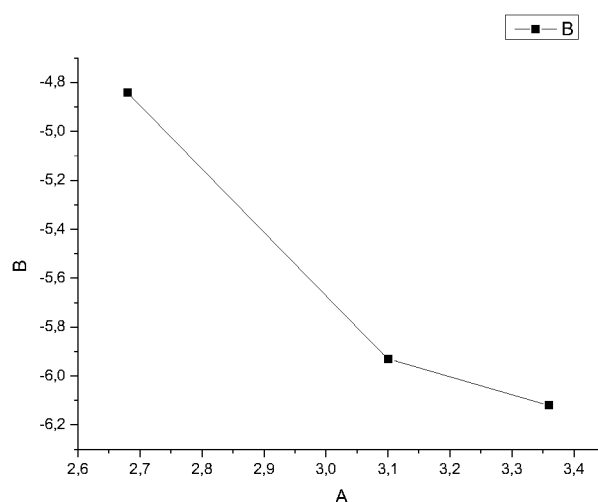


Рис 3.28 Графік залежності провідності ГП-ФА-32SOCl₂-32ДФГ
від оберненої температури.

Вплив похідних гуанідину (ЦГ та ДФГ): Спостерігається, що ГП, які містять ціаногуанідин (ЦГ), мають вищу протонну провідність порівняно з ГП, що містять дифенілгуанідин (ДФГ). Із зростанням температури протонна провідність зростає. Слід зазначити, що температурна залежність провідності для цих сполук нелінійна в координатах Арреніуса, що свідчить про реалізацію іонної провідності переважно за рахунок вільного об'єму в системі.

Вплив присутності HCl: Зразки, що знаходяться в сольовій формі мають більші значення протонної провідності порівняно з тими, що не мають сольової форми.

3.9 Визначення фізико-механічних властивостей гіперрозгалужених гуанідинвмісних ароматичних олігоестерів

Гіперрозгалужені гуанідинвмісні ароматичні олігоестери розглядаються як перспективні отвердники для завдяки поєднанню високої функціональності та розгалуженої просторової структури, що сприяє формуванню щільної зшитої сітки. Для оцінки їхньої ефективності проводяться випробування на зсув пластин та випробування міцності на відрив, які дозволяють визначити адгезійно-механічні характеристики сформованих полімерних композицій. Отримані результати є ключовими для визначення придатності цих матеріалів у ролі отвердників у структурних клеях, захисних покриттях і композитах з підвищеними вимогами до міцності з'єднання.

Тестування на зсув пластин, призначене для визначення міцності полімерних покриттів. Потрібно нанести полімерне покриття між двома пластинами та розмістити їх паралельно одна над однією. Виміряли силу, необхідну для переміщення однієї пластини відносно іншої. Міцність на відрив вимірювалась за допомогою розривної машини.

На основі одержаних результатів (табл. 3.8) побудовано графіки залежностей міцності при відриві/зсуві від вмісту ГП на основі дифеніл- та ціано гуанідину (рис 3.29 та 3.30).

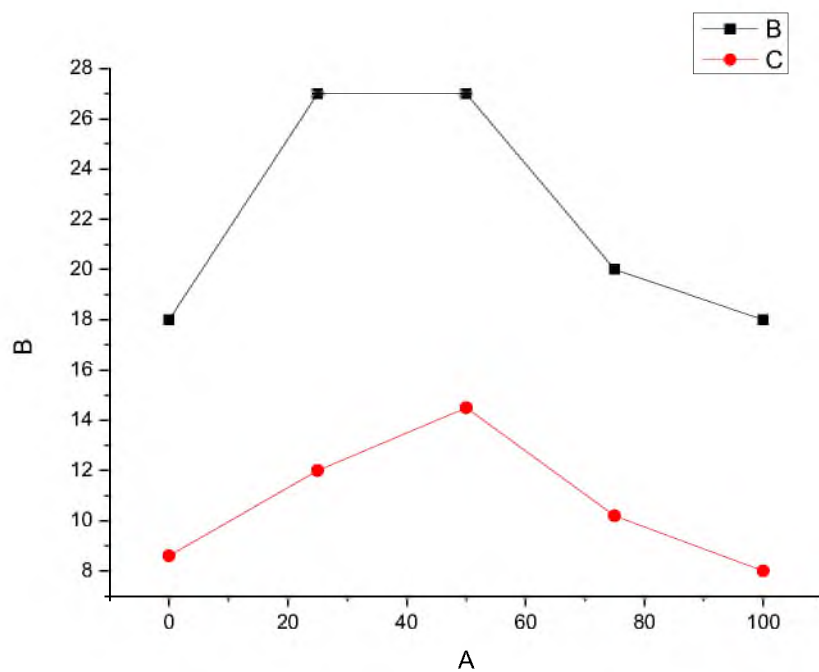


Рис 3.29. Графік залежності міцності при відриві та зсуві гіперрозгалужених полімерів на основі ціаногuanідину

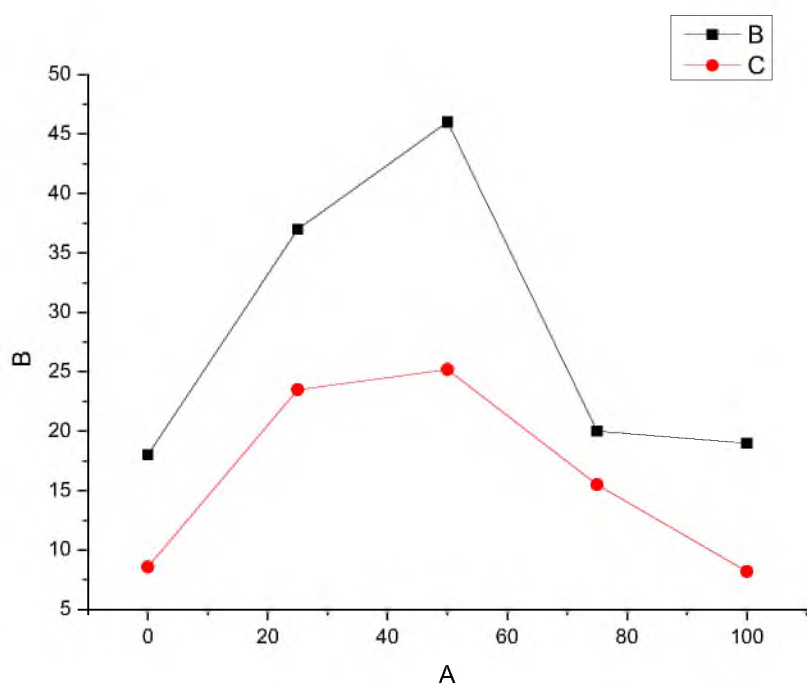


Рис 3.30. Графік залежності міцності при відриві та зсуві гіперрозгалужених полімерів на основі дифенілгуанідину

Таблиця 3.8 Результати вимірювання адгезійної міцності при відриві та при зсуві

ГП	Вміст ДЕТА/ ГП, %	Вміст гель- фракції, %	Адгезійна міцність при відриві, σ_o , МПа	Адгезійна міцність при зсуві, σ_c , МПа
1	100/0	94	18	8,6
1	75/25	92	27	12,0
1	50/50	93	27	14,5
1	25/75	94	20	10,2
1	0/100	95	18	8,0
2	100/0	89	18	8,6
2	75/25	91	37	23,5
2	50/50	93	46	25,2
2	25/75	94	20	15,5
2	0/100	95	19	8,2

Максимальне значення адгезійної міцності при відриві ($\sigma=46,0$ МПа) спостерігається при вмісті ГП на основі дифенілгуанідину - 50%, а максимальне значення адгезійної міцності при відриві ($\sigma=27,0$ МПа) спостерігається при вмісті ГП на основі ціаногунідину- 25 та 50%.

Крива залежності адгезійної міцності при відриві та при зсуві залежно від вмісту ГП проходить через максимум. Додавання ГП на основі дифенілгуанідину до епоксидної отвердненої композиції призводить до значно більшого підвищення адгезійної міцності при відриві та при зсуві.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано гіперрозгалужені гуанідинвмісні олігоестери на основі похідних гуанідину: ціано- та дифенілгуанідину.
2. Підтверджено будову одержаних ГП олігоестерів та комплексних сполук методами ІЧ- спектроскопії.
3. Підтверджено методами ДСК та ТГА, що хімічний склад і структура гуанідинвмісних олігоестерів впливає на їхні термічні характеристики, такі як температура склування та температура деструкції олігоестерів, і зазвичай збільшується зі зростанням відсотка втрати маси і залежить від хімічної структури та складу матеріалу.
4. Визначені значення йонної провідності олігоестерів на основі ціан- та дифенілгуанідину $=10^{-5}$ - 10^{-4} См/см за температури 80-100°C свідчать про можливе використання олігоестерів, як протонпровідних матеріалів для паливних елементів з достатнім рівнем провідності та широким температурним інтервалом їх експлуатації.
5. Встановлено, що одержана композиція із гуанідинвмісними ГП олігомерів як отверджувач володіє покращеними фізико-механічними властивостями (максимальне значення адгезійної міцності при відриві ($\sigma=27,0$ МПа) спостерігається при вмісті ГП на основі ціаногуанідину- 25 та 50%). Додавання ГП на основі дифенілгуанідину до епоксидної отвердненої композиції призводить до значно більшого підвищення адгезійної міцності при відриві та при зсуві. Ці результати є перспективними для подальшого вдосконалення та оптимізації матеріалів у промислових застосуваннях.

ДОДАТОК А

**ІЧ-спектри синтезованих гіперрозгалужених олігоестерів
на основі ціан- та дифенілгуанідину**

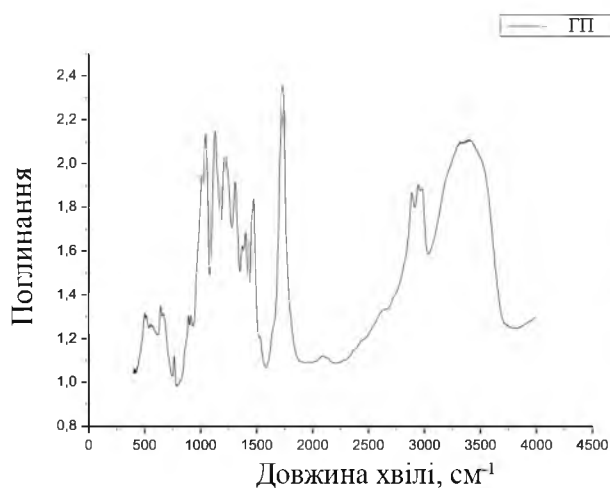


Рис 1.1. ІЧ-спектр Н-30

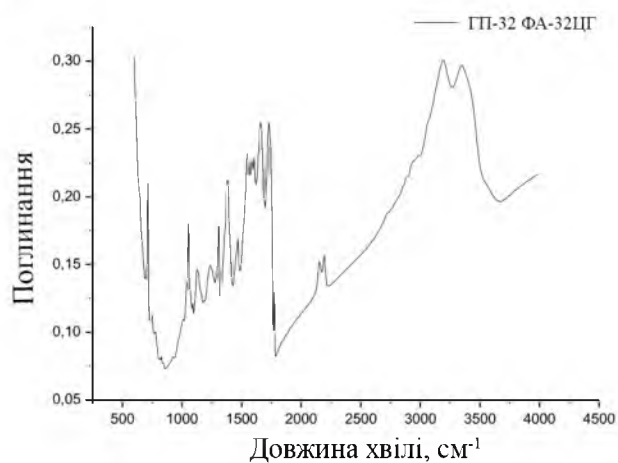


Рис 1.2. ІЧ-спектр ГП-32 ФА-32ЦГ

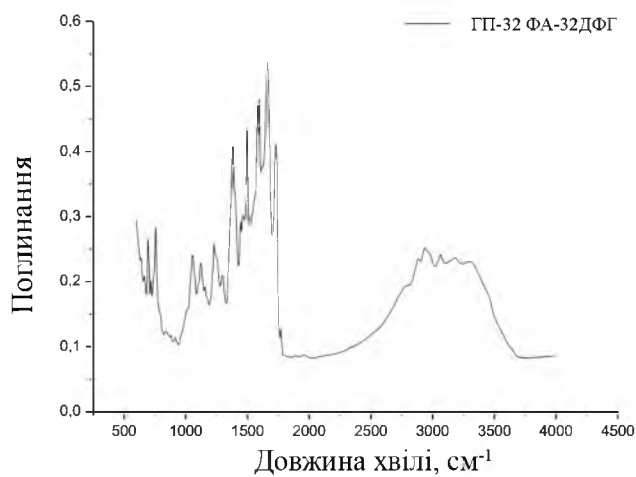


Рис 1.3. ІЧ-спектр ГП-32 ФА-32ДФГ

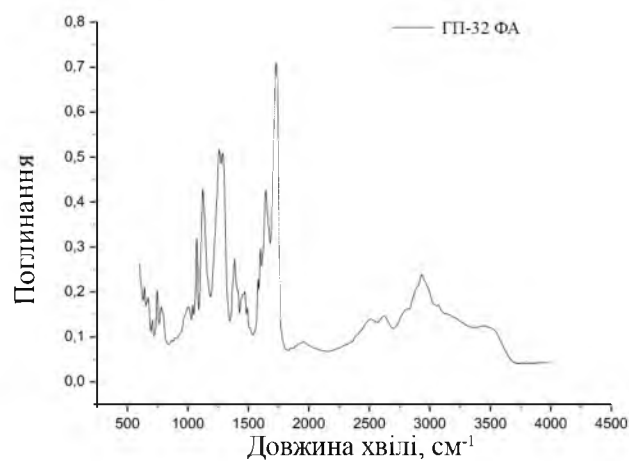


Рис 1.4. ІЧ-спектр ГП-32 ФА

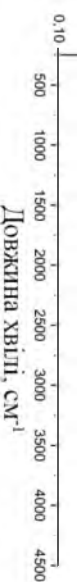
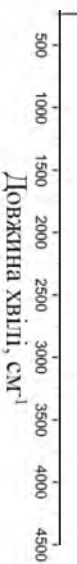


Рис 1.7. ІЧ-спектр

ГП-32ФА-32(ДЕГ-2ДФГ)

Рис 1.8. ІЧ-спектр

ГП-32ФА-32ДФГ-32НСІ

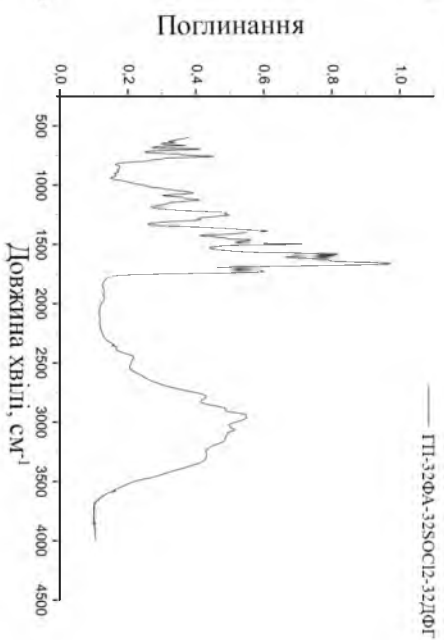
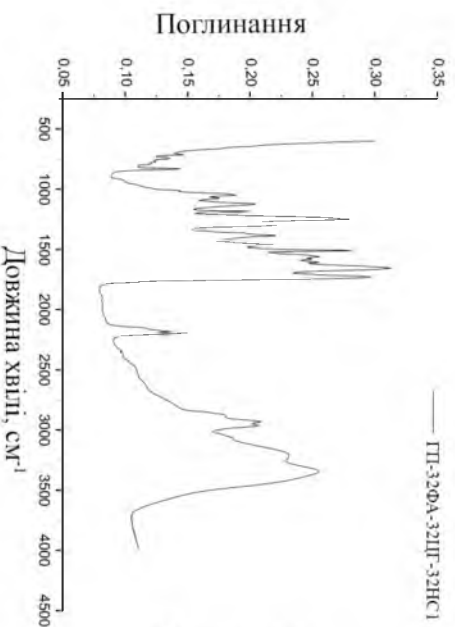


Рис 1.9. ІЧ-спектр

ГП-32ФА-32ЦГ-32НСІ

Рис 1.10 ІЧ-спектр

ГП-32ФА-32SOC12-32ДФГ

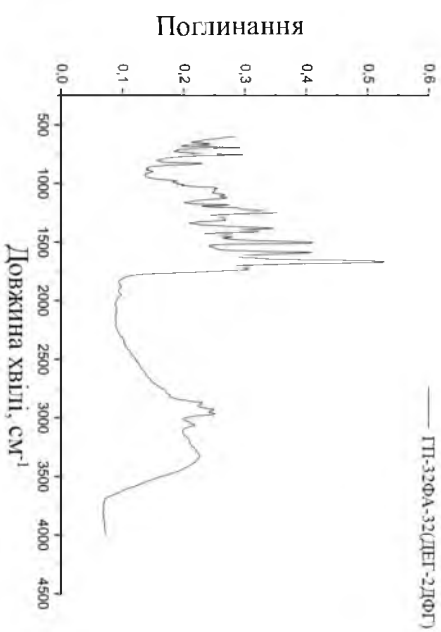
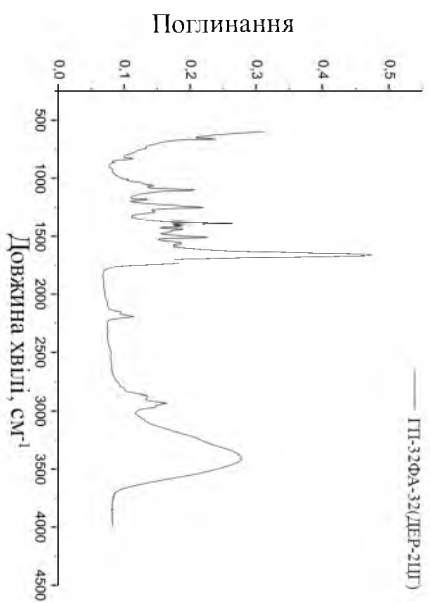


Рис 1.5. ІЧ-спектр

Рис 1.6. ІЧ-спектр

ГП-32ФА-32(ДЕР-2ЦП)

ГП-32ФА-32(ДЕР-2ДФГ)



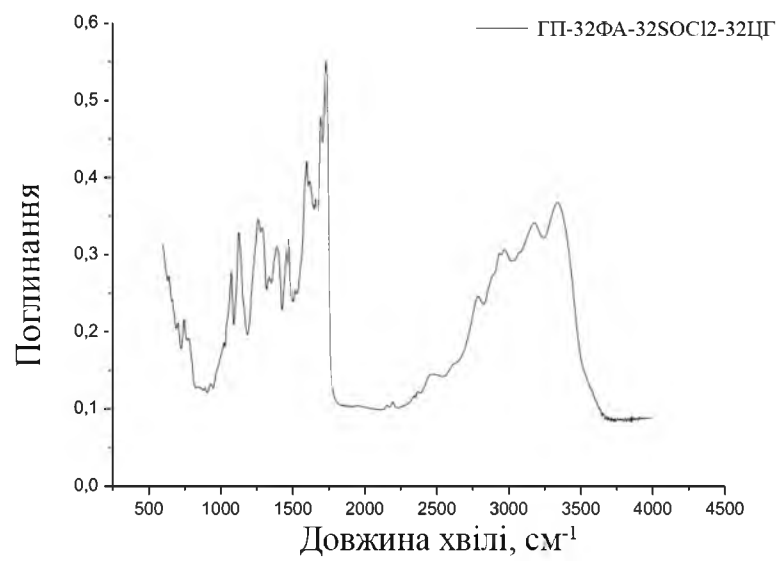


Рис 1.11. ІЧ-спектр ГП-32ФА-32SOCl₂—32ЦГ

ДОДАТОК Б

Результати вимірювання температури деструкції зразків гіперрозгалужених поліестерів на основі ціан- та дифенілгуанідину методом ДСК

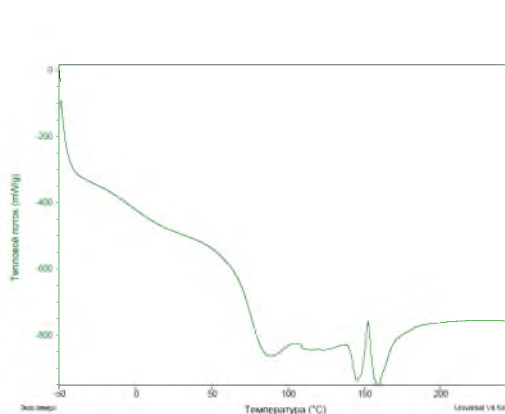


Рис 1.1. ГП Н-30

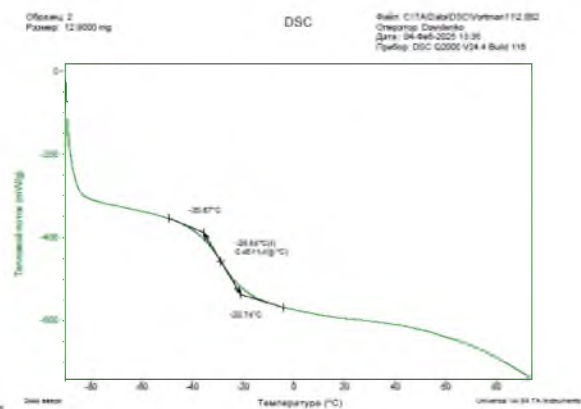
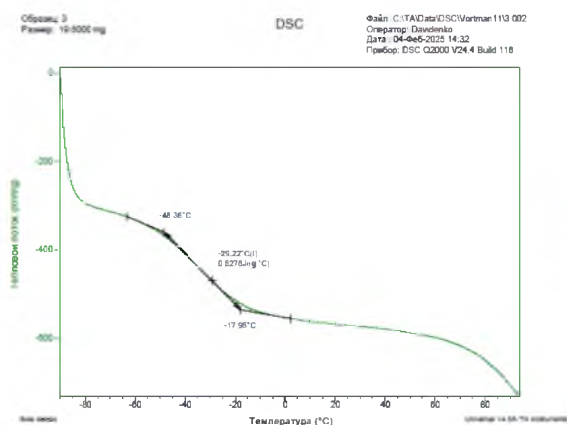
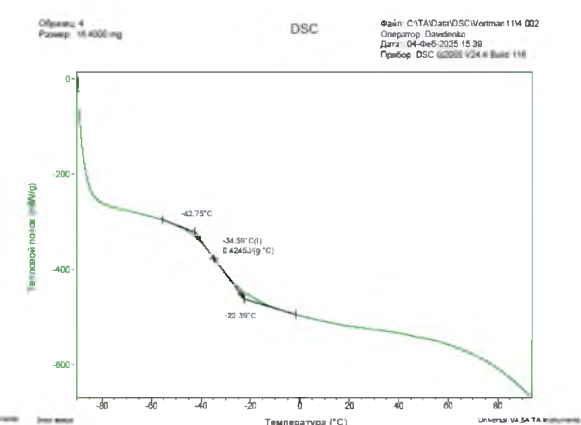
Рис 1.2. ГП-ФА-32SOCl₂-32ДФГРис 1.3. ГП-ФА-32SOCl₂-32ЦГ

Рис 1.4. ГП-ФА-32ЦГ

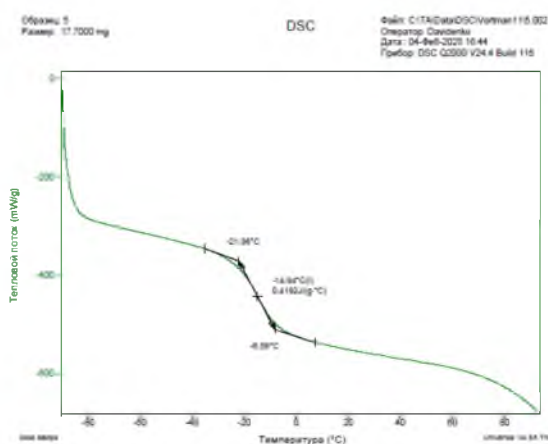


Рис 1.5. ГП-ФА-32ДФГ

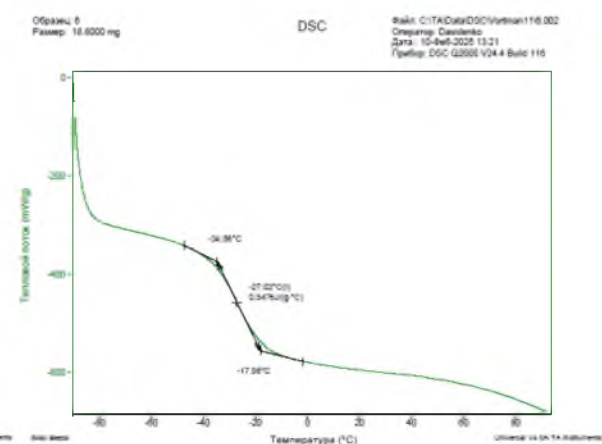


Рис 1.6. ГП-ФА-32(ДЕГ-2ЦГ)

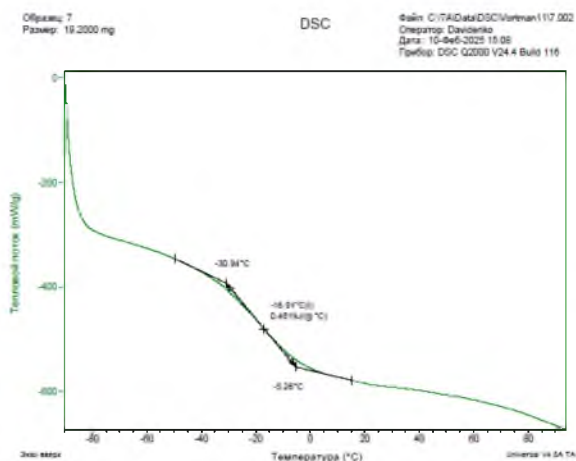


Рис 1.7. ГП-ФА-32(ДЕР-2ЦГ)

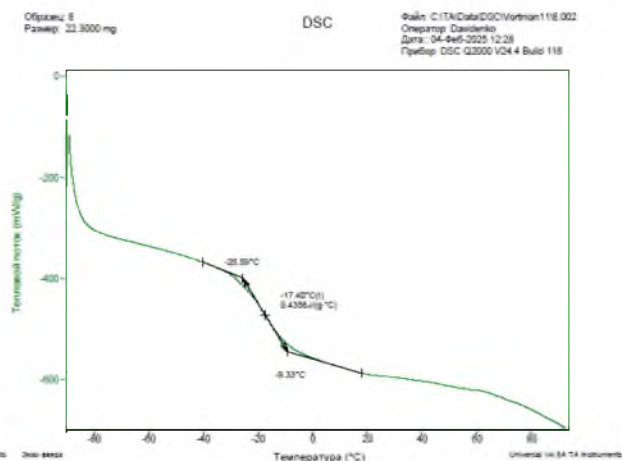


Рис 1.8. ГП-ФА-32(ДЕР-2ДФГ)

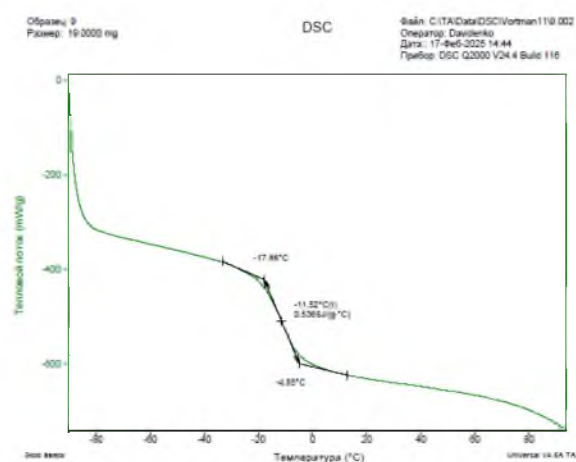


Рис 1.9. ГП-ФА-32(ДЕГ-2ДФГ)

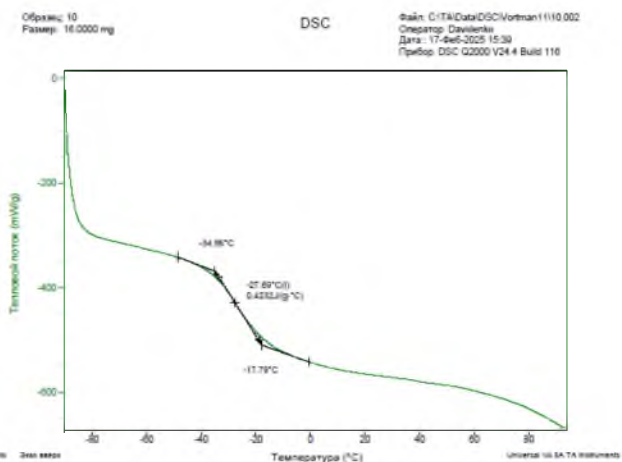


Рис 1.10. ГП-ФА-32ЦГ-32 HCl

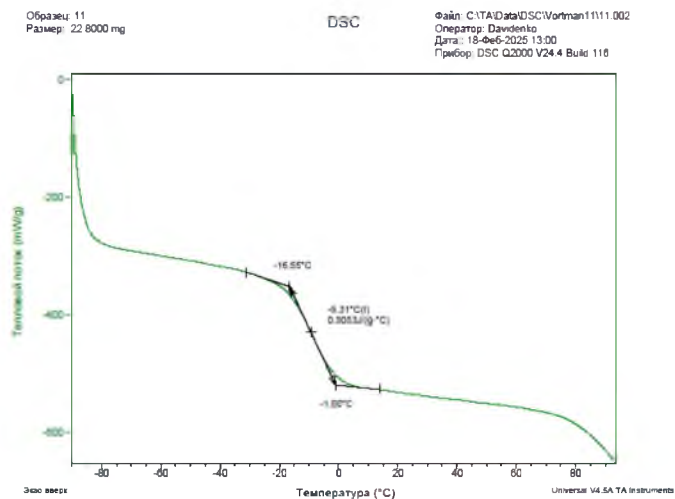


Рис 1.11. ГП-ФА-32ДФГ-32 HCl

ДОДАТОК В

Результати вимірювання температури деструкції зразків гіперрозгалужених поліестерів на основі ціан- та дифенілгуанідину методом ТГА

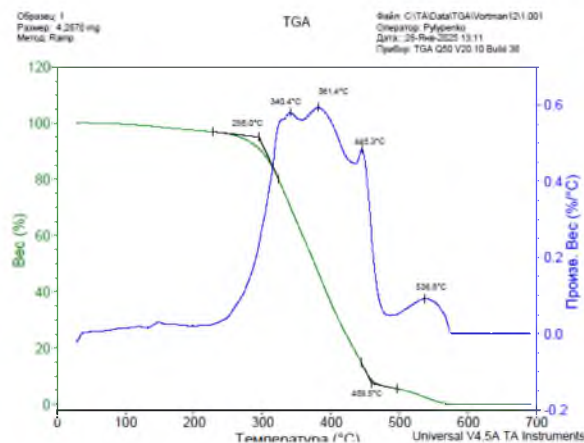


Рис 1.1. ГП Н-30

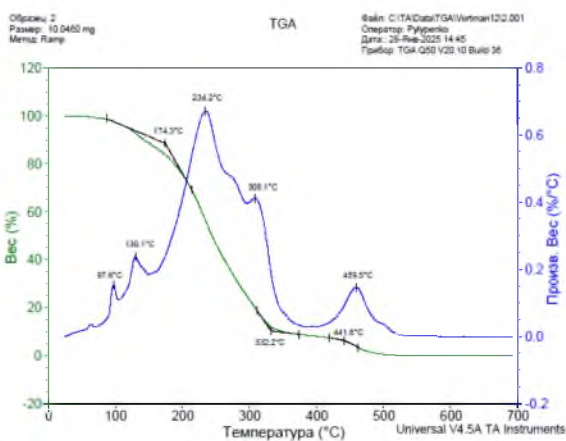
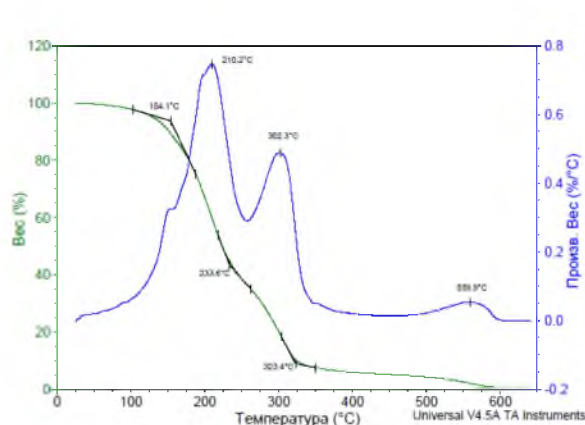
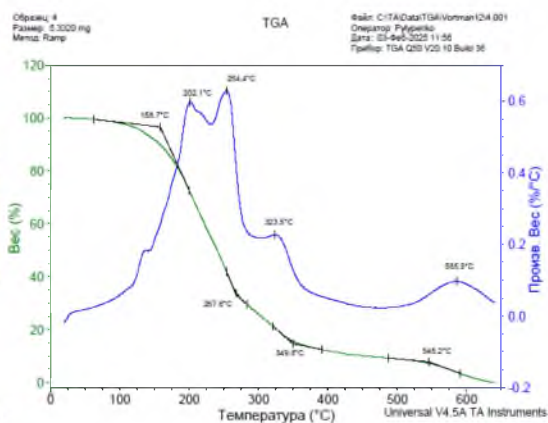
Рис 1.2. ГП-ФА-32SOCl₂-32ДФГРис 1.3. ГП-ФА-32SOCl₂-32ЦГ

Рис 1.4. ГП-ФА-32ЦГ

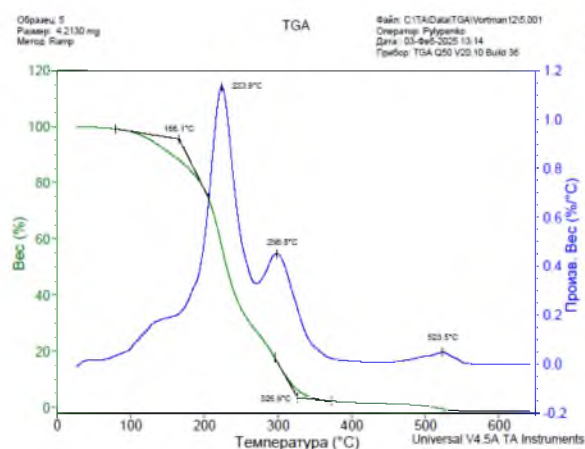


Рис 1.5. ГП-ФА-32ДФГ

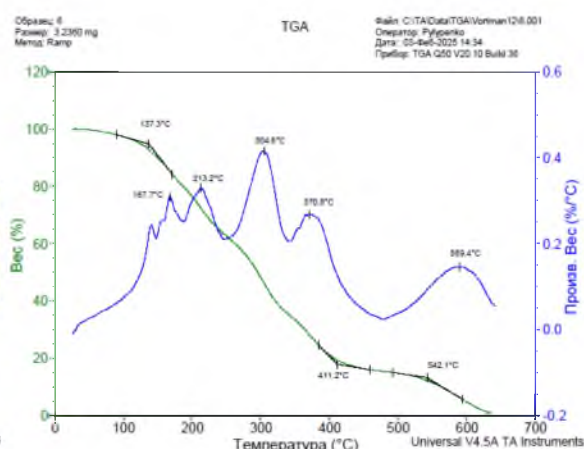


Рис 1.6. ГП-ФА-32(ДЕГ-2ЦГ)

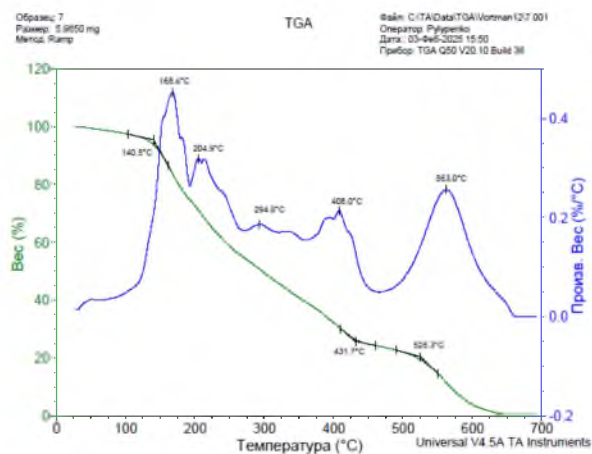


Рис 1.7. ГП-ФА-32(ДЕР-2ЦГ)

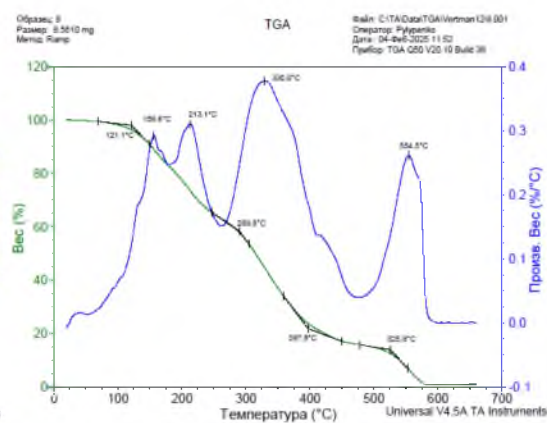


Рис 1.8. ГП-ФА-32(ДЕР-2ДФГ)

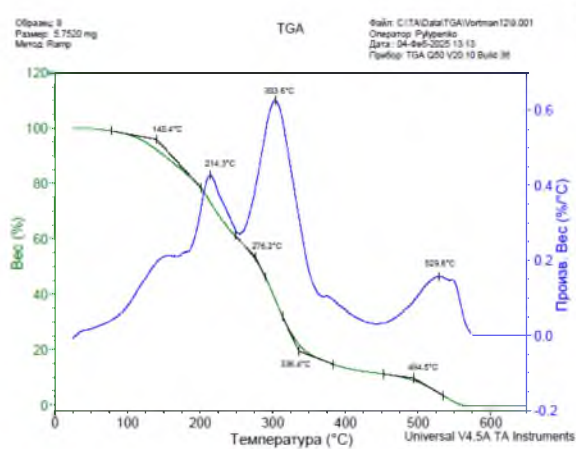


Рис 1.9. ГП-ФА-32(ДЕГ-2ДФГ)

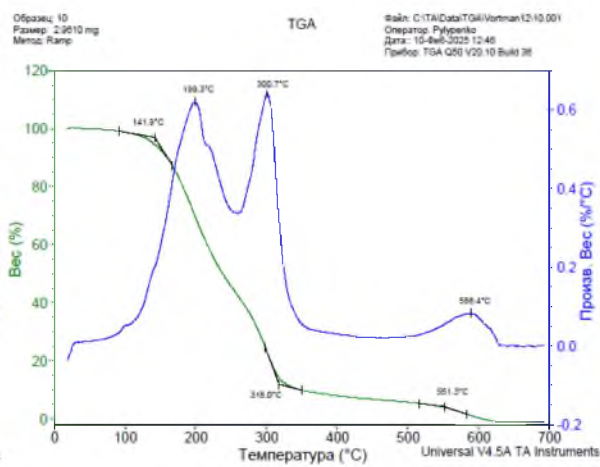


Рис 1.10. ГП-ФА-32ЦГ-32 НСІ

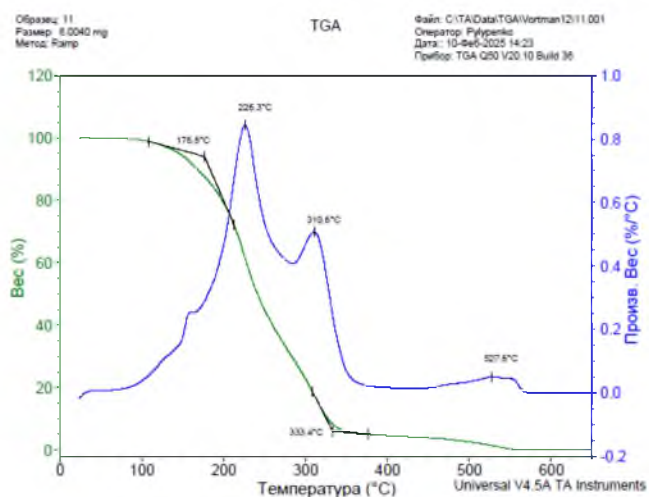


Рис 1.11. ГП-ФА-32ДФГ-32 НСІ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Altaf, A. A., Hashmat, U., Yousaf, M., Lal, B., Ullah, S., Holder, A. A., & Badshah, A. (2016). Synthesis and analysis of azo-guanidine-based DNA sensors for detection in alcoholic media. *Royal Society Open Science*, 3, Article 160351. <https://doi.org/10.1098/rsos.160351>
2. Bonduelle, C. V., & Gillies, E. R. (2010). Dendritic guanidines as effective mimics of cell-penetrating peptides. *Molecules*, 15(3), 4034–4053.
3. Galanakou, C., Dhumal, D., & Peng, L. (2018). Amphiphilic dendrimers in combating antibiotic resistance: A promising perspective. In *Design, Synthesis, Applications of Polymers and Dendrimers*.
4. Grodzyuk, G. Ya., et al. (In press). Optical and electroluminescent properties of CdS nanoparticles stabilized by guanidine-containing dendrimers. *European Polymer Journal*.
5. Heredero-Bermejo, I., Hernández-Ros, J. M., Sánchez-García, L., Maly, M., Verdú-Expósito, C., et al. (2018). Antimicrobial properties of ammonium and guanidine carbosilane dendrimers and dendrons. *European Polymer Journal*, 101, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.025>
6. Meng, X., Wang, B., Liang, L., & Liu, B. (2016). Polyhexamethylene biguanide-functionalized hyperbranched polymers for enhanced antimicrobial activity. *Langmuir*. (Clarify pages and DOI).
7. Sidorenko, A., Zhai, X. W., Greco, A., & Tsukruk, V. V. (2002). Multifunctional interfaces based on hyperbranched polymers. *Langmuir*, 18, 3408–3412.
8. Yates, C. R., & Hayes, W. (2004). Synthesis and applications of hyperbranched polymers. *Polymer*, 45(9), 2957–2971.
9. Zheng, Y., Li, S., Weng, Z., & Gao, C. (2015). Advances in hyperbranched polymers: From synthesis to practical applications. *Chemical Society Reviews*, 44, 4091–4130. <https://doi.org/10.1039/c4cs00528g>

10. Zhang, Y., & Yu, W. (2022). Synthesis of hyperbranched polymers and their potential in oilfield chemistry. *Frontiers in Energy Research*, 10, Article 894096. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.894096>
11. Lu, Y., Nemoto, T., Tosaka, M., & Yamago, S. (2017). Controlled synthesis of hyperbranched polymers using monomers with hierarchical reactivity. *Nature Communications*, 8, Article 1863. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01838-0>
12. Jeon, I.-Y., Noh, H.-J., & Baek, J.-B. (2018). Hyperbranched macromolecules: Synthesis and potential applications. *Polymers*, 10(3), Article 244. <https://doi.org/10.3390/polym10030244>
13. Hyperbranched copolymer micelles as delivery vehicles for doxorubicin in breast cancer cells. (2013). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 280–288.
14. Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid: Structural and property analysis in solution and bulk. (2011). *Progress in Polymer Science*, 36. (Clarify pages).
15. International Symposium on Guanidino Compounds (1983, Tokyo, Japan). (1985). *Guanidines: Historical, biological, biochemical, and clinical aspects of naturally occurring guanidino compounds*. New York: Plenum Press.
16. Greenhill, J. V., & Lue, P. (1993). Amidines and guanidines in medicinal chemistry. *Progress in Medicinal Chemistry*, 203–326. [https://doi.org/10.1016/s0079-6468\(08\)70378-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6468(08)70378-3)
17. Kim, S.-H., Semanya, D., & Castagnolo, D. (2021). Antimicrobial agents containing guanidine moieties: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 216, 113293. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113293>
18. Raczyńska, E. D., et al. (2003). Effects of proton transfer in guanidine. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 16(2), 91–106. <https://doi.org/10.1002/poc.578>
19. Saczewski, F., & Balewski, L. (2009). Biological activities of guanidine compounds. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 19, 1417–1448. <https://doi.org/10.1517/13543770903216675>

20. Berlinck, R. G. S., et al. (2021). Chemistry and biology of guanidine secondary metabolites. *Natural Product Reports*, 38(3), 586–667. <https://doi.org/10.1039/d0np00051e>
21. Shaw, J. W., Grayson, D. H., & Rozas, I. (2015). Guanidine synthesis and their biological applications. *Topics in Heterocyclic Chemistry*, 50, 1–51. https://doi.org/10.1007/7081_2015_174
22. Rauf, M. K., Imtiaz-ud-Din, & Badshah, A. (2014). Novel screening methods for guanidine derivatives. *Expert Opinion on Drug Discovery*, 9(1), 39–53. <https://doi.org/10.1517/17460441.2013.857308>
23. Cho, B., & Wong, M. W. (2015). Theoretical study of proton affinity and basicity in guanidine derivatives. *Molecules*, 20, 15108–15121. <https://doi.org/10.3390/molecules200815108>
24. Yuan, J., Li, M., Ji, N., He, W., & Liu, Y. (2017). Recent advances in guanidine-containing bioactive compounds. *Current Organic Chemistry*, 21, 1205–1226. <https://doi.org/10.2174/1385272821666170127153759>
25. Krishnan, A. M., Sjöberg, P., Politzer, P., & Boyer, J. H. (1989). Theoretical analysis of substituted guanidines. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1237–1242. <https://doi.org/10.1039/P29890001237>
26. Brown, W. H., & Poon, T. (2016). *Introduction to Organic Chemistry* (6th ed.). Wiley.
27. Kanamori, K., & Roberts, J. D. (1983). Nitrogen-15 NMR study of isomerization barriers in guanidinium and guanidino bonds of L-arginine. *Journal of the American Chemical Society*, 105(14), 4698–4701. <https://doi.org/10.1021/ja00352a028>
28. Botto, R. E., Schwartz, J. H., & Roberts, J. D. (1980). Substituent effects on nitrogen-15 and carbon-13 shielding in N-arylguanidinium chlorides. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77(1), 23–25. <https://doi.org/10.1073/pnas.77.1.23>
29. Carpy, A., et al. (1981). Crystal structure of (2,6-dichlorophenyl)-2-methyl-1-guanidine and its hydrochloride: An open analog of clonidine. *Acta*

Crystallographica Section B, 37(4), 885–889.
<https://doi.org/10.1107/s0567740881004524>

30. Brown, C. J., & Gash, D. J. (1984). Crystal structure of N,N'-bis(2-methylphenyl)guanidine, C₁₅H₁₇N₃. *Acta Crystallographica Section C*, 40(3), 562–564. <https://doi.org/10.1107/s0108270184004868>
31. Scherz, M. W., et al. (1990). Synthesis and structure-activity relationships of N,N'-di-o-tolylguanidine analogs as high-affinity ligands for haloperidol-sensitive σ receptors. *Journal of Medicinal Chemistry*, 33(9), 2421–2429. <https://doi.org/10.1021/jm00171a016>
32. Reddy, N. L., et al. (1994). Synthesis and structure-activity studies of N,N'-diarylguanidine derivatives: N-(1-naphthyl)-N'-(3-ethylphenyl)-N'-methylguanidine as a selective noncompetitive NMDA receptor antagonist. *Journal of Medicinal Chemistry*, 37(2), 260–267. <https://doi.org/10.1021/jm00028a009>
33. Tanatani, A., et al. (1998). N-Methylated diphenylguanidines: Conformational analysis, propeller-type molecular chirality, and water-soluble oligomer synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 120(26), 6433–6442. <https://doi.org/10.1021/ja9806534>
34. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (1982). (Clarify volume, pages, and publisher).
35. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. (1983). (Clarify edition, publisher, and pages).
36. Koch, E.-C. (2019). Insensitive high explosives: III. Nitroguanidine – Synthesis, structure, spectroscopy, and sensitivity. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 44(3), 267–292. <https://doi.org/10.1002/prep.201800253>
37. Urbanski, T. (1967). *Chemistry and Technology of Explosives* (Vol. 3). Elsevier, pp. 22–33.
38. Gast, E., Schmid, B., Recker, C., Walz, S., Mayr, T., & Semmler, P. (2002). Patent WO 02/51773. Nigu Chemie GmbH.
39. Hohagen, S., Lepa, K., Kroemer, J., & Droniou, P. (2003). Patent EP 1310578. Henkel KGaA.

40. Bretherick, L. (1995). *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards* (Vol. 1). Elsevier Science & Technology Books.
41. Rothgery, E. F., & Knollmueller, K. O. (1995). U.S. Patent No. 5424449.
42. Patinkin, S. H., Horwitz, J. P., & Lieber, E. (1955). Synthesis of guanidine derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 77, 562.
43. Kurzer, F., & Godfrey, L. E. A. (1963). Synthesis of heterocyclic compounds from aminoguanidine. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2(8), 459–476. <https://doi.org/10.1002/anie.196304591>
44. Yang, H., et al. (2017). Synthesis, structure, and properties of imidazolium-based energetic ionic liquids. *RSC Advances*, 7(53), 33231–33240. <https://doi.org/10.1039/c7ra05601j>
45. Cameron, D. G., Hudson, H. R., Ojo, I. A. O., & Pianka, M. (1989). Organophosphorus compounds as potential fungicides. Part 1: N-(ω -guanidinoalkyl)aminoalkanephosphonic acids and their aminophosphonic precursors. *ChemInform*, 20(31), 148–155. <https://doi.org/10.1002/chin.198931189>
46. Grosse, H., & Wallhäusser, H. K. (1988). *Practice of Sterilization, Disinfection, and Preservation* (4th ed.). Stuttgart–New York: Georg Thieme Verlag.
47. Wimschneider, W., Klomp, A. O., & Friedrich, K. E. (1987). Healthy plants. *Gesunde Pflanzen*, 39(6), 263.
48. Geke, J., Speckmann, H.-D., Stedry, B., & Westfechtel, A. (1996). Patent DE 4436764. Henkel KGaA.
49. Hider, R. C., & Goodwin, B. L. (1996). Patent WO 96/25440. British Technology Group Ltd.
50. Kim, K. S., & Qian, L. (1993). Improved synthesis method for guanidines. *Tetrahedron Letters*, 34(48), 7677–7680. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)61537-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)61537-x)