



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123884** (13) **C2**
(51) МПК (2021.01)
C08G 73/00
C08G 73/06 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2019 08599	(72) Винахідник(и): Нгуйєн Т.Т.Т. (FR), Файнлейб Олександр Маркович (UA), Григор'єва Ольга Петрівна (UA), Старостенко Ольга Миколаївна (UA), Гранде Даніель (FR)
(22) Дата подання заявки: 18.07.2019	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 17.06.2021	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.01.2020, Бюл.№ 1	(73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК НАН УКРАЇНИ, Харківське шосе, 48, м. Київ-160, 02160 (UA)
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 16.06.2021, Бюл.№ 24	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 39202 U UA 50520 U US 5 723 067 A US 2010/137554 A1 Yong X. Gan et al: Nanoporous metals processed by dealloying and their applications / AIMS Materials Science. 19 November 2018. – vol. 5. – Issue 6. – pp. 1141-1183. URL: https://www.aimspress.com/ article/10.3934/matricsci.2018.6.1141 (збережено WayBack Machine 27.01.2019, знайдено 11.05.2021)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПОЛІЦІАНУРАТУ

(57) Реферат:

Винахід належить до високомолекулярних сполук, що отримують реакціями утворення зв'язку, що містить азот у сполученні з атомами кисню в основному ланцюзі макромолекули, може бути використаний для отримання мембран, фільтрів для фільтрації та розділення рідких речовин і газів, наприклад у паливних елементах, на атомних електростанціях.

Задачею даного винаходу є забезпечення можливості введення в структуру поліціанурату функціональних груп, які б сприяли проникненню специфічних молекул через сформовані пори в полімерному матеріалі і підвищення термічної стійкості, що забезпечить придатність таких матеріалів для використання як ефективних фільтрів при високих температурах експлуатації.

Поставлена задача досягається тим, що в способі отримання поліціанурату шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу, відповідно до запропонованого винаходу, як ціановий естер бісфенолу використовують діалілдиціановий естер бісфенолу Е, і реакцію поліциклотримеризації проводять при 175 °С протягом 7 годин у присутності наночастинок золота (шаблон), які після завершення синтезу полімеру розчиняють і видаляють з полімерної матриці хімічним методом за допомогою розчину KI/I₂.

UA 123884 C2

Винахід належить до високомолекулярних сполук, що отримують реакціями утворення зв'язку, що містить азот у сполученні з атомами кисню в основному ланцюзі макромолекули, може бути використаний для отримання мембран для фільтрації та розділення рідких речовин і газів, наприклад у паливних елементах, фільтрах на атомних електростанціях.

Відомий спосіб [1] отримання пористих плівок поліціанурату шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу при ступінчатому підвищенні температури. Реакцію поліциклотримеризації вихідної суміші (або її розтопу), що містить 95-50 % мас. диціанового естеру (мономеру або олігомеру), 5-50 % мас. інертної висококиплячої рідини, та 1-10 % мас. (від кількості ціанатного компонента) каталізатора, проводять у прес-формі з антиадгезійним покриттям шляхом ступеневого нагрівання від 150 до 240 °C протягом 8-10 год. з наступним екстрагуванням отриманої плівки в низькокиплячому розчиннику за температури кипіння останнього протягом 16 год. з наступним сушінням полімеру у вакуумі за температури 45-55 °C. Одержані плівки характеризуються високою температурою склування ($T_{\text{ск}}=180-212$ °C) з середнім розміром пор $\sim 27-55$ нм. Недоліком відомого способу є те, що у структурі отриманих поліціануратів немає ненасичених зв'язків, до яких можна було би прищепити функціональні групи, які б сприяли проникненню специфічних молекул через пори в полімерній плівці, тобто такі матеріали не придатні для використання як ефективних фільтрів.

Відомий спосіб [2] отримання пористих плівок поліціанурату шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу. Реакцію поліциклотримеризації вихідної суміші 95-50 % мас. диціанового естеру, 5-50 % мас. модифікатора полікапролактону (ПКЛ), та 1-10 % мас. (від кількості ціанатного компонента) каталізатора, проводять у прес-формі з антиадгезійним покриттям шляхом ступеневого нагрівання від 150 до 210 °C протягом 8-10 год. і непрореагувавший (невбудований у сітку) модифікатор ПКЛ екстрагують ацетоном і сушать полімер за 50 °C в вакуумі до постійної ваги. Одержані плівки характеризуються низькими діелектричними втратами ($\epsilon=2.5-3.2$) з середнім розміром пор $\sim 32-50$ нм. Недоліком відомого способу є те, що у структурі отриманих поліціануратів немає ненасичених зв'язків, до яких можна було би прищепити функціональні групи, які б сприяли проникненню специфічних молекул через пори в полімерній плівці, тобто такі матеріали не придатні для використання як ефективних фільтрів.

Відомий спосіб [3] отримання пористих плівок поліціанурату шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу. Реакцію поліциклотримеризації вихідної суміші 95-50 % мас. диціанового естеру, 5-50 % мас. полікапролактону (ПКЛ), та 1-10 % мас. (від кількості ціанатного компонента) каталізатора, проводять у прес-формі з антиадгезійним покриттям шляхом ступеневого нагрівання від 150 до 210 °C протягом 8-10 год. з наступним гідролізом отриманої плівки витримуванням її протягом 15 діб при 70 °C в водному розчині із $\text{pH} \approx 8,16$ KH_2PO_4 (1,35 %) і NaOH (0,43 %) із $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в пропорції 1:1 (по об'єму) з наступним промиванням до нейтрального pH та сушкою в вакуумі при 60 °C до постійної ваги. Одержані плівки характеризуються низькими діелектричними втратами ($\epsilon=2.5-2.9$) з середнім розміром пор $\sim 32-50$ нм. Недоліком відомого способу є те, що у структурі отриманих поліціануратів немає ненасичених зв'язків, до яких можна було би прищепити функціональні групи, які б сприяли проникненню специфічних молекул через пори в полімерній плівці, тобто такі матеріали не придатні для використання як ефективних фільтрів.

Відомий спосіб [4] отримання пористих плівок поліціанурату шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу. Реакцію поліциклотримеризації проводять за наявності до 50 мас. % полімерного модифікатора, обраного з ряду поліетерів, поліестерів, поліуретанів у присутності каталізатора (ацетилацетонат металу/нонілфенол, триетиламін). Синтез полімеру виконують по наступному режиму: 150 °C - 5 год. + 180 °C - 3 год. + 210 °C - 1 год., після завершення режиму тверднення плівку синтезованого полімеру бомбардують α -частинками з енергією 27.0 MeV з циклотрону за струму виведеного пучка 30 нА протягом 30 сек і протравлюють 5 %-им розчином їдкої калі в етанолі за температури 70 °C протягом 1-2 хв. для видалення уламків з треків, що утворилися. Одержані плівки характеризуються низькими діелектричними втратами ($\epsilon=2.5-2.9$) з середнім розміром пор $\sim 30-48$ нм. Недоліком відомого способу є те, що у структурі отриманих поліціануратів немає ненасичених зв'язків, до яких можна було би прищепити функціональні групи, які б сприяли проникненню специфічних молекул через пори в полімерній плівці, тобто такі матеріали не придатні для використання як ефективних фільтрів.

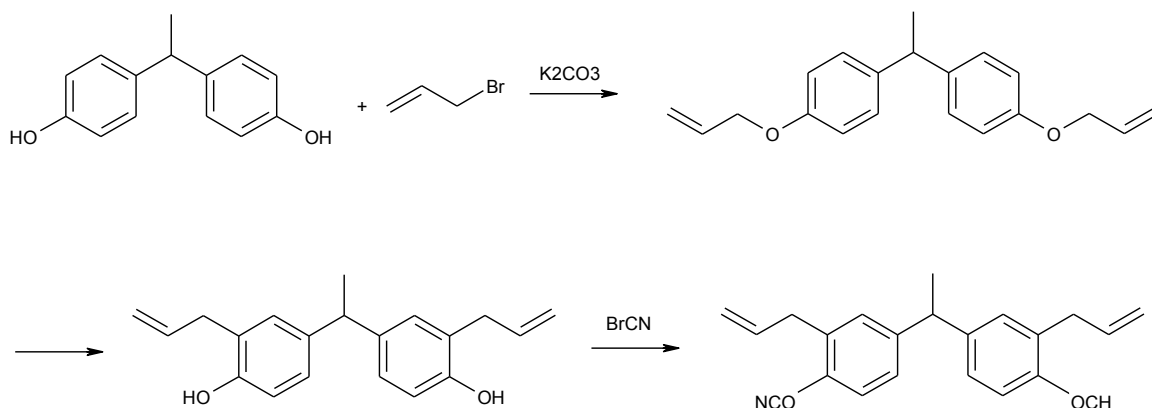
Найбільш близький за технічною суттю є спосіб [5] отримання поліціануратів шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу. Реакцію твердіння проводять у присутності каталізатора (ацетилацетонат металу/нонілфенол, триетиламін) за таким режимом: 150 °C - 5 год. + 180 °C протягом 0,1-3 год. і зупиняють при ступені конверсії

мономера 90-95 %. Полімер одержують у вигляді плівки. Після завершення режиму твердіння непрореаговані залишки мономера екстрагують з сформованої полімерної (поліціануратної) сітки ацетоном з наступним сушінням полімеру у вакуумі за температури 50 °С. Одержані плівки характеризуються низькими діелектричними втратами ($\epsilon=2.5-2.9$) з середнім розміром пор $\sim 32-50$ нм. Недоліком відомого способу є те, що у структурі отриманих поліціануратів немає ненасичених зв'язків, до яких можна було би прищепити функціональні групи, які б сприяли проникненню специфічних молекул через пори в полімерній плівці, тобто такі матеріали не придатні для використання як ефективних фільтрів.

Задачею даного винаходу є забезпечення можливості введення в структуру поліціанурату функціональних груп, які б сприяли проникненню специфічних молекул через сформовані пори в полімерному матеріалі і підвищення термічної стійкості, що забезпечить придатність таких матеріалів для використання як ефективних фільтрів при високих температурах експлуатації.

Поставлена задача досягається тим, що в способі отримання поліціанурату шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу, відповідно до запропонованого винаходу, як ціановий естер бісфенолу використовують діалілдиціановий естер бісфенолу Е, і реакцію поліциклотримеризації проводять при 175 °С протягом 7 годин у присутності наночастинок золота (шаблон), які після завершення синтезу полімеру розчиняють і видаляють з полімерної матриці хімічним методом за допомогою розчину KI/I₂.

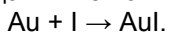
Суть запропонованого винаходу полягає в тому, що, по-перше, за стандартною методикою синтезують діалілдиціановий естер бісфенолу Е з бісфенолу Е:



По-друге з порошку складу Au₃₅Ag₆₅ шляхом спікання одержують таблетку, з якої видаляють срібло хімічним методом з використанням 65 %-ого розчину HNO₃ при 80 °С за реакцією:



Після промивання водою і сушіння таблетки шаблона золота, її просочували розчином діалілдиціанового естеру бісфенолу Е у тетрагідрофурані, потім видаляли тетрагідрофуран у вакуумі. Після цього здійснювали реакцію поліциклотримеризації діалілдиціанового естеру бісфенолу Е in situ у присутності шаблона золота при 175 °С протягом 7 годин. При твердінні діалілдиціанового естеру бісфенолу Е формується поліціануратна сітка (ПЦС). Процес синтезу контролюють методом ІЧ-спектроскопії за зникненням смуг поглинання при 2236-2272 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням ціанатних груп, та за появою інтенсивних смуг поглинання при 1358 і 1557 см⁻¹, які відносять до валентних коливань триазинового циклу та зв'язку феніл-кисень-триазин в поліціануратній сітці. Далі наночастинок шаблона золота розчиняли і видаляли з полімерної матриці за допомогою розчину KI/I₂ за реакцією:



При видаленні шаблона золота з полімерної матриці утворюються пори. На Фіг. 1 приведені мікрофотографії одержані методом СЕМ. Видно, що ПЦС після видалення шаблона золота має пор з середнім розміром 60-120 нм.

Для підтвердження суті винаходу наводиться приклад за винаходом у порівнянні з прототипом.

Приклад

Порошок Au₃₅Ag₆₅ спікали при температурі T=750 °С. Одержану таблетку обробляли 65 %-им розчином HNO₃ при 80 °С для видалення срібла. Відсутність срібла в отриманій таблетці підтверджували методом енергодисперсійного рентгенівського аналізу, ЕДРА (Фіг. 2). На спектрі ЕДРА присутній пик, що відповідає золоту, але відсутній пик, що характеризує наявність срібла.

Далі одержану таблетку просочували розчином попередньо синтезованого діалілдиціанового естеру бісфенолу Е у тетрагідрофурані, висушували від тетрагідрофурану у вакуумі і отверджували при 175 °С протягом 7 годин. Одержано пористий поліціанурат, який, на

відміну від прототипу, містить у своїй хімічній структурі алільні групи (підтверджено методом ІЧ-спектроскопії: наявність смуг валентних коливань з максимумом при 1640 см^{-1}) з середнім розміром пор 60-120 нм і температурою 5 %-ої втрати маси $T_{д5\%}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у зразка за прототипом $T_{д5\%}=368\text{ }^{\circ}\text{C}$) і температурою 50 %-ої втрати маси $T_{д5\%}=587\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у зразка за прототипом $T_{д5\%}=548\text{ }^{\circ}\text{C}$). Введення в структуру поліціанурату алільних груп дозволяє прищеплювати специфічні функціональні групи, які будуть сприяти проникненню специфічних молекул через сформовані пори в полімерному матеріалі, і підвищує термічну стійкість поліціанурату, що забезпечить придатність таких матеріалів для використання як ефективних фільтрів при високих температурах експлуатації.

Фіг.1 Мікрофотографії шаблона золота (а) і ПЦС після видалення шаблона золота (середній розмір пор 60-120 нм) (б)

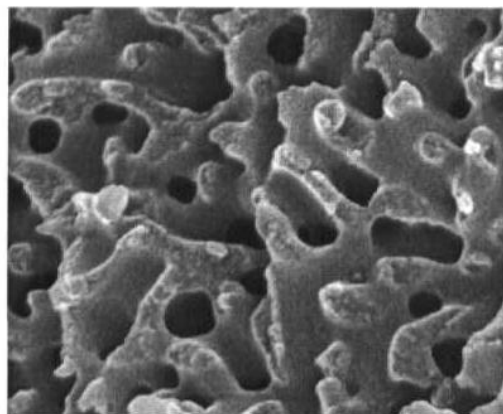
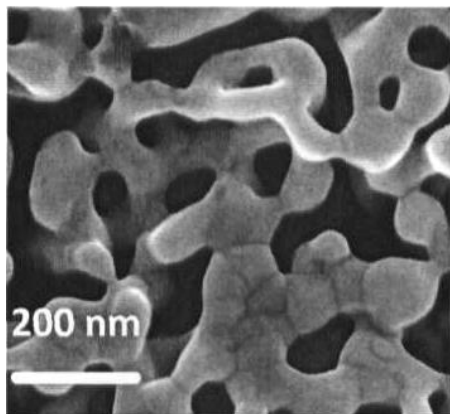
Фіг.2 Спектр ЕДРА шаблона золота після видалення срібла

Джерела інформації:

1. Патент України № 39202, C08G 73/00, 2009, Бюл. № 3, 2009 р.
2. Патент України № 50499, C08G 73/00, 2010, Бюл. № 11, 2010 р.
3. Патент України № 50501, C08G 73/00, 2010, Бюл. № 11, 2010 р.
4. Патент України № 50519, C08G 73/00, 2010, Бюл. № 11, 2010 р.
5. Патент України № 50520, C08G 73/00, 2010, Бюл. № 11, 2010 р.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання поліціанурату шляхом високотемпературної поліциклотримеризації ціанового естеру бісфенолу, який **відрізняється** тим, що як ціановий естер бісфенолу використовують діалілдиціановий естер бісфенолу Е, і реакцію поліциклотримеризації проводять при $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 7 годин у присутності наночастинок шаблона золота, які після завершення синтезу полімеру розчиняють і видаляють з полімерної матриці хімічним методом за допомогою розчину KI/I_2 .



Фіг.1

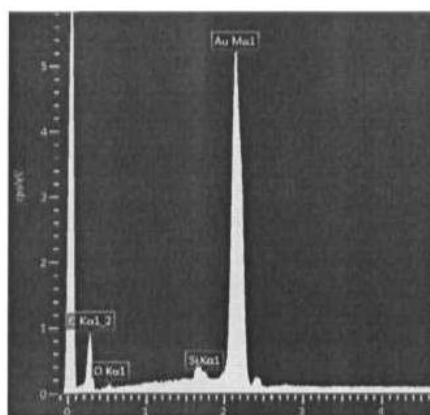


Fig.2