



HAL
open science

Catalytic effect of N-phenylaminopropyl polyheadral oligomeric silsesquioxane in the synthesis of hybrid nanocomposites based on polycyanurate

Iga Grigoryeva, Diana Shulzhenko, Kristina Gusakova, Olga Starostenko,
Alexander Fainleib, Daniel Grande

► To cite this version:

Iga Grigoryeva, Diana Shulzhenko, Kristina Gusakova, Olga Starostenko, Alexander Fainleib, et al.. Catalytic effect of N-phenylaminopropyl polyheadral oligomeric silsesquioxane in the synthesis of hybrid nanocomposites based on polycyanurate. *Polymer journal*, 2024, 46 (1), pp.003-014. 10.15407/polymerj.46.01.003 . hal-04597416

HAL Id: hal-04597416

<https://hal.science/hal-04597416v1>

Submitted on 2 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.003>
UDC: 541.64:678.07:678.65

OLGA GRIGORYEVA^{1*}, DIANA SHULZHENKO¹, KRISTINA GUSAKOVA¹,
OLGA STAROSTENKO¹, ALEXANDER FAINLEIB¹, DANIEL GRANDE^{2**}

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske highway, Kyiv, 02155, Ukraine,

²Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, 23, rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

*e-mail: grigoryevaolga@i.ua

**e-mail: daniel.grande@cnrs.fr

CATALYTIC EFFECT OF N-PHENYLAMINOPROPYL POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE IN THE SYNTHESIS OF HYBRID NANOCOMPOSITES BASED ON POLYCYANURATE

Organic-inorganic nanocomposites based on heat-resistant crosslinked polycyanurate (PCN) and N-phenylaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (NPAP-POSS), containing eight reactive secondary amino groups, were synthesized using the in situ reactive formation method. Fourier transmission infrared (FTIR) spectroscopy and dynamic differential scanning calorimetry (DSC) methods were used to study the effect of NPAP-POSS on the kinetics of bisphenol E dicyanate ester (DCBE) polycyclotrimerization during the formation of PCN in PCN/NPAP-POSS nanocomposites. The content of the nanofiller was varied from 0.05 to 1.00 wt.%. Based on the results of FTIR spectral studies, the main kinetic peculiarities of PCN formation were found and their changes under the action of NPAP-POSS nanofiller were determined. A significant catalytic effect of NPAP-POSS on the polycyclotrimerization of DCBE was found, which is confirmed by a decrease in the time of the onset of auto-acceleration, an acceleration of the conversion of cyanate groups of DCBE and the formation of triazine cycles of PCN, an increase in the values of the maximum reaction rate, a decrease in the duration of the reaction, etc. The dynamic DSC method also confirmed the catalytic effect of NPAP-POSS on the formation of PCN in the nanocomposites and established the main kinetic characteristics depending on the content of the nanofiller: a significant decrease in the temperature of the exothermic maximum, an increase in the reaction enthalpy, non-monotonic changes in the induction period and reaction rate, etc. From the analysis of the experimental data, it was concluded that the detected changes in the kinetics of the in situ reaction formation of PCN/NPAP-POSS nanocomposites and the recorded catalytic effect of the nanofiller are due to the fact that two chemical processes occur during the synthesis of the nanocomposites: chemical interaction of $-O-C\equiv N$ groups of DCBE with secondary $-NH$ groups of NPAP-POSS, which led to further embedding of nanoparticles into the resulting polymer matrix and the direct polycyclotrimerization of DCBE with formation of hybrid polycyanurate network. Schemes of the sequential reactions explaining the catalytic effect of the nanofiller in the synthesis of hybrid PCN/NPAP-POSS nanocomposites are proposed. It was concluded that under the selected conditions of the synthesis, the greatest catalytic effect of the nanofiller is manifested at its content of 0.10 wt.%, since for this sample the maximum shift of the reaction exothermic peak towards lower temperatures, the maximum reaction rate, and the minimum induction period and reaction start temperature were recorded. The results of the research make it possible to optimize the synthesis of heat-resistant materials promising for use in special-purpose structures.

Keywords: nanocomposites, polycyanurate, polyhedral oligomeric silsesquioxane, kinetics of polycyclotrimerization of cyanates.

Цитування: Grigoryeva Olga, Shulzhenko Diana, Gusakova Kristina, Starostenko Olga, Fainleib Alexander, Grande Daniel Catalytic effect of N-phenylaminopropyl polyheadral oligomeric silsesquioxane in the synthesis of hybrid nanocomposites based on polycyanurate. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 1: 003—014. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.003>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

УДК 541.64:678.07:678.65

Ольга Григор'єва^{1*}, Діана Шульженко¹, Крістіна Гусакова¹, Ольга Старостенко¹, Олександр Файнлейб¹, Daniel Grande^{2**}

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

²Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, 23, rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

*e-mail: grigoryevaolga@i.ua

** e-mail: daniel.grande@cnrs.fr

КАТАЛІТИЧНИЙ ЕФЕКТ N-ФЕНІЛАМІНОПРОПІЛ ПОЛІЕДРАЛЬНОГО ОЛІГОМЕРНОГО СИЛЕСЕСКВІОКСАНУ ПРИ СИНТЕЗІ ГІБРИДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТУ

Методом *in situ* реакційного формування синтезовано органо-неорганічні наноккомпозити на основі термостійкого сітчастого поліціанурату (ПЦС) і N-феніламінопропіл поліедрального олігомерного силесесквіоксану (NPAP-POSS), що містить вісім реакційноздатних вторинних аміногруп. Методами Фур'є-трансмісійної інфрачервоної (ФТІЧ) спектроскопії та динамічної диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) встановлено вплив NPAP-POSS на кінетику поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) при формуванні ПЦС у складі ПЦС/NPAP-POSS наноккомпозитів. Вміст нанонаповнювача варіювали від 0,05 до 1,00 мас. %. За результатами ФТІЧ спектральних досліджень виявлено головні кінетичні закономірності утворення ПЦС і досліджено їх зміни під дією нанонаповнювача NPAP-POSS. Встановлено значний каталітичний ефект NPAP-POSS на реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ, що підтверджується швидшим початком автоприскорення, пришвидшенням конверсії ціанатних груп ДЦБЕ і утворення триазинових циклів ПЦС, зростанням значень максимальної швидкості реакції, скороченням тривалості реакції тощо. Методом динамічної ДСК також підтверджено каталітичну дію NPAP-POSS на формування ПЦС у складі наноккомпозитів і встановлено головні кінетичні характеристики залежно від вмісту нанонаповнювача: істотне зниження температури екзотермічного максимуму, зростання ентальпії реакції, немонотонні зміни індукційного періоду та швидкості реакції тощо. З аналізу експериментальних даних зроблено висновок, що виявлені зміни в кінетиці *in situ* реакційного формування ПЦС/NPAP-POSS наноккомпозитів і зафіксований каталітичний ефект нанонаповнювача зумовлений тим, що під час синтезу наноккомпозитів відбуваються два хімічні процеси: взаємодія –O–C≡N-груп ДЦБЕ з вторинними –NH-групами NPAP-POSS, що уможливує подальше вбудовування наночастинок до утворюваної полімерної матриці та, безпосередньо, поліциклотримеризація ДЦБЕ. При цьому формується гібридна поліціануратна сітка. Запропоновано схеми послідовних реакцій, які пояснюють каталітичний ефект нанонаповнювача при синтезі гібридних ПЦС/NPAP-POSS наноккомпозитів. Зроблено висновок, що за обраних умов синтезу найбільший каталітичний ефект нанонаповнювача проявляється за його вмісту 0,10 мас. %, оскільки для цього зразка фіксується найбільше зміщення екзотермічного максимуму реакції в бік нижчих температур, максимальна швидкість реакції та мінімальні індукційний період і температура початку реакції. Результати дослідження дають змогу оптимізувати синтез термостійких матеріалів, перспективних для використання в конструкціях спеціального призначення.

Ключові слова: наноккомпозити, поліціанурат, поліедральний олігомерний силесесквіоксан, кінетика поліциклотримеризації ціанатів.

Вступ

Аналіз тенденцій розвитку сучасних технологій у виробництві перспективних полімерних матеріалів свідчить про те, що головні зусилля дослідників зосереджені на створенні наноструктурованих об'єктів, оскільки на нанометровому рівні виникають якісно нові ефекти, а матеріали набувають нові властивості.

Особливий інтерес становлять органо-неорганічні полімерні наноккомпозити (ОНПНК),

які складаються з органічної полімерної матриці та неорганічного або органо-неорганічного нанонаповнювача [1, 2]. Зазвичай ОНПНК – це двофазний матеріал, в якому органічна й неорганічні фази розподілені одна в одній переважно на молекулярному рівні. Серед найвідоміших ефективних неорганічних нанонаповнювачів виділяють шаруваті силікати, вуглецеві й неуглецеві нанотрубки, поліедральні олігомерні силесесквіоксани (POSS), фулерени, графени, нанокристали напівпро-

відників тощо [1–6]. При синтезі ОНПНК можливе досягнення так званого ефекту синергізму властивостей, коли характеристики системи змінюються неадитивно при зміні співвідношення компонентів, при цьому кінцеві властивості наноккомпозитів істотно перевищують характеристики індивідуальних полімерів [7–9].

Серед відомих високотехнологічних полімерних складових ОНПНК значний практичний інтерес становить такий ефективний клас термосетів як ціанатестерні смоли, які синтезують із бісфенолів різної хімічної будови (бісфенолу А, бісфенолу Е, бісфенолу М, бісфенолу F тощо) [10]. На основі ціанатестерних смол синтезують термостійкі сітчасті поліціанурати (ПЦС), які за цінним комплексом властивостей (висока температура склування (250–400 °C), низькі діелектричні втрати, токсичність і вологопоглинання) придатні для використання як термо-, хімічно- й радіаційностійкі матриці для вугле-, скло- чи органопластиків, покриття, адгезиви, компаунди в таких високотехнологічних галузях промисловості як мікроелектроніка, автомобіле-, літако- й ракетобудування тощо [11]. З початку 2000-х років ціанатестерні смоли все частіше замінюють традиційні епоксидні смоли, особливо у виробках, які працюють за екстремальних умов (підвищена температура, радіація, вологість, глибокий вакуум тощо).

ОНПНК, які містять POSS, характеризуються цінним поліпшеним комплексом властивостей навіть за невеликого вмісту (≤ 1 мас.%) POSS порівняно з відповідними індивідуальними полімерами [7–9]. На відміну від більшості відомих наноаповнювачів молекули POSS складаються з неорганічного силсесквіоксанового каркасу $[RSiO_{1.5}]_n$, де *R* – органічне обрамлення, інертний або реакційноздатний органічний замісник [6, 12–16]. Зазвичай середній діаметр наночастинок POSS лежить у межах 1–3 нм [17]. Міцний неорганічний каркас може бути армуючим компонентом, що зміцнює полімерну матрицю, навіть за низьких концентрацій POSS [6, 8], а наявність різноманітних органічних замісників дає змогу істотно спростити процес функціоналізації POSS як полярними (гідроксильні, амінні, епоксидні тощо), так і неполярними (CH_2 , CH_3 , C_6H_5 тощо) групами, що в подальшому при синтезі посилює хімічну спорідненість POSS з органічною матрицею і,

отже, зумовить зміцнення комплексу фізико-хімічних властивостей наноматеріалів на їх основі [3–5, 12].

Так у роботах [7, 19–28] зазначалося, що використання епоксид- або аміномодифікованих POSS, реакційноздатних щодо ціанатного мономеру, є найефективнішим способом для створення ПЦС-вмісних ОНПНК. У роботі [8] було встановлено, що введення надмалої ($\ll 1$ мас.%) кількості епоксифункціоналізованих POSS у ПЦС забезпечує значний зсув температури склування (T_{ck}) в високотемпературну область (із ≈ 240 до ≈ 300 °C), істотне підвищення величин опору повзучості й термічної стабільності зразків на початковому етапі термодеструкції наноккомпозитів. У роботах [9, 29, 30] також показано, що введення аміномодифікованих POSS істотно підвищує теплофізичні та в'язкопружні характеристики наноккомпозитів на основі ПЦС, було зафіксовано зростання значень T_{ck} на 17–31 °C (до 285–336 °C) та модуля пружності (E') на 110–460 МПа (до 1610–1960 МПа). Автори пов'язували це з хімічною взаємодією між функціональними групами компонентів під час *in situ* синтезу цих наноккомпозитів.

Проте дотепер малодослідженими залишаються питання щодо впливу реакційноздатних POSS на кінетику поліциклотримеризації ціанатестерних смол. Хоча саме визначення змін у кінетичних характеристиках синтезу ПЦС під впливом органомодифікованих наночастинок POSS дасть змогу прогнозувати майбутні властивості таких наноккомпозитів і контролювати їх змінювати. Огляд літератури показав, що лише у двох роботах [31, 32] досліджено вплив реакційноздатних POSS, які містили ОН або епоксидні групи, на кінетику поліциклотримеризації ціанатестерних олігомерів.

Так у роботі [31] Lin зі співавторами досліджували кінетику поліциклотримеризації ціанатного олігомеру РТ-30 (оліго(3-метилен-1,5-фенілціанату)) та формування наноккомпозитів на його основі за наявності трисиланолфеніл POSS (1–10 мас.%) із використанням методів динамічної ДСК, квазі-ізотермічної МТДСК, ФТІЧ та Раманівської спектроскопії. Введення POSS у РТ-30 показало істотний каталітичний ефект на реакцію поліциклотримеризації РТ-30, оскільки було зафіксовано зниження температури й енергії активації (E_a), при цьо-

му величина E_a зменшувалася зі збільшенням вмісту POSS. Найефективніший каталітичний вплив спостерігали за вмісту POSS 5 мас.%. Спектри ФТІЧ і Раманівської спектроскопії зафіксували утворення триазинових циклів під час синтезу зразків з РТ-30 і в його нанокompозитах з POSS. Автори з'ясували, що на початку синтезу нанокompозитів ціанатні групи РТ-30 реагують переважно з $-OH$ -групами POSS з утворенням зв'язку $-O-(C=NH)-O-$, що й зумовлює сильний каталітичний вплив POSS на процес поліциклотримеризації РТ-30. А в роботі [32] Tang зі співавторами методом ДСК вивчили кінетику поліциклотримеризації диціанового естеру дициклопентадієн бісфенолу за наявності 1,5–2,5 мас.% POSS, який містить гідроксильні або епоксидні групи. Автори встановили, що гідроксильні групи POSS реагували з ціанатними групами цього диціанового естеру і каталізували процес його поліциклотримеризації, проте функція епоксидних груп POSS полягала переважно в кополімеризації з триазиновими циклами поліціануратної сітки.

Метою цієї роботи було визначення впливу реакційноздатного амінофункціоналізованого POSS на кінетику *in situ* синтезу термостійких гібридних органо-неорганічних нанокompозитів на основі поліціанурату.

Експериментальна частина

Для синтезу ПЦС було використано ціанатний мономер 1,1-біс(4-ціанатофеніл)етан (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ, PRIMASET™ LECy Lonza, Швейцарія) з такими характеристиками: $M \approx 264$ г/моль; $\rho_{20^\circ C} \approx 1,196$ г/см³. Як нанонаповнювач використовували *N*-феніламінопропіл поліедральний олігомерний силсесквіоксан (NPAP-POSS, Hybrid Plastics Inc., США), який містить 8 вторинних аміногруп, з такими характеристиками: $M \approx 1490$ г/моль; $\rho_{20^\circ C} \approx 1,20$ г/см³; середній діаметр наночастинок 1–3 нм. Структурні формули ДЦБЕ і NPAP-POSS наведено на рис. 1.

Синтез ПЦС і ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів здійснювали методом динамічного *in situ* реакційного формування безпосередньо при проведенні кінетичних досліджень зразків методами ФТІЧ і ДСК, як описано нижче.

При кінетичному дослідженні методом ФТІЧ компоненти попередньо механічно змі-

шували, потім суміш виливали на антиадгезійні плівки, які нагрівали в терморегульованій шафі марки «Memmert UNP» (Німеччина), де відбувалась поліциклотримеризація ДЦБЕ та *in situ* поліциклотримеризація ДЦБЕ за наявності NPAP-POSS (у разі нанокompозитів) при динамічному нагріванні зразків за температурі від 20 до 300 °С за швидкості $v = 0,5$ °С/хв. Для ФТІЧ дослідження було синтезовано дві серії зразків складу ПЦС і ПЦС/NPAP-POSS = 99/1 мас.% з різною конверсією ціанатних груп: синтез кожного зразка періодично зупиняли за певної температури нагрівання, після чого знімали відповідний ФТІЧ спектр.

ФТІЧ спектри реєстрували на спектрометрі «Bruker Tensor 37» у середньому спектральному діапазоні хвильових чисел 4000–700 см⁻¹ із роздільною здатністю 4 см⁻¹. Спектри зразків реєстрували з використанням кристалічного бромиду калію (KBr) через кожні 30–40 хв синтезу. Ступінь конверсії (α) $-O-C\equiv N$ груп ДЦБЕ в триазинові цикли під час реакції визначали через певні часові інтервали шляхом контролю інтенсивності смуги з максимумом за $\nu \sim 1370$ см⁻¹, що відповідає валентним коливанням зв'язку $C=N$ в утворених під час синтезу триазинових циклах ПЦС. Розрахунки проводили за рівнянням (1), при цьому як внутрішній стандарт використовували смугу поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням $C-H$ груп бензольних циклів з максимумом за $\delta \sim 1014$ см⁻¹:

$$\alpha(t) = \left[1 - \frac{A(t)_{1370} / A(0)_{1370}}{A(t)_{1014} / A(0)_{1014}} \right] \times 100\%, \quad (1)$$

де: $A(t)_{1370}$ і $A(0)_{1370}$ – площа під смугами поглинання валентних коливань зв'язку $C=N$ з утворених триазинових циклів ПЦС; $A(t)_{1014}$ і $A(0)_{1014}$ – площа під смугою поглинання деформаційних коливань $C-H$ груп бензольних циклів, відповідно в момент часу реакції (t) та у вихідному зразку ($t = 0$). Слід зазначити також, що повне зникнення смуг поглинання з максимумами за $\nu \sim 2266$ – 2237 см⁻¹, які відповідають валентним коливанням $-O-C\equiv N$ -груп ДЦБЕ, вважали за повне завершення реакції поліциклотримеризації ($\alpha = 100\%$).

Також було встановлено вплив низьких концентрацій (0,05; 0,10 і 1,00 мас.%) NPAP-POSS на кінетику формування ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів. Дослідження виконували

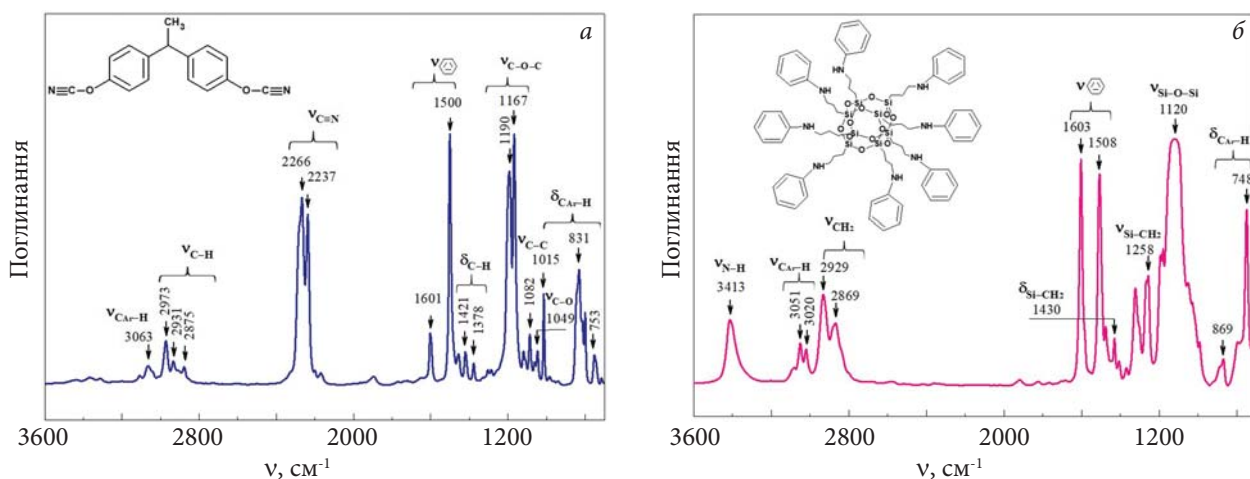


Рис. 1. ФТІЧ спектри індивідуальних: ДЦБЕ (а) і NPAP-POSS (б)

методом динамічної ДСК із використанням калориметра DSC 25 «TA Instruments» в атмосфері азоту шляхом нагрівання сумішей ДЦБЕ з NPAP-POSS (наважка зразків 20–25 мг) за швидкості $\nu = 5,0$ °C/хв у температурному діапазоні від 30 до 350 °C (частота фіксації теплового потоку ≈ 600 точок/хв). Перед початком синтезу, як і в попередньому випадку, компоненти змішували механічним способом упродовж ≈ 10 хв. Були визначені такі кінетичні характеристики: загальна ентальпія реакції ($\Delta H_{\text{зар}}$), температурне положення екзотермічного максимуму ($T_{\text{max-exo}}$), індукційний період (t_i), час закінчення реакції ($t_{\text{кін}}$), загальна тривалість реакції ($t_{\text{зар}}$), також обчислено конверсію –O–C≡N-груп ДЦБЕ за рівнянням :

$$\alpha = \frac{\Delta H_{(t)}}{\Delta H_{\text{зар}}} \times 100\%, \quad (2)$$

де: $\Delta H_{\text{зар}}$ – загальна ентальпія утворення ПЦС за 100 % конверсії ціанатних груп ДЦБЕ; $\Delta H_{(t)}$ – величина ентальпії утворення ПЦС у момент часу t поліциклотримеризації ДЦБЕ.

Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1 наведені ФТІЧ спектри індивідуальних ДЦБЕ (рис. 1а) і NPAP-POSS (рис. 1б), їхні структурні формули та головні характеристичні смуги поглинання. На спектрі індивідуального ДЦБЕ чітко фіксуються всі характеристичні смуги поглинання, які підтверджують його хімічну структуру. Передусім це інтен-

сивні смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням С≡N-зв'язку ціанатних груп (з максимумами за $\nu \sim 2266$ і $\nu \sim 2237$ см⁻¹); валентним коливанням зв'язків С–О в С–О–С-групах (за $\nu \sim 1190$ та $\nu \sim 1167$ см⁻¹); валентним коливанням С=C (1601 і 1500 см⁻¹) і С–Н зв'язків (3063 см⁻¹) з бензольних циклів та ін.

На спектрі індивідуального NPAP-POSS (рис. 1б) виявлено інтенсивні смуги поглинання неорганічного ядра NPAP-POSS, зокрема валентних коливань Si–O-зв'язків у Si–O–Si-групах за $\nu \sim 1120$ см⁻¹ та органічного «обрамлення», яке проявляється валентними коливаннями Si–C-зв'язків у Si–CH₂-групах (за $\nu \sim 1258$ см⁻¹); валентними коливаннями вторинних N–H-груп (за $\nu \sim 3413$ см⁻¹), а також валентними коливаннями С=C і С–Н-зв'язків бензольних циклів (за $\nu \sim 1603$ – 1508 і $\nu \sim 3051$ – 3020 см⁻¹ відповідно) [33–35].

Відомо, що аміногрупи, зокрема вторинні, проявляють високу реакційну здатність щодо ціанатних груп [34, 36], тому під час *in situ* синтезу аміногрупи з поверхні наночастинок NPAP-POSS будуть хімічно взаємодіяти з –O–C≡N-групами молекул ДЦБЕ, яких тут великий надлишок, і, як результат, NPAP-POSS буде ковалентно вбудовуватися в ПЦС, що формується (рис. 2).

Bauer J. і Bauer M. [36] детально дослідили модельні системи (використовуючи моноаміни й моноціанати) і запропонували хімізм процесів (постадійно), які відбуваються при взаємодії амінів з ціанатами. Виходячи з запропонованими моделі, можна уявити послідовність ста-

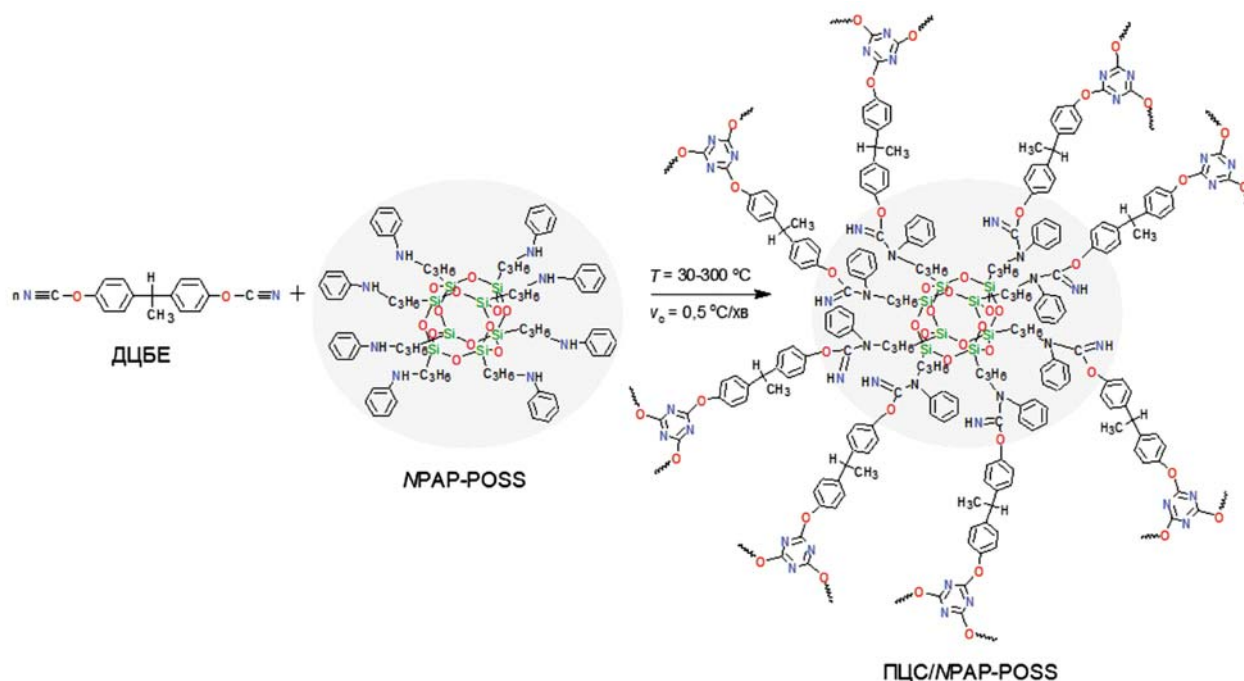


Рис. 2. Схематичне зображення вбудовування наночастинок NRAP-POSS у ПЦС, що формується

дій, які в результаті зумовлюють формування гібридної ПЦС із вбудованими фрагментами NRAP-POSS (рис. 3). На першій стадії в результаті реакції ціанатної групи ДЦБЕ з аміногрупою NRAP-POSS формується ізосечовинний зв'язок, потім до вільної ціанатної групи приєднується друга молекула ДЦБЕ, а на наступній стадії – третя молекула ДЦБЕ. Після цього процес поліциклотримеризації завершується замиканням триазинового циклу з одночасним видаленням або частинки NRAP-POSS, або молекули моноціанату бісфенолу з формуванням гібридної сітки.

Для виявлення впливу наноаповнювача на кінетику формування органо-неорганічних ПЦС/NRAP-POSS нанокомпозитів були проведені дослідження з використанням методу ФТГЧ спектроскопії; відповідні спектри, отримані на різних стадіях поліциклотримеризації ДЦБЕ, наведено на рис. 4 та 5, а на рис. 6 подані розраховані (за рівнянням 1) відповідні кінетичні криві конверсії (α) ціанатних груп і наведеної швидкості реакції поліциклотримеризації індивідуального ДЦБЕ та ДЦБЕ у складі ДЦБЕ/NRAP-POSS (99/1 мас.%) нанокомпозиту. В табл. 1 наведено кінетичні параметри утворення ПЦС і ПЦС/NRAP-POSS нанокомпозиту.

Аналіз ФТГЧ спектрів, наведених на рис. 4 і 5, безумовно свідчить про те, що за обраних умов синтезу в обох зразках відбувається реакція поліциклотримеризації ДЦБЕ, формуються триазинові цикли (рис. 2, 3), що підтверджується кардинальним зниженням інтенсивності смуг поглинання з максимумами за $\nu \sim 2266$ і $\nu \sim 2237\text{ см}^{-1}$ валентних коливань $\text{C}\equiv\text{N}$ -зв'язку ціанатних груп ДЦБЕ й одночасною появою та ростом інтенсивності смуг поглинання з максимумами за $\nu \sim 1566$ і $\nu \sim 1370\text{ см}^{-1}$, які відносять до валентних коливань, відповідно, зв'язку $\text{C}=\text{N}$ у $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ і зв'язку $\text{N}-\text{C}$ у $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ -фрагментах утворених триазинових циклів ПЦС.

Розрахунки показали, що для обох досліджених зразків поліциклотримеризація ДЦБЕ описується S-подібною кінетичною кривою $\alpha = f(t)$, типовою для автокаталітичних процесів. Видно, що процес полімеризації обох зразків характеризується наявністю тривалого індукційного періоду – часу від початку нагрівання зразка до початку автоприскорення реакції – $t_a \sim 334$ і 291 хв для індивідуального ПЦС і ПЦС/NRAP-POSS нанокомпозиту відповідно (табл. 1). Встановлено, що при формуванні ПЦС/NRAP-POSS нанокомпозиту наявність у ДЦБЕ лише 1,00 мас.% наноапов-

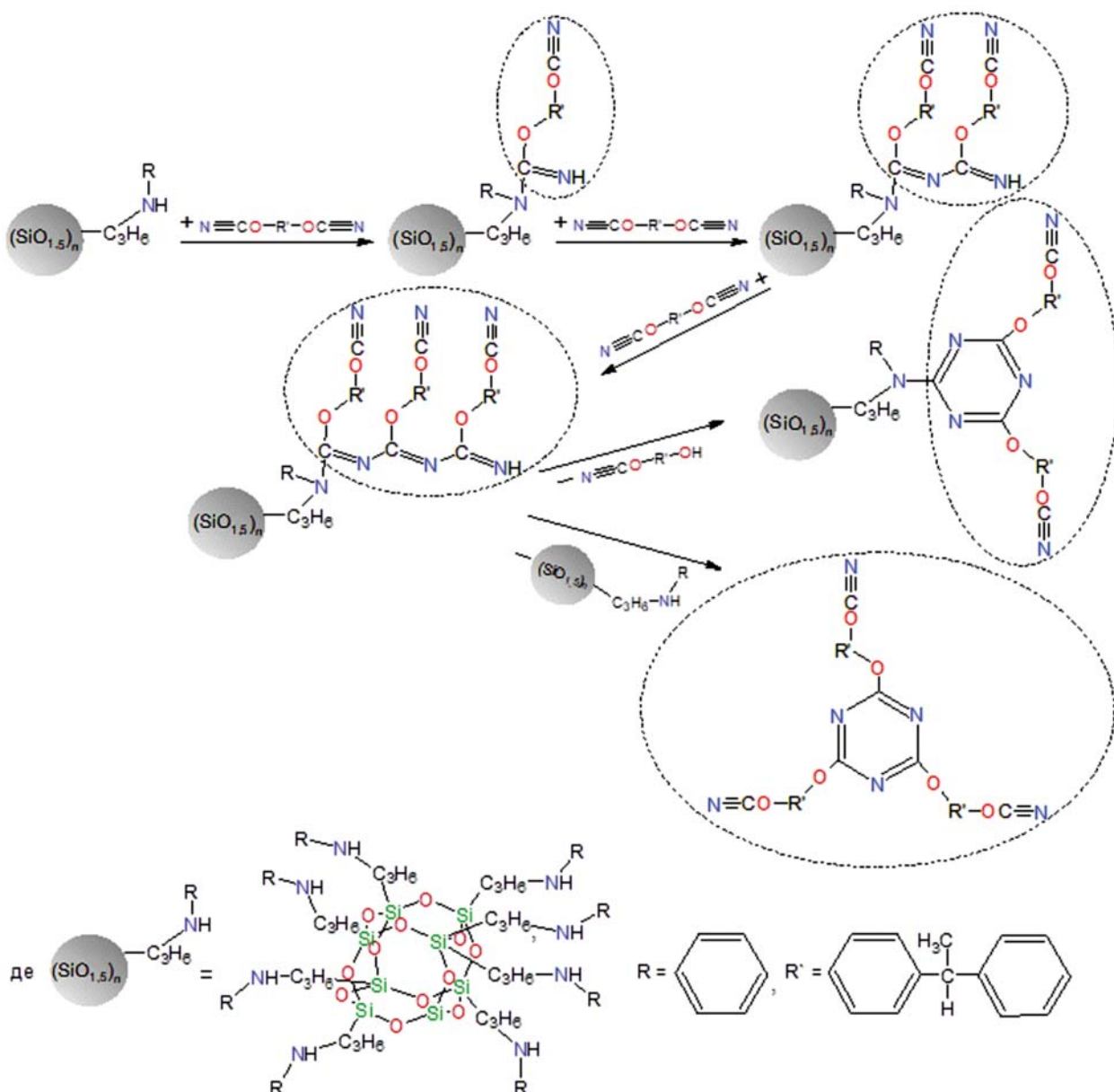


Рис. 3. Схематичне зображення послідовних стадій процесу формування гібридної ПЦС із ДЦБЕ та NPAP-POSS

нювача істотно змінює кінетичні параметри синтезу ПЦС, що зумовлює скорочення на ~ 43 хв часу початку автоприскорення реакції (t_a), зростання на $\sim 7,6\%$ значень максимальної швидкості реакції (W) та зменшення на ~ 60 хв часу досягнення W_{\max} (t_{\max}).

Отже можна зробити висновок, що за таких умов синтезу NPAP-POSS чинить каталітичний вплив на процес поліциклотримеризації ДЦБЕ, чому сприяє хімічна взаємодія між аміногрупами нанонаповнювача й ціанатними групами ДЦБЕ (рис. 3).

Методом ДСК досліджено вплив NPAP-POSS на кінетику формування ПЦС і ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів залежно від вмісту нанонаповнювача, який варіювали від 0,05 до 1,00 мас.%, відповідні ДСК термограми подано на рис. 7, а на рис. 8 наведено розраховані (за рівнянням 2) кінетичні криві конверсії (α) ціанатних груп (рис. 8а) та наведеної швидкості (W) поліциклотримеризації ДЦБЕ (рис. 8б).

Насамперед слід зазначити, що дані ДСК добре збігаються з наведеними результатами

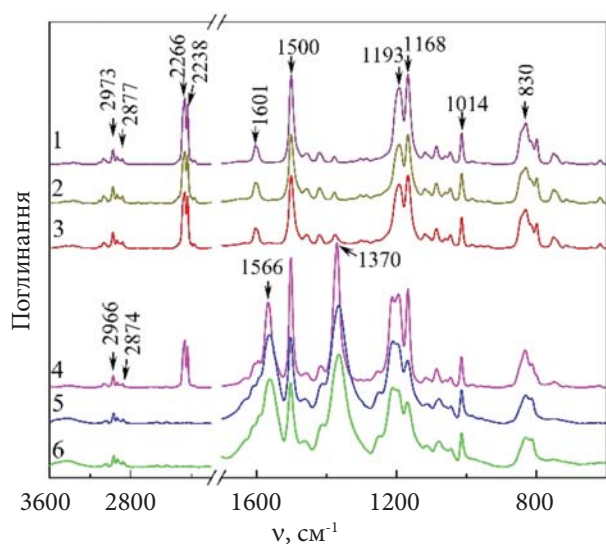


Рис. 4. ФТІЧ спектри індивідуального ДЦБЕ на різних стадіях синтезу (при динамічному режимі нагрівання зразка, $\nu = 0,5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$) за температури: 20 (1); 150 (2); 190 (3); 230 (4); 260 (5) і 300 $^\circ\text{C}$ (6)

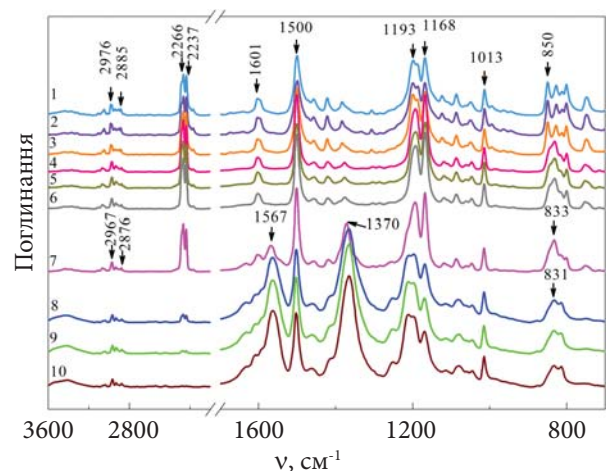


Рис. 5. ФТІЧ спектри ДЦБЕ/NPAP-POSS (99/1 мас.%) на різних стадіях синтезу (при динамічному режимі нагрівання зразка, $\nu = 0,5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$) за температури : 20 (1); 50 (2); 80 (3); 110 (4); 140 (5); 170 (6); 200 (7); 230 (8); 260 (9) і 300 $^\circ\text{C}$ (10)

ФТІЧ, оскільки каталітичний ефект нанонаповнювача на кінетику поліциклотримери-

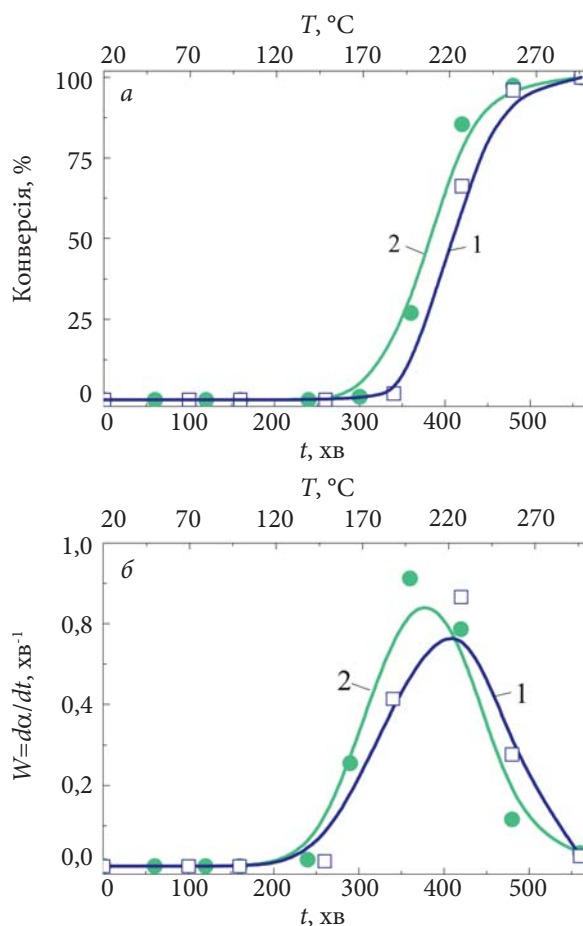


Рис. 6. Кінетичні криві (дані ФТІЧ) конверсії (α) ціанатних груп (а) і наведеної швидкості (W) поліциклотримерації ДЦБЕ (б) при синтезі індивідуального ПЦС (1) і ПЦС/NPAP-POSS (99/1 мас.%) нанокompозиту (2)

зації ДЦБЕ чітко фіксується для всіх зразків нанокompозитів, що підтверджується зсувом у бік нижчих температур основної стадії реакції (рис. 7), підвищенням конверсії ціанатних груп (рис. 8а) та збільшенням швидкості реакції (рис. 8б).

Дійсно, з даних рис. 7, 8 і табл. 2 видно, що збільшення вмісту NPAP-POSS від 0,05 до 1,00 мас.% зумовлює зниження температури

Таблиця 1. Кінетичні параметри поліциклотримерації ДЦБЕ при синтезі індивідуального ПЦС і ПЦС/NPAP-POSS нанокompозиту (дані ФТІЧ)

Зразок	$\alpha_a^a, \%$	$t_a^b, \text{хв}$	$W_{\max}^b, \%/ \text{хв}$	$t_{\max}^r, \text{хв}$	$\alpha_{\max}^a, \%$
ПЦС	1,5	334	0,66	420	100
ПЦС/NPAP-POSS (99/1 мас.%)	1,1	291	0,71	360	98

^a α_a – конверсія $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -груп у момент початку автоприскорення; ^b t_a – час початку автоприскорення; ^b W_{\max} – максимальна швидкість реакції W ($W = d\alpha/dt$); ^r t_{\max} – час досягнення W_{\max} ; ^a α_{\max} – максимальна конверсія $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -груп (за таких умов синтезу)

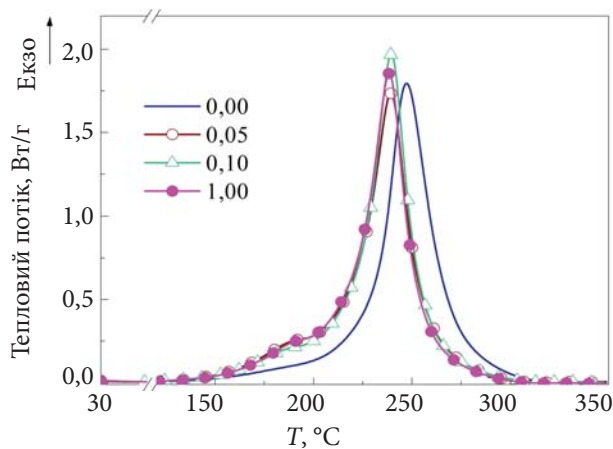


Рис. 7. ДСК термограми поліциклотримеризації індивідуального ДЦБЕ при формуванні ПЦС і у складі ПЦС/NPAPOSS нанокompозитів за різного вмісту нанонаповнювача (вказано на графіку, мас.%). $\nu = 5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$

екзотермічного максимуму ($T_{\text{max-exo}}$) на 7,7–8,7 $^\circ\text{C}$, підвищення загальної ентальпії утворення ($\Delta H_{\text{зар}}$) ПЦС, скорочення тривалості індукційного періоду (τ_i) на 5,2–9,1 % і $T_{\text{поч}}$ реакції на 3,8–6,6 $^\circ\text{C}$ (за винятком зразка за 1,00 мас.% вмісту, значення τ_i якого зросли на 9,7 %, а $T_{\text{поч}}$ – на 8,1 $^\circ\text{C}$), також у зразках за вмісту NPAPOSS >0,05 мас. % зростає значення W_{max} реакції. Проте одночасно фіксуються немонотонні зміни величин $t_{\text{кін}}$ і $t_{\text{зар}}$ (табл. 2), які не дуже значні, але свідчать, загалом, про подовження тривалості реакції при синтезі цих нанокompозитів (за винятком зразка за вмісту 0,05 мас.% нанонаповнювача).

Також з рис. 7 і 8б видно, що для всіх нанокompозитів на кривих залежності теплового потоку від температури і $W = f(t)$ в області $T \approx 150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ фіксується підвищення зна-

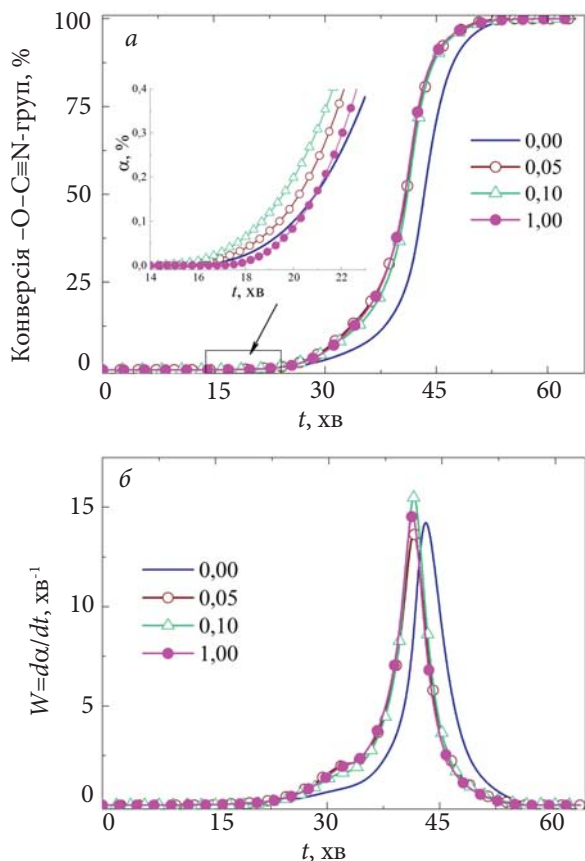


Рис. 8. Кінетичні криві (ДСК, $\nu = 5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$) конверсії ціанатних груп ДЦБЕ (а) та наведеної швидкості реакції формування індивідуального ПЦС і у складі ПЦС/NPAPOSS нанокompозитів залежно від вмісту нанонаповнювача (б) (вказано на графіку, мас.%)

чень ентальпії утворення і швидкості реакції (W), чого немає на аналогічних кривих для індивідуального ДЦБЕ. Це прискорення реакції, ймовірно, можна пов'язати з хімічною взаємодією ціанатних та аміногруп відповідних компонентів системи.

Таблиця 2. Кінетичні параметри поліциклотримеризації ДЦБЕ при синтезі індивідуального ПЦС і ПЦС/NPAPOSS нанокompозитів (ДСК, $\nu = 5,0 \text{ }^\circ\text{C/хв}$)

Вміст NPAPOSS, мас. %	$T_{\text{max-exo}}^a, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{зар}}^b, \text{ Дж/г}$	$t_i^c, \text{ хв}$	$T_{\text{поч}}^r, \text{ }^\circ\text{C}$	$W_{\text{max}}^d, \text{ \% / хв}$	$t_{\text{кін}}^e, \text{ хв}$	$t_{\text{зар}}^*, \text{ хв}$
0,00	247,3	758,2	15,4	106,4	14,2	57,2	41,8
0,05	239,4	762,1	14,6	102,6	13,7	56,1	41,5
0,10	239,6	767,7	14,0	99,8	15,5	62,4	48,4
1,00	238,6	762,6	16,9	114,5	14,6	61,4	44,5

^a $T_{\text{max-exo}}$ – температура екзотермічного максимуму; ^b $\Delta H_{\text{зар}}$ – загальна ентальпія утворення ПЦС; ^c t_i – тривалість індукційного періоду; ^r $T_{\text{поч}}$ – температура початку реакції; ^d W_{max} – максимальна швидкість реакції; ^e $t_{\text{кін}}$ – час закінчення реакції; ^{*} $t_{\text{зар}}$ – загальна тривалість реакції.

Отже з порівняльного аналізу наведених кінетичних особливостей *in situ* поліциклотримеризації ДЦБЕ за наявності наночастинок NPAP-POSS можна зробити висновок, що за таких умов синтезу найбільший каталітичний ефект нанонаповнювача проявляється за його вмісту 0,10 мас.%, оскільки для цього зразка фіксується істотне зниження температури екзотермічного максимуму ($T_{\text{max-exo}}$), W_{max} реакції, мінімальні тривалість індукційного періоду (t_i) і $T_{\text{поч}}$ реакції (рис. 7 і 8, табл. 2).

Безсумнівно, знайдені в роботі важливі кінетичні закономірності *in situ* поліциклотримеризації ДЦБЕ при синтезі ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів, підтверджене хімічне вбудовування наночастинок NPAP-POSS і формування гібридної поліціануратної матриці дають змогу спрогнозувати покращення комплексу властивостей наноматеріалів на їх основі, що буде нами досліджено й показано в подальших роботах.

Висновки

Органо-неорганічні нанокompозити на основі термостійкого ПЦС, і NPAP-POSS, який містить вісім реакційноздатних вторинних аміногруп, синтезовано методом *in situ* реакційного формування. Методами ФТІЧ, спектроскопії та ДСК досліджено вплив NPAP-POSS на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ, при формуванні ПЦС у складі ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів залежно від вмісту нанонаповнювача, який варіювали від 0,05 до 1,00 мас.%. За результатами ФТІЧ спектроскопії виявлено каталітичний ефект NPAP-POSS на реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ, про що свідчить зменшення часу початку автоприскорення, прискорення конверсії ціанатних груп ДЦБЕ й утворення триазинових циклів ПЦС, зростання значень максимальної швидкості реакції, скорочення тривалості реакції тощо. Методом ДСК також підтверджено каталітичну дію NPAP-POSS на формування ПЦС

у складі нанокompозитів і визначено основні кінетичні характеристики залежно від вмісту нанонаповнювача, а саме: істотне зниження температури екзотермічного максимуму, зростання ентальпії реакції, немонотонні зміни індукційного періоду й швидкості реакції тощо. З аналізу експериментальних даних зроблено висновок, що виявлені зміни у кінетиці *in situ* реакційного формування ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів і каталітичний ефект нанонаповнювача спричинені тим, що під час синтезу нанокompозитів відбуваються два процеси: хімічна взаємодія –O–C≡N-груп ДЦБЕ з вторинними –NH-групами NPAP-POSS, що зумовлює подальше вбудовування наночастинок до утворюваної полімерної матриці, та поліциклотримеризація ДЦБЕ і формування гібридної густозшитої поліціануратної матриці. Запропоновано схему послідовних реакцій, які пояснюють каталітичний ефект нанонаповнювача в синтезі гібридних ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів. Зроблено висновок, що за цих умов синтезу найбільший каталітичний ефект нанонаповнювача проявляється за його вмісту 0,10 мас.%, оскільки для цього зразка нанокompозиту фіксується найбільше зміщення екзотермічного максимуму реакції в бік нижчих температур, максимальна швидкість реакції, мінімальні індукційний період і температура початку реакції. Синтезовані нанокompозити перспективні для розроблення термостійких наноматеріалів спеціального призначення з покращеним комплексом властивостей.

Подяка

Автори висловлюють щирю вдячність за часткову фінансову підтримку цієї роботи Національній академії наук України та Національному центру наукових досліджень Франції (CNRS) у рамках міжнародних французько-українських науково-дослідних проєктів LIA «POLYNANOPOR» і IRP «POLYTHERMAT».

REFERENCES

1. Anandhan S., Bandyopadhyay S. Polymer nanocomposites: from synthesis to applications, Chapter 1. In book: Nanocomposites and polymers with analytical methods/Ed.: Cuppoletti. InTech: Rijeka, Croatia, 2011. ISBN 978-953-307-352-1.
2. Mittal V. Polymer nanocomposites: synthesis, microstructure, and properties. Chapter 1. In book: Optimization of

- polymer nanocomposite properties. / Ed. V. Mittal. Wiley-VCH: Verlag GmbH, 2010. ISBN 978-352-732-521-4. <https://doi.org/10.1002/9783527629275>.
3. Ayande E., Sarkar B., Alexandridis P. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-containing polymer nanocomposites. *Nanomaterials*, 2012, **2**: 445–475. <https://doi.org/3390/nano2040445>.
 4. Kuo S.W., Chang F.C. POSS related polymer nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**: 1649–1696. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.002>.
 5. Wu J., Mather P.T. POSS polymers: physical properties and biomaterials applications. *Polym. Rev.*, 2009, **49**: 25–63. <https://doi.org/10.1080/15583720802656237>.
 6. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater. Res.*, 2009, **12**: 1–39. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
 7. Grigoryeva O.P., Starostenko O.N., Guskova K.G., Fainleib A.M., Saiter J.M., Youssef B., Grande D. The effect of epoxy-functionalized POSS on chemical structure and viscoelastic properties of nanocomposites based on polycyanurate networks. *Polimernyi Zhurnal*, 2014, **36**, no. 4: 341–351. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.1002/masy.201300174>.
 8. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. High performance multifunctional cyanate ester oligomer-based network and epoxy-POSS containing nanocomposites: structure, dynamics, and properties. *Polym. Compos.*, 2020, **41**: 1900–1912. <https://doi.org/10.1002/pc.25506>.
 9. Grigoryeva O., Fainleib A., Starostenko O., Shulzhenko D., Rios de Anda A., Gouanv F., Espuche E., Grande D. Effect of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on structure-property relationships of thermostable hybrid cyanate ester resin based nanocomposites. *Polymers*, 2023, **15**: 4654. <https://doi.org/10.3390/polym15244654>.
 10. Kandelbauer A. Cyanate esters. In book: *Handbook of thermoset plastics*/Ed.: William Andrew Publishing 2014, Reutlingen, Germany, 425–457. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00011-7>.
 11. McConnell V.P. Resins for the hot zone, part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles. *High Perform. Composites*, 2009, **21**: 49–54. <https://www.compositesworld.com/articles/resins-for-the-hot-zone-part-ii-bmis-ces-benzoxazines-and-phthalonitriles>.
 12. Wang D.-Y., Liu J.-C., Chen Y.-W., Li S.-H., Wei H.-Z., Xia M. Advances on manufacturing of POSS reinforced resin matrix composites. In: 2015 International Conference on Material Science and Applications: 358–363. <https://doi.org/10.2991/icmsa-15.2015.66>.
 13. Zhang W., Müller A.H.E. Synthesis of tadpole-shaped POSS-containing hybrid polymers via “click chemistry”. *Polymer*, 2010, **51**: 2133–2139. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.028>.
 14. Bartczak Z., Grala M. Mechanical performance of hybrid nanocomposites obtained by reactive blending. *SPE Plastics Research Online*, 2013, <https://doi.org/10.2417/spepro.004845>.
 15. Mishra K., Singh R.P. Quantitative Evaluation of the effect of dispersion techniques on the mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)–epoxy nanocomposites. *Polym. Compos.*, 2018, **39**: E2445–E2453. <https://doi.org/10.1002/pc.24744>.
 16. Jones I. K., Zhou Y. X., Jeelani S., Mabry J. M. Effect of polyhedral-oligomeric-silsesquioxanes on thermal and mechanical behavior of SC-15 epoxy. *EXPRESS Polym. Lett.*, 2008, **2**: 494–501. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.59>.
 17. Zhou H., Chua M. H., Xu J. Manufacturing of POSS-polymer nanocomposites. Chapter 2. In book: *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites* / Ed. Elsevier, 2021, 27–51. ISBN 9780128213476. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821347-6.00003-2>.
 18. Lagashetty A., Venkataraman A. Polymer nanocomposites. *Resonance*, 2005, **10**: 49–57. <https://doi.org/10.1007/BF02867106>.
 19. Pittman C., Li G.-Z., Ni H. Hybrid inorganic/organic crosslinked resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Macromol. Symp.*, 2003, **196**: 301–325. <https://doi.org/10.1002/masy.200390170>.
 20. Liang K., Li G., Toghiani H., Koo J. H., Pittman C. U. Cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: synthesis and characterization. *Chem. Mater.*, 2006, **18**: 301–312. <https://doi.org/10.1021/cm051582s>.
 21. Cho H.-S., Liang K., Chatterjee S., Pittman C. U. Jr. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites with epoxy and cyanate ester matrices. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2005, **15**: 541–553. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9008-0>.
 22. Kourkoutsaki Th., Logakis E., Kroutilova I., Matejka L., Nedbal J., Pissis P. Polymer dynamics in rubbery epoxy networks/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, no. 4: 2569–2582. <https://doi.org/10.1002/app.30225>.
 23. Zhang Z., Liang G., Wang X. Epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resin organic-inorganic hybrids with enhanced mechanical and thermal properties. *Polym. Int.*, 2014, **63**, no. 3: 552–559. <https://doi.org/10.1002/pi.4557>.

24. Lu T., Liang G., Guo Z. Preparation and characterization of organic–inorganic hybrid composites based on multi-epoxy silsesquioxane and cyanate resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**: 3652–3658. <https://doi.org/10.1002/app.22743>.
25. Jiao J., Shao Y., Huang F., Wang J., Wu Z. Toughening of POSS–MPS composites with low dielectric constant prepared with structure controllable micro/mesoporous nanoparticles. *RSC Adv.*, 2018, **8**: 40836–40845. <https://doi.org/10.1039/c8ra07430e>.
26. Starostenko O., Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Sinani A., Yakushev P. Thermostable polycyanurate-polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid networks: synthesis, dynamics and thermal behavior. *Macromol. Symp.*, 2012, **316**: 90–96. <https://doi.org/10.1002/masy.201250612>.
27. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Starostenko O., Yakushev P., Yagovkina M., Saiter J.-M. The Impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. *Eur. Polym. J.*, 2015, **67**: 128–142. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022>.
28. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. Thermostable cyanate ester resins and POSS-containing nanocomposites: influence of matrix chemical structure on their properties. *Polym. Adv. Tech.*, 2016, **27**, no.3: 339–349. <https://doi.org/10.1002/pat.3645>.
29. Liang K., Toghiani H., Li G., Pittman C.U. Jr. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**: 3887–3898. <https://doi.org/10.1002/pola.20861>.
30. Zhang Z., Liang G., Wang X., Adhikari S., Pei, J. Curing behavior and dielectric properties of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resin hybrids. *High Perform. Polym.*, 2013, **25**: 427–435. <https://doi.org/10.1177/0954008312469234>.
31. Lin Y., Jin J., Song M., Shaw S.J., Stone C.A. Curing dynamics and network formation of cyanate ester resin/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites. *Polymer*, 2011, **52**: 1716–1724. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.041>.
32. Tang C., Yan H., Li S., Bai L., Lv Q. Effect of novel polyhedral oligomeric silsesquioxane containing hydroxyl group and epoxy group on the dicyclopentadiene bisphenol dicyanate ester composites. *Polym. Test.*, 2017, **59**: 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.02.014>.
33. Chemistry and technology of cyanate ester resins / Ed. I. Hamerton. London: Chapman 978-3-527-62927-5.
34. Fainleib A.M., Gusakova K.G., Lavreniuk N.S. The interaction of dicyanate ester of bisphenol E with aniline // *Ukr. Chem. Journal*, 2016, **82**, no 1: 52–58 (in Russian).
35. Członka S., Strakowska A., Strzelec K., Adamus-Włodarczyk A., Kairyte A., Vaitkus S. Composites of rigid polyurethane foams reinforced with POSS. *Polymers*, 2019, **11**: 336. <https://doi.org/10.3390/polym11020336>.
36. Bauer J., Bauer M. Curing of cyanates with primary amines. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**: 2213–2220. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010701\)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B).

Received 11.03.2024