

УДК 54-126 : 678.746.2 : 547.236

А.М.Файнлейб, О.Г.Пурикова, К.Галле, Д.Гранде

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИЦИАНУРАТ/ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПОЛУ-ВПС

Исследовано химическое взаимодействие между компонентами полицианурат/полистирольных полувзаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС), синтезированных методом *in situ*. Методами золь–гель анализа и ИК-спектроскопии подтверждено формирование сетчатого полицианурата и присутствие линейного полистирола в образце полу-ВПС после его экстракции. С помощью твердофазной  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии выявлено химическое взаимодействие компонентов полу-ВПС с образованием имидоатной группы.

**ВВЕДЕНИЕ.** Полу-взаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС) представляют собой смесь сетчатого и линейного полимеров, при условии, что один из них синтезирован в присутствии другого [1]. Эти системы обычно характеризуются незавершенным микрофазовым разделением компонентов в силу переплетения цепей разных полимеров, вызванного условиями синтеза [2]. Вынужденная совместимость компонентов полу-ВПС, то есть формирование однофазной структуры, может быть вызвана химической прививкой компонентов полу-ВПС. Ранее такой эффект обнаружен в полицианурат-полиуретановых полу-ВПС и ВПС [3]. Позднее при синтезе полимерных пен типа polyNIPEs [4] со структурой полицианурат/полистирольных ВПС нами зафиксировано формирование однофазной структуры (наличие одной температуры стеклования) и термическое разложение в одну стадию (так обычно ведет себя химически однородный материал) этих систем, что может указывать на формирование привитых ВПС [5].

Цель настоящей работы — исследование химической структуры полу-ВПС, образованных сетчатым полициануратом (ПЦ) и линейным полистиролом (ПС), как модели для обнаружения химической прививки между компонентами. Анализ литературы показал, что ранее этот вопрос не изучался.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** 1,1'-Бис-(4-цианатофенил)этан (дициановый эфир бисфенола Е, ДЦБЕ, торговая марка AroCy<sup>®</sup>L-10, LonzaLtd, Швейцария) представлял собой прозрач-

ную жидкость (переохлажденную) желтоватого цвета и имел такие показатели:  $T_{\text{пл}}=29^\circ\text{C}$ ;  $\eta$  (при  $25^\circ\text{C}$ ) =  $140 \cdot 10^{-3}$  (Па·с);  $M=264.28$  г/моль;  $\rho$  (при  $20^\circ\text{C}$ ) =  $1.196$  г/см<sup>3</sup>; содержание примесей (ацетон, хлориды и пр.) — до 1 %.

Стирол (Ст, 99 %, торговая марка Sigma-Aldrich Chemie GmbH;  $M=104$  г/моль;  $\rho$  (при  $25^\circ\text{C}$ ) =  $0.906$  г/см<sup>3</sup>) очищали от гидрохинона промыванием в 5 %-м растворе NaOH с последующей перегонкой под вакуумом от остатков влаги.

Ацетилацетонат кобальта ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ ) имел характеристики:  $M=257.15$  г/моль;  $T_{\text{пл}}=167^\circ\text{C}$ ; нонилфенол (НФ):  $M=220.35$  г/моль;  $T_{\text{пл}}=42^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}}=295^\circ\text{C}$ .

Полу-ВПС на основе сетчатого ПЦ и линейного ПС синтезировали из смеси дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ) и стирола (Ст) при соотношении компонентов ДЦБЕ/Ст = 55/45 % мас. в присутствии катализаторов (0.02 phr  $\text{Co}(\text{acac})_2$  и 10 phr НФ) при прогреве реакционной смеси от  $\approx 25$  до  $250^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$  [6, 7]. Аналогично синтезировали пленочные образцы индивидуальных полимеров (ПЦ и ПС).

ИК-спектры образцов регистрировали с использованием спектрометра Bruker Tensor 27 DTGS в области волновых чисел  $4000\text{--}450$  см<sup>-1</sup>, с разрешением  $4$  см<sup>-1</sup>. Для съемки спектра образцы пленок измельчали в порошок и прессовали таблетки KBr. В соответствии с паспортом прибора Bruker Tensor 27 DTGS относительная погрешность результатов измерений  $\epsilon \leq 2$  %.

Твердофазные спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР пленочных образцов модельных систем с использова-

нием методов кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом (ВМУ) регистрировали при комнатной температуре на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III при ларморовской частоте 100 МГц.

Содержание гель-фракции в образцах полимеров определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета до постоянного веса с последующей сушкой при 50 °С.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Известно, что при повышенных температурах ДЦБЕ превращается в ПЦ-сетку [8], а Ст полимеризуется [9] с образованием линейного ПС, поэтому в условиях синтеза *in situ* продукт имеет структуру полу-ВПС. Поскольку линейный ПС, синтезированный в аналогичных условиях, что и полу-ВПС, растворяется полностью в ацетоне, экстракцию растворимой части пленочного образца ПЦ/ПС в аппарате Сокслета проводили в ацетоне.

**Данные определения содержания гель-фракции ( $\omega$ , % мас.) для образцов полу-ВПС**

Образец	C *	$\omega_{\text{теор}}$	$\omega_{\text{эксп}}$
ПЦ	100	100.0	99.9
ПС	100	0.0	0.0
ПЦ/ПС полу-ВПС	55/45	55.0	72.0

\* C — исходное содержание компонентов, % мас.

Из литературы известно, что линейный компонент полу-ВПС полностью вымывается из сетки хорошим растворителем; этот принцип используется при получении пористых мембран либо пористых монолитных колонок [10–12]. Полная экстракция ПС-компонента из образца полу-ВПС указывала бы на отсутствие его химической прививки к ПЦ-сетке. Тем не менее содержание растворимой части в образце ПЦ/ПС полу-ВПС составило 28 % мас. (экспериментальное значение гель-фракции образца — 72 % (таблица)).

Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что проведение экстракции не привело к полному вымыванию ПС, о чем свидетельствует присутствие двух полос при  $\nu \sim 756$  и  $696 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) средней и сильной интенсивности соответственно, относящихся к деформационным колеба-

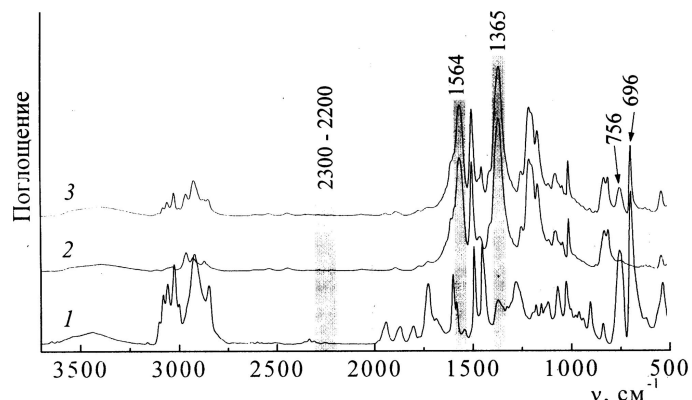
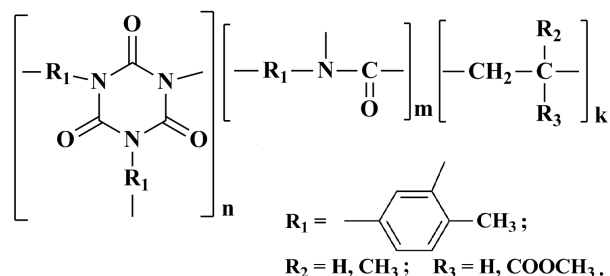


Рис. 1. ИК-спектры образцов индивидуальных линейного ПС (1), сетчатого ПЦ (2) и полу-ВПС состава ПЦ/ПС = 55/45 % мас. (3).

ям связей С–Н монозамещенного бензола (фенильные фрагменты ПС). Процесс формирования полицианурата основан на химической реакции циклотримеризации цианатных групп, при нагревании ДЦБЕ в присутствии катализатора  $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$  группа раскрывается и три такие группы образуют шестичленный циануратный цикл. Следует отметить, что для образцов ПЦ и ПЦ/ПС (рис. 1, спектры 2 и 3) в области  $\nu \sim 2300\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют пики колебаний связей  $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ , что говорит о полном расходовании указанных групп. И хотя все цианатные группы прореагировали, вполне возможно, что для системы ПЦ/ПС не все они участвовали в формировании полициануратных циклов.

Ранее в литературе были исследованы реакции в системе органический изоцианат — виниловый мономер и структура образующихся полимеров. При применении диизоцианата синтезирован полимер, который содержал в своей структуре изоциануратные фрагменты и сополимерные звенья изоцианата и винилового мономера [3, 13]:

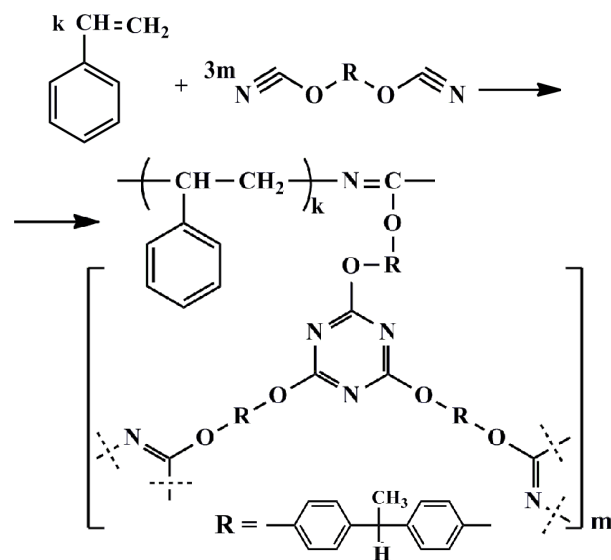


Поскольку органические дицианаты и диизоцианаты ( $\text{N}=\text{C}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$  и  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}-$

N=C=O) являются изомерами, сделано предположение, что молекула бифункционального ДЦБЕ может одним концом участвовать в образовании циануратного цикла, а второй функциональной группой встраиваться в полистирольную цепь аналогично молекуле диизоцианата. В результате образовавшийся линейный полистирол прививается химически к формирующейся ПЦ-сетке.

Известно [14], что полоса  $\nu \sim 1365 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре может относиться ко всем связям  $\text{O}-\text{C}=\text{N}-$  независимо от их положения в структуре сетки (сопряженные  $\text{C}=\text{N}-$  связи триазинового кольца либо несопряженные  $\text{C}=\text{N}-$  связи линейных фрагментов). В то же время полоса  $\nu \sim 1564 \text{ см}^{-1}$  относится только к колебаниям триазинового кольца. Если все цианатные группы ДЦБЕ расходуются только на образование циануратного цикла, то, как в индивидуальном ПЦ, так и в его смесях с другими материалами соотношение площадей двух пиков  $S_{1365}/S_{1564}$  в ИК-спектре будет оставаться постоянным. В данной работе проведены расчеты площадей пиков при  $\nu \sim 1564$  и  $1365 \text{ см}^{-1}$  для экстрагированных образцов индивидуального ПЦ и полу-ВПС состава ПЦ/ПС (рис. 1). Так, для образца индивидуальной ПЦ-сетки соотношение интенсивностей пиков  $S_{1365}/S_{1564}$  составило 1.87. В образце полу-ВПС состава сетчатый ПЦ/линейный ПС рассчитанное соотношение пиков  $S_{1365}/S_{1564}$  равно 2.02 и оно больше, чем для образца индивидуального ПЦ на 8%. Поскольку интенсивность пика при  $\nu \sim 1365 \text{ см}^{-1}$  меняться не может, это означает, что уменьшилась интенсивность полосы при  $\nu \sim 1564 \text{ см}^{-1}$ , характерной исключительно для циануратного цикла. Ее уменьшение свидетельствует о снижении количества цианатных групп, которые участвуют в реакции полициклотримеризации, то есть часть этих групп расходуются на побочные реакции. Ниже представлена схема воз-

можной прививки линейного ПС к ПЦ-сетке:



Изложенные выше результаты, свидетельствующие о формировании гибридной сетки, подтверждены исследованиями методом твердофазной  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Для выделения характеристических сигналов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах и исключения сигналов, отвечающих за анизотропные дипольные взаимодействия (обозначены

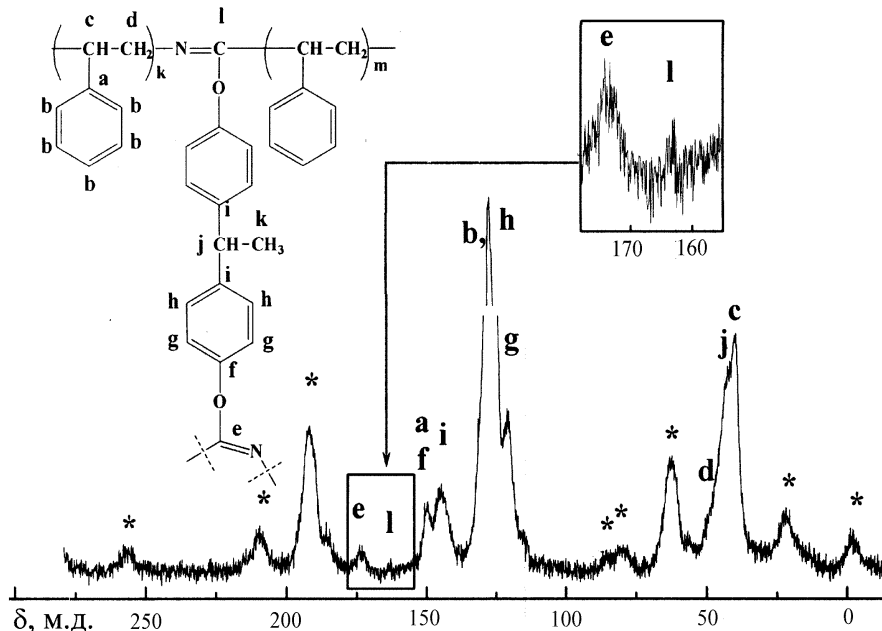


Рис. 2. Твердофазный спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР образца, экстрагированного ПЦ/ПС полу-ВПС при частоте ВМУ 6.5 кГц.

на спектрах значком \*), сняты спектры при двух частотах ВМУ (5.0 и 6.5 кГц) для всех исследуемых образцов. Также проведено соотношение полос спектров индивидуальных компонентов (сетчатого ПЦ и линейного ПС) и спектра образца ПЦ/ПС полу-ВПС после экстракции.

Анализ  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров показал, что часть пиков экстрагированного образца полу-ВПС состава ПЦ/ПС = 55/45 % мас. соответствует резонансным сигналам атомов углерода фрагментов стирола (a, b, c, d), часть — фрагментам бисфенола Е (f, g, h, i, j, k), также зафиксированы сигналы атомов углерода (e) триазинового кольца (рис. 2). Кроме ожидаемых химических сдвигов, в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре образца полу-ВПС присутствует сигнал I при 163 м.д.

Теоретически рассчитанный при помощи программы MestReNova  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр образца ПЦ/ПС (рис. 2) показал, что сигнал I относится к атому углерода имидоатной ( $-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$ ) группы гибридного полимера. Сигнал при 163 м.д. обладает слабой интенсивностью, что характерно для атомов углерода, связанных с гетероатомами [15].

Таким образом, полученные данные показывают, что при формировании ПЦ-сетки в присутствии винильного мономера стирола имеет место побочный процесс — химическое взаимодействие между компонентами реакционной смеси с образованием гибридного полимера.

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено хімічну взаємодію між компонентами поліціанурат/полістирольних напівзаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС), синтезованих методом *in situ*. Методами золь-гель аналізу та ІЧ-спектроскопії підтверджено формування сітчастого поліціанурату та присутність лінійного полістиролу в зразку напів-ВПС після його екстракції. За допомогою твердофазної  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопії виявлено хімічну взаємодію компонентів напів-ВПС з утворенням імідоатної групи.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев  
Институт химии и материалов,  
Университет Париж-Восток, Тье, Франция

**SUMMARY.** Chemical interaction between components of polycyanurate/polystyrene semi-interpenetration polymer networks (semi-IPNs) formed *in situ* was investigated. The generation of netted polycyanurate and attendance of linear polystyrene in extracted semi-IPNs sample was confirmed by zol-gel analysis and FTIR spectroscopy. Chemical interaction of semi-IPNs components with imidoate group formation was shown up with solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. -М.: Мир, 1984.
2. Lipatov Yu.S. Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Dnepropetrovsk: USCh TU, 2001.
3. Fainleib A. Thermostable polycyanurates. Synthesis, modification, structure and properties. -New York: Nova Science Publ., 2010.
4. Файнлейб А., Пурикова О., Григорьева О. и др. // Полимер. журн. -2012. -**34**, № 4. -С. 315—328.
5. Файнлейб А.М., Григорьева О.П., Пурикова О.Г. и др. // Там же. -2012. -**34**, № 5. -С. 423—431.
6. Файнлейб А.М., Пурикова О.Г. / Вопросы химии и хим. технологии. -2012. -№ 5. -С. 76—80.
7. Пурикова О.Г., Файнлейб А.М., Григорьева О.П. и др. // Тези доп. XIII Укр. конф. з високомолекуляр. сполук. -Київ, 7—10 жовтня 2013. -С. 93—95.
8. Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. -Glasgow: Chaman & Hall, 1994.
9. Энциклопедия полимеров. -М.: Изд-во “Советская энциклопедия”. -1977. -**3**. -С. 533, 535.
10. Rohman G., Grande D., Laupretre F. et al. // Macromol. -2005. -**38**, № 17. -P. 7274—7285.
11. Zeng M., Fang Zh. // J. Membrane Sci. -2004. -**245**, № 1—2. -P. 95—102.
12. Lav Th.-X., Carbonnier B., Guerrouache M. et al. // Polymer. -2010. -**51**, № 25. -P. 5890—5894.
13. Омельченко С.И., Матюшова В.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -1969. -**11**, № 1. -С. 7.
14. Bershtein V.A., Egorova L.M., Ryzhov V.P. et al. // J. Macromol. Sci. B. -2001. -**40**, № 1. -P. 105—131.
15. Hornak J.P. The basics of NMR. <http://www.cis.ru.edu/htbooks/nmr/inside.htm>

Поступила 14.10.2014