



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112043** (13) **C2**

(51) МПК (2016.01)

**C08G 73/00**

**C08G 73/06** (2006.01)

**C07D 251/00**

**C07D 233/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2015 10154**

(22) Дата подання заявки: **19.10.2015**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **11.07.2016**

(41) Публікація відомостей  
про заявку: **25.04.2016, Бюл.№ 8**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **11.07.2016, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):

**Файнлейб Олександр Маркович (UA),  
Григор'єва Ольга Петрівна (UA),  
Старостенко Ольга Миколаївна (UA),  
Вашук Аліна Віталіївна (UA),  
Рогальський Сергій Петрович (UA),  
Даниленко Інна Юріївна (UA),  
Гранде Даніель (FR)**

(73) Власник(и):

**ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ,  
Харківське шосе, 48, м. Київ-160, 02160 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

**UA48717, U, 25.03.2010  
UA39202, U, 10.02.2009  
RU2544991, C2, 20.03.2015  
SU718014, A, 25.02.1980, 25.02.1980  
WO2008051241, A2, 02.05.2008  
JPH11286536, A, 19.10.1999  
JPH0820654, A, 23.01.1996**

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПОЛІЦІАНУРАТУ

(57) Реферат:

Винахід належить до отримання високотермостійких полімерних матриць для композиційних матеріалів, що використовуються в аерокосмічній галузі та електроніці.

Згідно із винаходом синтез ведуть за наявності каталізатора поліциклотримеризації мономеру іонної рідини 1-октил-3-метил-імідазоліумтетрафтороборату у кількості 0,5-3,0 % мас.

UA 112043 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 високотермостійких полімерних матриць для композиційних матеріалів, що використовуються в аерокосмічній галузі та електроніці.

Відомі способи [1-4] отримання поліціануратів з мономерів або олігомерів, що містять ціанатні групи у структурі, за наявності каталізатора (ацетилацетонати таких металів як цинк, мідь, залізо, марганець, кобальт, алюміній) за ізотермічного нагрівання за температур 150-200 °C протягом 3 годин. Продуктами синтезу є сітчасті поліціанурати. Недоліком відомих способів є недостатньо високі температури склування та стійкість до термічної деструкції отриманих полімерів, а також неповна конверсія мономеру в полімер.

Відомий спосіб [5] отримання поліціануратів з мономерів або олігомерів, що містять ціанатні групи у структурі за наявності каталізатора (ацетилацетонати таких металів як цинк, мідь, залізо, марганець, кобальт, алюміній) за ступеневого нагрівання до температури 250-270 °C протягом 10-15 годин. Продуктами синтезу є сітчасті поліціанурати, що мають підвищену термічну стабільність. Недоліком відомого способу є недостатньо високі температури склування отриманих полімерів, велика тривалість синтезу.

Найбільш близький за технічною суттю є спосіб [5] отримання поліціанурату шляхом поліциклотримеризації мономеру або олігомеру, що містить ціанатні групи у структурі, при підвищенні температури, за яким як мономер використовують диціановий естер бісфенолу Е (ДЦБЕ) і реакцію поліциклотримеризації ДЦБЕ проводять шляхом послідовного нагрівання від 20 до 300 °C зі швидкістю нагріву 1 °C/хв.

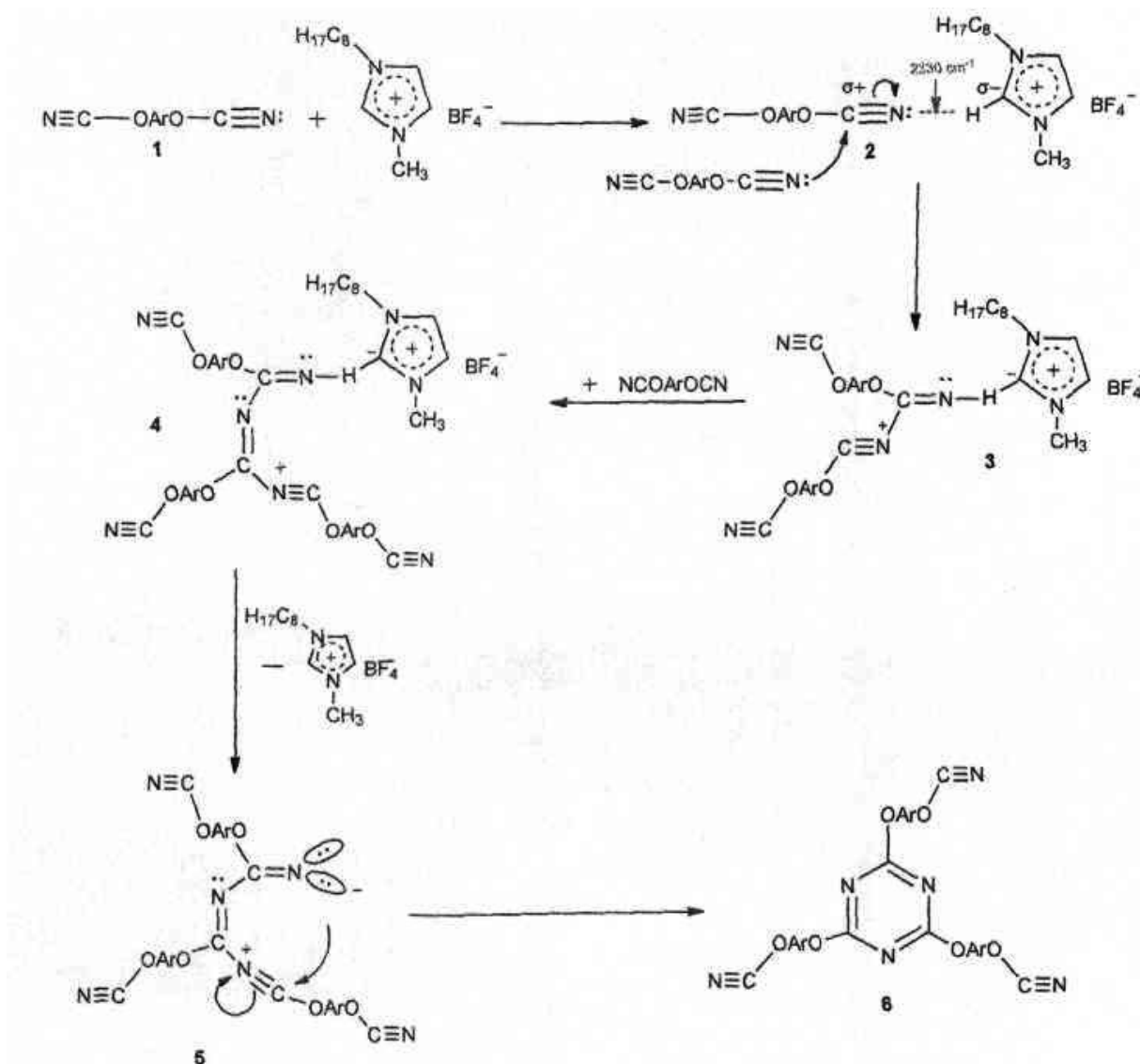
Досягненням цього способу є забезпечення повної конверсії мономеру в полімер протягом ~ 4,5 годин.

Недоліком способу є недостатньо великі значення температурних характеристик.

Задачею даного винаходу є отримання поліціанурату з підвищеними температурою склування і температурою початку інтенсивної деструкції.

Поставлена задача досягається тим, що відповідно до способу отримання поліціанурату з мономеру диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) шляхом послідовного нагрівання від 20 до 300 °C з швидкістю нагріву 1 °C/хв., згідно із запропонованим винаходом, синтез ведуть за наявності каталізатора поліциклотримеризації мономеру іонної рідини 1-октил-3-метилімідазоліумтетрафтороборату (ОМІМ-ТФБ) у кількості 0,5-3,0 % мас. ОМІМ-ТФБ синтезують згідно із відомою методикою [6] реакцією 1-бромооктану (0,14 моля) і 1-метилімідазолу (0,12 моля) при 120-140 °C протягом 2 год. в атмосфері азоту, із наступною взаємодією отриманого продукту з тетрафтороборною кислотою у водному розчині за кімнатної температури протягом 1 год.

Суть запропонованого винаходу полягає в тому, що при змішуванні ДЦБЕ з ОМІМ-ТФБ формується їх комплекс, який каталізує процес формування ціануратного циклу, у ІЧ-спектрі суміші наряду зі смугами поглинання за 2236-2272  $\text{см}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням ціанатних груп ДЦБЕ з'являється нова смуга за 2330  $\text{см}^{-1}$ . Після прогріву суміші від 20 до 300 °C зі швидкістю нагріву 1 °C/хв. ця смуга зникає, але з'являються інтенсивні смуги поглинання за 1358 і 1557  $\text{см}^{-1}$ , які відносять до валентних коливань триазинового циклу та зв'язку феніл-кисень-триазин в поліціануратній сітці, відповідно. Формується ціануратний цикл, а ОМІМ-ТФБ відновлюється. При цьому одержаний матеріал має вищі термічні властивості (температуру склування і температуру деструкції) у порівнянні з властивостями поліціанурату, отриманого з ДЦБЕ без використання ОМІМ-ТФБ. Запропонована така схема реакції циклотримеризації ціанату у присутності ОМІМ-ТФБ.



Для підтвердження суті винаходу наводимо приклади виконання експерименту.

Приклад 1

- 5 ДЦБЕ змішують ОМІМ-ТФБ (0,5 % мас.) за кімнатної температури і прогрівають від 20 до 300 °С зі швидкістю нагріву 1 °С/хв. Повна (100 %) конверсія мономеру визначена зникненням смуг поглинання за 2236-2272 $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням ціанатних груп. Одержаний полімер (у вигляді блоку або плівки) характеризується температурою склування  $T_g=298$  °С і температурою початку інтенсивної термічної деструкції 445 °С.

10 Приклад 2

- ДЦБЕ змішують ОМІМ-ТФБ (2 % мас.) за кімнатної температури і прогрівають від 20 до 300 °С зі швидкістю нагріву 1 °С/хв. Повна (100 %) конверсія мономеру визначена зникненням смуг поглинання за 2236-2272 $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням ціанатних груп. Одержаний полімер (у вигляді блоку або плівки) характеризується температурою склування  $T_g=302$  °С і температурою початку інтенсивної термічної деструкції 455 °С.

15 Приклад 3

- ДЦБЕ змішують ОМІМ-ТФБ (3 % мас.) за кімнатної температури і прогрівають від 20 до 300 °С зі швидкістю нагріву 1 °С/хв. Повна (100 %) конверсія мономеру визначена зникненням смуг поглинання за 2236-2272  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням ціанатних груп. Одержаний полімер (у вигляді блоку або плівки) характеризується температурою склування  $T_g=304$  °С і температурою початку інтенсивної термічної деструкції 458 °С.

20 Приклад 4 (контрольний)

- ДЦБЕ змішують ОМІМ-ТФБ (5 % мас.) за кімнатної температури і прогрівають від 20 до 300 °С зі швидкістю нагріву 1 °С/хв. Повна (100 %) конверсія мономеру визначена зникненням смуг поглинання за 2236-2272 $\text{cm}^{-1}$  що відповідають валентним коливанням ціанатних груп.

Одержаний полімер (у вигляді блока або плівки) характеризується температурою склування  $T_g=290\text{ }^{\circ}\text{C}$  і температурою початку інтенсивної термічної деструкції  $435\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Приклад 5 (за прототипом)

Диціановий естер бісфенолу Е (ДЦБЕ) прогрівають від  $20$  до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю нагріву  $1\text{ }^{\circ}\text{C/хв.}$  Повна ( $100\%$ ) конверсія мономеру визначена зникненням смуг поглинання за  $2236\text{--}2272\text{cm}^{-1}$ , що відповідають валентним коливанням ціанатних груп ціанового естеру бісфенолу в ІЧ-спектрі. Одержаний полімер (у вигляді блока або плівки) характеризується температурою склування  $T_g=288\text{ }^{\circ}\text{C}$  і температурою початку термічної деструкції  $433\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Як видно з прикладів використання  $0,5\text{--}3,0\%$  мас. ОМІМ-ТФБ веде до отримання полімеру з кращими характеристиками у порівнянні з прототипом. Використання більш ніж  $3,0\%$  мас. ОМІМ-ТФБ не є ефективним. Мала кількість ОМІМ-ТФБ каталізує процес, а присутність його у більшій кількості знижує термічні показники кінцевого полімерного матеріалу.

Запропонований винахід може бути використаний при виробництві клеїв, заливальних компаундів, покриттів, а також зв'язуючих для композиційних матеріалів, що можуть використовуватися в аерокосмічній техніці та електроніці.

Джерела інформації:

1. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишний В.Н., Мацюян С.Г. Политриазины. Издательство АН Армянской ССР. Ереван, 1987. - 615 с.
2. Hamerton I, editor. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Glasgow: Chapman and Hall, 1994.- 357 p.
3. Bartolomeo P., Chailan J.F., Vernet J.L. Curing of cyanate ester resin: a novel approach based on FTIR spectroscopy and comparison with other techniques. Eur. Polym. J. 37, 659-670 (2001).
4. Sheng X., Akinc M., Kessler M.R. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester. J. Therm. Anal. Calorim. 93, 77-85 (2008).
5. Патент України № 48717, опубл. 25.03.2010, Бюл. №6, 2010. Спосіб отримання поліціанурату / О. Файнлейб, О. Григор'єва, Д. Гранде - прототип.
6. 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., 38, 265-268 (2001).

#### ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

Спосіб отримання поліціанурату з мономеру диціанового естеру бісфенолу Е шляхом послідовного нагрівання від  $20$  до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  з швидкістю нагрівання  $1\text{ }^{\circ}\text{C/хв.}$ , який **відрізняється** тим, що синтез ведуть за наявності каталізатора поліциклотримеризації мономеру іонної рідини 1-октил-3-метил-імідазоліумтетрафтороборату (ОМІМ-ТФБ) у кількості  $0,5\text{--}3,0\%$  мас.