

Синтез и свойства эпоксиангидридных полимеров, полученных под действием новых катализаторов — солей 1-бутил-3-метилимидазолия

М. С. Федосеев, М. С. Груздев, Л. Ф. Державинская

Методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы соли 1-бутил-3-метилимидазолия с неорганическими анионами Br, PO₄, BF₄, HSO₄ в молекуле, используемые в качестве катализаторов отверждения эпоксиангидридных композиций. Наиболее активный из них — 1-бутил-3-метилимидазолий бромид, который обладает латентными свойствами. Синтезированы эпоксидные полимеры на основе промышленных эпоксидных олигомеров диглицидилового эфира дифенилолпропана (смолы ЭД-20), олигодиептетрауретандиепоксида (ПДИ-ЗАК), отвердителя изометилтетрагидрофталевого ангидрида и катализатора отверждения 1-бутил-3-метилимидазолий бромида. Определены технологические, физико-механические, термические, теплофизические свойства полимеров и влагостойкость. По комплексу свойств полученные полимеры относятся к перспективным материалам.

Ключевые слова: ионные жидкости, эпоксидные олигомеры и полимеры, имидазолы, аддукты, катализаторы отверждения, латентность, температура стеклования.

1-butyl-3-methylimidazolium salts with inorganic anions of Br, PO₄, HSO₄ in a molecule as curing catalysts of epoxy-anhydride compositions have been investigated by IR-spectroscopy and by differential scanning calorimetry. 1-butyl-3-methylimidazolium bromide possessing latent properties appears to be the most active among said salts. Epoxy polymers on the basis of industrial epoxy oligomers of diphenylolpropane diglycidylether (ED-20 resin), of oligodientetraurethane diepoxide (PDI-ZAK), of hardener of isomethyltetrahydrophthalic anhydride and curing catalyst of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide have been synthesized. Technological, physic-mechanical, thermal and thermo-physical properties and water-resistance of polymers have been determined. Judging from the set of properties, the obtained polymers can be regarded as promising materials.

Key words: ionic liquids, epoxy oligomers and polymers, imidazoles, adducts, curing catalysts, latency, vitrifying temperature.

Введение

Эпоксиангидридные связующие горячего отверждения и полимеры на их основе находят широкое применение в производстве композиционных материалов, в частности при изготовлении органо-, стекло-, углепластиковых изделий различного назначения [1]. В отличие от связующих аминного отверждения и связующих, полученных по механизму гомополимеризации, они менее токсичны, обладают лучшими технологическими свойствами. Однако, они надежно отверждаются только в присутствии катализаторов, таких как третичные амины, основания

Манниха, кислоты Льюиса, комплексы фторида бора с анилином, моноэтаноламином, а-нафтиламином [2 – 4]. Многие из применяемых в производстве аминов являются летучими и токсичными веществами и не отвечают современным требованиям по экологии. Кроме того, третичные амины, являясь активными соединениями, катализируют реакцию полиприсоединения эпоксидных групп к ангидридным сразу же после смешения реакционных смесей, вследствие чего повышается их вязкость, снижается живучесть. Это в ряде случаев затрудняет технологический процесс изготовления массивных изделий. Установлено также, что полимерные материалы на

основе широко применяемого диглицидилового эфира дифенилолпропана (смола ЭД-20), полученные в присутствии третичных аминов, являются недостаточно терmostойкими [5, 6], а полимеры, полученные катионной полимеризацией в присутствии комплексов фторида бора нетерmostабильны [4, 7, 8].

Перспективными катализаторами отверждения являются имидазолы [9, 10, 11]. В [10, 12] показано, что полимеры, синтезированные с применением имидазольных катализаторов и отвердителей, обладают более высокой терmostойкостью, адгезией, водостойкостью. При исследовании кинетики и механизма взаимодействия эпоксидов с ангидридами кислот в присутствии имидазолов было показано, что по каталитической активности они сравнимы с третичными аминами. Например, 2-этил-4-метилимидазол, являясь высокоактивным отверждающим агентом, при смешении с эпоксидными смолами не обеспечивает необходимой жизнеспособности, что делает невозможным его применение для создания одноупаковочных композиций (долгоживущих при комнатной температуре смесей эпоксидной смолы, ангидрида и катализатора) [13].

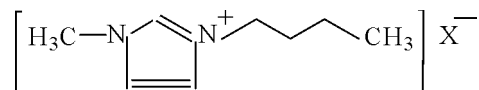
Для решения этой технологической задачи были синтезированы аддукты имидазолов и их соли с металлами Cu, Ni, Co, которые обладают скрытой реакционной способностью (латентностью) при низких температурах и разлагаются при повышенных на исходные составляющие аддуктов, катализируя реакцию отверждения полимеров [12 – 14]. К такого рода аддуктам, вероятно, можно отнести и 1,3-диалкилимидазолевые соли, которые являются ионными жидкостями. Согласно современным представлениям ионные жидкости на основе солей имидазолия представляют собой надмолекулярные полимерные структуры с высокой степенью самоорганизации. Они состоят только из ионов и обладают лиофильными свойствами в широком диапазоне температур [15].

В последнее время одним из приоритетных направлений современной “зеленой химии” является использование ионных жидкостей в качестве перспективных сред для проведения органических реакций [16]. Цель данной работы — изучение солей 1-бутил-3-метилимидазолия в качестве катализаторов в синтезе эпоксиангидридных полимеров, которые находят применение при изготовлении композиционных материалов конструкционного и общетехнического назначения (стекло-, органо-, углепластики).

Методика эксперимента

Синтез эпоксидных полимеров проводили химическим взаимодействием эпоксидных олигомеров —

диглицидилового эфира дифенилолпропана (ЭД-20) и олигодиептетрауретандиепоксида (ПДИ-3АК) с изометилтетрагидрофталевым ангидридом (ИМТГФА) под действием катализаторов — солей 1-бутил-3-метилимидазолия (СБМИ) общей формулы:



где X — Br, BF₄, PO₄, HSO₄.

Указанные соли с различными анионами синтезированы на основе 1-метилимидазола по усовершенствованной методике [17].

Эпоксиангидридные композиции, состоящие из эпоксидного олигомера, отвердителя ИМТГФА в эквимолярном соотношении и катализатора в количестве 0,5 – 1 масс.% смешивали в лабораторном смесителе при температуре 40 – 50°C в вакууме в течение 15 – 20 мин. Реакционную смесь заливали в металлические формы щелевого типа и термостатировали до полного отверждения. Отверждение проводили при температурах, определенных при изучении кинетики реакции полимеризации методом ДСК на калориметре DSC 822° фирмы METTLER-TOLEDO (Швейцария) в динамическом режиме при скорости нагрева 0,08 град./с в диапазоне температур 25 – 300°C. На термограммах фиксировалась температура начала процесса (T_{нач}), температура максимума тепловыделения (T_{пик}), мощность тепловыделения от времени. По результатам данных ДСК рассчитывали тепловой эффект реакции (по площади пика) Q и эффективную энергию активации E.

Деформационно-прочностные характеристики отвержденных полимеров — разрывное напряжение при растяжении, относительное удлинение определяли при заданной температуре и скорости растяжения образцов 0,056 с⁻¹ на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания).

Температура стеклования T_g была определена методом термомеханического анализа на приборе УИП-70 в диапазоне температур от 20 до 200°C со скоростью сканирования 0,08 град./с в режиме дилатометрии.

Термические характеристики полимеров определяли на дериватографе модели Q-1500D фирмы МОМ системы Паулик-Паулик-Эрдей. Программированный нагрев осуществляли со скоростью 0,08 град./с от 20 до 1000°C в атмосфере воздуха. В качестве эталона использовали оксид алюминия. Терmostойкость полимеров оценивали по 50%-ной потере массы.

Водопоглощение полимеров оценивали по увеличению массы образца в воде при температуре 25°C в течение 24 ч.

Жизнеспособность t^* (индукционный эффект) реакционных композиций после смешения оценивали по изменению вязкости на ротационном вискозиметре "Rheotest-2" (Германия) с узлом конус-плита при постоянной скорости сдвига 180 с^{-1} при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Химическое взаимодействие СБМИ с компонентами эпоксидной композиции ЭД-20, ПДИ-ЗАК и ИМТГФА изучали методом ИК-спектроскопии на Фурье спектрометре IFS-66 (Bruker, Германия).

Обсуждение результатов

Благодаря наличию в структуре молекулы имидазолов пиридинового и пиррольного атомов азота они проявляют как кислотные, так и основные свойства. Это позволяет применять их в различных химических реакциях. В [18,19] исследованы реакции моно- диэпоксидных соединений с различными имидазолами и предложен бимодальный механизм отверждения полимеров, предполагающий образование промежуточных аддуктов эпоксид-имидазол, которые являются истинными катализаторами реакций отверждения. Установлено [10], что незамещенные по азоту имидазолы образуют аддукты также и с ангидридами кислот, которые катализируют реакцию полиприсоединения эпоксидной группы олигомера с ангидридной с образованием сетчатого полимера. Исследование кинетики взаимодействия эпоксидных олигомеров ЭД-20 и ПДИ-ЗАК с ИМТГФА в присутствии СБМИ методом ДСК показало, что они являются катализаторами реакции полиприсоединения. Каталитическая активность их несколько ниже активности третичных аминов и имидазолов. По термограммам ДСК (рис. 1) были

установлены температурно-временные условия проведения реакции отверждения. Кинетические параметры приведены в табл. 1. Из полученных данных видно, что температура начала реакции и максимум тепловыделения зависят от природы аниона в молекуле соли. Наиболее активные катализаторы — 1-бутил-3-метилимидазолий бромид и фосфат ($T_{\text{нач}} = 70$ и 82°C , соответственно). Соли с анионами BF_4 и HSO_4 начинают катализировать реакцию взаимодействия смолы с ангидридом при более высокой температуре 120°C . Из числа изучаемых солей был выбран 1-бутил-3-метилимидазолий бромид (СБМИ-Br) для дальнейших исследований как наиболее активный.

Как и следовало ожидать каталитическая активность СБМИ-Br меньше чем у 1-метилимидазола, являющегося исходным продуктом при ее получении (рис. 2). Это связано с тем, что соль обладает в большей степени латентными свойствами по сравнению

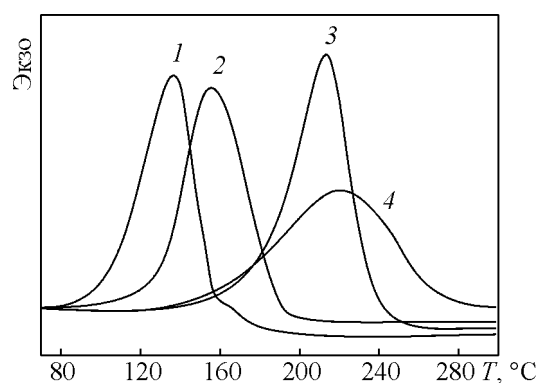


Рис. 1. Кривые ДСК реакции отверждения ЭД-20 ИМТГФА в присутствии катализаторов: 1 — 1-бутил-3-метилимидазолий бромид; 2 — 1-бутил-3-метилимидазолий ортофосфат; 3 — 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат; 4 — 1-бутил-3-метилимидазолий сульфат.

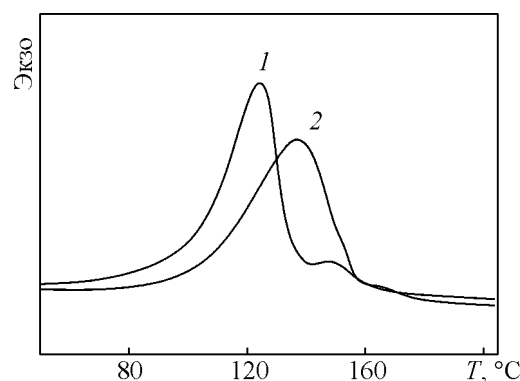


Рис. 2. Кривые ДСК реакции отверждения ЭД-20 ИМТГФА в присутствии катализаторов: 1 — 1-метилимидазола; 2 — 1-бутил-3-метилимидазолий бромида.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции взаимодействия ЭД-20 с ИМТГФА под действием солей 1-бутил-3-метилимидазолия с различными неорганическими анионами в молекуле, 1-метилимидазола и 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола

Катализатор	$T_{\text{нач}},$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{пик}},$ $^\circ\text{C}$	$Q,$ Дж/г	$E,$ кДж/моль
1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат	120	214	387	100
1-бутил-3-метилимидазолий сульфат	120	222	317	102
1-бутил-3-метилимидазолий фосфат	82	156	331	95
1-бутил-3-метилимидазолий бромид	70	137	322	92
1-метилимидазол	45	125	350	75
2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол	75	145	312	87

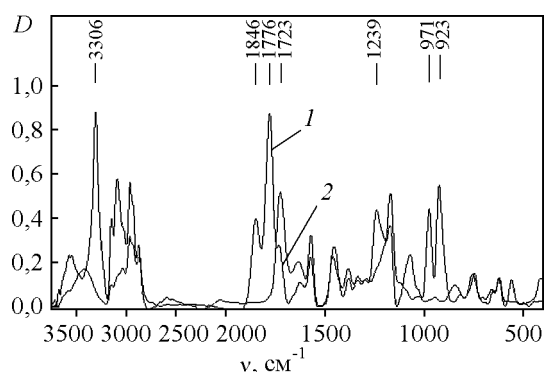


Рис. 3. ИК-спектр реакционной смеси 1-бутил-3-метил-имидазолий бромид и ИМТГФА: 1 – исходная смесь; 2 – после выдерживания при 100°C в течение 5 часов.

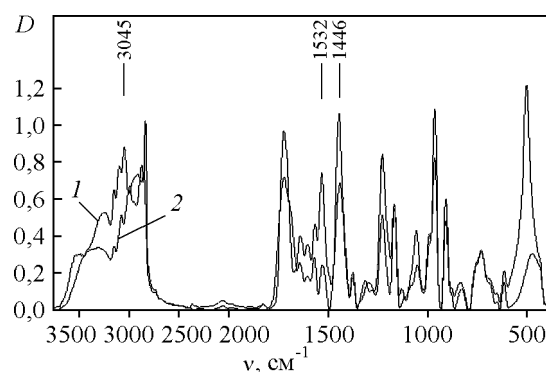


Рис. 5. ИК-спектр реакционной смеси 1-бутил-3-метил-имидазолий бромид и ПДИ-ЗАК: 1 – исходная смесь; 2 – после выдерживания при 100°C в течение 5 часов.

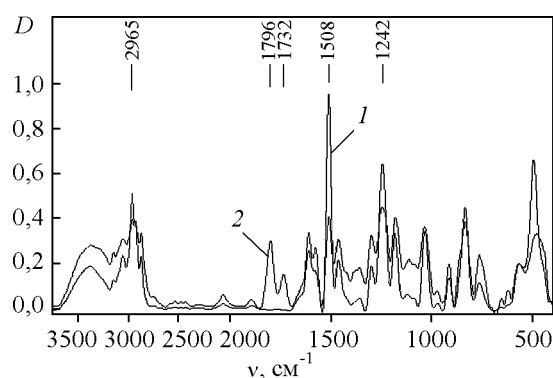


Рис. 4. ИК-спектр реакционной смеси 1-бутил-3-метил-имидазолий бромид и ЭД-20: 1 – исходная смесь; 2 – после выдерживания при 100°C в течение 5 часов.

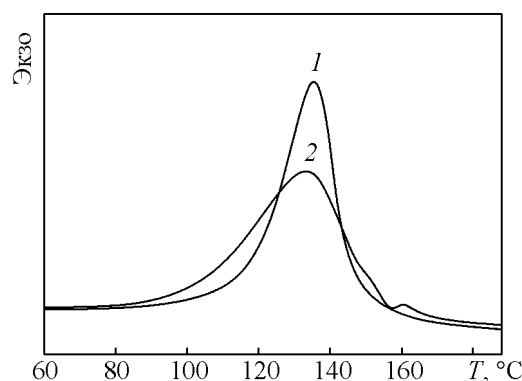
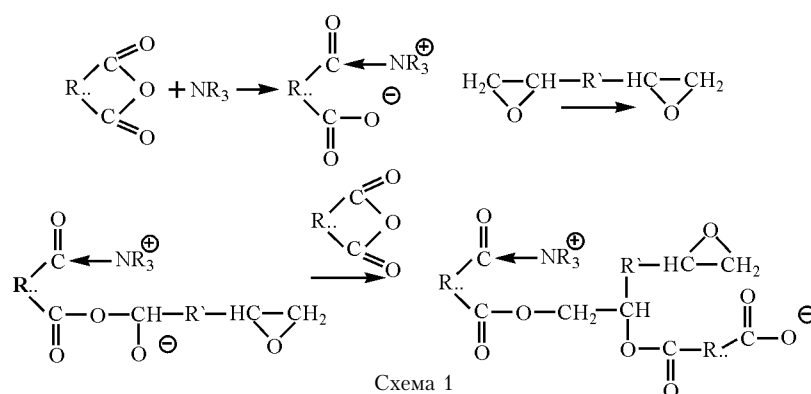


Рис. 6. Кривые ДСК реакции отверждения ЭД-20 ИМТГФА в присутствии продуктов взаимодействия: 1 – 2-этил-4-метил-имидазол + ИМТГФА; 2 – 1-бутил-3-метил-имидазолий бромид + ИМТГФА.

с 1-метил-имидазолом и в механизме ее взаимодействия при синтезе эпоксиангидридных полимеров имеются определенные отличия. Для установления этих отличий методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие СБМИ-Вг с компонентами эпоксидных композиций олигомерами ЭД-20, ПДИ-ЗАК и ИМТГФА. На рис. 3 – 5 приведены ИК-спектры реакционных смесей. Анализ результатов обработки спектров показал, что при взаимодействии СБМИ-Вг с ИМТГФА при температуре 100°C реакция идет по ангидридной группе с образованием олигоамидов, полиангидридов и кетонов. Образующиеся аддукты представляют собой вязкие жидкости, устойчивые при хранении и являющиеся активными катализаторами процесса отверждения эпоксиангидридного связующего (рис. 6). По всей вероятности эти аддукты можно отнести к комплексам с переносом заряда. Подобные комплексы были получены в [20] при взаимодействии ангидридов дикарбоновых кислот с третичными аминами. Они могут превращаться в полиангидриды, сложные полиэфиры, олигоамиды,

олигоалкил(арил)кетоны с системой сопряженных связей. Судя по однотипным диаграммам ДСК механизм катализа реакции отверждения в присутствии аддуктов, полученных на основе СБМИ-Вг и исследованного ранее 2-этил-4-метил-имидазола [10] является одним и тем же.

Более сложный характер наблюдается в механизме взаимодействия СБМИ-Вг с эпоксидными олигомерами ЭД-20 и особенно с ПДИ-ЗАК, содержащим в молекуле четыре уретановые и две концевые эпоксидные группы. Это связано с особенностями их строения и различием реакционной способности концевых эпоксидных групп. В связи с этим при синтезе полимеров нами были установлены оптимальные температурные режимы проведения этих реакций. Это целесообразно было сделать и с учетом того, что на основе этих олигомеров разрабатываются и находят применение компаунды для электронной и радиотехнической аппаратуры, а также полимерные и герметизирующие материалы различного назначения [19, 21, 22].



Различие в реакционной способности катализаторов оказывает существенное влияние на реологические свойства реакционных смесей. Сравнительные результаты приведены на рис. 7. На кривых изменения вязкости при комнатной температуре видно, что жизнеспособность реакционных смесей, которую мы приняли за время достижения ими вязкости 140 Па·с, существенно зависит от природы катализатора. Самую низкую жизнеспособность ($t_1^* = 30$ ч) имеет композиция с третичным амином 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенолом. Замещенный по азоту 1-метилимидазол как высокотемпературный катализатор позволяет увеличить жизнеспособность эпоксиангидридной композиции t_2^* при комнатной температуре до 75 ч. Жизнеспособность композиции с катализатором СБМИ-Вг t_3^* достигает 178 ч, что позволяет отнести его к латентным катализаторам.

Механизм действия известного аминного катализатора 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола приведен на схеме 1.

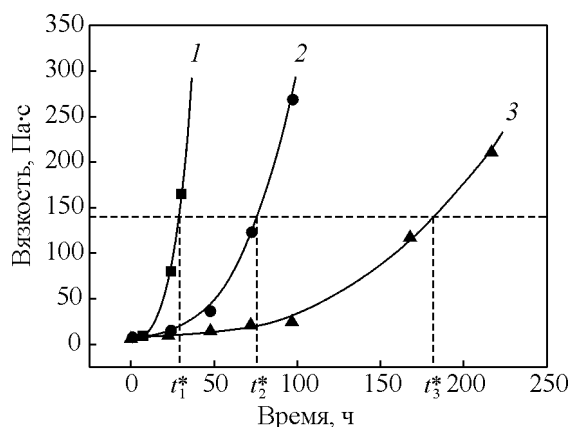
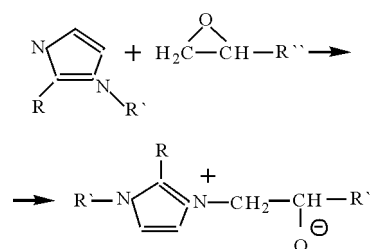


Рис. 7. Изменение динамической вязкости эпоксиангидридных композиций при $T = 25^\circ\text{C}$ от времени в присутствии катализаторов: 1 – 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол; 2 – 1-метилимидазол; 3 – 1-бутил-3-метилимидазолий бромид.

Механизм образования и действия аддуктов с участием 1-замещенных имидазолов отличается от механизма действия третичного амина. Так в [23] приводится схема образования аддукта 1-метилимидазола с фенилглицидиловым эфиром состава 1:1 в результате атаки эпоксидной группы более основной пиридиновой группой азота:



Этот аддукт инициирует дальнейшую полимеризацию фенилглицидилового эфира.

Механизм образования и действия аддуктов СБМИ-Вг – эпоксидный олигомер и ангидрид в настоящее время не изучен. Условно можно представить следующую схему отверждения эпоксидных олигомеров ангидридами кислот под действием СБМИ-Вг. На первой стадии образуются различные по составу аддукты олигомера и ангидрида с катализатором СБМИ-Вг. На второй стадии происходит катализ аддуктами с образованием линейных и разветвленных полимеров. На третьей стадии окончательно формируются структура сетчатого полимера и его физико-механические свойства.

С использованием катализатора СБМИ-Вг были синтезированы полимеры и изучены их физико-механические, термические, теплофизические свойства, а также водостойкость, которые приведены в табл. 2. Составы с катализатором 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенолом приведены для сравнения. Данные таблицы показывают, что по физико-механическим, термическим свойствам и водостойкости полимеры, синтезированные с использованием катализаторов СБМИ-Вг и 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола,

Реологические, физико-механические, термические свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции	t^* , ч	Условия синтеза	T_g , °C	Физико-механические свойства при растяжении		Водопоглощение, 24 ч, 25°C	T , °C, 50% потери массы
				σ , МПа	ϵ , %		
ЭД-20 — 100 ИМТГФА — 80 СБМИ-Вг — 0,5%	178	120°C, 3 ч 160°C, 3 ч	135	60	12	0,17	410
ЭД-20 — 100 ИМТГФА — 80 2,4,6-трис(диметил-амино-метил)фенол — 0,5%	30	120°C, 3 ч 160°C, 3 ч	105	55	10	0,11	400
ПДИ-ЗАК — 100 ИМТГФА — 6,6 СБМИ-Вг — 1%	240	80°C, 72 ч 120°C, 3 ч	-82	4	415	—	450
ПДИ-ЗАК — 100 ИМТГФА — 6,6 2,4,6-трис(диметил-амино-метил)фенол — 1%	40	80°C, 72 ч 120°C, 3 ч	-76	2,2	142	—	450

находятся примерно на одном уровне. Что касается влияния катализаторов на формирование структуры, то обнаружено повышение на 30°C температуры стеклования и соответственно теплоустойчивости полимеров, полученных в присутствии СБМИ-Вг. Таким образом, соль 1-бутил-3-метилимидазолия бромид можно отнести также к структурным модификаторам. Прочность и критическая деформация при растяжении эластомера на основе ПДИ-ЗАК и СБМИ-Вг повышается почти в 2 раза по сравнению с эластомером, синтезированным в присутствии третичного амина. Повышение прочности связано, вероятно, с образованием в полимере сильного межмолекулярного взаимодействия, в частности донорно-акцепторных связей, энергия которых может достигать 40 ккал/моль. Это приводит к увеличению когезии и соответственно упруго-деформационных свойств полимеров. Температура стеклования эластомеров составляет -76 и -82°C, что позволяет отнести их к морозостойким.

Заключение

По результатам изучения солей 1-бутил-3-метилимидазолия (ионные жидкости) в качестве катализаторов в синтезе эпоксиангидридных полимеров установлено, что по каталитической активности они сравнимы с третичными аминами, но в отличие от них являются латентными катализаторами. За счет этого жизнеспособность реакционных смесей с их использованием при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ возрастает в 5–6 раз, что позволяет создавать так называемые

одноупаковочные композиции с высокой стабильностью. Методами ДСК и ИК-спектроскопии изучено химическое взаимодействие одной из наиболее перспективных солей 1-бутил-3-метилимидазолий бромида с диглицидиловым ЭД-20, олигодиептетрауретандиепоксидом (ПДИ-ЗАК), отвердителем ИМТГФА и показано образование соответствующих аддуктов, которые являются истинными катализаторами, а также отвердителями при отверждении эпоксидных олигомеров. Определены физико-механические, термические и структурные характеристики эпоксидных полимеров, отвержденных под действием 1-бутил-3-метилимидазолий бромида. Прочность при разрыве полимеров на основе ЭД-20, ИМТГФА и 1-бутил-3-метилимидазолий бромида составляет 60 МПа, относительное удлинение — 10–12%, температура стеклования — 135°C. Физико-механические характеристики находятся на уровне полимеров, полученных в присутствии третичных аминов, по температуре стеклования полимеры на основе ионной жидкости превосходят их на 30°C. Таким образом, 1-бутил-3-метилимидазолий бромид можно считать также структурным модификатором, который при синтезе полимера встраивается в полимерную цепь, придавая ей большую жесткость и плотность упаковки, что приводит к повышению температуры стеклования и соответственно теплоустойчивости. Полученные результаты согласуются с литературными данными.

Термические свойства полимеров по данным ДТА не зависят от природы применяемого катализатора, а зависят в основном от природы эпоксидного

олигомера. Установлено, что эпоксидные полимеры, синтезированные на основе олигодиеуретан-диэпоксидного олигомера ПДИ-3АК, более термостойкие, чем эпоксидные полимеры на основе смолы ЭД-20. Следует также отметить, что полимеры на основе ПДИ-3АК являются морозостойкими эластомерами с температурой стеклования $-76 \div -82^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проекты "Создание термоустойчивых влагостойких эпоксидных связующих для клеевых соединений нового поколения на основе латентных самоотверждающихся эпоксидных олигомеров, эпоксиановых и эпоксиноволачных смол" и "Разработка физико-химических основ создания термо-, тепло- и влагостойких эпоксиполимерных материалов с улучшенными упругодеформационными характеристиками" и гранта Президента РФ №МК-1625.2009.3).

Литература

1. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Термодеформационные свойства связующих на основе эпоксидных олигомеров. Клеи. Герметики. Технологии, 2008, № 2, с. 9 – 19.
2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия. 1973, 415 с.
3. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых Е.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа, 2006, 200 с.
4. Синельникова М.А., Волкова Е.П., Швед Е.М. Влияние соотношения эпоксидная смола – катализатор на скорость ангидридного отверждения ЭД-20 в присутствии трифторида бора с бензиламином. Вopr. Химии и хим. технологии, 2002, № 3, с. 115 – 118.
5. Ситников П.А., Белых А.Г., Федосеев М.С., Васенева И.Н., Кучин А.В. Модифицирование эпоксидных полимеров оксидом алюминия. Журнал прикладной химии, т. 81, вып. 5, с. 789 – 792.
6. Петько О.И., Петько И.П. Эпоксидные связующие для изготовления профильных стеклопластиков и тел вращения. Пластмассы, 2008, № 10, с. 38 – 39.
7. Михальчук В.М., Крюк Т.В., Николаевский А.Н. Торможение термической и термоокислительной деструкции оксидами и солями металлов эпоксидных полимеров, полученных катионной полимеризацией. Журнал прикладной химии, 1996, т. 69, вып. 6, с. 1008 – 1013.
8. Михальчук В.М., Крюк Т.В., Николаевский А.Н. стабилизация эпоксидных полимеров синергическими смесями фенольных антиоксидантов и соединений металлов. Журнал прикладной химии, 1996, т. 69, вып. 6, с. 1354 – 1358.
9. Лазарев Ю.В., Основные направления исследований в области использования эпоксид-имидазольных систем. Лакокрасочные материалы и их применение, 1996, № 2 – 3, с. 40 – 43.
10. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Стрельников В.Н. Отверждение эпоксиангидридных композиций в присутствии имидазолов. Журнал прикладной химии, 2010, т. 83, вып. 8, с. 1303 – 1307.
11. Евтушенко Ю.М. Физико-химические свойства и каталитическая активность 2-замещенных имидазолов при отверждении эпoxисодержащих полимерных систем. Химическая технология, 2003, № 5, с. 18 – 22.
12. Федосеев М.С., Зверева И.В. Исследование имидазольных и бензотриазольных производных в качестве катализаторов отверждения эпоксиангидридных связующих. Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, вып. 5, с. 799 – 802.
13. Wang Fang, Xiao Jun, Wang Jing-Wen, Li Shu-Qin. A novel imidazole derivative curing agent for epoxy resin: synthesis, characteratation, and cure kinetic. J.Appl. Polym. Sci., 2007, v. 107, p. 223 – 227.
14. Kanayama Kaoru, Onuma Yoshinobu. Resin composition. Application for a patent JP 61073724 (A), 1986.
15. Занин А.А. Ионные жидкости в синтезе нанообъектов. Успехи химии, 2010, т. 79, № 6, с. 516 – 531.
16. Злотин С.Г., Махова Н.Н. Реакции СН-кислот 1,3-диполей в присутствии ионных жидкостей. Успехи химии, 2010, т. 79, № 7, с. 603 – 644.
17. Груздев М.С., Раменская Л.М., Червонова У.В., Кумеев Р.С. Получение солей 1-бутил-3-метилимидазолия, их фазовое поведение и внутримолекулярные взаимодействия. Журнал общей химии, 2009, т. 79, вып. 8, с. 1360 – 1368.
18. Евтушенко Ю.М. Имидазолы в производстве полимеров. Химическая технология, 2003, № 1, с. 16 – 20.
19. Елчуева А.Д., Назипов М.М., Табачков А.А., Ликумович А.Г. Герметики на основе олигодиеуретанэпоксидов. Журнал прикладной химии, 2003, т. 76, вып. 3, с. 502 – 505.
20. Посудневский А.Ю., Николаев А.Ф. Комплексообразование ангидридов дикарбоновых кислот с третичными аминами в растворах. Журнал прикладной химии, 1998, т. 71, № 2, с. 321 – 324.
21. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Державинская Л.Ф. Полимерные материалы на основе олигодиеуретан-эпоксидных олигомеров. Журнал прикладной химии, 2010, т. 83, вып. 8, с. 1261 – 1263.
22. Гладких С.Н., Башарина Е.Н., Наумова Л.И. и др. Новые компаунды для холодной пропитки намоточных изделий. Клеи. Герметики. Технологии, 2009, № 9, с. 26 – 30.
23. Ghaemy M., Sadjady S. Kinetic analysis of curing Behavior of diglycidyl ether of bisphenol a with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques. J.Appl. Polym. Sci., 2006, v. 100, p. 2634 – 2641.

Федосеев Михаил Степанович — Институт технической химии Уральского отделения РАН (г. Пермь), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области химии высокомолекулярных соединений и полимерных материалов. E-mail: msfedoseev@mail.ru.

Груздев Матвей Сергеевич — Институт химии растворов РАН (г. Иваново), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области синтеза ионных жидкостей, жидкокристаллических систем, дендримеров и их металлокомплексов. E-mail: gms@isc-ras.ru.

Державинская Любовь Федоровна — Институт технической химии Уральского отделения РАН (г. Пермь), инженер. Специалист в области полимерных материалов.