

Вплив іонних рідин на особливості формування сітчастого поліціанурату

О.М. Файнлейб¹, А.В. Ващук^{1,2}, О.М. Старостенко¹, О.П. Григор'єва¹, С.П. Рогальський³, D. Grande²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris-Est Creteil
Val-de-Marne

2 rue Henri Dunant, Thiais, 94320, France

³Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
50, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Встановлено кінетичні особливості формування поліціануратних (ПЦ) сіток з диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) за наявності 1,0 % мас. іонних рідин (ІР) різної хімічної будови: апротонної – 1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборат тетрафлуороборату ([OMIm][BF₄]), протонної – 2-(гідроксіетиламіно) імідазолініум хлориду ([HEAIm][HCl]) і протонної полімерної – полігексаметиленгуанідін толуїленсульфонату ([PHMG][TS]). Методом ІЧ-спектроскопії визначено, що всі досліджувані ІР каталізують процес поліциклотримеризації ДЦБЕ, при цьому максимальна приведена швидкість поліциклотримеризації зростає на 15; 19 і 29 % для ДЦБЕ/[PHMG][TS], ДСБЕ/[HEAIm][HCl] і ДСБЕ/[OMIm][BF₄] відповідно, у порівнянні з індивідуальним ДЦБЕ. Виявлено, що [HEAIm][HCl] і [PHMG][TS] хімічно вбудовуються у структуру поліціануратної сітки, тоді як [OMIm][BF₄] хімічно інертна до ДЦБЕ. На основі модельних реакцій запропоновано відповідні механізми каталізу поліциклотримеризації ДЦБЕ різними ІР та хімічні структури сформованих гібридних ПЦ сіток.

Ключові слова: поліціанурати, іонні рідини, каталізатори, механізм реакції.

Вступ.

Сучасний інтенсивний розвиток високотехнологічних галузей промисловості зумовлює постійно зростаючу необхідність створення нових мультифункціональних матеріалів, які відповідатимуть заданим експлуатаційним вимогам та будуть здатні працювати за екстремальних умов (при підвищеній вологості, різкому перепаді температур у широких діапазонах, в агресивних середовищах тощо). Особливий інтерес викликають поліціанурати, які отримують з олігомерів низької в'язкості, що забезпечує ефективне диспергування наповнювачів при синтезі нанокомпозитів. При поліциклотримеризації ціанових естерів бісфенолів отримують поліціануратні сітки (ПЦ) – густосітчасті полімери, які характеризуються такими властивостями як висока стабільність розміру, низька діелектрична проникність (2,5–3,2), вогнестійкість та висока адгезія до різних субстратів (металів, вугле- і скловолокна, полімерів тощо), висока термо- і вогнестійкість, низьке водопоглинання та підвищена стійкість до розчинників і агресивних середовищ (кислот, лугів, нафтопродуктів тощо). ПЦ – перспективні матеріали для використання у космічній

галузі та електроніці, особливо як полімерні матриці для структурних композитів, клеїв, герметиків, покриттів, що можуть працювати за екстремальних умов [1–3]. ПЦ отримують шляхом термічної поліциклотримеризації, як правило, за наявності каталізатора без виділення летких продуктів і з утворенням ПЦ сітки з високою $T_{ск}$. На рис. 1 наведено схему поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ). Особливістю згаданого вище мономеру є низька в'язкість (0,09–0,12 Па·с) за кімнатної температури [4].

Як відомо, некаталітична поліциклотримеризація ДЦБЕ відбувається повільно і залежить від концентрації домішок у вихідному мономері (сліди фенолів або інші залишки від синтезу [5]). Таким чином, для контрольованої поліциклотримеризації диціанових естерів бісфенолів необхідний каталізатор, який є одним з ключових факторів. Ця реакція зазвичай каталізується сумішами солей перехідних металів (ацетилацетонати Cu, Co, Zn, Fe, Mn, Cr та ін.) з ініціаторами, що містять активний водень (зазвичай нонілфенол). Проте, зростає занепокоєння щодо широкого використання нонілфенолу

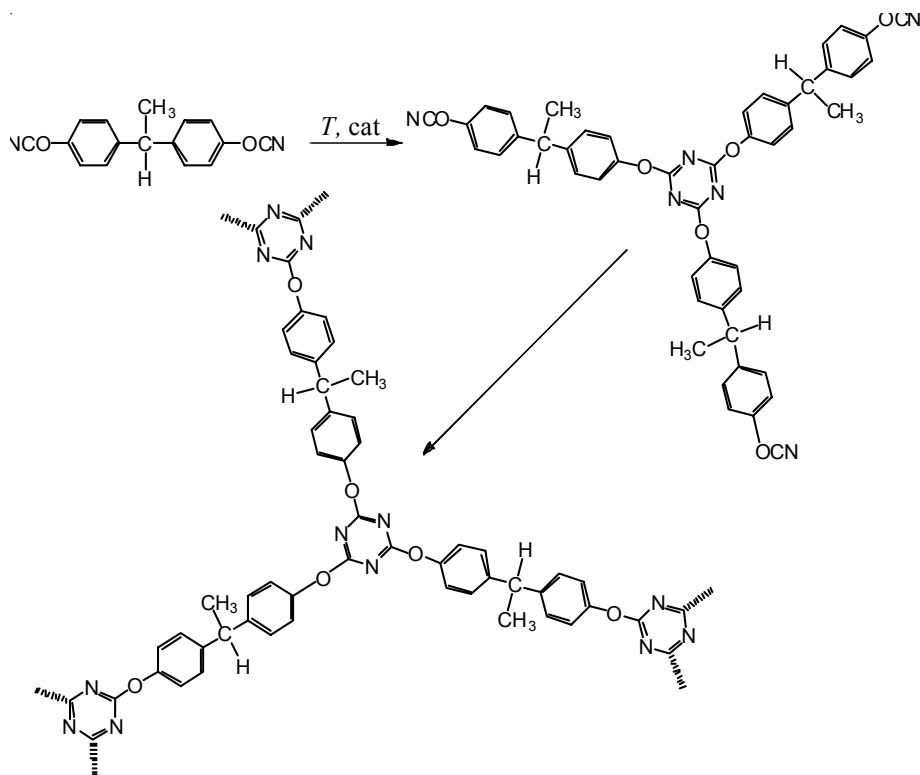


Рис. 1. Схема поліциклотримеризації диціанового естеру бісфенолу Е

внаслідок токсичності останнього. Тому для усунення вищезазначеної проблеми вкрай важливо знайти нову і просту технологію. Тож пошук нових ефективних каталізаторів має науковий і практичний інтерес. Отже, застосування ІР як каталізаторів може відкрити нові перспективи регулювання реакції поліциклотримеризації.

Іонні рідини (ІР) – це солі з температурою плавлення нижче 100 °С. Вони все більше привертають увагу завдяки унікальному комплексу властивостей, а саме незначний тиск пари, широкий спектр рідких сполук за кімнатної температури, відмінні термічна і хімічна стійкість, селективна розчинність, легкість синтезу та стійкість до окиснювально-відновних процесів [6]. Оскільки ІР негорючі, нелеткі та легко піддаються переробці, вони є екологічною альтернативою звичайним органічним розчинникам. Крім того, ІР – ефективні каталізатори багаторазового використання для деяких реакцій полімеризації [7–11], а також ініціатори радикальної [12, 13] та катіонної полімеризації [14, 15]. Отже, завдяки універсальним властивостям ІР все частіше застосовують у хімії полімерів [16, 17]. Висока термічна стійкість і хімічна інертність деяких ІР дає змогу використовувати їх як порогени для отримання мембран на основі поліціануратів. У роботі [18] ми успішно застосували 1-гептилпіридиній тетрафторборат ([HPyг][BF₄]) як пороген при синтезі нанопористих термостабільних ПЦ плівок.

Раніше нами було встановлено [19], що невеликі кількості (0,5–5,0 % мас.) апротонної ІР (1-октил-3-ме-

тилїмідазолій тетрафторборату ([OMIm][BF₄]) істотно прискорюють процес поліциклотримеризації ДЦБЕ, що було пояснено утворенням [CN]^{δ+}[OMIm]^{δ-} комплексу.

Тому у цій роботі науковий інтерес становило дослідження впливу хімічної будови ІР на кінетику поліциклотримеризації ДЦБЕ. Для досягнення мети були обрані такі ІР: апротонна – [OMIm][BF₄], протонна – 2-(гідроксиетиламін) імідазолініум хлорид ([HEAIm][HCl]) та протонна полімерна – полі(гексаметиленгуанідін) толуїленсульфонат ([PHMG][TS]). Вміст ІР в усіх досліджуваних системах був фіксований і становив 1 % мас.

Експериментальна частина.

У цій роботі було використано 1,1-біс(4-ціанатофеніл)етан (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ), торгової марки PRIMASET™ LECy Lonza (Базель, Швейцарія). Для синтезу ІР були використані такі реактиви: 1-метилїмідазол, 1-бромоктан, 2-їмідазолїдинетіон, 2-етаноламін, триетиламін, трифторметансульфонова кислота, метанол, соляна кислота (37 %), тетрафторборна кислота (50 % в H₂O), етилацетат, гексан, метиленхлорид, сульфат натрію, 20 %-вий водний розчин гідроксиду калію. Синтезовані іонні рідини були досліджені методами ¹H ЯМР і ¹⁹F ЯМР. Спектри реєстрували за допомогою Varian (300 МГц) ЯМР спектрометра за T = 23 °С з використанням дейтерованого розчинника диметилсульфоксиду ДМСО-D₆. Елементний аналіз здійснювали у відповідності з [20].

Синтез 1-октил-3-метилїмідазолій тетрафторборату [OMIm][BF₄] здійснювали з використанням

Таблиця. Хімічна структура та основні фізичні характеристики використаних компонентів

Назва	Структура	Властивості
1,1-біс (4-ціанатофеніл) етан ДЦБЕ		$M = 264$ г/моль; $T_{пл} = 29^\circ\text{C}$; $T_d = 434^\circ\text{C}$
1-октил-3-метилімідазолій тетрафторборат [OMIm][BF ₄]		$M = 282$ г/моль; $T_{пл} = -88^\circ\text{C}$; $T_d = 401^\circ\text{C}$
2-(гідроксіетиламіно) імідазоліній хлорид [HEAIm][HCl]		$M = 164$ г/моль; $T_{пл} = 97-98^\circ\text{C}$; $T_d = 244^\circ\text{C}$
Полігексаметилен гуанідин толуїленсульфонат [PHMG][TS]		$M = 12520-15650$ г/моль, $n \sim 40-50$; $T_{пл} = 110-115^\circ\text{C}$; $T_d = 371^\circ\text{C}$

методів, описаних у [21, 22]. Вихід продукту становив 72 %. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃): $\delta = 0,86$ (t, 3H, CH₃, $J = 7,2$ Hz); 1,25–1,31 (m, 9H, CH₂); 1,86 (m, 3H, CH₂); 3,94 (s, 3H, NCH₃); 4,16 (t, 2H, NCH₂, $J = 7,2$ Hz); 7,27–7,38 (m, 2H, NC(H)C(H)N); 8,78 (s, 1H, NC(H)N). ¹⁹F ЯМР (188 МГц, CDCl₃): $\delta = -151,4$. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-D₆, TMS): $\delta = 0,85$ (t, 3H, CH₃); 1,25 (m, 10H, CH₂(CH₂)₅); 1,78 (m, 2H, NCH₂CH₂); 3,85 (s, 3H, NCH₃); 4,16 (t, 2H, NCH₂); 7,67 (br s, 1H, C₄-H); 7,74 (br s, 1H, C₅-H); 9,06 (s, 1H, C₂-H). ¹⁹F ЯМР (188 МГц, DMSO-D₆, CFCl₃): $\delta = -148,8$ (s, 4F, BF₄).

Синтез 2-(гідроксіетиламіно)імідазолінію хлориду [HEAIm][HCl]. 2-метилмеркаптоімідазолін-2-хлоргідрат було синтезовано відповідно до [23]. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-D₆): $\delta = 2,71$ (s, 3H, CH₃); 3,84 (s, 4H, CH₂); 10,64 (2H, br s, NH). Суміш 2-метилмеркаптоімідазолін-2-хлоргідрату (5 г, 0,032 моль) та 2-етаноламіну (2,1 г, 0,035 моль) у 50 мл ізопропанолу нагрівали до кипіння протягом 6 год. Метилмеркаптан, утворений як побічний продукт, абсорбували 20 %-вим водним розчином гідроксиду калію. Розчинник видаляли за зниженого тиску і отриманий твердий залишок [HEAIm][HCl] очищували подвійною перекристалізацією із ізопропанолу. Вихід становив 85 %. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-D₆): $\delta = 3,25$ (m, 2H, CH₂OH); 3,56 (m, 6H, NHCH₂CH₂OH); 7,64 (4H, br s, NH, OH)

Синтез полігексаметиленгуанідин толуїленсульфонату [PHMG][TS] здійснювали таким чином: суміш гуанідину гідрохлориду (10 г, 0,104 моль) і гексаметилендіаміну (11,7 г, 0,1 моль) нагрівали при постійному перемішуванні за $T = 100^\circ\text{C}$ протягом 4 год. Далі реакцію проводили за $T = 140^\circ\text{C}$ протягом 4 год., за $T = 180^\circ\text{C}$ – 4 год. і за $T = 200^\circ\text{C}$ – 3 год. до отримання високов'язкого розплаву. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури склоподібний твердий полігексаметиленгуанідин гідрохлорид ([PHMG][Cl]) розчиняли у воді (150 мл), фільтрували і осаджували шляхом

додавання насиченого водного розчину хлориду натрію (50 мл). Полімер виділяли шляхом декантації водного розчину та сушили за $T = 140^\circ\text{C}$ протягом 24 год. у порцеляновій ступці. Характеристична в'язкість розчину [PHMG][Cl] у 0,1 N NaCl становила 7 см³/г за $T = 25^\circ\text{C}$. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-D₆): $\delta = 1,3-1,44$ (m, 8H, (CH₂)₄); 3,14 (m, 4H, (N-CH₂)₂); 7,15–7,8 (br s, 4H, C-NH, C=NH₂⁺). Елементний аналіз (C₇H₁₆N₃Cl)_x (177,5)_x: розраховано (%): C 47,3; H 9,0; N 23,6; Cl 20,0; знайдено (%): C 46,7; H 8,6; N 24,1; Cl 20,6.

Толуїленсульфонат натрію (11,4 г або 0,058 моль) додавали до розчину [PHMG][Cl] (10 г, 0,056 моль) у 100 мл етанолу та суміш перемішували протягом 20 год за кімнатної температури. Отриманий осад натрію хлориду відфільтровували і виливали у воду (300 мл). Білу суспензію відділяли декантуванням, після чого промивали водою та сушили за температури 120–130 °C протягом 24 год. з наступним подрібненням для отримання зразків [PHMG][TS]. ¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-D₆): $\delta = 1,24$ (m, 4H, (CH₂)₂); 1,42 (m, 4H, NCH₂CH₂); 2,29 (s, 3H, TsO-CH₃); 3,14 (m, 4H, (NCH₂)); 7,14 (d, 2H, H-3, H-5); 7,3–7,35 (br s, 4H, C-NH, C=NH₂⁺); 7,53 (d, 2H, H-2, H-6). Елементний аналіз (C₁₄H₂₃N₃O₃S)_x (313)_x: розраховано C 53,6; H 7,3; N 13,4; S 10,2; знайдено C 53,1; H 7,0; N 13,8; S 10,5.

Хімічна структура та деякі фізичні характеристики індивідуальних компонентів, використаних у цій роботі, наведені в таблиці.

Композиції ДЦБЕ з 1,0 % мас. [OMIm][BF₄], [HEAIm][HCl] або [PHMG][TS] готували таким чином: мономер ДЦБЕ змішували з ІР до однорідного стану, потім отриману суміш виливали на підкладку, вкриту антиадгезійною плівкою, зразок розміщували у термошафі, де проводили *in situ* поліциклотримізацію ДЦБЕ методом ступінчастого нагрівання за таких умов, ($T/\text{час}$): 150 °C/8 год; 180 °C/3 год; 210 °C/3 год; 230 °C/1 год.

Кінетику тверднення ДЦБЕ за наявності ІР досліджували з використанням спектрометра Tensor 37 фірми Bruker з Фур'є перетворенням в області 4000–600 см⁻¹. Для кожного спектра було усереднено 32 послідовні скани роздільної здатності 4 см⁻¹. Як внутрішній стандарт використовували ІЧ-смугу за 1500 см⁻¹, яка відповідає площинним коливанням С=C бензольного кільця. Конверсію ДЦБЕ визначали шляхом контролю зменшення інтенсивності та зникнення смуг валентних коливань ОСN-груп за 2237–2267 см⁻¹. Розрахунки проводили з використанням такого рівняння:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{I(t)_{2267-2237} / I(0)_{2267-2237}}{I(t)_{1500} / I(0)_{1500}} \times 100 \%,$$

де: $I_{(t)_{2237-2267}}$ – інтенсивність валентних коливань смуг –О–Са≡N за 2236–2272 см⁻¹ в момент t ; $I_{(t)_{1500}}$ – інтенсивність площинних коливань С=C бензольного кільця за 1500 см⁻¹ в момент часу t ; $I_{(0)}$ – інтенсивність відповідних смуг у початковому ДЦБЕ мономері або

ДЦБЕ/ІР композиції.

Результати досліджень та їх обговорення.

На рис. 2 показано еволюцію ФТІЧ-спектрів для ДЦБЕ та ДЦБЕ/ІР композицій за ізотермічних умов ($T=150\text{ }^\circ\text{C}$). Видно, що смуга стандарту за 1500 см⁻¹ залишається незмінною протягом всього експерименту, тоді як інтенсивність смуг поглинання за 2267–2237 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням –О–Са≡N груп, зменшується з часом для всіх досліджуваних композицій. Слід зазначити, що для всіх ДЦБЕ/ІР композицій зростання інтенсивності смуг за 1369 см⁻¹ ($\nu_{\text{N-C-O}}$) і 1565 см⁻¹ ($\nu_{\text{C=N-C}}$) більш виражене у порівнянні з індивідуальним ДЦБЕ, що підтверджує каталітичне формування поліціануратної сітки у процесі тверднення [1, 2].

Кінетичні криві ступеня конверсії (α_c) та швидкості конверсії ($d\alpha_c/dt$) як функції часу для ДЦБЕ та ДЦБЕ/ІР наведено на рис. 3а, б відповідно. Розрахунки показали, що конверсія ціанатних груп індивідуального ДЦБЕ

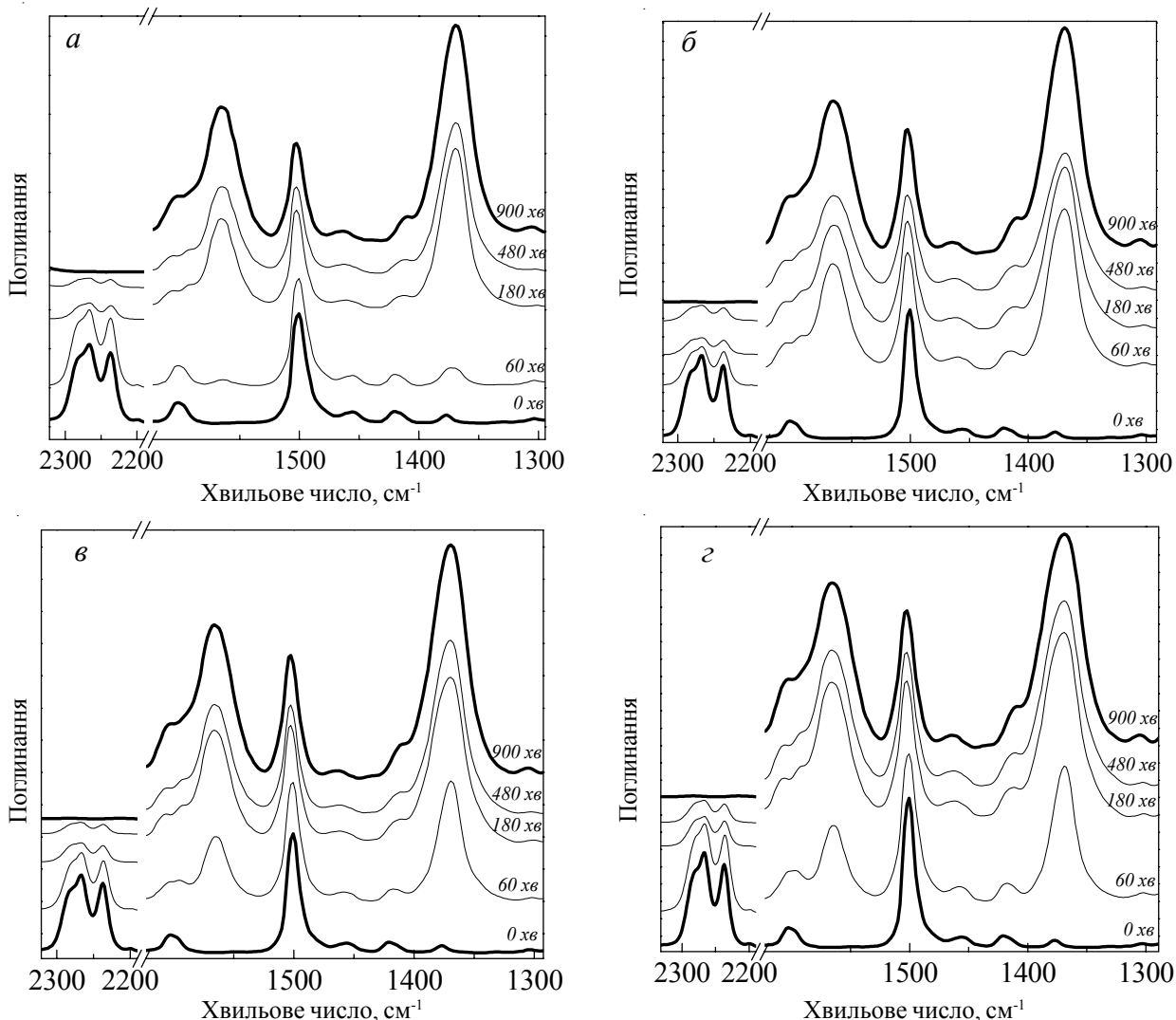


Рис. 2. ФТІЧ-спектри за $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$: а – ДЦБЕ; б – ДЦБЕ/[ОМІм][BF₄]; в – ДЦБЕ/[НЕАІм][НСІ]; з – ДЦБЕ/[РНМГ][ТС]

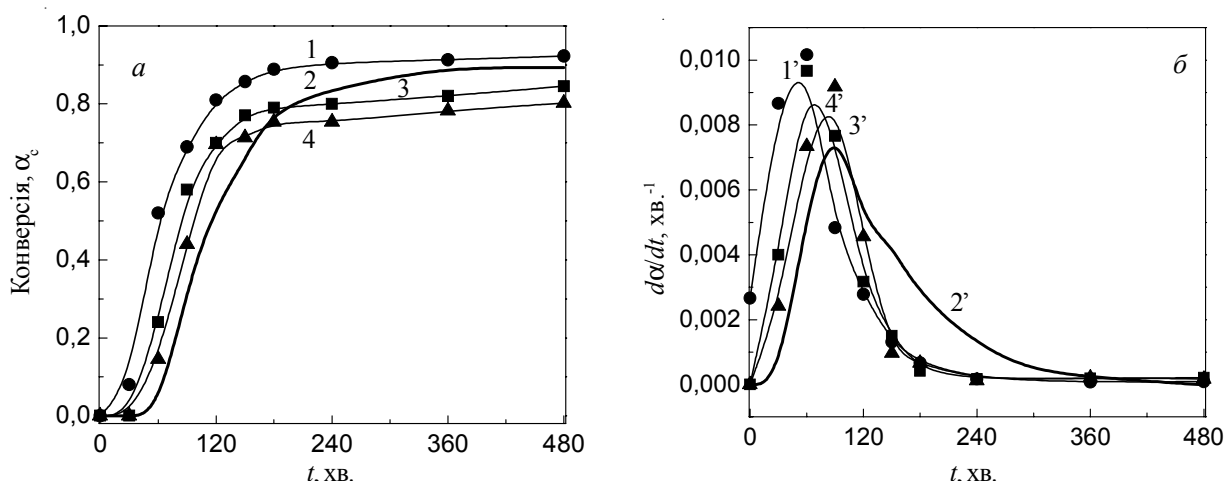


Рис. 3. Кінетичні залежності конверсії (а) та швидкості реакції (б) від часу реакції для: ДЦБЕ/[ОМІм][BF₄] (1, 1'); ДЦБЕ (2, 2'); ДЦБЕ/[НЕАІм][НСІ] (3, 3'); ДЦБЕ/[РНМГ][ТС] (4, 4')

починає відбуватися через приблизно 60 хв. від початку реакції, що свідчить про наявність індукційного періоду. Із рис. 3а видно, що для індивідуального ДЦБЕ індукційний період становить ~60 хв., проте для зразків ДЦБЕ/ІР він зменшується до ~45 хв для ДЦБЕ/[РНМГ][ТС], до ~40 хв. для ДЦБЕ/[НЕАІм][НСІ] і до ~26 хв. для ДЦБЕ/[ОМІм][BF₄]. Також спостерігається зростання величини конверсії α_c до значень 0,52, 0,24 та 0,14 для ДЦБЕ/[ОМІм][BF₄], ДЦБЕ/[НЕАІм][НСІ] і ДЦБЕ/[РНМГ][ТС] відповідно (рис. 3а), що свідчить про те, що введення ІР у ДЦБЕ прискорює конверсію ціанатних груп. Також видно, що за ізотермічних умов ($T=150\text{ }^\circ\text{C}$) індивідуальний ДЦБЕ досягає плато після 210 хв. нагрівання, а ступінь конверсії становить близько 0,80. Цей ефект сильніше проявляється за використання [ОМІм][BF₄] і композиція ДЦБЕ/[ОМІм][BF₄] досягає плато ($\alpha_c=0,81$) після нагрівання лише протягом 120 хв. Спостерігається формування комплексу [CN]^{δ+}[ОМІм]^{δ-} [19], який каталізує процес. Каталітичний вплив інших двох ІР порівняно менший і композиції ДЦБЕ/[НЕАІм][НСІ] та ДЦБЕ/[РНМГ][ТС] досягають плато через 150 хв. за $\alpha_c=0,77$ і $\alpha_c=0,71$ відповідно. Таким чином, можна припустити, що завдяки наявності функціональних груп, що містять активний водень (-NH та -OH), [НЕАІм][НСІ] і [РНМГ][ТС] можлива хімічна взаємодія з молекулами ДЦБЕ з утворенням ковалентних зв'язків [1].

Як видно з рис. 3б, швидкість реакції істотно зростала в кінетично-контрольованій стадії, доки не досягла максимуму. Після досягнення системою точки гелю ймовірність конверсії ціанатних груп ДЦБЕ різко зменшується і реакція стає обмежено-дифузійною. Слід зазначити, що введення ІР зумовлює зменшення тривалості синтезу і поліциклотримеризація ДЦБЕ завершується через 240 хв., тоді як у випадку індивідуального ДЦБЕ – лише через 360 хв.

Для більш ретельного вивчення хімізму реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ за наявності ІР проведені

дослідження модельних композицій із вмістом ІР 50 % мас. ФТІЧ-спектри індивідуальних ДЦБЕ та ІР, а також ДЦБЕ/ІР=50/50 композицій наведені на рис. 4.

Механізм поліциклотримеризації ДЦБЕ з використанням [ОМІм][BF₄]. У попередній роботі [19] нами було запропоновано механізм прискорення поліцик-

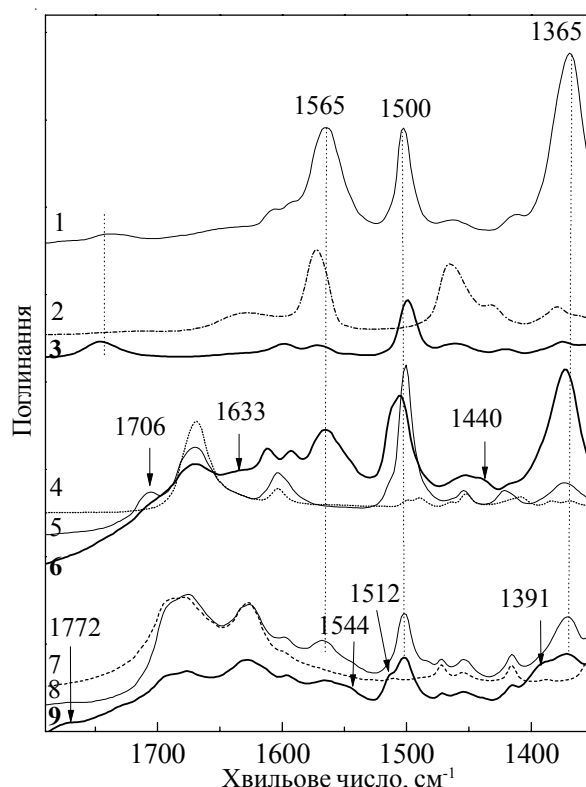


Рис. 4. ФТІЧ-спектри в області (1780–1350) cm^{-1} : 1 – ДЦБЕ прогрітий за $T=150\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – [ОМІм][BF₄]; 3 – ДЦБЕ/[ОМІм][BF₄]; 4 – [НЕАІм][НСІ]; 5 – ДЦБЕ/[НЕАІм][НСІ]; 6 – ПЦ/[НЕАІм][НСІ] прогріта за $T=150\text{ }^\circ\text{C}$; 7 – [РНМГ][ТС]; 8 – ДЦБЕ/[РНМГ][ТС]; 9 – ПЦ/[РНМГ][ТС] прогріта за $T=150\text{ }^\circ\text{C}$

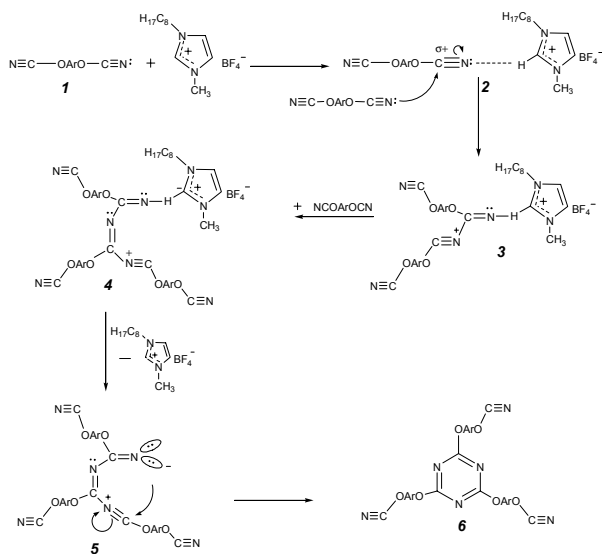


Рис. 5. Запропонований механізм каталізу поліциклотримізації ДЦБЕ з використанням [OMIm][BF₄]

лотримізації ДЦБЕ за наявності [OMIm][BF₄] (рис. 5). Беручи до уваги наявність слабкокислотного центру в кільці катіона 1-октил-3-метилімідазолію (зв'язок С–Н у положенні 2), було припущено, що саме цей центр каталізує реакцію циклотримізації ДЦБЕ. Так, при змішуванні диціанату (1) з [OMIm][BF₄] утворюється іон псевдонітрилію [CN]^{δ+}[OMIm]^{δ-} (2), про який свідчить поява плеча за 2330 см⁻¹ на відповідних ІЧ-спектрах. Далі ціано-комплекс (2) атакується «вільним» ціанатним мономером (1), що приводить до утворення іона нітрилу (3). На останній стадії від ациклічного тримера (5) відривається [OMIm][BF₄] і, таким чином, утворюється поліціанурат (6).

Механізм поліциклотримізації ДЦБЕ з використанням [HEAIm][HCl]. Можна було б припустити, що

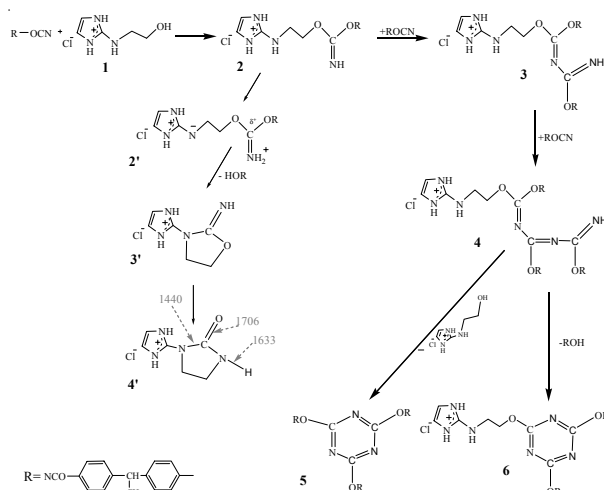


Рис. 6. Запропонований механізм каталізу поліциклотримізації ДЦБЕ з використанням [HEAIm][HCl]

при використанні [HEAIm][HCl] механізм полімерізації ДЦБЕ буде такий самий як і у випадку [OMIm][BF₄]. Проте, поява нових смуг на ФТІЧ-спектрах свідчить про утворення нових зв'язків у результаті ковалентного зв'язування ціанатних груп ДЦБЕ з функціональними групами [HEAIm][HCl]. Таке припущення базується на відомих механізмах поліциклотримізації ДЦБЕ за наявності сполук, що містять –ОН [24] та –NH групи [1, 2]. Отже, цілком імовірний перебіг альтернативних (чи паралельних) реакцій одночасно з каталізом (рис. 6). Таким чином, O–C≡N група мономера ДЦБЕ може взаємодіяти з гідроксильними групами [HEAIm][HCl] з утворенням імідокарбонату (2) –O–C(=NH)–O–, який в подальшому може взаємодіяти з іншою молекулою мономера з утворенням димеру (3). Третій мономер приєднується до димеру (3) з утворенням проміжного продукту (4), який перетворюється в триазинове кільце.

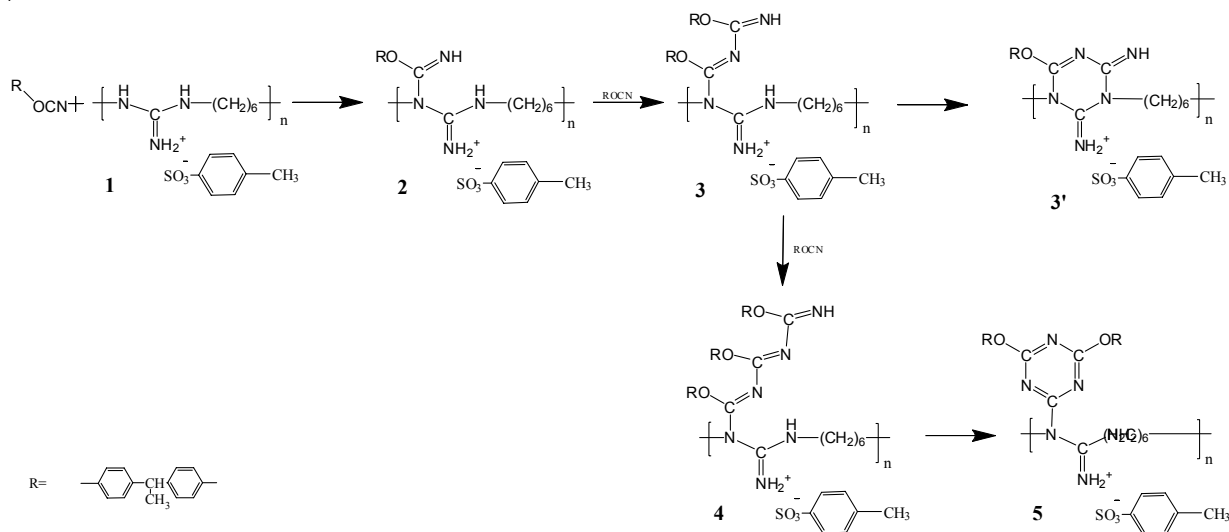


Рис. 7. Запропонований механізм каталізу поліциклотримізації ДЦБЕ з використанням [PHMG][TS]

Таке перетворення може відбуватися за двома механізмами: з вивільненням індивідуальної [HEAIm][HCl], що приводить до утворення триазинового циклу (5), або з включенням [HEAIm][HCl] у поліціануратну сітку (6).

Також було зроблене припущення, що [HEAIm][HCl] може збільшувати поляризацію C=N зв'язку в імідокарбонаті (2'), тим самим надаючи електрофільності атому вуглецю, що підтверджується появою плеча за 1440 см⁻¹, характерного для асиметричних коливань -N-C=O; і смуги за 1706 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням C=O сечовинних фрагментів імідазолідинону (4') [24]. Формування (4') із структури (2') можливе за раннього вивільнення фенолу шляхом утворення імінооксазолідину (3') з наступною його ізомеризацією. Така структура була підтверджена плечем за 1633 см⁻¹, що відповідає N-H в ізосечовині [25], яка, ймовірно, утворюється разом з триазиновими циклами (5) і (6). Крім того, можлива також реакція між вторинними -NH групами [HEAIm][HCl], які менш реактивні у порівнянні з -OH. Таким чином, у процесі формування ПЦ сітки за наявності [HEAIm][HCl] може бути сформована гібридна хімічна структура ПЦ/[HEAIm][HCl] з додатковими зшивками (5), (6) і (4').

Механізм поліциклотримеризації ДЦБЕ з використанням [PHMG][TS]. Ідея механізму циклотримеризації ДЦБЕ у цьому випадку базується на реакційній здатності вторинних аміногруп щодо ціанатних, як це схематично показано на рис. 7. Поява інтенсивних смуг поглинання за 1566 і 1369 см⁻¹, характерних для валент-

них коливань C=N-C та O-C=N груп, свідчить про формування триазинового циклу. Із рис. 4, крива 9 видно, що для ПЦ/[PHMG][TS] з'являються нові смуги поглинання з максимумами за 1512 і 1544 см⁻¹, які можуть відповідати валентним коливанням груп C=N у циклічних структурах. Виходячи з отриманих даних, було запропоновано схему вбудовування ДЦБЕ у полімерні ланцюги [PHMG][TS] з формуванням змішаних шестичленних циклів (3') та (5) (рис. 7).

Висновки.

Отже, в цій роботі було досліджено особливості *in situ* поліциклотримеризації ДЦБЕ з ІР різної хімічної будови та встановлено, що за обраних умов синтезу всі досліджені ІР каталізують процес формування поліціануратної сітки, але вплив ІР на кінетику формування залежить від їх здатності хімічно взаємодіяти з ціанатними групами ДЦБЕ. Знайдено, що для індивідуального ДЦБЕ індукційний період становить ~60 хв., проте для зразків ДЦБЕ/ІР він зменшується до ~45 хв. для ДЦБЕ/[PHMG][TS], до ~40 хв. для ДЦБЕ/[HEAIm][HCl] і до ~26 хв. для ДЦБЕ/[OMIm][BF₄]. На основі експериментальних даних виявлено, що каталітична активність ІР зменшується у такому порядку: апротонна [OMIm][BF₄] > протонна [HEAIm][HCl] > протонна полімерна [PHMG][TS]. Методом ІЧ-спектроскопії та модельними дослідженнями підтверджено наявність хімічного вбудовування [HEAIm][HCl] і [PHMG][TS] у поліціануратну сітку в процесі її формування, тоді як [OMIm][BF₄] виявилася хімічно інертною.

Література

1. Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins. Glasgow: Chapman & Hall, 1994: ISBN 978-94-011-1326-7.
2. Fainleib A. Thermostable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties. New York: Nova Science Publishers, 2010: ISBN 978-16-132-4781-5.
3. Goertzen W.K., Kessler M.R. Thermal and mechanical evaluation of cyanate ester composites with low-temperature processability. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 2007, **38**: 779–784.
4. Sheng X., Akinc M., Kessler M.R. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester. J. Therm. Anal. Calorim, 2008, **93**: 77–85.
5. Throckmorton J., Palmese G. Acceleration of cyanate ester trimerization by dicyanamide RTILs. Polymer, 2016, **91**: 7–13.
6. Handy S.T. Room temperature ionic liquids: Different classes and physical properties. Curr. Org. Chem., 2005, **9**: 959–988.
7. Parvulescu V.I., Hardacre C. Catalysis in ionic liquids. Chem. Rev., 2007, **107**: 2615–2665.
8. Wasserscheid P., Welton T. Ionic liquids in synthesis. Weinheim: VCH-Wiley, 2002: ISBN 3-527-30515-7.
9. Zhou J., Cheng L, Wu D. Ring-opening polymerization of ethylene carbonate using ionic liquids as catalysts. e-Polymers, 2011, **11**: 883–891.
10. Kaoukabi A., Guillen F., Qayouh H., Bouyahya A., Balieu S., Belachemi L., Gouhier G., Lahcini M. The use of ionic liquids as an organocatalyst for controlled ring-opening polymerization of α -caprolactone. Ind. Crops Prod., 2015, **72**: 16–23.
11. Abdolmaleki A., Mohamadi Z. Acidic ionic liquids catalyst in homo and graft polymerization of ϵ -caprolactone. Colloid. Polym. Sci., 2013, **291**: 1999–2005.
12. Ding S., Radosz M., Shen Y. Ionic liquid catalyst for biphasic atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. Macromolecules, 2005, **38**: 5921–5928.
13. Kanno S. Challenges for unique application of ionic liquids as a novel initiator of radical polymerization. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2014, **603**: 1–3.
14. Yang F., Yang J., Zheng K., Stansbury J.W., Nie J. Electro-induced cationic polymerization of vinyl ethers by using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate as initiator. Macromol. Chem. Phys., 2015,

216: 380–385.

15. Wu Y., Han L., Zhang X., Mao J., Gong L., Guo W., Gu K., Li S. Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether in an imidazole-based ionic liquid: characteristics and mechanism. *Polym. Chem.*, 2015, **6**: 2560–2568.

16. Mecerreyes D. Applications of ionic liquids in polymer science and technology. Berlin: Springer-Verlag, 2015: ISBN 978-3-662-44903-5.

17. Livi S., Duchet-Rumeau J., Gerard J.F., Pham T.N. Polymers and ionic liquids: a successful wedding. *Macromol. Chem. Phys.*, 2015, **216**: 359–368.

18. Fainleib A., Vashchuk A., Starostenko O., Grigoryeva O., Rogalsky S., Nguyen T.T.T., Grande D. Nanoporous polymer films of cyanate ester resins designed by using ionic liquids as porogens. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**: 1–9.

19. Fainleib A., Grigoryeva O., Starostenko O., Vashchuk A., Rogalsky S., Grande D. Acceleration effect of ionic liquids on polycyclotrimerization of dicyanate esters. *eXPRESS Polym. Lett.*, 2016, **10**: 722–729.

20. Pregl F. Quantitative Micro-Analysis of Organic Substances. Berlin: Springer, 1917: ISBN 978-3-86444-914-7.

21. Dzyuba S.V., Bartsch R.A. Efficient synthesis of 1-alkyl(aralkyl)-3-methyl(ethyl)imidazolium halides: Precursors for room-temperature ionic liquids. *J. Heterocyclic Chem.*, 2001, **38**: 265–268.

22. Ennis E., Handy T.S. Facile route to C₂-substituted imidazolium ionic liquids. *Molecules*, 2009, **14**: 2235–2245.

23. Denk M.K., Ye X. Alkylation of ethylenethiourea with alcohols: a convenient synthesis of S-alkyl-isothiouras without toxic alkylating agents. *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**: 7597–7599.

24. Nyquist R.A., Putzig C.L., Clark T.D. Infrared study of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone in various solvents. *Vibrational Spectroscopy*, 1996, **12**: 81–91.

25. Piasek Z., Urbanski T. The infra-red absorption spectrum and structure of urea. *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 1962, **10**: 113–120.

26. Arshad M.N., Bibi A., Mahmood T., Asiri A.M., Ayub K. Synthesis, crystal structures and spectroscopic properties of triazine-based hydrazone derivatives; A comparative experimental-theoretical study. *Molecules*, 2015, **20**: 5851–5874.

27. Guo R., Sanders D.F., Smith Z.P., Freeman B.D., Paul D.R., McGrath J.E. Synthesis and characterization of thermally rearranged (TR) polymers: effect of glass transition temperature of aromatic poly(hydroxyimide) precursors on TR process and gas permeation properties. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**: 6063–6072.

28. Kimura H., Ohtsuka K., Matsumoto A. Curing reaction of bisphenol-A based benzoxazine with cyanate ester resin and the properties of the cured thermosetting resin. *eXPRESS Polym. Lett.*, 2011, **5**: 1113–1122.

Надійшла до редакції 10 травня 2018 р.

Влияние ионных жидкостей на особенности формирования сетчатых полициануратов

A.M. Файнлейб¹, A.B. Ващук^{1,2}, O.H. Старостенко¹, O.П. Григорьева¹, С.П. Рогальский², D. Grande²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris-Est Creteil Val-de-Marne

2 rue Henri Dunant, Thiais, 94320, France

³Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

50, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследованы кинетические особенности формирования полициануратов из дигианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) в присутствии 1,0 % мас. ионных жидкостей (ИЖ) различной химической природы: апротонной – 1-октил-3-метylimидазолиум тетрафлуоробората ([OMIm][BF₄]), протонной – 2-(гидроксиэтиламино) имидазолиний хлорида ([HEAIm][HCl]) и протонной полимерной – полигексаметилен гуанидин толуол сульфоната ([PHMG][TS]). Методом ИК-спектроскопии установлено, что ИЖ катализируют процесс полициклоотримеризации ДЦБЕ, при этом [HEAIm][HCl] и [PHMG][TS] химически встраиваются в структуру полимерной сетки, тогда как [OMIm][BF₄] является химически инертным. При этом максимальная приведенная скорость полициклоотримеризации растет на 15; 19 и 29 % для ДЦБЕ/[PHMG][TS], ДСБЕ/[HEAIm][HCl] и ДСБЕ/[OMIm][BF₄] соответственно. На основе модельных реакций предложены соответствующие механизмы образования и химические структуры гибридных полициануратных сеток.

Ключевые слова: полицианураты, ионные жидкости, катализаторы, механизм реакции.

Effect of ionic liquids on peculiarities of formation of cross-linked polycyanurate

A. Fainleib¹, A. Vashchuk^{1,3}, O. Starostenko¹, O. Grigoryeva¹, S. Rogalsky², D. Grande³

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris-Est Creteil Val-de-Marne

2 rue Henri Dunant, Thiais, 94320, France

³Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine

50, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The kinetic peculiarities of polycyanurate formation from dicyanic ester of bisphenol E (DCBE) in the presence of 1.0 wt.% of ionic liquids (ILs) of different chemical natures have been investigated and discussed. To this purpose, three distinct ILs have been used: aprotic IL - 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([OMIm][BF₄]), protic IL - 2-(hydroxyethylamino) imidazolium chloride ([HEAIm][HCl]), and protic polymeric IL - polyhexamethylene guanidine toluenesulfonate ([PHMG][TS]). Using FTIR spectroscopy, it was found that ILs catalyzed the process of DCBE polycyclotrimerization. Interestingly, [HEAIm][HCl] and [PHMG][TS] chemically incorporated into the polymer network structure, whereas [OMIm][BF₄] was chemically inert towards DCBE. The maximum rate of polycyclotrimerization increased by 15%; 19% and 29% for DCBE/[PHMG][TS], DCBE/[HEAIm][HCl] and DCBE/[OMIm][BF₄], respectively. On the basis of model reactions, appropriate mechanisms of formation and chemical structures of hybrid polycyanurate networks were proposed.

Keywords: polycyanurate, ionic liquid, catalytic effect.