

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»**

На правах рукописи

Николаев Илья Александрович

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИАНАТНЫХ ЭФИРОВ:
КИНЕТИКА И ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ МОНОМЕРОВ
И ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Галухин Андрей Владимирович

Казань 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Механизм циклотримеризации цианатных эфиров.....	10
1.2 Изучение кинетики полимеризации цианатных эфиров.....	25
1.2.1 Кинетика циклотримеризации в режиме кинетического контроля..	26
1.2.2 Кинетика циклотримеризации в режиме диффузионного контроля	33
1.3 Взаимосвязь между структурой и реакционной способностью.....	44
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	55
2.1 Реагенты	55
2.2 Синтез целевых соединений	56
2.3 Физические методы исследования	68
2.3.1 Методы определения структуры и чистоты целевых соединений ...	68
2.3.2 Термический анализ	70
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	80
3.1 Взаимосвязь между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью в режиме кинетического контроля.....	80
3.2 Взаимосвязь между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью в диффузионно-контролируемом режиме.....	97
3.3 Твердофазная полимеризация цианатных эфиров	115
3.4 Влияние растворителя на кинетику полициклотримеризации.....	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	148
ПРИЛОЖЕНИЕ	172

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Цианатэфирные смолы, получаемые в результате полимеризации цианатных эфиров (арилцианатов), сочетают в себе такие свойства, как высокая химическая и термическая стабильность, устойчивость к ионизирующему излучению, низкие диэлектрическая проницаемость и влагопоглощение, незначительная усадка при полимеризации. Перечисленные свойства цианатэфирных смол определяют их применение в качестве связующих при получении термостойких композиционных материалов, востребованных со стороны аэрокосмической, авиационной и военной промышленности. Практическая значимость данных мономеров обуславливает интерес исследователей к фундаментальным аспектам их полимеризации, таким как кинетика процесса, а также влияние структуры мономеров на их реакционную способность, которые к настоящему времени остаются малоизученными. Таким образом, изучение кинетики полимеризации цианатных эфиров, а также установление влияния различных факторов на их реакционную способность является актуальной задачей физической химии.

Степень разработанности темы исследования.

Исследования, посвящённые изучению кинетики полимеризации цианатных эфиров в расплаве, известны с 70-х годов прошлого столетия. За это время были предложены кинетические модели процесса, определены диапазоны варьирования кинетических параметров, а также проанализировано каталитическое влияние протонодонорных частиц и соединений переходных металлов. В то же время ряд принципиальных вопросов, касающихся реакционной способности цианатных эфиров, остаётся открытым. В частности, неизученным остаётся влияние структуры цианатэфирных мономеров на их реакционную способность. В целом, поиск корреляционных взаимосвязей между структурой и реакционной способностью соединений является важной задачей физической

органической химии. Наиболее известными примерами подобных взаимосвязей являются корреляции Гаммета и их модификации, которые учитывают электронное влияние заместителей на константу скорости таких процессов, как гидролиз сложных эфиров бензойных кислот, нитрование ароматических соединений и т.д. Однако зачастую корреляционные уравнения применимы только к процессам с выраженной скоростью-лимитирующей стадией, протекающим в разбавленных растворах. В случае сложного процесса эффективная константа скорости является комбинацией констант индивидуальных реакций, влияние заместителей на которые может быть различным, что приводит к нарушению корреляции «структура-реакционная способность». В случае процессов полимеризации поиск подобных закономерностей дополнительно осложняется переходом процесса в диффузионно-контролируемый режим, а также постоянным изменением свойств среды. Таким образом, для многостадийных реакций в конденсированном состоянии (расплав, твёрдая фаза), к которым относится полимеризация цианатных эфиров, примеры корреляций между структурой и реакционной способностью на данный момент отсутствуют. В то же время очевидная практическая и фундаментальная значимость подобных корреляций делает востребованным проведение соответствующих исследований и разработку моделей, позволяющих проводить качественную и количественную интерпретацию данных по реакционной способности.

Целью работы является создание подхода к описанию реакционной способности цианатных эфиров в процессах кинетически- и диффузионно-контролируемой полимеризации. Суть подхода раскрывается через решение следующих **задач**:

1. Получение экспериментальных данных по кинетике полимеризации синтезированных мономеров в расплаве, растворе и твёрдой фазе в широком диапазоне температур.

2. Анализ собственных и литературных данных по кинетике полимеризации цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах.

3. Сопоставление реакционной способности цианатных эфиров различного строения в режиме кинетического контроля, а также разработка модели для количественного учёта влияния структуры мономеров на кинетику полимеризации.

4. Анализ влияния структуры цианатных эфиров на точку перехода полимеризации в режим диффузионного контроля.

Научная новизна:

1. Синтезирован и охарактеризован комплексом физических методов ряд новых цианатэфирных мономеров.

2. Получены экспериментальные данные по кинетике жидко- и твердофазной полимеризации цианатных эфиров в широком диапазоне температур. Установлено различие механизмов реакции для жидко- и твердофазных процессов.

3. Выявлена корреляция между реакционной способностью цианатных эфиров в режиме кинетического контроля и энтальпией их испарения, а также предложена модель химических реакций в жидкой фазе, объясняющая данную корреляцию.

4. Установлено влияние структуры цианатных эфиров на переход полимеризации в режим диффузионного контроля.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлены структурные факторы цианатэфирных мономеров, определяющие их реакционную способность в кинетически-контролируемом

режиме, а также влияющие на переход процесса в режим диффузионного контроля.

2. Установлено, что реакционная способность цианатных эфиров в режиме кинетического контроля коррелирует с энтальпией их испарения. Предложена модель химических реакций в конденсированных средах, объясняющая данную корреляцию.

3. Показано, что механизмы жидко- и твердофазной полимеризации цианатных эфиров различаются кооперативностью разрыва межмолекулярных и химических связей в мономере на скорость-лимитирующей стадии реакции.

4. Полученные данные по кинетике полимеризации цианатных эфиров в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах могут быть использованы для определения оптимальных условий переработки мономеров в готовые изделия.

5. Полученные данные по взаимосвязи структуры мономеров и их реакционной способности могут быть использованы для направленного синтеза цианатэфирных мономеров с заданными свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Корреляция между реакционной способностью цианатных эфиров в режиме кинетического контроля и энтальпией их испарения, а также модель химических реакций в жидкой фазе, объясняющая данную корреляцию.

2. Влияние структуры цианатных эфиров на переход полимеризации в режим диффузионного контроля.

3. Новые экспериментальные данные по кинетике полимеризации цианатных эфиров в расплаве, растворе и твёрдой фазе в широком диапазоне температур.

4. Различие механизмов полимеризации цианатных эфиров в жидкой и твердой фазах.

Методология и методы исследования. Для установления структуры и чистоты изучаемых соединений применялись следующие физические и физико-химические методы исследования: рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H и ^{13}C , ИК-спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), MALDI масс-спектрометрия.

Кинетический анализ был основан на данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и проведён с использованием методов, развитых в рамках изоконверсионного подхода. Эффективная энергия активации была рассчитана с помощью метода Вязовкина; значения предэкспоненциального множителя были определены с помощью компенсационного эффекта. Параметры модели реакции определялись в ходе непосредственной параметризации экспериментальных зависимостей скорости реакции от температуры моделью Камала. Наличие стеклования в ходе полимеризации изучаемых мономеров устанавливалось с помощью метода ДСК с температурной модуляцией. Температуры стеклования частично полимеризованных образцов реакционных смесей определялись с помощью сверхбыстрой сканирующей калориметрии (ССК) и динамического механического анализа в режиме термомеханического анализа. Потеря массы в ходе полимеризации изучаемых соединений контролировалась с помощью термогравиметрии.

Достоверность результатов подтверждается использованием современных физических и физико-химических методов исследования, апробированных методик, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных и расчетных данных.

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (КФУ) при финансовой поддержке проектов РФФИ 20-33-90245, РНФ 18-13-00149, РНФ 19-73-10148, субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № FZSM-2023-0020, а также программы «Приоритет – 2030».

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: Третий международный семинар по современной калориметрии ISAC-2019, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (диплом за лучший устный доклад), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (диплом за лучший стендовый доклад), а также итоговая научная конференция сотрудников Химического института Казанского университета за 2021 год.

Личный вклад автора. Автором выполнена значительная часть экспериментальной работы по синтезу целевых мономеров; изучена кинетика полимеризации синтезированных мономеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии; проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных. Автор провёл анализ литературных данных, а также принимал участие в обсуждении результатов и написании публикаций.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликованы 7 статей в высокорейтинговых международных изданиях, индексируемых WoS и Scopus [1-7], а также тезисы докладов двух международных конференций. Публикации подготовлены в соавторстве с научным руководителем Галухиным А.В. (к.х.н., доцент кафедры физической химии ХИ им. А.М. Бутлерова, КФУ), Носовым Р.В. (к.х.н., доцент кафедры

физической химии ХИ им. А.М. Бутлерова, КФУ) и Вязовкиным С.В. (профессор университета Алабамы в Бирмингеме, США). Автор выражает им глубокую признательность за всестороннюю помощь и поддержку.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Механизм циклотримеризации цианатных эфиров

Несмотря на то, что органические цианатные эфиры были известны с середины 19-ого столетия, их обширное применение началось с 60-х – 70-х годов прошлого века [8]. Этому способствовало появление эффективных методик синтеза эфиров цианатов и развитие полимерной промышленности в целом. С этого момента начался значительный рост исследований в сфере физикохимии цианатных эфиров. Исследователями двигал практический интерес в получении полимеров на основе цианатных эфиров с необходимыми характеристиками. Достижение данной цели представлялось невозможным без знания механизма полимеризации цианатных эфиров.

Как метко отметили Хамертон и Хэй [9], механизм циклотримеризации цианатных эфиров остаётся неопределённым и в какой-то мере спекулятивным. Несмотря на множество работ, посвящённых изучению тримеризации эфиров цианатов, до сих пор ведутся споры о природе механизма их отверждения [10]. Исследователями было предложено множество путей реакции для объяснения образования интермедиатов и побочных продуктов, а также для учёта влияния различных катализаторов на кинетику циклотримеризации.

Комплексность реакции тримеризации обуславливает сложность выделения и установления структуры интермедиатов. По этой причине многие предположения относительно механизма тримеризации остаются предположениями, не подкреплёнными экспериментально. В данной части литературного обзора будет описано текущее состояние проблемы в области изучения механизма циклотримеризации цианатных эфиров.

Отправной точкой в изучении механизма стало установление явления автокатализа в ходе циклотримеризации. Исследования кинетики циклотримеризации фенилцианата и 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана

(дицианат бисфенола А) (рисунок 1.1) в среде органических растворителей, проведённые научной группой под руководством В.В. Коршака, впервые продемонстрировали автокаталитический характер тримеризации цианатных эфиров [11-13].

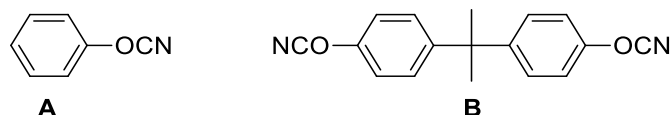


Рисунок 1.1 – Объекты исследования в работах Коршака и др. **A** – фенилцианат, **B** - 2,2-бис(4-цианатофенил)пропан (дицианат бисфенола А).

В пользу автокаталитической природы циклотримеризации авторы привели два аргумента. Во-первых, экспериментальные кривые ДСК, полученные в изотермических условиях, характеризовались наличием максимума. Во-вторых, был проведён следующий эксперимент: процесс циклотримеризации фенилцианата останавливали с таким расчётом, чтобы конверсия была различной. Затем в каждую реакционную смесь было добавлено такое количество цианатного эфира, чтобы его концентрация достигла исходного значения. Кривые ДСК в изотермических условиях продемонстрировали закономерное смещение реакционного пика в область более низких температур с увеличением концентрации продуктов, что подтверждает явление автокатализа в ходе циклотримеризации. Похожий эксперимент, но уже для циклотримеризации в массе, был проведён Гренье-Люсталою и др [14]. Исследователи пришли к аналогичным выводам относительно автокатализа.

Автокатализ учитывается в большинстве механизмов циклотримеризации. Природа его тем не менее остаётся дискуссионной.

Большое влияние на протекание циклотримеризации оказывают каталитические примеси. К последним относятся нуклеофильные частицы и ионы переходных металлов [15-22]. Предполагается, что абсолютно чистые цианатные эфиры не вступают в термически-инициируемую

циклотримеризацию. Данное многократно цитируемое утверждение было изложено в работе М. Бауэр. Оригинальная работа М. Бауэр – “*BAUER, M.: Thesis, Academy of Sciences of the GDR, Berlin 1980*” недоступна и не может быть проанализирована. Известно лишь, что чистый цианатный эфир был получен тиатриазольным методом (рисунок 1.2) [23]. Полученный тиатриазольным методом субстрат не вступил в термически-иницируемую тримеризацию. Таким образом, в литературе прочно закрепилось мнение о невозможности некаталитической циклотримеризации; первой стадией всех рассматриваемых далее механизмов является взаимодействие молекул мономера с катализатором. Предполагается, что в исходном мономере, полученном путём взаимодействия фенола и цианоген бромида, всегда присутствуют каталитические примеси (остаточные фенолы, вода, следовые количества ионов металлов) [15]. В коммерческих цианатных эфирах содержится, как правило, 0.5 – 1.5 мольных % фенолов, которые трудно удаляются стандартными способами очистки [24].

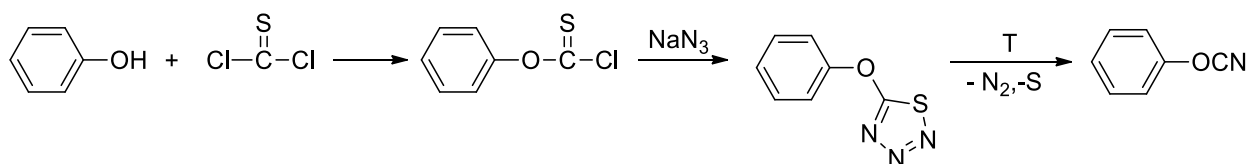


Рисунок 1.2 – Схема синтеза фенилцианата тиатриазольным методом.

Первой стадией всех известных механизмов циклотримеризации цианатных эфиров является взаимодействие с каталитическими частицами, которые либо добавляются в реакционную систему, либо по умолчанию содержатся в ней.

Одной из первых схем, описывающих циклотримеризацию в присутствии ионов переходных металлов, стал механизм, изложенный в работах В.В. Коршака и др. [13, 25-27]. Анализируя полимеризацию дицианата бисфенола А в высококипящих растворителях в присутствии

ацетилацетоната хрома (III), исследователи предложили следующий механизм (рисунок 1.3):

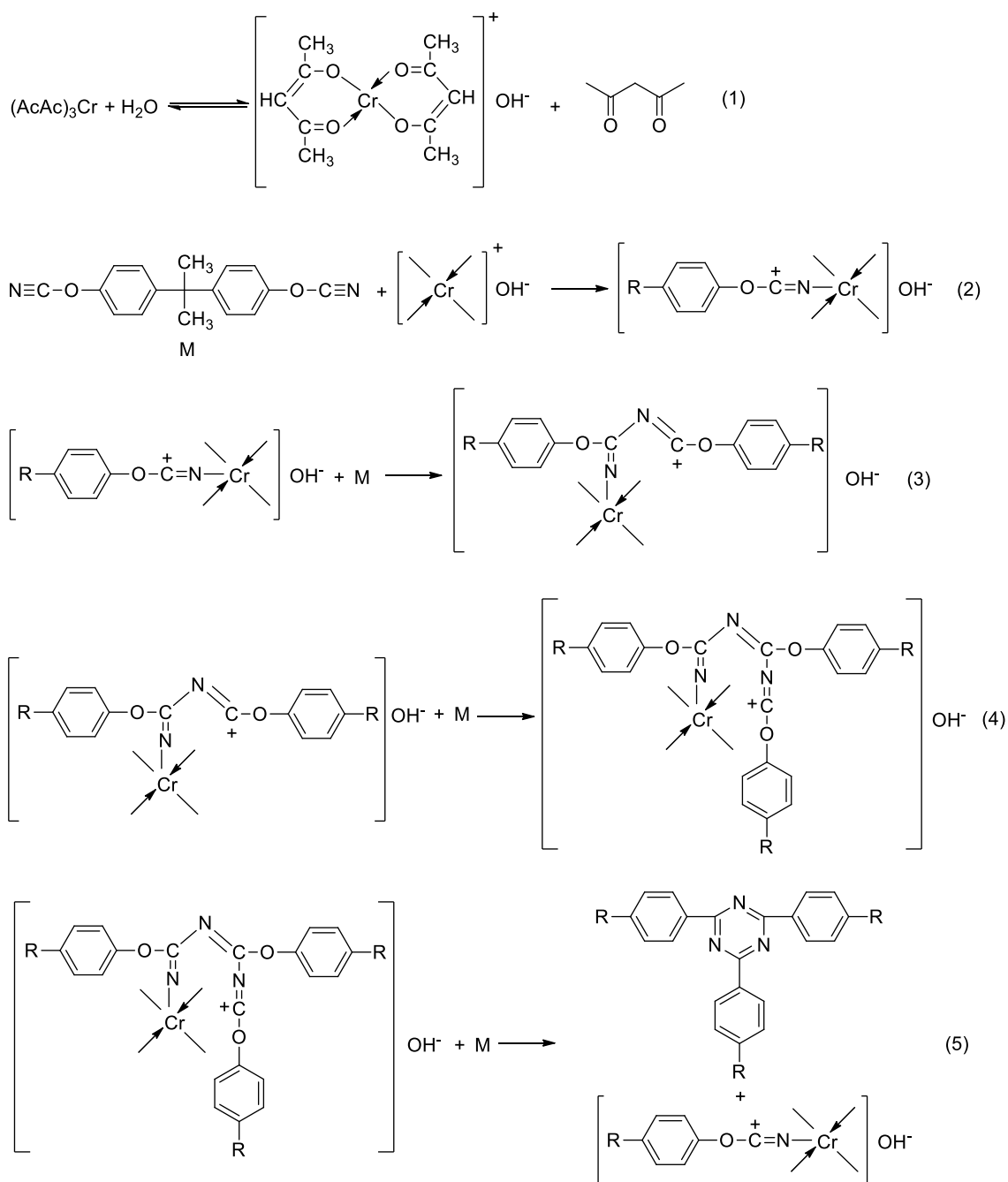


Рисунок 1.3 – Предполагаемый механизм каталитической полимеризации 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана (стадии образования “затравки”) [13].

По предположению исследователей, активация катализатора путём его взаимодействия с водой является скорость-лимитирующей стадией всего процесса. С отрывом одного лиганда в молекуле $\text{Cr}(\text{AcAc})_2\text{OH}$ появляется координационная ненасыщенность. Вследствие этого она реагирует с

цианатной группой, имеющей ярко выраженные нуклеофильные свойства за счёт неподелённой электронной пары у атома азота. Далее образующиеся промежуточные продукты, обладающие повышенной электрофильной способностью, последовательно реагируют с нуклеофильными атомами азота цианатных групп. Авторами сделано предположение, что элементарные стадии (1) – (5) приводят к образованию 1,3,5-триазина (либо симм-триазина), являющегося “затравкой” для последующих стадий расходования мономера. Молекула 1,3,5-триазина может вступать в реакцию с тремя молекулами активного катализатора, образующегося на первой стадии. Образующийся молекулярный комплекс далее реагирует с новыми молекулами цианатного эфира (рисунок 1.4).

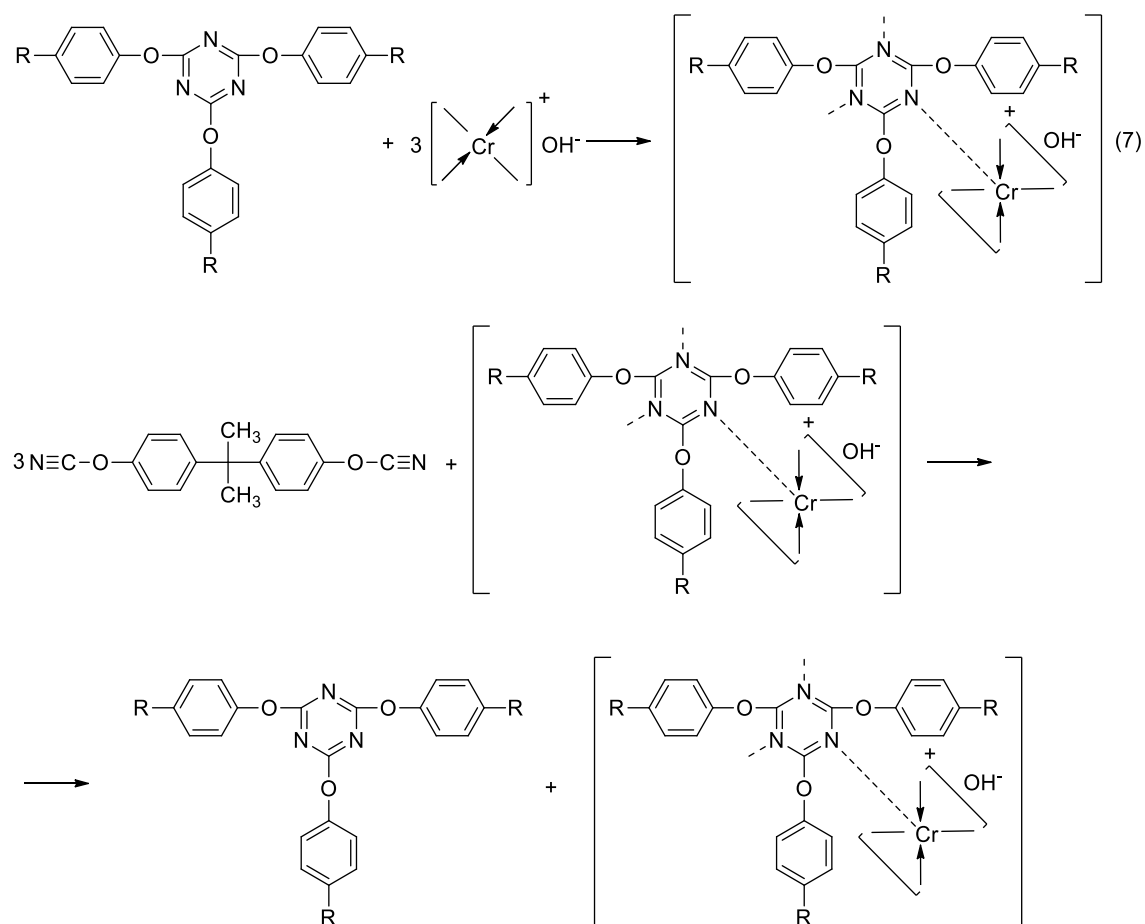


Рисунок 1.4 – Предполагаемый механизм каталитической полимеризации 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана (реакции основного расходования молекул мономера) [13].

По предположению авторов, основной расход мономера в процессе полициклотримеризации происходит по стадии (8) в результате взаимодействия молекул мономера с молекулярным комплексом, образующимся на стадии (7).

При этом авторы отмечают, что в зависимости от используемого катализатора механизм полимеризации может отличаться. Более того, механизм каталитической полициклотримеризации также может отличаться при проведении реакции в различных растворителях, что может быть обусловлено как специфической сольватацией, так и вхождением молекул растворителя в координационную сферу катализатора.

Похожие механизмы влияния ионов переходных металлов на циклотримеризацию цианатных эфиров были предложены и другими исследователями. Шимп предложил схему катализируемой металлами тримеризации, которая предполагает одновременную координацию трёх цианатных групп вокруг иона металла [28] (рисунок 1.5).

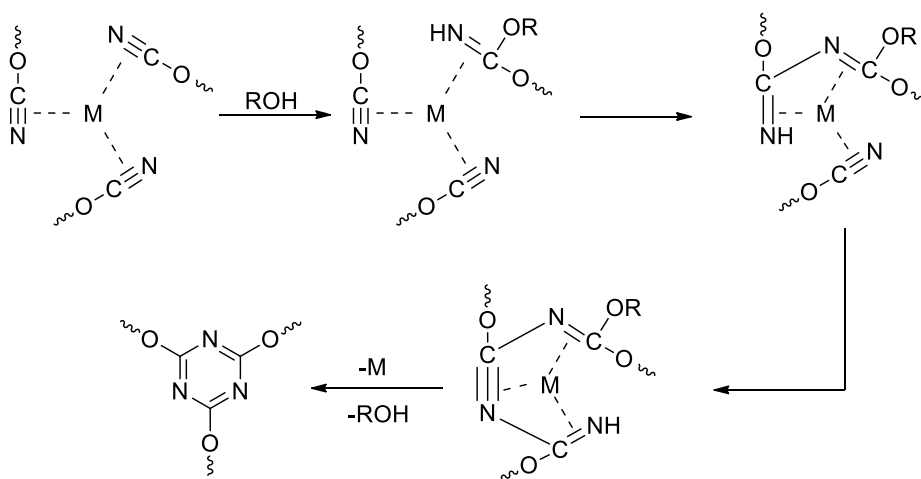


Рисунок 1.5 – Механизм каталитической циклотримеризации, предложенный Шимпом [28].

Доказательств прямой координации металлом цианатных групп представлено не было. Каннигем и др., анализируя изменение полос поглощения ИК-спектров в ходе циклотримеризации монофункциональных

цианатных эфиров в присутствии хлорида титана (IV), предложили следующий механизм [29] (рисунок 1.6):

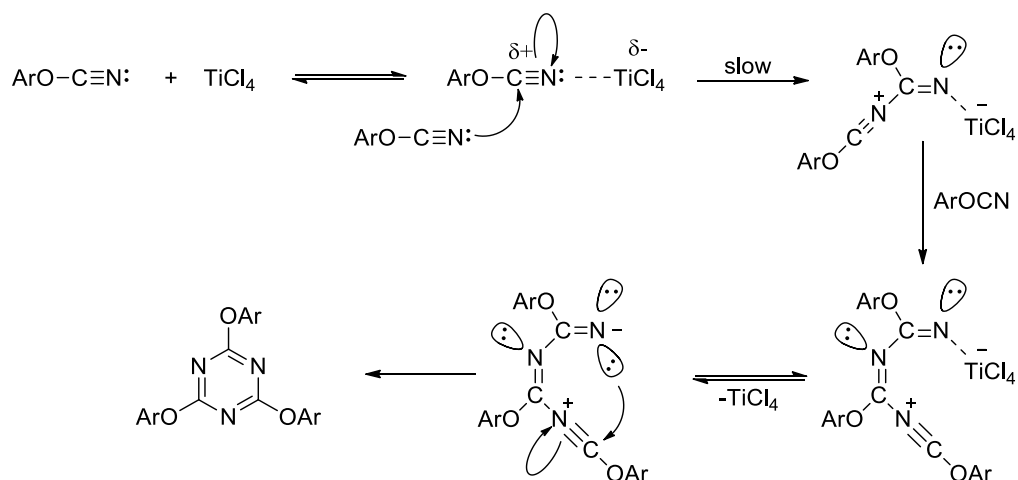


Рисунок 1.6 – Механизм циклотримеризации, катализируемой хлоридом титана (IV).

Образование комплекса молекулы цианатного эфира с хлоридом титана повышает электрофильность атома углерода цианатной группы. Присоединение другой молекулы цианатного эфира к образовавшемуся комплексу является скоростью-лимитирующей стадией представленного механизма. Идентичную схему каталитической циклотримеризации предложил Оси-Овусу и Мартин [30].

Анализируя ИК-спектры, полученные в ходе фотокаталитической полимеризации в присутствии трикарбонила(циклопентадиенил)марганца [31] и термической полимеризации в присутствии дилаурата дибутилолова [32], исследователи предложили интермедиат со следующей структурой (рисунок 1.7):

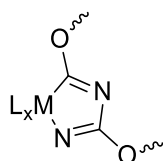


Рисунок 1.7 – Предположительная структура интермедиата металлокатализируемой циклотримеризации (M – координирующий ион либо атом металла, L – лиганд катализатора).

По предположению исследователей данный интермедиат образуется при взаимодействии молекулы катализатора с двумя цианатными группами. Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие третьей функциональной группы с представленным интермедиатом.

Подытожив вышесказанное о металл-катализируемой циклотримеризации, можно сделать несколько выводов. Во-первых, предположения о структуре интермедиата основаны либо на общих представлениях, либо на данных ИК-спектроскопии. К настоящему времени ни один из промежуточных продуктов циклотримеризации, в котором бы цианатная группа была в координационной сфере иона металла, не выделен и не охарактеризован. Во-вторых, несмотря на различие в стадиях предполагаемого механизма или выборе скорость-лимитирующих стадий, все исследователи сходятся во мнении, что основной механизм влияния иона металла заключается в повышении электрофильности атома углерода цианатной группы, что упрощает последующее присоединение другой цианатной группы.

Механизм автокаталитической циклотримеризации впервые был предложен М. Бауэр и коллегами [15] при рассмотрении полимеризации дицианата бисфенола А (рисунок 1.8).

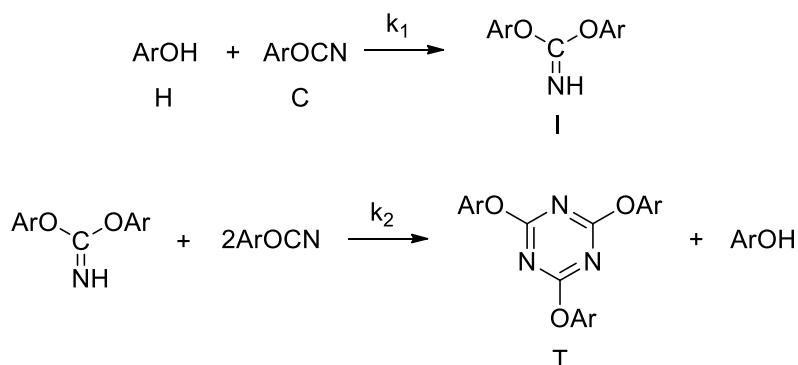


Рисунок 1.8 – Механизм полимеризации цианатных эфиров, предложенный Бауэр и др [15].

Реакция инициируется примесями фенолов и воды с образованием небольшого количества триазиновых фрагментов (Т), которые оказывают каталитическое влияние на циклотримеризацию (автокатализ). Вклад катализа водой уменьшается с испарением последней в ходе нагревания; по этой причине катализ водой рассматривался авторами феноменологически. На первой стадии происходит присоединение фенола (Н) к арилцианату (С) с образованием имидокарбоната (I) (имида угольной кислоты). Предположение о структуре имидокарбоната было высказано на основании сравнения экспериментальных ИК-спектров со спектрами модельных соединений. По данным ВЭЖХ концентрация гидроксилсодержащих соединений в объекте исследования составила 0.5-1.5 мольных процента относительно количества цианатных групп, что по мнению авторов также свидетельствует о возможности протекания стадии образования имидокарбоната. Следующим этапом процесса является образование триазинового цикла (Т) взаимодействием имидокарбоната с двумя молекулами арилцианата.

Саймон и Гилхам объединили механизм автокаталитической полициклотримеризации Бауэр и механизм полимеризации, катализируемый ионами переходных металлов [33] (рисунок 1.9):

взаимодействия арилцианата (С) и фенола (Н) предполагается равновесной; при этом смещение равновесия в сторону образования имидокарбоната должно осуществляться при увеличении концентрации триазиновых фрагментов и уменьшении температуры. Лимитирующей стадией процесса, по мнению авторов, является реакция взаимодействия имидокарбоната и цианата.

Ниже подробно рассматриваются промежуточные и побочные продукты циклотримеризации, предположения о структуре которых выдвигаются в литературе.

Считается, что стадией, инициирующей циклотримеризацию, является взаимодействие нуклеофильных примесей (протонодоноров) с цианатной группой по механизму нуклеофильного присоединения. Реакция взаимодействия цианатных эфиров и фенолов с образованием имидокарбоната известна давно [36]. Бауэр и др. предложили её в качестве первой стадии циклотримеризации [15]. Предположение о структуре имидокарбоната было высказано на основании сравнения экспериментальных ИК-спектров со спектрами модельных соединений. Саймон и Гилхам допустили, что образование имидокарбоната является обратимой реакцией [33]. Гренье-Люстало и коллегам хроматографически удалось выделить фракцию, содержащую имидокарбонат на основе *n*-кумилфенилцианата, и охарактеризовать её с помощью ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C [37]. Полученные спектры исследователи сравнили со спектрами заранее синтезированного имидокарбоната и сделали вывод об их соответствии. Более подробной информации об образовании имидокарбоната в ходе циклотримеризации цианатов в литературе не представлено.

Лин и др., основываясь на результатах кинетических экспериментов, предположили, что основным катализатором, инициирующим “некаталитическую” циклотримеризацию является вода [34]. Взаимодействие

цианатной группы с водой может приводить к образованию продукта, перегруппировывающегося в стабильный карбамат [36] (рисунок 1.10).

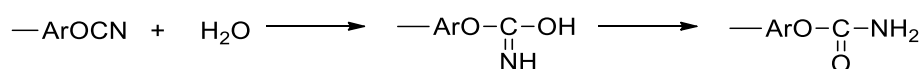


Рисунок 1.10 – Схема образования карбамата.

Структура карбамата и его появление в реакционной смеси было подтверждено несколькими исследовательскими группами. Файф и др., анализируя изменение спектров ЯМР, полученных при нагревании в расплаве и в растворителе изотопно-обогащённых цианатных эфиров, подтвердили наличие карбаматных фрагментов [38]. Гренье-Люстало и др. выявили наличие карбамата в реакционной смеси *para*-кумилфенилцианата при анализе физическими методами (ИК-спектроскопия и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C) продуктов его отверждения с эпоксидами [14].

Считается, что только непосредственный продукт взаимодействия цианатной группы с водой (рисунок 1.10) вступает в дальнейшую циклотримеризацию [14] [34] [39]. Карбамат же может разлагаться двумя путями [40] (рисунок 1.11). При достаточно высокой температуре ($T > 190$ °C) карбамат разлагается до амина. Амины при этом способны как инициировать циклотримеризацию, так и встраиваться в образующиеся молекулы полимера, т.е. выступать в качестве реагента [21]. Второй путь предположительно осуществляется при более низких температурах и приводит к образованию аммиака и диоксида углерода. Реакции образования и разложения карбаматных фрагментов не приводят к образованию триамина и поэтому относятся к побочным.

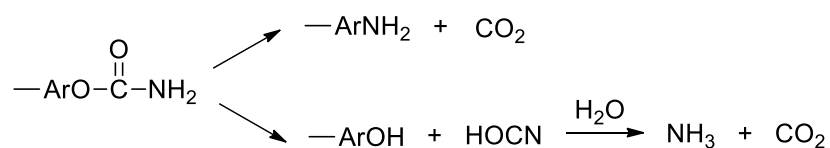


Рисунок 1.11 – Схема реакций разложения карбаматных фрагментов.

Ключевым промежуточным звеном в циклотримеризации цианатных эфиров являются димерные интермедиаты, которые связывают путь реакции между мономером и тримером. Одновременное столкновение трёх частиц с прямым образованием тримера маловероятно [18]. В пользу образования продуктов димеризации говорит второй кинетический порядок полимеризации цианатных эфиров, который зачастую наблюдается в ходе экспериментов. Экспериментальные доказательства присутствия димеров в реакционных смесях были впервые предоставлены Гуптой и Макоско, которые с помощью эксклюзионной хроматографии анализировали реакционные смеси, полученные при тримеризации *n*-кумилфенилцианата [41, 42]. Обнаружив пик на хроматограмме между мономером и тримером [41], а затем и сравнивая положение пика интермедиата с калибровочной кривой, построенной для заранее синтезированных олигомеров с известной молекулярной массой [42], авторы установили соответствие между интермедиатом и димером. Фанг и Хулихан предоставили масс-спектральные данные о присутствии в реакционной смеси димера [43] (рисунок 1.12). В то же время, Джонс с коллегами [44] и Файф и др. [38], анализируя спектры ЯМР (^{13}C и ^{15}N) продуктов циклотримеризации как в органических растворителях, так и в расплаве, не зафиксировали никаких стабильных димерных частиц. Таким образом, вопрос о существовании димерных интермедиатов остаётся открытым.

Дискуссионным является и вопрос о структуре димера. Рядом авторов высказывалось предположение о возможном образовании циклического димера в качестве интермедиата циклотримеризации (рисунок 1.12):

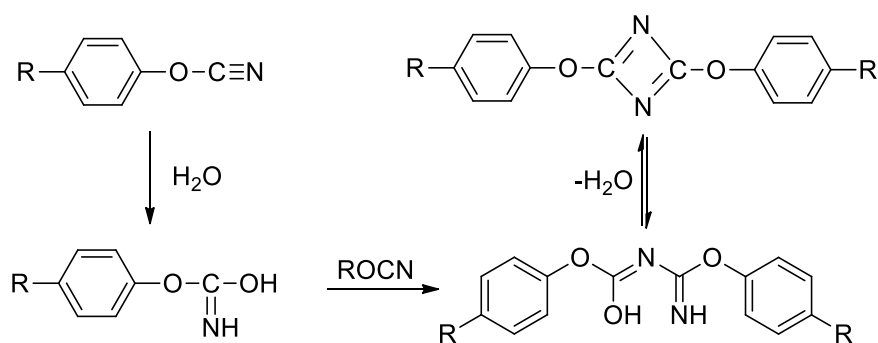


Рисунок 1.12 – Схема образования циклического димера.

Экспериментальных свидетельств образования циклического димера чрезвычайно мало. Гренье-Люсталоу и др. сделали вывод о наличии в реакционной смеси циклического димера на основании спектроскопии ЯМР фракции, полученной с помощью препаративной хроматографии [14]. При этом результаты ИК-спектроскопии противоречили данным спектроскопии ЯМР. Фанг и Шимп выдвинули гипотезу, что напряжённость структуры 1,3-диазациклобутандиенового фрагмента делает невозможным сохранение циклического интермедиата в экспериментальных условиях в сколько-нибудь значимом количестве – циклический димер должен вступать в реакцию либо с водой, либо с новой цианатной группой [18]. Малая термодинамическая стабильность 1,3-диазациклобутандиена [45], по мнению Фанга и Шимпа, говорит в пользу их предположения.

Циклотримеризация монофункциональных соединений приводит к образованию тримера как основного продукта и ряда рассмотренных выше побочных продуктов. Полициклотримеризация цианатных эфиров сначала приводит к образованию олигомеров с нечётным количеством молекул мономера в их структуре, а затем и полимерным молекулам. Так при полимеризации дицианата бисфенола А с помощью ВЭЖХ, совмещённой с масс-спектрометрией, были обнаружены и идентифицированы пентамер (2) [37], гептамер (3) и нонамер (4) [46] (в скобках указано количество 1,3,5-триазиновых фрагментов в структуре олигомера). Структуры пентамера и гептамера представлены на рисунке 1.13. Образование олигомеров свидетельствует о последовательном механизме процесса.

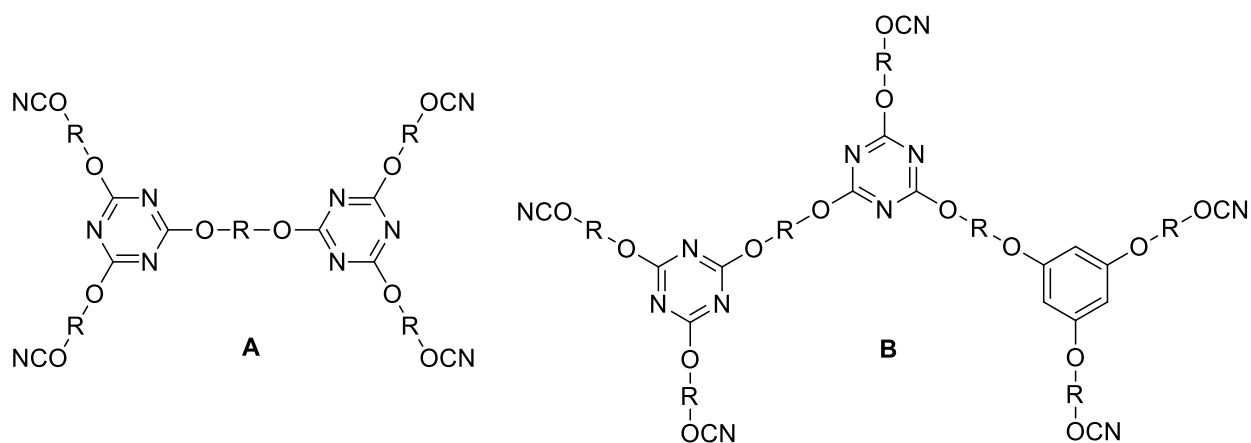


Рисунок 1.13 – Структуры пентамера (А) и гептамера (В), образующихся в ходе полициклотримеризации.

Анализ зависимости средней молекулярной массы от конверсии, определённый с помощью твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии, продемонстрировал, что до конверсии 0.5 наблюдается плавный рост молекулярной массы, который затем сменяется резким трендом в её увеличении при больших конверсиях [37]. Данный факт согласуется с наблюдаемой для цианатных эфиров конверсией гелеобразования ($\alpha > 0.6$) [40].

Также высказано предположение, что в ходе полициклотримеризации образуются олигомеры с чётным количеством молекул цианатных эфиров [43]. Данные олигомеры могут быть получены в ходе межмолекулярной макроциклической циклизации. Слабоинтенсивные пики на масс-спектрах между молекулярными массами олигомеров, образованных чётным количеством молекул, относят к циклическим олигомерам [46]. Предполагается также, что вследствие макроциклической циклизации возможно образование триазинбициклофана (ТВС, рисунок 1.14) [18]. Триазинбициклофан был идентифицирован с помощью масс-спектрометрии [43], однако ни в одном из последующих исследований его присутствие в масс-спектрах продуктов полициклотримеризации обнаружено не было.

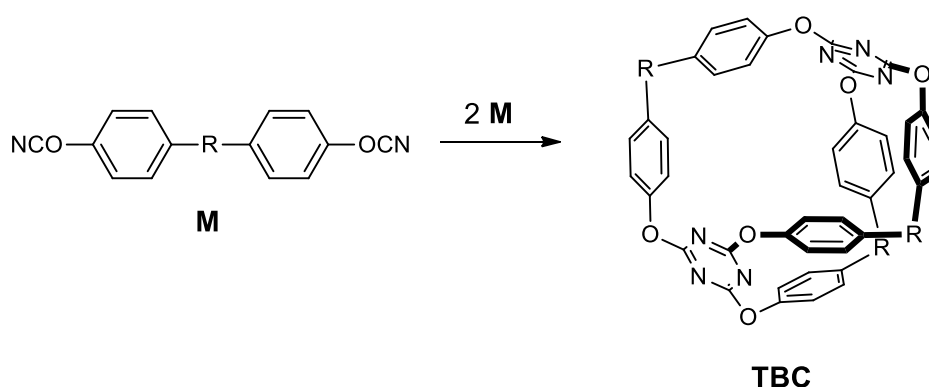


Рисунок 1.14 – Схема образования триазинбициклофана (ТВС).

Таким образом, несмотря на достаточное число работ, посвящённых изучению циклотриметризации цианатных эфиров, механизм её остаётся до конца неизученным. Существование большинства интермедиатов либо предполагается, либо подтверждается в одних исследованиях и опровергается в других. По этой причине механизм циклотриметризации остаётся открытым полем для дискуссий.

1.2 Изучение кинетики полимеризации цианатных эфиров

Полициклотриметризация цианатных эфиров приводит к образованию сшитых полимеров. Отличительной особенностью данных полимеров является то, что температура стеклования оказывается заметно выше комнатной температуры [47]. Переработка мономера в термореактивный полимер в значительной степени определяется кинетикой процесса [48]. Поэтому неудивительно, что значительную часть работ, посвящённых исследованию физикохимии цианатных эфиров, составляют работы по изучению кинетики циклотриметризации.

Процесс кросс-сшивки, приводящий к образованию термореактивных полимеров, называется отверждением (англ. “curing”). Особенностью отверждения является протекание его в двух кинетических режимах – кинетически- и диффузионно-контролируемом. Скорость процесса в кинетически-контролируемом режиме определяется скоростью разрыва и

образования связей, в то время как скорость диффузии реакционных участков друг к другу является определяющей в режиме диффузионного контроля. Протекание отверждения в первом либо во втором режиме зависит от взаимного соотношения констант скоростей химической реакции и диффузии. Исходя из предположения о представлении суммарного процесса в виде диффузии реакционных участков и последующей реакции, можно сделать вывод, что наиболее медленная стадия будет определять кинетику процесса, т.е. являться скоростью-лимитирующей [49].

Данная часть литературного обзора разделена на две. В первой части рассмотрена кинетика циклотримеризации в реакционно-контролируемой области. Во второй – методы и подходы, применяющиеся для описания диффузионного контроля реакций отверждения в целом и полимеризации цианатных эфиров в частности.

1.2.1 Кинетика циклотримеризации в режиме кинетического контроля

На основе рассмотренных выше механизмов циклотримеризации исследователями были предложены различные кинетические схемы. Кинетическая схема – это совокупность дифференциальных уравнений, решение которой позволяет найти зависимость концентрации реагентов от условий эксперимента (времени, температуры, начальной концентрации). Критерием правильности той или иной кинетической схемы является удовлетворительное описание экспериментальных данных в широком диапазоне условий.

При исследовании полимеризации дицианата бисфенола А, катализируемой ионами переходных металлов в среде растворителя (дитолилметан), научная группа Коршака предложила одну из первых кинетических схем для описания полициклотримеризации [13]. После многочисленных преобразований и ряда приближений исследователи

получили следующие выражения для основного расходования мономера и максимальной скорости (уравнения 1.1 и 1.2):

$$[M] = [M]_0 e^{-(A+Bt+Ct^2)}, \quad (1.1)$$

$$v_{max} \sim [M]_0 ([C]_0 [H_2O]_0)^{1/2}, \quad (1.2)$$

где t – время; $[M]$ – концентрация мономера; $[C]$ – концентрация катализатора; $[H_2O]$ – концентрация воды; A, B, C – константы, содержащие в себе константы скорости элементарных стадий. Константы A, B, C , таким образом, отражают изменение скорости расходования мономера с температурой. Авторы предсказали (уравнение 1.2), что максимальная скорость полициклотримеризации в растворе должна быть прямо пропорциональна начальной концентрации мономера и квадратному корню из начальных концентраций катализатора и воды, что соответствовало экспериментальным данным. Численное решение всех полученных выражений, представленной в публикации, позволило удовлетворительно описать экспериментальные кинетические кривые. Тем не менее, модель Коршака и др. не получила распространение ввиду громоздкости выражений и спорности процедуры нахождения кинетических параметров (константы скорости некоторых индивидуальных стадий были взяты произвольно).

Бауэр и др. предложили кинетическую схему, основываясь на предложенном ими механизме полимеризации цианатных эфиров [15] (рисунок 1.8), которая после упрощения выглядит следующим образом (уравнения 1.3 и 1.4):

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 CHT - 2k_2 IC - 3k_3 \exp(-at), \quad (1.3)$$

$$\frac{dH}{dt} = -k_1 CHT + k_2 IC, \quad (1.4)$$

где символы C, H, I, T используются для выражения концентрации цианатных, гидроксильных, имидокарбонатных и триазиновых фрагментов

соответственно, а k_1 и k_2 – константы скорости образования имидакарбоната и 1,3,5-триазина соответственно; k_3 и a – эмпирические константы для учёта влияния воды на кинетику полимеризации.

Полученная система уравнений решалась численно с помощью метода Рунге-Кутта-Фелберга. Кинетическая модель была использована при описании изотермических экспериментов отверждения дицианата бисфенола А при добавлении определённых количеств фенола и имидакарбоната. Модель достаточно точно описала экспериментальные кривые до конверсии 60%; при большей конверсии наблюдались существенные отклонения, что, по предположению исследователей, связано с переходом реакции в диффузионно-контролируемый режим. Как и в предыдущем исследовании, полимеризация характеризовалась первым кинетическим порядком по цианатному эфиру.

Кинетическая модель Бауэр и подход к получению кинетических параметров не нашли отклика среди исследователей. Зависимость от множества параметров и появление эмпирических констант, значение которых не уточняется в оригинальной работе, способствовали небольшому распространению вышеупомянутой модели.

Саймон и Гилхам на основании предложенного ими механизма вывели модель, известную в литературе как модель Саймон-Гилхам (уравнение 1.5):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^2 + k_2(1 - \alpha)^2\alpha, \quad (1.5)$$

где α – конверсия (степень превращения), k_1 и k_2 – эффективные константы скорости катализируемого металлами и автокаталитического набора реакций. Согласно представленной модели, автокаталитический процесс имеет второй кинетический порядок по цианатному эфиру и первый кинетический порядок по триазину, в то время как процесс, катализируемый металлами, характеризуется вторым кинетическим порядком по мономеру. В

эффективные константы скорости k_1 и k_2 входят константы скорости отдельных стадий, концентрации каталитических примесей (фенолов, металлов), а также константы равновесия реакции образования имидокарбоната. Необходимо отметить, что влияние воды при выводе уравнения 1.5 не учитывалось.

Саймон и Гилхам обнаружили, что уравнение 1.5 удовлетворительно описывает полимеризацию дицианата бисфенола А без добавления каталитических комплексов переходных металлов и нонилфенола, в то время как при добавлении последних описательная способность модели падает вследствие перехода полимеризации в режим диффузионного контроля.

Принципиальным отличием, как механизма, так и модели Саймон-Гилхама является учёт параллельно-протекающих каскадов реакций. Описательная способность модели Саймон-Гилхама довольно спорна. Ряд исследований свидетельствует о хорошей описательной способности модели [37, 39]. В других же работах параметризация полимеризации цианатных эфиров в рамках модели Саймон-Гилхама не дала удовлетворительных результатов [14, 50]. Примечательно и то, что Саймон с коллегами в ряде случаев использовали разработанную модель в дальнейших исследованиях кинетики тримеризации цианатных эфиров [51, 52], а в ряде случаев – нет [53-55].

Модель Саймон-Гилхама является частным случаем другой, более общей модели (уравнение 1.6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^n + k_2(1 - \alpha)^n \alpha^m, \quad (1.6)$$

где k_1 и k_2 – эффективные константы скорости катализируемого металлами и автокаталитического набора реакций, m, n – частные порядки реакции. Данное уравнение в литературе известно как модель Камала [56]. Изначально предложенное для описания кинетики отверждения эпокси-аминных и

ненасыщенных полиэфирных систем [57], уравнение Камала стало применяться и для других реакций кросс-сшивки [58, 59]. Полимеризация цианатных эфиров не стала исключением. Впервые уравнение 1.10 было использовано для параметризации полициклотримеризации Оси-Овусу и Мартином [30]. Сумма порядков $m+n$ была принята равной 2 в соответствии выведенному авторами кинетическому выражению. Значение m изменялось в диапазоне 1.1-1.4.

В целом, ограничений на значения кажущихся порядков m и n нет. Тем не менее, в большинстве исследований представлено два основных набора параметров [24]. Первый – третий суммарный кинетический порядок (сумма $m+n$ равна трём), что соответствует модели Саймон-Гилхама. Другой набор соответствует второму суммарному кинетическому порядку. Большинство исследований, посвящённых кинетике некаталитической полициклотримеризации (без добавления каталитических комплексов) демонстрируют, что суммарный кинетический порядок равен 2 [24, 50, 53-55]. В ряде случаев [60, 61] для параметризации кинетики некаталитической полимеризации цианатных эфиров применяется уравнение 1.7:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (1.7)$$

Примечательно, что в обоих исследованиях суммарный кинетический порядок $m+n$ оказался больше двух (2.3-2.5).

Интересное предположение о различии в наблюдаемых порядках высказали Лин и др [34]. Они предположили, что смена скорость-лимитирующих стадий в условиях эксперимента приводит к изменению порядка реакции. Так, например, принимая в качестве лимитирующей стадии взаимодействие молекулы цианатного эфира с протонодонором, исследователями был выведен первый кинетический порядок по мономеру ($n = 1$). Выбор в качестве лимитирующей стадии взаимодействия второй молекулы цианатного эфира с интермедиатами, образующимся на

предыдущих стадиях (вторые стадии в механизме Саймон-Гилхам, рисунок 2.9) приводит ко второму кинетическому порядку по цианату ($n = 2$). Добавление в реакционную систему заметного количества протонодоноров (воды, фенолов) интенсифицирует протонный перенос и ускоряет первые стадии механизма. В результате наблюдается смена лимитирующих стадий. Оказывается возможным также не только переход, но и конкуренция между лимитирующими стадиями, что объясняет промежуточный порядок. Таким образом, можно предположить, что различное содержание протонодоноров в исходном образце может обуславливать различие в наблюдаемых кинетических порядках по цианату.

При анализе катализируемой комплексами переходных металлов полициклотримеризации уравнение Камала (уравнение 1.6) вырождается в уравнение 1.8 [10, 18, 41]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1.8)$$

Это связано с тем, что в присутствии катализаторов константа скорости k_1 в уравнении 1.6 оказывается заметно больше k_2 вследствие чего автокаталитическим членом можно пренебречь. Как правило, кинетический порядок n в случае катализируемой металлами полициклотримеризации равен 2 [22, 48, 62-64].

Необычную кинетическую модель для описания полициклотримеризации предложили Чжао и Ху [65], в которой кинетический порядок изменяется в ходе процесса (уравнения 1.9 и 1.10):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^{n(\alpha)}, \quad (1.9)$$

$$n(\alpha) = q_1 + q_2 \ln(1 - \alpha), \quad (1.10)$$

где q_1 и q_2 – подбираемые параметры, не имеющие физического смысла. Уравнение 1.9 является эмпирическим. Модель продемонстрировала

хорошую описательную способность. Тем не менее, широкого распространения она не получила.

Значения эффективной энергии активации полимеризации цианатных эфиров в режиме кинетического контроля изменяются в широком диапазоне. Ниже представлена таблица 1.1 со значениями энергии активации полимеризации дицианата бисфенола А, полученных в различных исследованиях.

Таблица 1.1 – Значения эффективной энергии некаталитической полимеризации дицианата бисфенола А, представленные в различных публикациях.

Публикация	$E_1 /$ кДж моль ⁻¹	$E_2 /$ кДж моль ⁻¹	Метод	Экспериментальные условия
Гренье- Люсталоу и др. [37]	34	86	ИК/ВЭЖХ	Изотермические: 200, 230, 255 °С
Лин и др.[34]	14*	99	ДСК	Динамические: 10, 20, 30, 40 °С мин ⁻¹
Оси-Овусу и Мартин [30]	24	59	ИК	Изотермические: 200, 220, 235 °С
Джорджон и др. [39]	41.8	89	ДСК	Изотермические: 150, 165, 200, 225, 250 °С
Галухин и др. [50]	77	127	ДСК	Динамические: 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 °С мин ⁻¹

Представленные в таблице значения энергии активации свидетельствуют о том, что даже для одного объекта исследования

литературные данные о кинетических параметрах могут значительно различаться, что, по-видимому, может быть связано с чистотой исходного мономера.

1.2.2 Кинетика циклотримеризации в режиме диффузионного контроля

Диффузионный контроль – хорошо известное, но не настолько хорошо изученное явление в физикохимии полимеров. Контролируется ли полимеризация диффузией, зависит от относительной скорости процесса диффузии (трансляционная диффузия мономеров или сегментарная диффузия) и химической реакции, приводящей к образованию или разрыву химической связи. В диффузионно-контролируемом режиме время, необходимое для достижения реагирующих участков друг друга, превышает время реакции между ними. Другими словами, характеристическое время диффузии превышает характеристическое время реакции [66].

Диффузионный контроль может быть специфическим или неспецифическим [67]. Специфический контроль означает, что скорость реакции контролируется диффузией функциональных групп отдельных молекул или участков полимерной сети. Специфический диффузионный контроль характерен для разбавленных растворов, в которых концентрация узлов кросс-сшивки мала, а межмолекулярные взаимодействия слабы. В концентрированных же растворах и расплавах диффузия реакционных участков становится в большей степени неспецифической. В этом случае диффузия контролируется сегментарной подвижностью полимерной сети независимо от размера участков сетчатой структуры, с которыми связаны реакционные участки.

Влияние диффузии на скорость полимеризации увеличивается с ростом полимерной сети и развитием кросс-сшитой полимерной структуры. При этом в ходе реакций отверждения имеют место два микроскопических эффекта – гелеобразование и витрификация [68]. И то, и другое оказывает

существенное влияние на молекулярную подвижность реагирующих участков. Гелеобразование происходит, когда полимеризующаяся система превращается в единую бесконечную полимерную сеть. В точке гелеобразования наблюдается значительное увеличение вязкости [69, 70]. Теоретически, гелеобразование происходит при определённой конверсии, которая зависит только от функциональности мономера [71]. С молекулярной точки зрения гелеобразование препятствует поступательному (трансляционному) движению макромолекул, но сохраняет возможность их сегментарной подвижности. Гелеобразование также не препятствует движению низкомолекулярных веществ в полимерной сети.

Вторым после гелеобразования важным феноменом, происходящим в ходе отверждения, является витрификация или стеклование реакционной смеси. По мере протекания процесса температура стеклования полимеризующейся системы непрерывно увеличивается от температуры стеклования мономера ($T_{g,0}$) до температуры стеклования полимера при полной конверсии ($T_{g,\infty}$) (рисунок 1.15). В изотермических условиях витрификация происходит, когда температура стеклования T_g достигает температуры эксперимента T . В неизотермических условиях стеклование наблюдается, когда непрерывно увеличивающаяся T_g реакционной смеси опережает возрастающую температуру полимеризации. Схематически витрификацию можно представить как точку пересечения кривых $\alpha - T$ и $T_g - \alpha$ (рисунок 1.15).

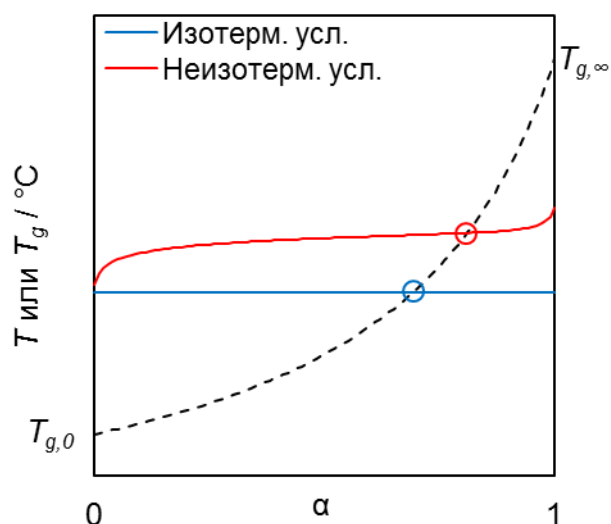


Рисунок 1.15 – Схематическое изображение витрификации как точки пересечения кривых $\alpha - T$, полученных в изотермических (синяя линия) и неизотермических при постоянной скорости нагрева (красная линия) условиях, и кривой $T_g - \alpha$ (пунктирная линия).

С точки зрения кинетики витрификация является значимым событием, поскольку приводит к потере как трансляционной, так и сегментарной подвижности, и полимеризация практически останавливается. Если полимеризация протекает в изотермических условиях при температуре меньшей $T_{g,\infty}$, степень завершенности реакции оказывается меньше 1 ($\alpha < 1$), что довольно часто наблюдается в ходе изотермической полимеризации цианатных эфиров. Таким образом, предполагается, что именно витрификация, а не гелеобразование, обуславливает переход полимеризации из реакционно-контролируемого в диффузионно-контролируемый режим [72, 73].

Для обнаружения стеклования в ходе полимеризации используются различные экспериментальные техники, включающие ДСК с температурной модуляцией [74, 75], динамический механический анализ (ДМА) [76, 77], термомеханический анализ (ТМА) [78, 79] и диэлектрическую спектроскопию [80]. Наличие витрификации является явным признаком того, что полимеризация может переходить в диффузионно-контролируемый

режим. Однако само начало перехода в режим диффузионного контроля предсказать довольно трудно. Кинетика процесса может управляться диффузией задолго до витрификации, что связано со значительным увеличением вязкости. Так для полимеризации цианатных эфиров переход в режим диффузионного контроля, детектируемый по отклонению экспериментальных данных от моделируемых, часто наблюдается ранее витрификации [33, 63-65, 81]. Для отверждения эпокси-аминных систем может наблюдаться похожее явление [82, 83]. Существует также мнение, согласно которому переход в режим диффузионного контроля осуществляется, когда температура стеклования T_g реагирующей системы превышает температуру отверждения T_c на определённую величину [66, 84]. Более того, стеклование является не термодинамически-, а кинетически-контролируемым процессом. Это означает, что температуры стеклования (а следовательно, и температуры, при которых наблюдается витрификация реакционной смеси) различаются в зависимости от экспериментальных условий. Переход отверждения в режим диффузионного контроля, таким образом, должен наблюдаться при различных степенях превращения. Перечисленные факторы в совокупности не позволяют точно предсказать, на каком этапе полимеризации будет происходить её переход в режим диффузионного контроля.

О переходе полимеризации в режим диффузионного контроля можно судить по отклонению экспериментальных данных от моделируемых на поздних этапах полимеризации и неполноте конверсии мономера в полимер в ходе изотермических экспериментов. Переход полимеризации в режим диффузионного контроля также приводит к изменению энергии активации. Как правило, E_a либо снижается до низких значений (< 40 кДж моль⁻¹), либо возрастает до достаточно больших (> 100 кДж моль⁻¹) [85]. Увеличение эффективной энергии активации может быть обусловлено диффузией больших по размеру молекул или длинных сегментов полимерной сети. Уменьшение E_a , в свою очередь, может быть связано с диффузией малых

молекул или коротких сегментов полимерных цепей [86]. Оба случая схематично представлены на рисунке 1.16. При этом следует отметить, что поскольку полимеры на основе цианатных эфиров обладают высокими температурами стеклования [18, 20, 87, 88], переход полициклотримеризации в режим диффузионного контроля вероятен на поздних этапах процесса.

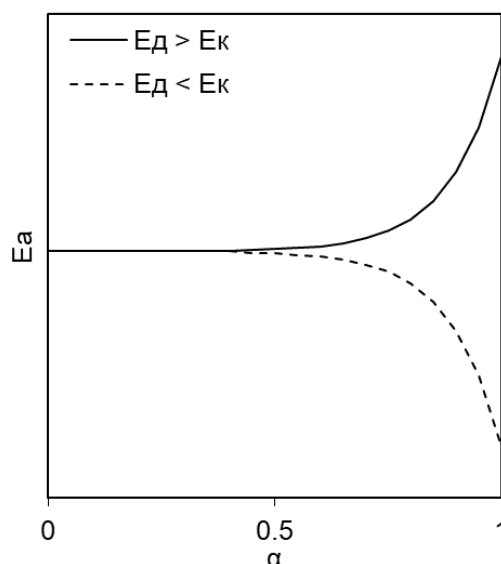


Рисунок 1.16 – Схематичное изменение энергии активации обусловленное переходом полимеризации в режим диффузионного контроля, сопровождаемый изменением эффективной энергии активации [73].

Влияние перехода полициклотримеризации в режим диффузионного контроля на характер изменения энергии активации с конверсией изучено недостаточно. Так Гомези и коллеги предположили, что наблюдаемое после конверсии ~ 0.6 увеличение энергии активации полимеризации дицианата бисфенола А до значений ~ 200 кДж моль⁻¹ обусловлено определяющей ролью диффузии на скорость процесса [64]. С другой стороны, Лерой и др. наблюдали противоположную тенденцию в изменении энергии активации полимеризации дицианата бисфенола А, а именно её уменьшение с 70 до 20 кДж моль⁻¹ на поздних этапах процесса ($\alpha > 0.8$) [89]. Падение значений E_a коррелирует с началом режима контроля диффузией, вызванного

витрификацией, что было обнаружено с помощью ДСК с температурной модуляцией.

Все подходы к описанию кинетики полимеризации в режиме диффузионного контроля можно условно разделить на две стратегии. Согласно первой стратегии, экспериментальная константа скорости представляет собой комбинацию химического и диффузионного вкладов согласно уравнению 1.11 (уравнение Рабиновича [90]):

$$k_{ef}^{-1} = k_r^{-1} + k_d^{-1}, \quad (1.11)$$

где символы ef , r и d относятся к эффективной, реакционной и диффузионной константам скорости. После преобразований эффективную константу скорости можно выразить в виде уравнения 1.12:

$$k_{ef} = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d} \quad (1.12)$$

Предполагается [84], что константа скорости диффузии k_d изменяется с конверсией аналогично среднему коэффициенту диффузии реагирующих участков D , т.е. $k_d(\alpha) \sim D(\alpha)$. Функциональная зависимость $D(\alpha)$ неизвестна; считается, что она сходна с зависимостью обратного времени структурной релаксации τ^{-1} от конверсии, т.е. $D(\alpha) \sim \tau^{-1}(\alpha)$. Было предложено несколько зависимостей $\tau^{-1}(\alpha)$, применяющихся для описания $k_d(\alpha)$. Так, например, предложенное Столиным и др. [91] уравнение, описывающее изменение вязкости полимеризующейся системы, было использовано Вязовкиным и Сбирраццуоли для параметризации $k_d(\alpha)$ в форме уравнения 1.13 [92]:

$$k_d(\alpha, T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT} + K\alpha\right), \quad (1.13)$$

где E_d – энергия активации диффузии, K – константа, учитывающая влияние протекающих химических реакций на диффузию. Уравнение 1.13 описывает неаррениусовую зависимость константы скорости диффузии от температуры. Подставляя уравнение 1.13 в уравнение 1.12 и продифференцировав

полученное выражение, можно получить следующее уравнение для эффективной энергии активации [93] (уравнение 1.14):

$$E_{\alpha} = \frac{A \exp(-E/RT) E_d + D_0 \exp(-E_d/RT + K\alpha) E}{A \exp(-E/RT) + D_0 \exp(-E_d/RT + K\alpha)} \quad (1.14)$$

Преимуществом уравнения 2.13 является возможность поиска энергии активации диффузии из экспериментальной зависимости энергии активации от степени превращения.

Джохари и Ванг предложили следующее эмпирическое выражение [94] (уравнение 1.15):

$$k_d = k_d(0) \exp[-S\alpha^p], \quad (1.15)$$

где $k_d(0)$ – константа, равная k_d при нулевой конверсии; S – параметр, зависящий от температуры, но не от конверсии; p – безразмерный параметр ($p \sim 1-4$), зависящий от температуры.

Значительно чаще применяются уравнения, учитывающие зависимость температуры стеклования от степени полимеризации. Подобные выражения основаны на том, что время структурной релаксации в молекулах полимера функционально связано с сегментарной диффузией в области стеклообразного перехода. Эмпирические [95] и полуэмпирические [96-99] зависимости $T_g(\alpha)$ используются как в феноменологических соотношениях $\tau(T_g)$ [100, 101] (например, уравнение Уильямс-Ландел-Ферри), так и в соотношениях, основанных на теории стеклообразного перехода (теория свободного объёма [33, 102, 103] и теория конфигурационной энтропии [84]). Чаще всего для параметризации зависимости $k_d(\alpha)$ используется уравнение Вильямса-Ланделя-Ферри [100, 101] (ВЛФ) в форме уравнения 1.16:

$$k_d(\alpha, T) = k_d(T_g) \left[\frac{C_1(T - T_g(\alpha))}{C_2 + T - T_g(\alpha)} \right], \quad (1.16)$$

где $k_d(T_g)$ – константа диффузии при $T = T_g$ [101]; C_1 и C_2 – постоянные, для многих аморфных полимеров равные 17.44 °С и 51.6 °С [104]. Константы C_1 и C_2 в рамках теории свободного объёма выражаются следующим образом (уравнения 1.17 и 1.18):

$$C_1 = \frac{B}{f_g} \approx \frac{1}{f_g}, \quad (1.17)$$

$$C_2 = \frac{f_g}{\delta}, \quad (1.18)$$

где f_g – доля свободного объёма при T_g , B – параметр, близкий к единице, а δ – коэффициент термического расширения полимера выше T_g .

Уравнение ВЛФ применяется и для описания изотермической кинетики полимеризации цианатных эфиров в режиме диффузионного контроля [63-65, 81, 105, 106].

Для параметризации $k_d(\alpha)$ полимеризации цианатных эфиров применяются и другие выражения. Денг и Мартин для описания каталитической полимеризации дицианата бисфенола А [62] использовали выражение, предложенное ими для отверждения эпокси-аминных систем [107, 108] (уравнение 1.19):

$$k_d(\alpha, T) = k'_{do}(T) \frac{D_\alpha}{D_{\alpha=0.25}}, \quad (1.19)$$

где D_α – коэффициент диффузии мономерных звеньев при определённой степени полимеризации, $D_{\alpha=0.25}$ – аналогичная величина для конверсии 0.25. Отношение коэффициентов диффузии исследователями было принято равным отношению ионных проводимостей при идентичных степенях превращения, которые были рассчитаны по данным диэлектрической спектроскопии. Методика Денга и Мартина была применена Бартоломео и др. при описании контролируемой диффузией полимеризации дицианатов бисфенола А и бисфенола М [109].

Штутц и коллеги зависимость k_d от степени полимеризации дицианата бисфенола А выразили через уравнение Вогеля в форме уравнения 1.20 [110]:

$$k_d(\alpha, T) = k_r \exp \left[-\frac{E_s}{R} \left(\frac{1}{T - (T_g(\alpha) - 45)} - \frac{1}{T - (T_g^r - 45)} \right) \right], \quad (1.20)$$

где k_r – эталонная константа скорости, принимаемая как константа скорости в начале реакции в отсутствие диффузионных ограничений, E_s – энергия активации сегментарной подвижности (минимальная энергия, необходимая для придания цепи достаточной подвижности, чтобы сделать возможной реакцию присоединения функциональной группы). Число «45» в уравнении 1.20 идентично константе C_2 в уравнении ВЛФ. Рассчитанная Штутцем и др. энергия активации сегментарной подвижности (1 кДж моль⁻¹) мала – минимальная энергия конформационного вращения вокруг одиночной С-С связи составляет 3–5 кДж моль⁻¹ (переход из транс- в гош-конформацию). Данный факт, по мнению исследователей, связан с тем, что для вовлечения цианатной группы в реакцию тримеризации может быть достаточно вращения вокруг связей лишь на небольшой угол осцилляции (меньше 20 °). Это согласуется с предположением, что реакция отверждения всё ещё может протекать в стеклообразном состоянии, где сегментарная подвижность, обеспечивающая трансляционную диффузию функциональных групп, практически заморожена.

Саймон и Гилхам использовали модифицированное уравнение Дулиттла [111], полученное в рамках теории свободного объёма полимера, для параметризации кинетики полимеризации дицианата бисфенола М [33] (уравнения 1.21 и 1.22):

$$k_d(\alpha, T) = A \exp \left[-\frac{E_d}{RT} \right] \exp \left[-\frac{b}{f(\alpha, T)} \right], \quad (1.21)$$

$$f(\alpha, T) = 0.00048(T - T_g(\alpha)) + 0.025, \quad (1.22)$$

где E_d – энергия активации диффузии (в работе Саймон и Гилхама она составила $140 \text{ кДж моль}^{-1}$), A и b – параметры, $f(\alpha, T)$ – свободный объём полимера. После учёта ряда факторов исследователям удалось удовлетворительно параметризовать экспериментальные данные.

Вторая стратегия учёта диффузионных ограничений на кинетику отверждения связана с работами Ван Аша и др. [66, 74, 75, 112] и базируется на уравнении 1.23:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{total} = DF(\alpha, T) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{chem} = DF(\alpha)k_r(T)f(\alpha), \quad (1.23)$$

где $DF(\alpha, T)$ – диффузионный фактор, $(d\alpha/dt)_{chem}$ соответствует скорости реакции в отсутствие диффузионных ограничений, $(d\alpha/dt)_{total}$ представляет собой экспериментально наблюдаемую скорость реакции. В настоящем исследовании учёт диффузионных ограничений осуществляется в рамках подхода Ван Аша.

Комбинируя уравнения 1.12 и 1.23 можно вывести уравнение 1.24, связывающее диффузионный фактор и константу скорости диффузии:

$$DF(\alpha, T) = \frac{k_d(\alpha, T)}{k_d(\alpha, T) + k_r(T)} \quad (1.24)$$

Диффузионный фактор корректирует скорость химической реакции в условиях ограниченной подвижности полимерных сегментов. Его значения варьируются в диапазоне от 1 до 0 (в стеклообразном состоянии). Диффузионный фактор может быть оценён как отношение наблюдаемой скорости реакции к скорости реакции в отсутствие диффузионных ограничений. Диффузионный фактор также может быть рассчитан экспериментально по уравнению 1.25 [74]:

$$DF(\alpha, T) \approx DF^*(\alpha, T) = \frac{C_p(\alpha, T) - C_{pg}(\alpha, T)}{C_{pl}(\alpha, T) - C_{pg}(\alpha, T)}, \quad (1.25)$$

где $DF^*(\alpha, T)$ – фактор мобильности, учитывающий потери в кооперативной подвижности в ходе витрификации; индексы l и g соответствуют теплоёмкостям до и после витрификации. Представленные в уравнении 1.25 теплоёмкости могут быть определены из данных ДСК с температурной модуляцией. Продемонстрировано, что для полимеризации эпоксиаминных систем экспериментальные значения фактора мобильности близки значениям рассчитанного диффузионного фактора [66].

Для параметризации зависимости $DF(\alpha, T) - \alpha$ используется уравнение Фурнье [113] (уравнение 1.26):

$$DF(\alpha, T) = \frac{2}{1 + \exp[(\alpha - \alpha_f)/b]} - 1, \quad (1.26)$$

где α_f – максимальная конверсия в ходе эксперимента, а b – эмпирический параметр; для этой задачи также используется уравнение Коула [114] (уравнение 1.27):

$$DF(\alpha, T) = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]}, \quad (1.27)$$

где α_c – критическая конверсия, соответствующая переходу в режим диффузионного контроля, C – константа.

В литературе имеется ограниченная информация об использовании диффузионного фактора при описании полициклотримеризации. Так Ву и Ми при изучении изотермического отверждения смесей цианат на основе фенол-формальдегидной смолы / поли(фениленоксид) рассчитывали диффузионный фактор и параметризовали его уравнением Коула [115].

Подытожив результаты кинетического анализа тримеризации, представленного в литературе, можно сделать ряд выводов. Во-первых, применимость кинетических моделей тримеризации в ряде случаев зависит от объекта исследования и его чистоты. Во-вторых, значения кинетических

параметров, представленные в литературе для одного и того же цианатного эфира, могут отличаться. В-третьих, для полимеризации цианатных эфиров переход в режим диффузионного контроля зачастую наблюдается ранее витрификации.

2.3 Взаимосвязь между структурой и реакционной способностью

Поиск корреляции между структурой и реакционной способностью является одной из фундаментальных задач в химии [116]. Подобные корреляции не только помогают анализировать механизм процессов, но также позволяют предсказать исход химических реакций.

Начиная с формирования физической органической химии как отдельной дисциплины, вопрос о взаимосвязи между структурой реагентов и их реакционной способности в конкретном химическом процессе стоял наиболее остро. Теоретическое решение подобной задачи является чрезвычайно сложным и поэтому исследователи были вынуждены обратиться к эмпирическим и полуэмпирическим методам.

Значительная часть количественных корреляций «структура – реакционная способность» основаны на принципе линейной зависимости свободных энергий, сформулированном Эвансом и Поляни в 1938 г. [117]. Данный принцип можно считать количественной интерпретацией правила «подобные вещества реагируют подобно». Согласно этому принципу [118, 119], если молекулу можно представить как совокупность реагирующей группы X и нереагирующего остатка R, между которыми отсутствуют специфические взаимодействия, то:

1. Для любой реакции, затрагивающей X, изменения $\Delta\mu^\ddagger$ (разность химических потенциалов реагентов и переходного состояния), вызываемые изменениями в R, линейно связаны с изменениями $\Delta\mu^0$ (разность химических потенциалов реагентов и продуктов реакции) в той же реакции;

2. Вызываемые изменениями в R изменения $\Delta\mu^\ddagger$ или $\Delta\mu^0$ для одной реакции с участием группы X_1 линейно связаны с соответствующими величинами для другой реакции с участием X_1 и для той же реакции с участием другой группы X_2 .

С использованием оператора Леффлера δ_R принцип линейной зависимости свободных энергий можно выразить уравнениями 1.28 и 1.29:

$$\delta_R \Delta\mu_1^\ddagger = a_1 \delta_R \Delta\mu_1^0, \quad (1.28)$$

$$\delta_R \Delta\mu_1^\ddagger = b_{12} \delta_R \Delta\mu_2^\ddagger = a_2 b_{12} \delta_R \Delta\mu_2^0, \quad (1.29)$$

где a и b – коэффициенты пропорциональности, не зависящие от R, но зависящие от рассматриваемых реакций; цифры обозначают номер реакции.

Поскольку δ_R отражает структурные изменения при постоянной температуре, уравнения 1.28 и 1.29 могут быть преобразованы к следующему виду (уравнения 1.30 и 1.31):

$$\delta_R \lg k_1 = a_1 \delta_R \lg K_1, \quad (1.30)$$

$$\delta_R \lg k_1 = b_{12} \delta_R \lg k_2 = a_2 b_{12} \delta_R \lg K_2, \quad (1.31)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакций 1 и 2, а K_1 и K_2 – константы равновесия тех же реакций.

Общим ограничением применимости принципа линейной зависимости свободных энергий являются структурные изменения δ_R , происходящие в непосредственной близости от реакционного центра. Структурные изменения, приводящие к неравномерности в изменении $\Delta\mu^\ddagger$ и $\Delta\mu^0$, также не позволяют использовать принцип линейной зависимости свободных энергий.

Одними из первых и наиболее изученных корреляций, основанных на принципе линейной зависимости свободных энергий, стали каталитические зависимости Бренстеда, которые связывают константы скоростей

гомогенных каталитических реакций, протекающих по механизму общего кислотного (основного) катализа, с константами кислотности (основности). Для общего кислотного катализа корреляции данного типа можно представить в виде уравнения 1.32:

$$\delta_R \lg k_c = \alpha \delta_R \lg K_a, \quad (1.32)$$

где K_a – константа кислотности катализатора, параметр δ_R характеризует структурные изменения в катализаторе, а параметр α характеризует каталитическую реакцию и не зависит от катализатора. Для различных каталитических реакций зависимость $\lg k - \lg K$ является линейной. Изначально рассмотренные на примере каталитического разложения натроамида ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$), корреляции Бренстеда стали использоваться для множества других реакций [118], включая гетерогенные процессы [120]. Ограничениями каталитических зависимостей Бренстеда является стерический эффект и эффект гидратации [121]. Последние приводят к отклонению экспериментальных данных от линейной зависимости.

Наиболее известной корреляцией «структура – реакционная способность» является уравнение Гаммета [118, 122-124]. Уравнение Гаммета использует следующий подход: если две серии констант скоростей или равновесия линейно зависят от третьей серии, то они находятся в линейной зависимости между собой. Это означает, что можно связывать между собой различные серии констант (скорости или равновесия), используя одну в качестве стандартной. Классическое уравнение Гаммета, связывающее относительную реакционную способность (или термодинамическую константу равновесия) ряда ди- и полизамещенных производных бензола, имеет вид уравнений 1.33 и 1.34:

$$\lg k_{ij} - \lg k_{0j} = \rho_j \sigma_i, \quad (1.33)$$

$$\sigma_i = \lg K_i - \lg K_0, \quad (1.34)$$

где k_{ij} – константа скорости реакции или равновесия реакции j при наличии заместителя i , k_{0j} – та же константа в отсутствие заместителя i , σ_i – константа заместителя, ρ_j – константа реакции, K_0 – константа кислотности бензойной кислоты, K_i – константа кислотности замещённой бензойной кислоты. Ионизация бензойных кислот в водных растворах выбрана в качестве стандартной серии. Константа заместителя σ_i учитывает влияние заместителя на перераспределение электронной плотности вблизи реакционного центра, т.е. учитывает электронное влияние заместителей. Электроноакцепторные группы увеличивают константу ионизации бензойных кислот и потому величина σ для них является положительной. Для электронодонорных групп наблюдается противоположная тенденция. Константа реакции ρ_j является мерой чувствительности реакции или равновесия к электронным эффектам заместителя. Если скорость реакции увеличивается за счёт электроноакцепторных заместителей ($k_{ij} > k_{0j}$ при $\sigma > 0$) и уменьшается за счёт электронодонорных заместителей ($k_{ij} < k_{0j}$ при $\sigma < 0$), то согласно уравнению 1.33 константа реакции положительна ($\rho > 0$). В противоположном случае константа реакции отрицательна. Применение корреляции Гаммета для количественного анализа реакционной способности также называется “сигма-ро анализ”.

Уравнение Гаммета имеет линейную форму в координатах $\lg(k_{ij}/k_{0j}) - \sigma_i$ для производных бензола, имеющих в структуре заместители в *мета*- и *пара*-положениях относительно функциональной группы, вступающей в реакцию. Ряд ограничений приводит к отклонению графика от линейности. Точки, соответствующие алифатическим соединениям и *орто*-производным бензола, не ложатся на линейную зависимость, что объясняется специфическими короткодействующими взаимодействиями, именуемыми пространственным (стерическим) эффектом. Отклонение от линейной зависимости некоторых точек, соответствующих *пара*-положению заместителей, объясняется прямым резонансным взаимодействием функциональной группы и заместителя. Принятая аддитивность констант

заместителей полизамещённых ароматических соединений также реализуется не всегда. Отдельной сложностью является применение уравнения Гаммета к многостадийным процессам, в которых может происходить смена скорость-лимитирующих стадий и изменение механизма в целом. Поскольку константы скорости индивидуальных реакций имеют различный отклик на изменение электронной плотности, обусловленный заместителем, значение и знак константы реакции ρ_j может изменяться при изменении условий реакции и смены скорость-лимитирующей стадии [125]. Это обстоятельство приводит к отклонению корреляции Гаммета от линейности (рисунок 1.17). Смена механизма, вызванная изменением среды, также приводит к отклонению графика от линейности. Тем не менее, несмотря на достаточно большое количество ограничений, корреляции Гаммета широко применяются в физической органической химии для изучения влияния электронных эффектов на реакционную способность не только производных бензола, но и полиароматических [126], гетероароматических [127], ненасыщенных неароматических соединений [128]. В редких случаях уравнения Гаммета используется в реакциях полимеризации [129]. Константы заместителя σ могут быть определены не только экспериментально, но и теоретическим расчётом с помощью теории функционала плотности [130], что может потенциально расширить область применения уравнения Гаммета. Попытки модификации корреляции Гаммета предпринимаются и в настоящее время с целью расширения диапазона реакций и улучшения качества корреляций [131].

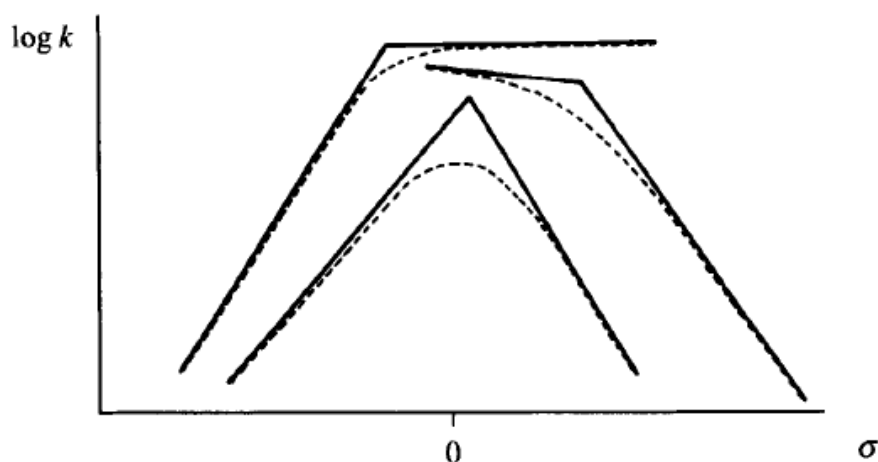


Рисунок 1.17 – Типичные отклонения от линейности корреляции Гаммета, вызванные изменением скорость-лимитирующей стадии в ходе варьирования заместителя [125].

Известной модификацией уравнения Гаммета является уравнение Гаммета-Тафта. Тафт предложил, чтобы эффект прямого резонанса, приводящий к выпадению экспериментальных точек из корреляции Гаммета, характеризовался независимой константой заместителя [132]. Объединённое уравнение Гаммета-Тафта имеет форму уравнения 1.35:

$$\lg k - \lg k_0 = \rho_i \sigma_i + \rho_r \sigma_r, \quad (1.35)$$

где константы σ_i и σ_r характеризуют индуктивный и резонансный эффект заместителя.

Уравнение Юкава-Цуно [133, 134] также являются известным примером корреляций, учитывающих электронное влияние заместителей на константу скорости некоторых реакций в растворе.

Поиск корреляций «структура – реакционная способность» осуществляется и для некоторых реакций полимеризации в растворе. Одной из первых количественных корреляций подобного типа является *Q-e* схема для реакций сополимеризации непредельных углеводородов с различными заместителями [135]. Сложность поиска взаимосвязей между структурой и

реакционной способностью для сополимеризации заключается в том, что константа скорости роста цепи зависит от структурных характеристик обоих мономеров. Решение данной проблемы с помощью Q - e схемы основано на уравнении 1.36:

$$k_{12} = Q_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2), \quad (1.36)$$

где k_{12} – константа скорости роста цепи при сополимеризации радикала 1 и мономера 2; Q – параметр, отражающий общую реакционную способность мономера (данный параметр пропорционален среднему геометрическому относительной реакционной способности данного мономера в сополимеризации с другими мономерами); e – параметр, пропорциональный предполагаемому постоянному электрическому заряду у макрорадикала 1 и у двойной связи мономера 2. Q - e схема основана на ряде серьёзных допущений [136]: (1) предполагается, что на всех реагирующих частицах присутствует постоянный электрический заряд; (2) предполагается, что полярность мономера идентична полярности макрорадикала, концевое звено которого образовано этим мономером; (3) не учитывается влияние диэлектрической проницаемости среды на константу скорости сополимеризации.

Практический интерес, как правило, представляет не абсолютное значение константы скорости, а относительная реакционная способность (уравнение 1.37):

$$r_{12} = k_{11}/k_{12} = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (1.37)$$

Экспериментальное определение отношений реакционной способности двух мономеров для бинарной системы не позволяет определить одновременно 4 параметра; чтобы отождествить эти четыре величины с числовыми значениями, необходимо присвоить по существу произвольные значения одной паре параметров Q и e , что является четвёртым допущением. Значения $Q = 1.0$ и $e = -0.8$ почти повсеместно применяются для стирола и используются в качестве произвольных параметров.

Важным преимуществом $Q-e$ схемы является возможность расчёта пары параметров Q и e для сополимеризации двух отличных от стирола мономеров из реакционной способности этих мономеров относительно стирола. Если каждый из n различных мономеров сополимеризовать отдельно со стиролом и таким образом определить их параметры Q и e , тогда можно предсказать отношения реакционной способности мономеров для $n(n-1)/2$ других бинарных комбинаций мономеров, которые не включают стирол.

$Q-e$ схема является эмпирическим методом определения относительной реакционной способности непредельных углеводородов в реакции сополимеризации. Существуют некоторые теоретические обоснования данной корреляции [137]. Средняя ошибка в предсказаниях реакционной способности по $Q-e$ схеме довольно велика [138]. Для более корректной оценки реакционной способности была предложена $Q-e-e^*$ схема, которая учитывает различие в распределении заряда в макрорадикале и мономере [139, 140]. Тем не менее, модифицированная схема широкого распространения не получила. В настоящий момент также предпринимаются попытки модернизации оригинальной $Q-e$ схемы [141].

Бэмфорд и Дженкинс [142-144] для преодоления ограничений $Q-e$ схемы предложили новый подход (именуемый в дальнейшем схемой Бэмфорда и Дженкинса), основанный на двух принципах – (1) отказе от необходимости приравнивать полярности мономеров и сопряжённых им радикалов и (2) на использовании экспериментально определённых параметров без необходимости произвольного присвоения им каких-либо значений. Для отражения общей (неполярной) компоненты реакционной способности радикала была выбрана константа скорости передачи цепи на толуол ($k_{3,T}$), а для учёта полярной части – константа Гаммета σ для заместителя атома углерода, находящегося в α -положении относительно радикала. Оригинальное выражение для схемы Бэмфорда и Дженкинса представлено ниже (уравнение 1.38):

$$\lg k_{12} = \lg k_{3,T} + \alpha_2 \sigma_1 + \beta_2, \quad (1.38)$$

где k_{12} – константа скорости роста цепи при сополимеризации радикала 1 и мономера 2, а параметры α и β – меры полярной и неполярной (общей) составляющей реакционной способности мономера 2. Зависимость $(\lg k_{12} - \lg k_{3,T}) - \sum \sigma_1$ является линейной.

Недостатком схемы Бэмфорда и Дженкинса в оригинальном виде стало то, что константа скорости передачи цепи на толуол $k_{3,T}$ – практически недоступная величина. Поскольку данная константа была введена авторами как стандарт неполярной составляющей реакционной способности радикала, она не является исключительной. В качестве альтернативы была предложена константа скорости присоединения стирола к макрорадикалу 1 (k_{1S}). Недостатком схемы Бэмфорда и Дженкинса являлось также использование абсолютных значений констант скорости. Для устранения данного недочёта в уравнении 1.38 было решено использовать относительные скорости реакции. Дополнительной трудностью стало использование констант Гаммета σ для заместителя, надёжные значения которых даже сегодня доступны для ограниченного числа заместителей. Более того, дискуссионным является вопрос о простом алгебраическом сложении значения σ для учёта одновременного влияния нескольких заместителей. Вместо константы Гаммета было предложено использовать новый параметр полярности π_1 , который рассчитывается по уравнению 1.39:

$$\pi_1 = 0.385 \lg(r_{1A}/(0.377r_{1S})), \quad (1.39)$$

где r_{1A} – относительная скорость присоединения акрилонитрила к макрорадикалу 1, r_{1S} – относительная скорость присоединения стирола к макрорадикалу 1. Модифицированная схема Бэмфорда-Дженкинса имеет форму уравнения 1.40:

$$\lg r_{12} = \lg r_{1S} - u_2 \pi_1 - v_2, \quad (1.40)$$

где u и v – новые меры полярной и неполярной составляющей реакционной способности.

Модифицированная схема Бэмфорда-Дженкинса отличается значительно большей точностью в сравнении с Q-е схемой [138]. Однако она, как и Q-е схема требует большого количества экспериментальных данных относительной реакционной способности, часть из которых может быть известна из табличных данных [145]. Оказывается также возможным использование квантовохимических дескрипторов для расчёта параметров реакционной способности [146].

Поиск корреляций “структура – реакционная способность” осуществляется и для других, помимо сополимеризации, способов проведения радикальной полимеризации в растворе. В литературе представлены корреляции для полимеризации с участием нитроксидного радикала (NPM) [116, 147], радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) [148, 149] и обратимой аддитивно-фрагментационной полимеризации с передачей цепи (RAFT) [150, 151]. Как правило, представленные корреляции представляют собой количественные и полуколичественные выражения, связывающие константу скорости (равновесия) скорость-лимитирующей стадии и структуру реагирующих частиц через различные дескрипторы. Так, например, для обратимой реакции инициирования, сопровождающейся образованием нитроксидного и алкильного радикалов представлена следующая многопараметровая корреляция Ингольда-Тафта в форме уравнения 1.41:

$$\lg k_d = \lg k_{d,0} + \rho_{RS}\sigma_{RS} + \rho_U\sigma_U + \delta v, \quad (1.41)$$

где σ_U , σ_{RS} , v – молекулярные дескрипторы (константы), отвечающие за влияние заместителей $R_1 - R_3$ посредством индукционного и стерического механизмов; σ_{RS} – молекулярный дескриптор стабильности радикала; δ – константа чувствительности реакции к стерическому эффекту заместителя.

Таким образом, решение вопроса о взаимосвязи между структурой и реакционной способностью не является тривиальным. Даже для сравнительно простых объектов (как, например, замещённых ароматических соединений) не всегда возможно связать константу скорости реакции в конкретной реакции и структуру объекта. Уравнения Гаммета и их модификации, несмотря на более чем полувековую историю, используются для ограниченного числа реакций. Более того, большинство из вышеперечисленных корреляций учитывают в основном электронное влияние заместителей на реакционную способность активного центра. Тем не менее, проявление эффекта резонанса, например, приводит к выпадению экспериментальных точек из корреляций. Известные корреляции для реакции полимеризации требуют либо одновременно большого количество экспериментальных данных (Q-e схема и схема Бэмфорда-Дженкинса), либо требуют большого количества структурных параметров (т.е. представляют собой многопараметровые корреляции). Корреляции «структура – реакционная способность» для реакций в расплаве и твёрдой фазе (для циклотримеризации цианатных эфиров в частности) в литературе практически не встречаются. Это, по-видимому, обусловлено тем, что помимо электронного фактора, на реакционную способность также влияет фактор межмолекулярных взаимодействий.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты

Фенол (99.5%, Acros Organics), цианоген бромид (97%, Acros Organics), NaOH (98%, Sigma Aldrich), триэтиламин (>99%, Fisher Chemical), полиэтиленгликоль (1500, Sigma Aldrich), сульфат натрия (безводный, >99.5%, Химмед), 4-фенилфенол (97%, Sigma-Aldrich), бензоилхлорид (>98%, Acros Organics), пиридин (99.5%, ЭКОС-1), бром (99.6%, Acros Organics), уксусная кислота (>99%, Реахим), ацетат натрия (>99%, ТатХимПродукт), гидросульфат натрия (99%, Камхимком), гидроксид калия (>86%, ТатХимПродукт), иодметан (99%, Acros Organics), карбонат калия (98%, Химмед), бромбензол (99%, Acros Organics), *n*-бутиллитий (2.5М раствор в гексане, Acros Organics), триизопропилборат (>98%, Acros Organics), тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0) (99%, Acros Organics), трибромид бора (99+%, Acros Organics), гидрохинон (99%, Acros Organics), 4,4'-дигидроксибифенил (97%, Sigma-Aldrich), 4-броманизол (>99%, Sigma Aldrich), 1,3,5-трибромбензол (98%, Acros Organics), 4-бромацетофенон (>98%, Acros Organics), тетрахлорсилан (99%, Sigma Aldrich), 1,1,1-трис(4-гидроксифенил)этан (98%, Tokyo Chemical Industry Chemicals), 4-*трет*-бутилфенол (99%, Sigma Aldrich), формальдегид (37.5 м.% раствор в воде, Fisher Chemical), железо порошковое (>99%, Sigma Aldrich), адамантан (>99%, Sigma Aldrich), сульфит натрия (безводный, >99%, Химмед), пентаоксид фосфора (>98%, Вектон), бромбензол (>99.5%, ТатХимПродукт), дифенилсульфон (97%, Acros Organics) CH₂Cl₂ (>99.5%, ЭКОС-1), соляная кислота (>35%, Компонент-Реактив), диметилсульфоксид (>99%, ЭКОС-1), этилацетат (>99.7%, ЭКОС-1), гексан (>99.5%, ЭКОС-1), толуол (>99.8%, ЭКОС-1), *o*-ксилол (>99.7%, ЭКОС-1), CHCl₃ (>99.5 %, ЭКОС-1), изопропиловый спирт (>99.8%, Реахим) и силикагель (60 Å, Machery-Nagel) использовались в том виде, в каком они были приобретены. Ацетон (>98%, Химмед) очищался перегонкой над пентаоксидом фосфора

непосредственно перед использованием. Тетрагидрофуран (>98%, Химмед) был очищен перегонкой над натрием (>99%, Вектон). Этанол (95%, РФК) был абсолютирован последовательной перегонкой над оксидом кальция (96%, Реахим) и гидридом кальция (>97%, Sigma Aldrich).

2.2 Синтез целевых соединений

Фенилцианат (**1**, рисунок 2.1) был получен по методике двухфазного синтеза [152]. Фенол (15.0 г, 0.16 моль) был растворён в 5 % по массе растворе гидроксида натрия в воде (7.0 г NaOH, 0.175 моль, 133 мл деионизированной воды). Цианоген бромид (25.3 г, 0.24 моль) был растворён в дихлорметане. Полученные растворы охлаждались до 5 °С. Далее к каждому раствору было добавлено 50 мкл триэтиламина (медиатор межфазного переноса), а к раствору цианоген бромида было дополнительно добавлено 50 мг полиэтиленгликоля (эмульгатор). Далее раствор фенолята натрия прикапывался к раствору цианоген бромида при 5 °С и интенсивном перемешивании для получения эмульсии. После окончания добавления раствора фенолята натрия реакционная смесь перемешивалась в течение одного часа при постепенном нагреве до комнатной температуры. Органический слой был отделён на делительной воронке и промыт деионизированной водой несколько раз. После сушки полученного раствора над безводным сульфатом натрия растворитель был отогнан на ротационном испарителе. Образовавшийся остаток очищался вакуумной перегонкой. Выход 13.3 г (70 %). $T_{пл}$ (температура плавления) = -1.0 °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (cm^{-1}): 2279, 2235 (функциональная группа -OCN). 1H ЯМР ($CDCl_3 - d1$). δ (м.д.): 7.47-7.45 (м., ArH, 2H), 7.33-7.30 (м., ArH, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3 - d1$) δ (м.д.): 153.03, 130.62, 126.99, 115.42, 108.87. Время удерживания (ВЭЖХ, элюент – CH_3CN/H_2O) – 1.99 мин, чистота – 99.5%.

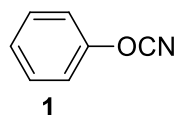


Рисунок 2.1 – Структура *фенилцианата* (1).

4-цианато-1,1'-бифенил (2, рисунок 2.2) был синтезирован по стандартной методике взаимодействием исходного фенола с цианоген бромидом в присутствии триэтиламина в среде органического растворителя [153] (далее – «стандартная методика»). К смеси цианоген бромида (9.33 г, 0.088 моль) и 4-фенилфенола (10.0 г, 0.059 моль) в безводном ацетоне по каплям при интенсивном перемешивании был добавлен раствор триэтиламина (12.25 мл, 0.088 моль) в ацетоне при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. После прикапывания всего раствора триэтиламина реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 20 минут. Далее, образовавшаяся соль триэтиламмоний бромида была отфильтрована, а растворитель из фильтрата отогнан на ротационном испарителе. Полученный остаток растворялся в дихлорметане и промывался несколькими порциями деионизированной воды. Органический слой далее отделялся на делительной воронке и сушился над безводным сульфатом натрия. Очистка цианатного эфира проводилась колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента и последующей перекристаллизацией из гексана. Выход 9.4 г (82 %). $T_{\text{пл}} = 62.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (cm^{-1}): 2277, 2262, 2237 (функциональная группа - OCN). ^1H ЯМР ($\text{CDCl}_3 - \text{d1}$) δ (м.д.): 7.66-7.65 (м., ArH, 2H), 7.56-7.54 (м., ArH, 2H), 7.47-7.45 (м., ArH, 2H), 7.40-7.37 (м., ArH, 3H). ^{13}C ЯМР ($\text{CDCl}_3 - \text{d1}$) δ (м.д.): 152.33, 140.37, 139.38, 129.20, 129.14, 128.08, 127.23, 115.74, 108.90. Время удерживания (ВЭЖХ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) – 2.41 мин, чистота – 99.7 %.

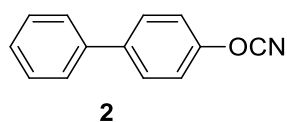


Рисунок 2.2 – Структура 4-цианато-1,1'-бифенила (2).

4-Бифениловый эфир бензойной кислоты, 4-бензоилокси-4'-бромбифенил, 4-бromo-4'-гидроксибифенил, 4-бром-4'-метоксибифенил, фенилборная кислота, [1,1':4',1'']терфенил-4''-ол были синтезированы в соответствии с известными методиками [154-157].

Синтез 4-метокси-*n*-терфенила. К раствору фенилборной кислоты (1.9 г, 0.015 моль) и 4-бром-4'-метоксибифенила (2.0 г, 0.008 моль) в безводном тетрагидрофуране в токе аргона при 80 °С было добавлено 6.9 мл 2 М раствора карбоната натрия (0.012 моль). Через 30 минут перемешивания к полученной смеси был добавлен тетраakis(трифенилфосфин)палладий (0.46 г, 0.0004 моль). Далее реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 72 часов. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси были добавлены дихлорметан и деионизированная вода. Органическая фаза была отделена на делительной воронке, промыта несколькими порциями деионизированной воды и осушена над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя полученный остаток был очищен колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента. Выход 1.17 г (56%). $T_{пл} = 225.4$ °С (ДСК, 10 °С мин⁻¹). ¹Н ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 7.67-7.62 (м., ArH, 6H), 7.61-7.57 (м., ArH, 2H), 7.47-7.44 (м., ArH, 2H), 7.38-7.36 (м., ArH, 1H), 7.02-6.98 (м., ArH, 2H), 3.87 (с., -CH₃, 3H).

4-цианато-1,1':4',1''-терфенил (3, рисунок 2.3) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента и перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 88%. $T_{пл} = 173.1$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (см⁻¹): 2274, 2239 (функциональная группа -OCN). ¹Н ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 7.72-7.69 (м., ArH, 4H), 7.66-7.63 (м., ArH, 4H), 7.50-7.46 (м., ArH, 2H), 7.42-7.37 (м., ArH, 3H). ¹³С ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 152.40, 141.00, 140.50, 139.90, 138.23, 129.09, 129.04, 127.87,

127.74, 127.61, 127.21, 115.84, 108.91. Время удерживания (ВЭЖХ, CH₃CN/H₂O) – 3.60 мин., чистота – 99.4 %.

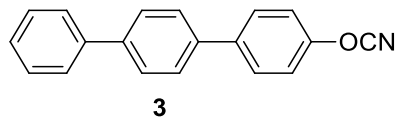


Рисунок 2.3 – Структура 4-цианато-1,1':4',1''-терфенила (**3**).

1,4-дицианатобензол (**4**, рисунок 2.4) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента, перекристаллизацией из системы дихлорметан/гексан и вакуумной сублимацией. Выход 72 %. $T_{пл} = 114.2$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (см⁻¹): 2273, 2242 (функциональная группа -OCN). ¹H ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 7.43 (с., ArH, 4H). ¹³C ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 150.74, 117.76, 108.15. Время удерживания (ВЭЖХ, CH₃CN/H₂O) – 1.71 мин, чистота – 99.34 %.

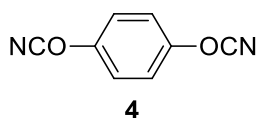


Рисунок 2.4 – Структура 1,4-дицианатобензола (**4**).

4,4'-дицианато-1,1'-бифенил (**5**, рисунок 2.5) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента и перекристаллизацией из системы дихлорметан/гексан. Выход 75 %. $T_{пл} = 137.6$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (см⁻¹): 2269, 2237 (функциональная группа -OCN). ¹H ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 7.63-7.62 (д., ArH, 4H, J=8.73 Hz), 7.41-7.40 (д., ArH, 4H, J=8.73 Hz). ¹³C NMR (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 152.80, 138.47, 129.30, 116.09, 108.67. Время удерживания (ВЭЖХ, CH₃CN/H₂O) – 2.03 мин, чистота – 99.77 %.

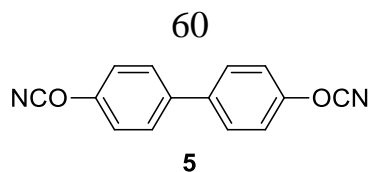


Рисунок 2.5 – Структура 4,4'-дицианато-1,1'-бифенила (5).

Приготовление 20 % по массе раствора 4,4'-дицианато-1,1'-бифенила (5) в дифенилсульфоне.

Мономер **5** (200 мг) и 800 мг дифенилсульфона были совместно расплавлены при 140 °С в закрытой стеклянной вialsе с магнитной мешалкой до образования прозрачного однородного раствора. После охлаждения до комнатной температуры полученный твёрдый раствор был осторожно измельчён до порошкообразного состояния в агатовой ступке и затем использован для измерений методом ДСК.

Приготовление пористого полимера на основе 4,4'-дицианато-1,1'-бифенила (5).

Дифенилсульфон и мономер **5** были взвешены в необходимом количестве в стеклянной ампуле. Стеклянная ампула была продута аргоном и герметично запаяна с помощью газовой горелки. Полученная смесь была нагрета до 200 °С до образования прозрачного раствора и далее помещена в предварительно нагретую до 300 °С муфельную печь. Полимеризация проводилась в течение 55 мин. После полимеризации полученный светло-коричневый образец был охлаждён до комнатной температуры, тщательно перемолот и промыт тетрагидрофураном в экстракторе Сокслета (48 ч). Полученный образец пористого полимера затем сушили в вакууме при 150 °С. Выход полимера составил 93 %.

(4-Метоксифенил)борная кислота, 4,4-диметокси-1,1':4',1''-терфенил, 4,4''-дигидрокси-1,1':4',1''-терфенил были синтезированы по известным методикам [158, 159].

4,4''-дицианато-1,1':4',1''-терфенил (**6**, рисунок 2.6) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента и перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 70%. $T_{пл} = 189.7$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК ($см^{-1}$): 2276, 2261, 2231 (функциональная группа -OCN). 1H ЯМР ($CDCl_3 - d1$) $\delta(м.д.)$: 1H ЯМР ($CDCl_3 - d1$) $\delta(м.д.)$: 7.71-7.69 (д., ArH, 4H, $J=8.84$ Hz), 7.65 (с., ArH, 4H), 7.42-7.40 (д., ArH, 4H, $J=8.85$ Гц). ^{13}C NMR ($CDCl_3 - d1$) $\delta(м.д.)$: 152.61, 139.62, 139.02, 129.15, 127.85, 115.96, 108.85. Время удерживания (ВЭЖХ, CH_3CN/H_2O) – 2.03 мин., чистота – 99.62 %.

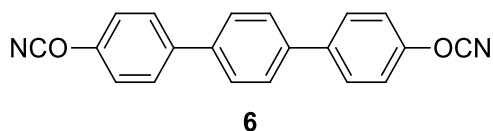


Рисунок 2.6 – Структура *4,4''-дицианато-1,1':4',1''-терфенила* (**6**).

1,3,5-три(4-метоксифенил)бензол, *1,3,5-три(4-гидроксифенил)бензол* были синтезированы по известным методикам [160, 161].

Синтез *1,3,5-три(4-цианатофенил)бензола* (**8**, рисунок 2.7). К смеси цианоген бромида (3.9 г, 0.0368 моль) и *1,3,5-три(4-гидроксифенил)бензола* (1.71 г, 0.0048 моль) в безводном тетрагидрофуране по каплям при интенсивном перемешивании был добавлен раствор триэтиламина (5.12 мл, 0.0368 моль) в тетрагидрофуране при -30 °С. После прикапывания всего раствора триэтиламина смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. Далее образовавшийся белый осадок был отфильтрован. Поскольку продукт реакции ограниченно растворяется в тетрагидрофуране, белый осадок был промыт несколькими порциями деионизированной воды с целью удаления соли триэтиламмоний бромида и объединён с фильтратом. Далее тетрагидрофуран был отогнан на ротационном испарителе, полученный остаток был растворён в дихлорметане и промыт несколькими порциями деионизированной воды. Органический слой далее был отделён на

делительной воронке и осушен над безводным сульфатом натрия. Очистка цианатного эфира проводилась колоночной хроматографией с использованием дихлорметана как элюента и перекристаллизацией из ацетонитрила. Выход 80%. $T_{пл} = 264.8$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (см^{-1}): 2271, 2236 (функциональная группа -OCN). ^1H ЯМР ($\text{CDCl}_3 - \text{d1}$) $\delta(\text{м.д.})$: 7.76-7.70 (м., ArH, 12H), 7.45-7.44 (м., ArH, 6 H). ^{13}C NMR ($\text{CDCl}_3 - \text{d1}$) $\delta(\text{м.д.})$: 152.85, 141.24, 139.66, 129.5, 125.75, 116.09, 108.75. Время удерживания (ВЭЖХ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) – 2.89 мин, чистота – 98.67 %.

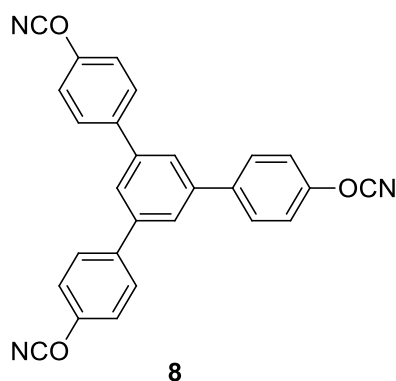


Рисунок 2.7 – Структура 1,3,5-три(4-цианатофенил)бензола (**8**).

1,3,5-трис(4-бромфенил)бензол, 1,3,5-трис-[4-(4-метоксифенил)фенил]бензол), 1,3,5-трис-[4-(4-гидроксифенил)фенил]бензол были синтезированы по известным методикам [162, 163].

1,3,5-трис-[4-(4-цианатофенил)фенил]бензол (**9**, рисунок 2.8) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием CH_2Cl_2 в качестве элюента. Выход 72 %. $T_{пл} = 273.1$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (см^{-1}): 2264, 2234 (функциональная группа -OCN). ^1H ЯМР ($\text{CDCl}_3 - \text{d1}$) $\delta(\text{м.д.})$: 7.69-7.54 (м., ArH, 12H), 7.60-7.26 (м., ArH, 12H), 7.74 (с., ArH, 3H). ^{13}C ЯМР ($\text{CDCl}_3 - \text{d1}$) $\delta(\text{м.д.})$: 152.36, 141.85, 140.53, 139.59, 138.63, 129.02, 127.97, 127.66, 125.23, 121.07, 115.78. Время удерживания (ВЭЖХ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) – 12.10 мин, чистота – 99 %. Кристаллографические данные для

$C_{46}H_{29}Cl_2N_3O_3$ ($M = 742.62$ г моль⁻¹): триклинная, пространственная группа P-1 (no. 2), $a = 10.3354(2)$ Å, $b = 11.4326(2)$ Å, $c = 15.9093(2)$ Å, $\alpha = 107.324(2)^\circ$, $\beta = 99.5630(10)^\circ$, $\gamma = 94.157(2)^\circ$, $V = 1754.72(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 99.8(8)$ К, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 2.059$ мм⁻¹, $D_{\text{расч}} = 1.406$ г см⁻³; 21578 отражений ($5.936^\circ \leq 2\Theta \leq 153.09^\circ$), 7081 из которых уникальны ($R_{\text{int}} = 0.0389$, $R_{\text{sigma}} = 0.0396$) были использованы во всех расчётах. Конечный R_1 составил 0.0650 ($I > 2\sigma(I)$) и wR_2 составил 0.2107. Номер CCDC: 2077466. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа были получены кристаллизацией из смеси дихлорметан/гексан.

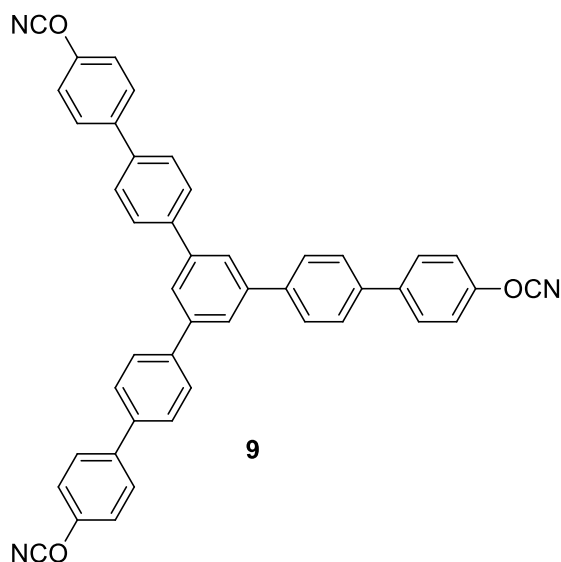


Рисунок 2.8 – Структура 1,3,5-трис-[4-(4-цианатофенил)фенил]бензола (9).

1,3-дибромадамантан, 1,3-бис(4-гидроксифенил)адамантан были синтезированы по известной методике [164, 165].

1,3-бис(4-цианатофенил)адамантан (10, рисунок 2.9) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента и перекристаллизацией из системы дихлорметан/гексан. Выход 81 %. $T_{\text{пл}} = 122.0$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (см⁻¹): 2269, 2236 (функциональная группа -OCN). ¹H ЯМР ($CDCl_3 - d_1$) δ (м.д.): 7.47 (д., ArH, 4H, $J=8.4$ Гц), 7.27 (д., ArH, 4H, $J=8.4$ Гц), 2.38 (с., -CH-, 2H), 2.00-

1.97 (м., -CH₂-, 8H), 1.83 (с., -CH₂-, 2H). ¹³C ЯМР (CDCl₃ – d1) δ (м.д.): 150.97, 149.19, 126.98, 115.02, 108.98, 49.02, 42.11, 37.22, 35.47, 29.32. Время удерживания (ВЭЖХ, CH₃CN/H₂O) – 2.14 мин, чистота – 99.49 %. Кристаллографические данные для C₂₄H₂₂N₂O₂ (M = 370.43 г моль⁻¹): триклинная, пространственная группа P-1 (но. 2), a = 7.3404(3) Å, b = 10.5239(6) Å, c = 12.9183(6) Å, α = 107.619(4)°, β = 104.129(4)°, γ = 93.734(4)°, V = 911.86(8) Å³, Z = 2, Z' = 1, T = 100.0(2) К, μ(Cu Kα) = 0.686 мм⁻¹, D_{расч} = 1.315 г см⁻³; 10248 отражений, 3681 из которых уникальны (R_{int} = 0.0297), были собраны и использованы в расчётах. Конечный R_I составил 0.0409 (I > 2σ(I)) и wR₂ составил 0.1182. Номер CCDC: 2065109. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа были получены кристаллизацией из смеси дихлорметан/н-гексан.

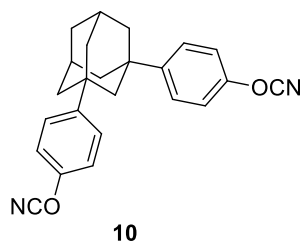


Рисунок 2.9 – Структура 1,3-бис(4-цианатофенил)адамантана (**10**).

1,3-бис(4-бромфенил)адамантан был синтезирован по известной методике [166].

1,3-бис(4'-метокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)адамантан был синтезирован реакцией кросс-сочетания Сузуки. К 100 мл раствора (4-Метоксифенил)борной кислоты (5.11 г, 0.0336 моль) и 1,3-бис(4-бромфенил)адамантана (2.5 г, 0.0056 моль) в атмосфере аргона добавили Pd(PPh₃)₄ (0.32 г, 0.00027 моль) и 13.4 мл деоксигенированного 2М раствора карбоната калия (13.4 мл, 0.0268 моль). Реакционную смесь кипятили 96 ч. После кипячения полученный раствор был экстрагирован хлороформом и несколько раз промыт деионизированной водой. После сушки раствора над сульфатом натрия растворитель был отогнан на ротационном испарителе.

Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента и перекристаллизацией из толуола. Выход 60%. $T_{пл} = 224.0$ °С (ДСК, 10 °С мин⁻¹). ИК: 2850 (функциональная группа -OCH₃). ¹H ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 7.56-6.98 (м., ArH, 16H), 3.87 (с., -OCH₃, 6H), 2.38-1.85 (м., -CH_x- в адамантановом фрагменте, 14H). ¹³C ЯМР (CDCl₃ – d1) δ (м.д.): 158.99, 149.15, 138.25, 133.62, 128.04, 126.51, 125.34, 114.17, 55.34, 49.01, 42.37, 37.14, 35.94, 29.63.

1,3-бис(4'-гидрокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)адамантан был получен деметилированием *1,3-бис(4'-метокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)адамантана*. К 150 мл раствора *1,3-бис(4'-метокси-[1,1'-бифенил]-4-ил)адамантана* (1.58 г, 0.0023 моль) в дихлорметане было добавлено по каплям 30 мл раствора трибромида бора (2.6 мл, 0.018 моль) в дихлорметане при -78 °С. Полученная смесь перемешивалась 30 мин при пониженной температуре и далее была оставлена перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Далее 50 мл деионизированной воды было добавлено по каплям к реакционной смеси при -10 °С в течение 1 часа. Раствор далее был оставлен перемешиваться при комнатной температуре в течение 1 часа, после чего белый осадок был отфильтрован. Выход 95%. $T_{пл} = 281.8$ °С (ДСК, 10 °С мин⁻¹). ИК (см⁻¹): 3587, 3235 см⁻¹ (функциональная группа -OH). ¹H ЯМР ((CD)₃SO) δ(м.д.): 9.35 (с., -OH, 2H), 7.36-6.66 (м., ArH, 16H), 2.11-1.60 (м., -CH_x- в адамантановом фрагменте, 14H). ¹³C ЯМР ((CD)₃SO) δ(м.д.): 138.02, 131.33, 128.02, 126.18, 125.75, 116.12, 48.81, 42.15, 37.08, 35.74, 29.49.

1,3-бис(4'-цианато-[1,1'-бифенил]-4-ил)адамантан (**11**, рисунок 2.10) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента. Выход 61%. $T_{пл} = 248.6$ °С (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (см⁻¹): 2234, 2228 (функциональная группа -OCN). ¹H ЯМР (CDCl₃ – d1) δ(м.д.): 7.68-7.37 (м., ArH, 16H), 2.40-1.86 (м., -CH_x- в адамантановом фрагменте, 14H). ¹³C ЯМР (CDCl₃ – d1) δ (м.д.): 152.09,

150.45, 140.00, 136.71, 128.89, 126.92, 125.64, 115.61, 48.92, 42.23, 37.24, 35.80, 29.49. Время удерживания (ВЭЖХ, CH₃CN/H₂O) – 5.91 мин, чистота – 98.87 %. Кристаллографические данные для C₃₆H₃₀N₂O₂ (M = 522.62 г моль⁻¹): моноклинная, пространственная группа C2/c (no. 15), $a = 17.5530(4)$ Å, $b = 7.02470(10)$ Å, $c = 23.0835(4)$ Å, $\beta = 112.005(2)^\circ$, $V = 2638.95(9)$ Å³, $Z = 4$, T = 299.95(10) К, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 0.638$ мм⁻¹, $D_{\text{расч}} = 1.315$ г/см³; 8209 отражений ($8.262^\circ \leq 2\Theta \leq 153.266^\circ$), 2665 из которых уникальны ($R_{\text{int}} = 0.0310$, $R_{\text{sigma}} = 0.0306$), были собраны и использованы в расчётах. Конечный R_1 составил 0.0424 ($I > 2\sigma(I)$) и wR_2 составил 0.1194. Номер CCDC: 2124881. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа были получены кристаллизацией из смеси CH₂Cl₂/н-гексан.

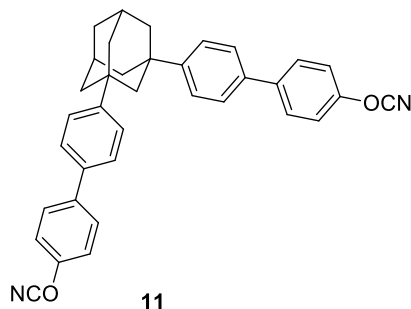
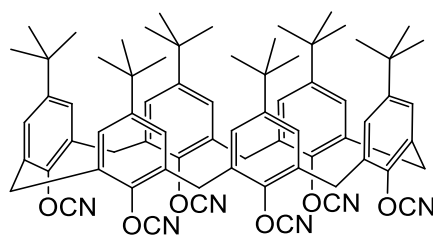


Рисунок 2.10 – Структура 1,3-бис(4'-цианато- [1,1'-бифенил]-4-ил)адамантана (**11**).

n-Трет-бутилкаликс[6]арен был синтезирован по известной методике [167].

Синтез *цианатного эфира n*-трет-бутилкаликс[6]арена (**12**, рисунок 2.11). В 250 мл трёхгорлую колбу, снабжённую двумя капельными воронками и магнитным мешателем, было помещён раствор цианоген бромида (1.62 г, 0.0153 моль в 30 мл тетрагидрофурана) и охлаждён до -40 °С. Затем одна капельная воронка была заполнена раствором 4-трет бутилкаликс[6]арена (0.5 г, 0.0051 моль в 30 мл тетрагидрофурана), другая – раствором триэтиламина (1.9 мл, 0.0137 моль в 30 мл тетрагидрофурана). Оба раствора добавлялись по каплям к раствору цианоген бромида в течение 1

часа при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. После прибавления всего количества растворов реакционная смесь перемешивалась в течение 1 часа при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем соль триэтиламмонийбромиды была отфильтрована, и растворитель был отогнан из фильтрата на ротационном испарителе. Остаток был промыт несколькими порциями ацетона. Вещество было очищено перекристаллизацией из системы хлороформ/гептан. Выход 73%. $T_{\text{пл}} = 402.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ССК, усреднённая по различным скоростям нагрева). ИК (cm^{-1}): 2360, 2265, 2240 (функциональная группа $-\text{OCN}$). ^1H ЯМР ($\text{CDCl}_3 - d_1$) δ (м.д.): 7.09 (с., ArH, 12H), 4.16 (с., $-\text{CH}_2-$, 12H), 1.19 (с., $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 54H). ^{13}C ЯМР ($\text{CDCl}_3 - d_1$) δ (м.д.): 151.68, 148.36, 129.40, 127.54, 109.60, 34.62, 31.19, 31.03. Масс-спектрометрия МАЛДИ (матрица – 2,5-дигидроксibenзойная кислота): 1162.5 ($[\text{M}+\text{K}]^+$), 1146.4 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).



12

Рисунок 2.11 – Структура цианатного эфира *p*-трет-бутилкаликс[6]арена (12).

1,1,1-трис(4-цианатофенил)этан (13, рисунок 2.12) был синтезирован по стандартной методике. Вещество было очищено колоночной хроматографией с использованием дихлорметана в качестве элюента. Выход 80 %. $T_{\text{пл}} = 114.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ДСК, усреднённая по различным скоростям нагрева):. ИК (cm^{-1}): 2361, 2274, 2240 (функциональная группа $-\text{OCN}$). ^1H ЯМР ($\text{CDCl}_3 - d_1$) δ (м.д.): 7.27-7.12 (м., ArH, 12H), 2.19 (с., $-\text{CH}_3$, 3H). ^{13}C ЯМР ($\text{CDCl}_3 - d_1$) δ (м.д.): 151.6, 146.5, 130.6, 115.5, 108.7, 51.7, 31.01. Время удерживания (ВЭЖХ, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) – 2.37 мин, чистота – 99.14 %. Кристаллографические данные для $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ ($M = 381.38\text{ г моль}^{-1}$): моноклинная, пространственная группа $\text{P}2_1/c$ (но. 14), $a = 15.6119(2)\text{ \AA}$, $b = 13.3664(2)\text{ \AA}$, $c = 8.87420(10)\text{ \AA}$, $\beta =$

98.2240(10)°, $V = 1832.78(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293(2) \text{ K}$, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 0.766 \text{ mm}^{-1}$, $D_{\text{расч}} = 1.382 \text{ г/см}^3$; 12692 отражений ($5.72^\circ \leq 2\Theta \leq 153.348^\circ$), 3697 из которых уникальны ($R_{\text{int}} = 0.0297$, $R_{\text{sigma}} = 0.0335$), были собраны и использованы в расчётах. Конечный R_I составил 0.0395 ($I > 2\sigma(I)$) и wR_2 составил 0.1355. Номер CCDC: 2099254. Кристаллы для рентгеноструктурного анализа были получены кристаллизацией из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{н-гексан}$.

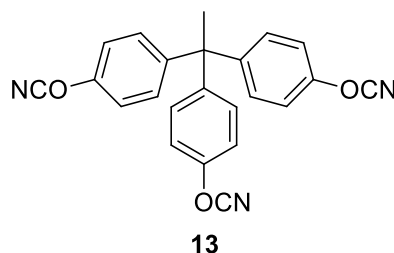


Рисунок 2.12 – Структура *1,1,1-трис(4-цианатофенил)этана (13)*.

Раствор 1,1,1-трис(4-цианатофенил)этана (13) в дифенилсульфоне с концентрацией 20 % по массе был приготовлен аналогично раствору мономера **5** в дифенилсульфоне.

2.3 Физические методы исследования

2.3.1 Методы определения структуры и чистоты целевых соединений

Рентгеноструктурный анализ. Данные рентгеноструктурного анализа были получены на приборе Rigaku XtaLab Synergy S с детектором HyPix и микрофокусной рентгеновской трубкой PhotonJet с $\text{Cu-}K_\alpha$ – излучением ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) при низких температурах. Интегрирование данных и присвоение им индексов было осуществлено с помощью пакета обработки данных CrysAlisPro. Данные были скорректированы на систематические ошибки и поглощение с использованием модуля ABSPACK: численная коррекция поглощения осуществлялась с помощью численного интегрирования по модели многогранного кристалла, а эмпирическая коррекция поглощения проводилась на основе сферических гармоник в соответствии с симметрией точечной группы с использованием эквивалентных отражений. Модуль

GRAL использовался для анализа систематических пустот и определения пространственной группы. Структура целевых соединений была расшифрована прямыми методами в программе SHELXT [168] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программе SHELXL [169]. Положения всех неводородных атомов были уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода были помещены в идеализированные расчётные положения.

Рентгенофазовый анализ (порошковая дифрактография).

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku), оборудованного детектором D/teX Ultra. В анализе использовалось излучение $\text{Cu K}\alpha 1$ (40 кВ, 15 мА), сбор данных осуществлялся без вращения образца при 25 °С в интервале 2θ от 2 до 100 ° с шагом 0.02 ° и временем воздействия излучения в каждой точке 0.24 секунды.

ИК-спектроскопия. Спектры поглощения инфракрасного излучения были получены с использованием спектрометра Bruker Vertex 70 FTIR с однократным полным внутренним отражением на кристалле германия (MIRacle, PIKE Technologies). Интерферограммы регистрировались с разрешением 2 см^{-1} с преобразованием Фурье и использованием функции аподизации Блэкмена-Харриса. Число сканирований – 128.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ^1H (400 МГц), ^{13}C (125 МГц) записаны на спектрометре Bruker Avance-400. Химические сдвиги были определены относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (CDCl_3 , $(\text{CD})_3\text{SO}$). Химические сдвиги представлены в единицах дельта (δ) в миллионных долях (м.д.).

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Хроматограммы были получены с помощью хроматографа Dionex Ultimate 3000, оснащённом УФ-детектором (254 нм) и хроматографической колонкой

Dionex Acclaim 120 (C18, 5 мкм, 120 Å, 4.6 × 250 мм). В качестве элюента была использована смесь 85% ацетонитрила и 15% деионизированной воды (по объему) при скорости потока 1 мл мин⁻¹.

MALDI масс-спектрометрия. Спектры MALDI были получены с помощью скоростного масс-спектрометра Bruker autoflex с использованием 2,5-дигидроксибензойной кислоты в качестве матрицы.

Электронная микроскопия. Измерения с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с полевой эмиссией Merlin (Carl Zeiss). Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием прибора HT7700 Excellence (Hitachi). Ультрамикротом EM UC7 (Leica) использовался для приготовления ультратонких срезов пористого полимера для измерений методом ПЭМ.

Газовая адсорбционная порометрия. Измерения адсорбции диоксида углерода проводились на приборе ASAP 2020 MP (Micromeritics) при 0 °С. Непосредственно перед измерением образец был дегазирован путём нагрева до 150 °С в вакууме (8 мм. рт. ст.) и последующим выдерживанием при данной температуре в течение 5 часов. Распределение пор по размерам было рассчитано с использованием модели щелевидных пор с помощью программного обеспечения, основанного на теории нелокального функционала плотности (ASAP 2020 V 4.04).

2.3.2 Термический анализ

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Эксперименты ДСК проводились на калориметре DSC 3+ (Mettler-Toledo). Для калибровки прибора по температуре, тепловому потоку и постоянной времени калориметра использовались стандартные образцы индия и цинка. Кинетические эксперименты ДСК проводились в потоке аргона (80 мл мин⁻¹)

при различных линейных скоростях нагрева в алюминиевых тиглях объемом 40 мкл, запечатанных в перчаточном боксе в атмосфере аргона в присутствии осушителя (пентаоксидом фосфора). Перед запечатыванием для удаления следовых количеств воды навески мономера в тиглях сушились над пентаоксидом фосфора в течение суток в эксикаторе под вакуумом. Проведение экспериментов ДСК в закрытых тиглях необходимо для предотвращения их улетучивания в ходе измерения. Эксперименты ДСК в закрытых тиглях проводились для большинства цианатных эфиров за исключением мономеров **9** и **12**, для которых потеря массы в ходе полимеризации (согласно данным термогравиметрии) не превышала 1 %. Для ДСК в режиме температурной модуляции ТОРЕМ образцы нагревались по температурной программе $1\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$, на которую накладывались стохастические температурные импульсы амплитудой $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительностью от 15 до 30 с. Образцы нагревали от температуры окружающей среды до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Масса образца цианатного эфира для каждого анализа для стандартной ДСК составляла ~ 1 мг, тогда как для ДСК в режиме температурной модуляции масса образца составляла приблизительно 5 мг. Температура плавления изучаемых соединений определялась как начало пика плавления. Для целевых соединений температура плавления усреднялась по температурным программам, применяемым для кинетического анализа; для прекурсоров целевых соединений $T_{\text{плав}}$ определялась при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$.

Метод ДСК также использовался для приготовления реакционных смесей мономеров **8** и **13**, достигших определённой степени превращения. Для этого полимеризация образца цианатного эфира массой ~ 5 мг была проведена при скорости нагрева $15\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ в алюминиевом тигле объёмом 100 мкл. Исходя из полученной кривой ДСК были приблизительно рассчитаны температуры, при нагревании до которых при данной скорости нагрева мономер достигает определённой степени превращения в полимер. Далее образцы цианатного эфира массой ~ 5 мг нагревались в алюминиевом

тигле объёме 100 мкл при скорости нагрева $15\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ до нужной температуры и резко охлаждались до комнатной температуры со скоростью $100\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$. Точное значение конверсии было определено путём измерения остаточной теплоты полимеризации при повторном нагреве ~ 1 мг полученного ранее образца в 40 мкл тигле при скорости нагрева $15\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$.

Сверхбыстрая сканирующая калориметрия (ССК). Для определения температуры стеклования T_g частично отверждённых образцов и температуры плавления мономеров был использован сверхбыстрый калориметр Flash DSC 1 (Mettler Toledo). В стандартных экспериментах образец наносился на чип ($157 \times 157\text{ мкм}^2$) сенсора MultiSTAR UFS 1 MEMS и нагревался в широком диапазоне скоростей нагрева (для определения T_g : $250 - 30 \times 10^3\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$; для определения $T_{\text{плав}}$: $6 \times 10^3 - 6 \times 10^4\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$). Измерения проводились в потоке аргона 40 мл мин^{-1} .

Термогравиметрический (ТГ) анализ. Измерения ТГ проводились на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). Образец средней массой 10 мг нагревался в потоке аргона (75 мл мин^{-1}) в температурном интервале от 40 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Термомеханический анализ (ТМА). Эксперименты ТМА для определения температуры стеклования T_g частично и полностью отверждённых образцов проводились на dilatометре ТМА 403 F1 Hyperion (Netzsch) в режиме расширения. Стандартный эксперимент осуществлялся путём нагрева образца со средней массой ~ 2 мг от 25 до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ в токе азота с приложенным усилием 0.02 Н .

Динамический механический анализ (ДМА). Эксперименты ДМА для определения температуры стеклования T_g частично и полностью отверждённых образцов диаметром 3 мм и высотой 0.7 мм проводились на анализаторе DMA 242 (Netzsch) в режиме ТМА. Образцы нагревались от 30 до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ при статической нагрузке 8 Н в потоке

азота (70 мл мин⁻¹). Коррекция сигнала проводилась при анализе сапфирового диска размером 6×1 мм.

2.4 Методы кинетических расчётов

Кинетические параметры циклотримеризации исследуемых соединений были определены с учётом рекомендаций Комитета по кинетике Международной Конфедерации Термического Анализа и Калориметрии (ИСТАС) [85, 170-172]. Кинетический анализ основывался на данных ДСК в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева.

Кинетика реакций в конденсированном состоянии (в рассматриваемом случае – кинетика циклотримеризации в расплаве мономера) оперирует параметром “степень превращения”. Степень превращения α_i , называемая также конверсией, определялась как отношение текущего изменения теплоты (ΔH) к суммарной теплоте (ΔH_{tot}), выделяющейся в ходе циклотримеризации (уравнение 2.1):

$$\alpha_i = \frac{\int_{t_0}^{t_i} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}}, \quad (2.1)$$

где t – время, dH/dt – измеряемый на ДСК тепловой поток. Индексы $0, i, f$ относятся к начальному, текущему и конечному значению параметров. Геометрический смысл конверсии проиллюстрирован на рисунке 2.13.

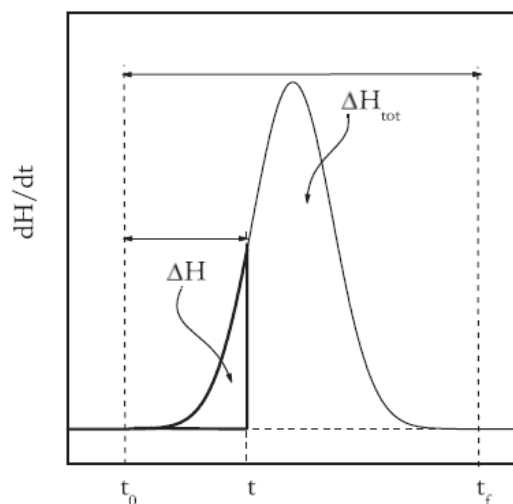


Рисунок 2.13 – Определение конверсии из кривой ДСК [173].

Скорость термической циклотримеризации была описана основным кинетическим уравнением (уравнение 2.2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (2.2)$$

где T – температура, $f(\alpha)$ – модель реакции и $k(T)$ – константа скорости. Температурная зависимость константы скорости была описана уравнением Аррениуса (уравнение 2.3):

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.3)$$

где E_a – эффективная энергия активации и A – предэкспоненциальный множитель.

Значения эффективной энергии активации (E_a) были определены с помощью методов, развитых в рамках изоконверсионного принципа. Принцип постулирует, что скорость процесса при постоянной конверсии зависит только от температуры [173] в соответствии с уравнением 2.4:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln(k(T))}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R}, \quad (2.4)$$

где E_{α} – эффективная энергия активации, соответствующая определённой конверсии α .

Для расчёта энергии активации как функции конверсии был использован “гибкий” изоконверсионный метод Вязовкина [174, 175]. Метод Вязовкина относится к интегральным методам расчёта энергии активации. Данный метод основан на поиске значения E_{α} , удовлетворяющему условию минимума:

$$\Psi(E_{\alpha}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_{\alpha}, T_i(t_{\alpha})]}{J[E_{\alpha}, T_j(t_{\alpha})]}, \rightarrow \min, \quad (2.5)$$

где β – скорость нагрева, n – число температурных программ и

$$J[E_{\alpha}, T_i(t_{\alpha})] \equiv \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} \exp \left[\frac{-E_{\alpha}}{RT_i(t)} \right] dt \quad (2.6)$$

– температурный интеграл. Погрешности определения значений E_{α} оценивались в соответствии с процедурой, представленной в публикации [176].

Значения эффективного предэкспоненциального множителя были определены путём подстановки определённых на предыдущем этапе значений E_{α} в компенсационную прямую [177] (уравнение 2.7):

$$\ln A_{\alpha} = aE_{\alpha} + b \quad (2.7)$$

Данная линейная зависимость была получена путём нанесения на координатные оси пар $\ln A_i - E_i$, которые определялись подстановкой

различных моделей реакции в линейный вид основного кинетического уравнения [170, 178] в форме уравнения 2.8:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \ln(f_i(\alpha)) = \ln A_i - \frac{E_i}{RT}, \quad (2.8)$$

где индекс i относится к определённой модели реакции. Для построения компенсационной прямой использовалась краткая форма модели Шестака-Берггрена (ШБ) [179, 180] (уравнение 2.9) с различным набором параметров (5 комбинаций: $m = 1, n = 1$; $m = 0.5, n = 1$; $m = 1, n = 0.5$; $m = 2, n = 1$; $m = 1, n = 2$).

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (2.9)$$

Модель ШБ была выбрана для построения компенсационной прямой ввиду её универсальности – при варьировании параметров m и n в широком диапазоне данная модель способна описать все три типа кинетических кривых (убывающий, возрастающий, сигмоидальный) [181].

Кинетическая модель Камалы [56] (уравнение 1.6) использовалась для описания кинетики тримеризации исследуемых соединений:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^n \alpha^m + k_2(1 - \alpha)^n, \quad (1.6)$$

где k_1 и k_2 – эффективные константы скорости автокаталитического набора реакций и набора реакций, катализируемых ионами металлов; m и n – параметры или эффективные порядки реакции. Модель Камалы в форме уравнения 1.10, как правило, используется для описания кинетики тримеризации тех соединений, энергия активации циклотримеризации которых заметно варьируется с конверсией в исследуемом интервале. Под заметным изменением энергии активации с конверсией рассматривается ситуация, при которой разница между максимальным и минимальным значением E_α оказывается больше 20 % от среднего значения [85]. В этом случае можно говорить о том, что два каскада реакций характеризуются

значимыми константами скорости k_1 и k_2 . Поэтому нельзя выделить скорость-лимитирующую стадию и необходимо рассматривать оба каскада реакций. В случае незначительного варьирования энергии активации (иными словами, в случае квазиодностадийного процесса с выраженной скоростью-лимитирующей стадией) использовалось модифицированное уравнение Камала в форме уравнения 2.10:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n, \quad (2.10)$$

где $B = A_2/A_1$. В случае большинства изучаемых соединений модель Камала была использована в форме уравнения 2.10. Модель реакции в этом случае имела вид уравнения 2.11:

$$f(\alpha) = (B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.11)$$

Параметры модели реакции (B, m, n) были определены двумя путями. Первый способ заключался в параметризации экспериментальной зависимости функции $g(\alpha) - \alpha$ (уравнение 2.12).

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A_\alpha J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_0^\alpha \frac{1}{(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n} \quad (2.12)$$

Второй – параметризация экспериментальной зависимости скорости реакции от конверсии и температуры с помощью уравнения 1.11. Первый способ использовался для первоначального определения значений B , m и n для последующей параметризации экспериментальных данных уравнением 1.11.

Уравнение 1.14 было использовано для учёта влияния диффузии на кинетику процесса в случае обусловленного витрификацией перехода полимеризации в режим диффузионного контроля:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{total} = DF(\alpha, T) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{chem}, \quad (1.23)$$

где $DF(\alpha, T)$ – диффузионный фактор, $(d\alpha/dt)_{chem}$ соответствует скорости реакции в отсутствие диффузионных ограничений, $(d\alpha/dt)_{total}$ представляет собой экспериментально наблюдаемую скорость реакции. Диффузионный фактор $DF(\alpha, T)$ изменяется в диапазоне от 0 до 1; он оказывается равен 1 в случае протекания процесса в области кинетического контроля. Фактор диффузии рассчитывался как отношение экспериментально наблюдаемой скорости реакции к $(d\alpha/dt)_{chem}$. Найденная зависимость диффузионного фактора (усреднённого по всем температурным программам) от конверсии была описана с использованием уравнения Фурнье [113] (уравнение 1.26):

$$DF(\alpha, T) = \frac{2}{1 + \exp[(\alpha - \alpha_f)/b]} - 1, \quad (1.26)$$

где α_f – максимальная конверсия в ходе эксперимента, а b – эмпирический параметр. В ходе процедуры параметризации α_f была принята равной единице, что соответствует полной конверсии в ходе динамического нагрева.

Для количественного сравнения реакционной способности в одинаковых условиях использовался подход, заключающийся в пересчёте данных неизотермического кинетического анализа на изотермические условия согласно методике кинетических предсказаний (уравнение 1.16) [170]:

$$t_\alpha = \sum_{\alpha} \frac{J[E_\alpha, t_\alpha]}{\exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)} \quad (2.13),$$

где t_α – время достижения определённой конверсии в изотермических условиях. Численное дифференцирование полученных значений α по t_α позволило рассчитать величины скорости реакции при различных конверсиях и одинаковой температуре. Рассчитанные значения скорости реакции далее сравнивались относительно выбранного стандарта при одинаковых температуре и конверсии по уравнению 2.14 [182]:

$$Z_{\alpha, T} = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha, T}^{(j)} / \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha, T}^{(i)}, \quad (2.14)$$

где $Z_{\alpha, T}$ – изоконверсионно-изотермический фактор индексы j и i относятся к сравниваемым веществам. Получаемый таким образом изоконверсионно-изотермический фактор показывает, насколько быстрее или медленнее данный мономер реагирует относительно выбранного стандарта в одинаковых условиях (α и T).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Взаимосвязь между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью в режиме кинетического контроля

Первым шагом к выполнению поставленных задач нашего исследования стал синтез целевых мономеров **1-9** (Рисунок 3.1). Структуры мономеров были подобраны таким образом, чтобы можно было оценить влияние количества цианатных групп и ароматических фрагментов в молекуле мономера на кинетику его полимеризации. В соответствии с нашей гипотезой, эти факторы должны влиять на кинетику полимеризации цианатных эфиров в жидкой фазе (расплаве мономера), поскольку они определяют межмолекулярное взаимодействие между реагирующими молекулами цианатэфирных мономеров **1-9**, а также концентрацию цианатных групп мономера «в самом себе».

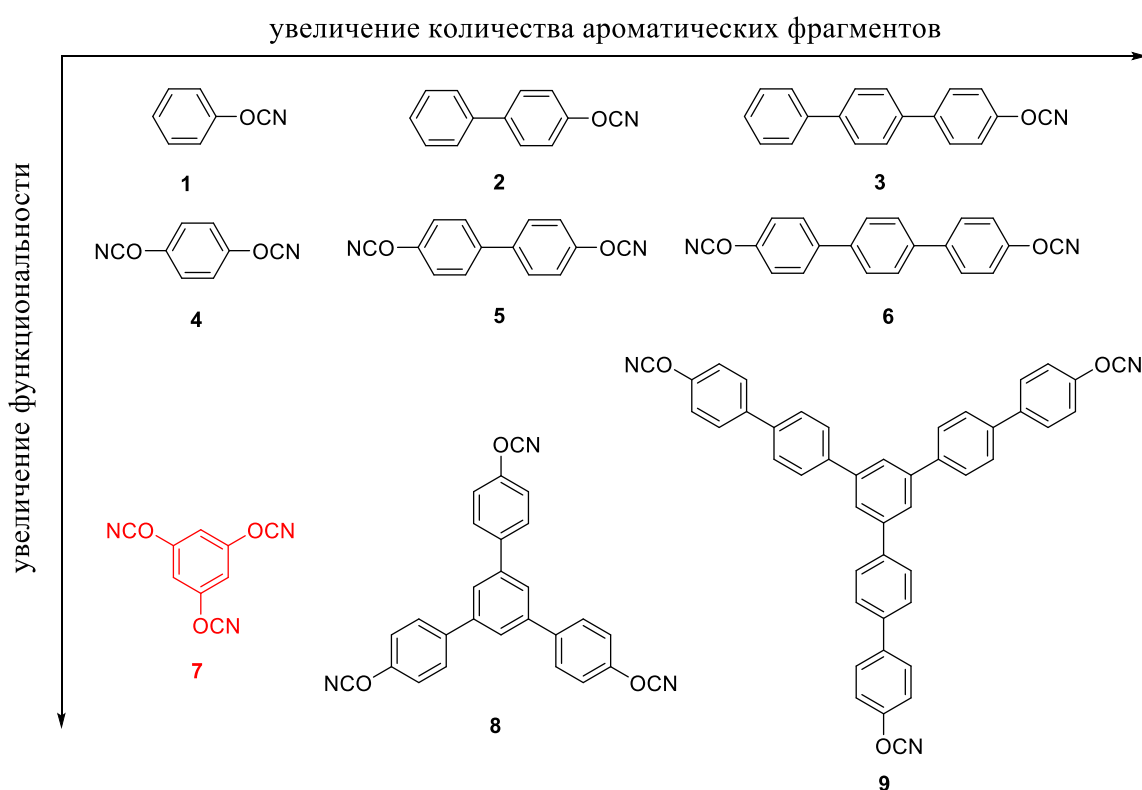


Рисунок 3.1 – Исследуемые цианатные эфиры.

Соединения **1**, **2**, **4** и **5** были получены путем цианирования коммерчески доступных фенолов (рисунок 3.2). Схемы синтеза остальных соединений, представленные на рисунке 3.2, в общем, включали в себя реакции кросс-сочетания Судзуки-Мияуры для формирования целевых углеродных каркасов, введение и снятие различных защитных групп, а также цианирование соответствующих фенолов на заключительной стадии. Соединение **7** не удалось синтезировать вследствие сильного осмоления синтеза и невозможности выделения целевого продукта.

Чистота полученных мономеров определялась по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Структуры соединений подтверждались следующими физико-химическими методами: ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , а также рентгеноструктурным анализом.

Кинетика циклотримеризации синтезированных цианатных эфиров была изучена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Экзотермичность данной реакции делает её удобным объектом исследования калориметрическими методами анализа. Измерения проводились в неизотермических условиях при различных скоростях нагрева во избежание витрификации (стеклования) реакционной смеси, неизбежно возникающей в изотермических условиях при полимеризации ниже температуры стеклования полимера, и препятствующей полной конверсии мономера в полимер.

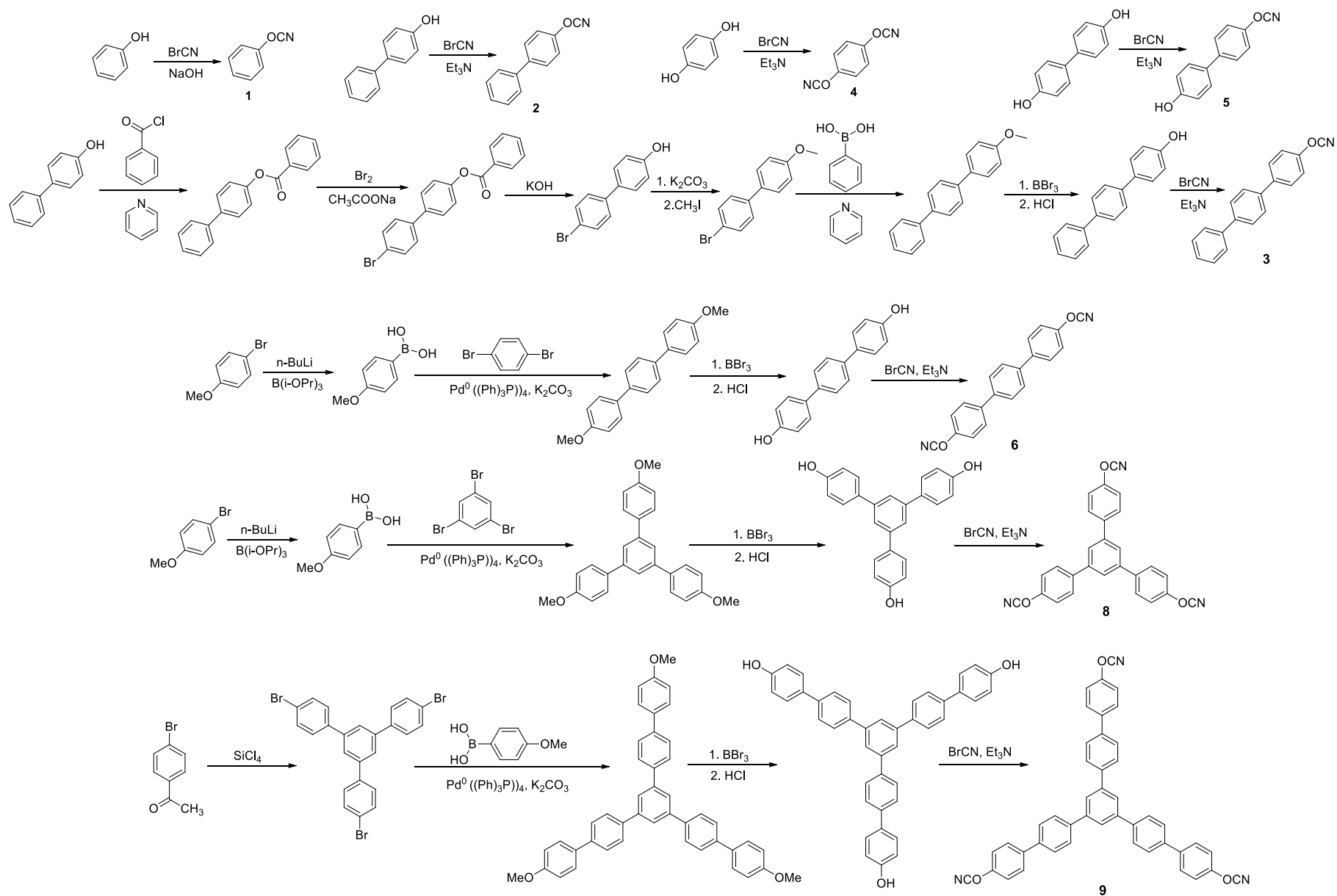


Рисунок 3.2 –Схемы синтеза целевых мономеров 1-6, 8, 9.

Измерения ДСК для мономеров **2**, **4-6**, **8** и **9** проводились при скоростях нагрева в диапазоне от 2 до 20 °С мин⁻¹. В случае фенилцианата **1**, обладающего высоким давлением паров измерения проводились при более низких скоростях нагрева (от 0.5 до 4 °С мин⁻¹), чтобы избежать деформации и разгерметизации тигля. Напротив, исследование кинетики циклотримеризации для мономера **3** проводились при более высоких скоростях нагрева (от 8 до 32 °С мин⁻¹), поскольку измерения при более низких скоростях нагрева характеризовались появлением двух дополнительных сигналов (рисунок 3.3), связанных, по видимому, с холодной кристаллизацией образующегося продукта реакции и последующим его плавлением.

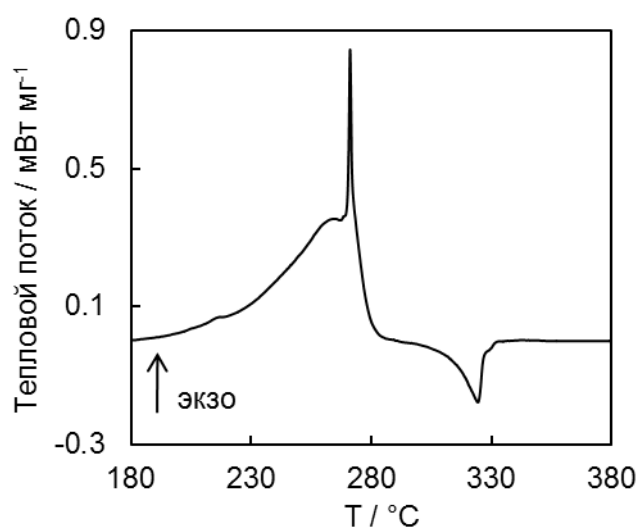
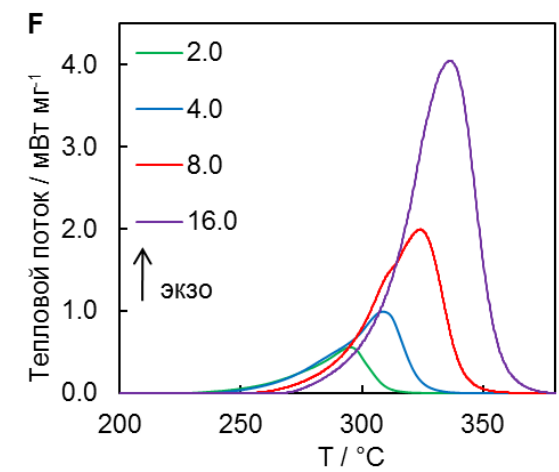
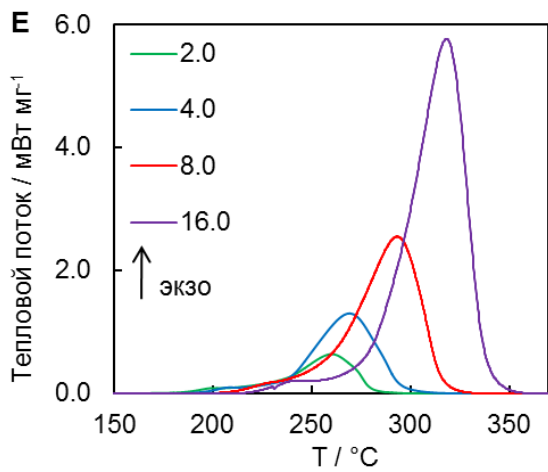
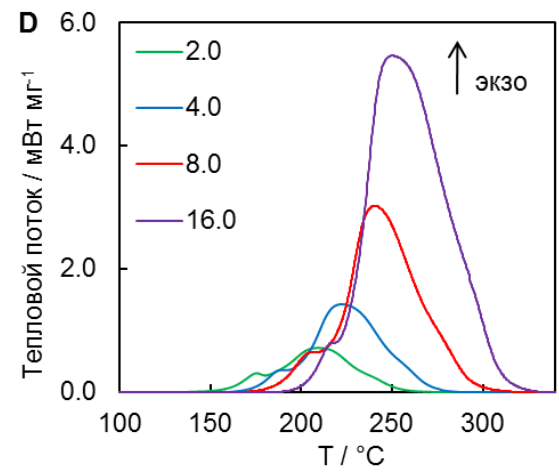
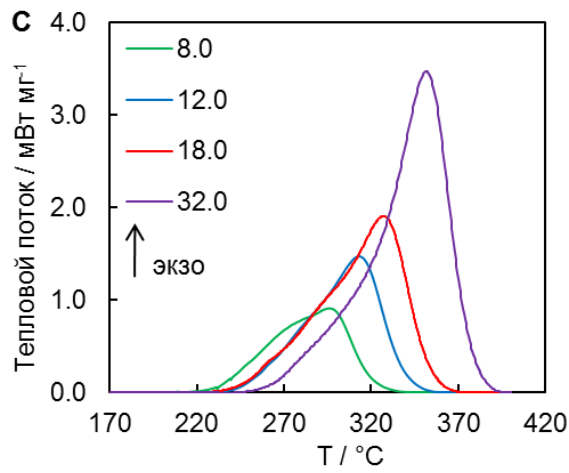
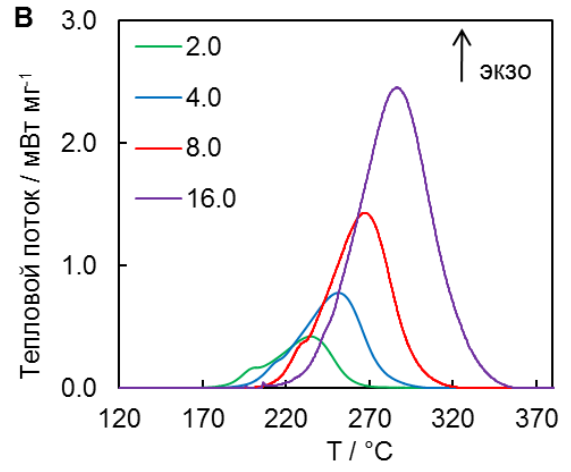
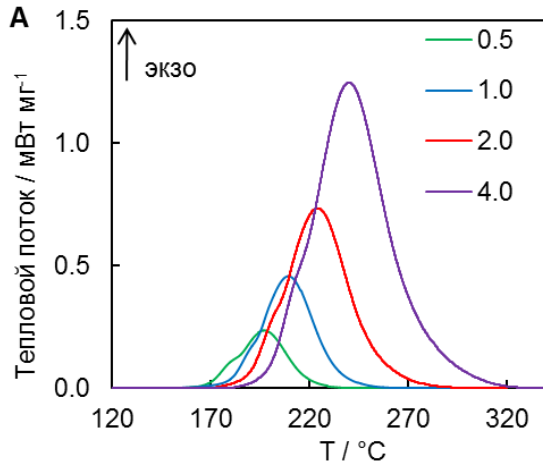


Рисунок 3.3 – Кривая ДСК циклотримеризации мономера **3** при 2 °С мин⁻¹.

На рисунке 3.4 представлены кривые ДСК циклотримеризации исследуемых мономеров. Термограммы некоторых исследуемых соединений характеризуются наличием дополнительного сигнала. Наличие подобного сигнала на кривых ДСК в области начальных конверсий отмечалось и другими исследователями [22, 53, 183, 184]. Предполагается, что появление такого плеча на кривых термического анализа связано с образованием имидокарбонатных интермедиатов [183] и является отражением сложной природы процесса [53].



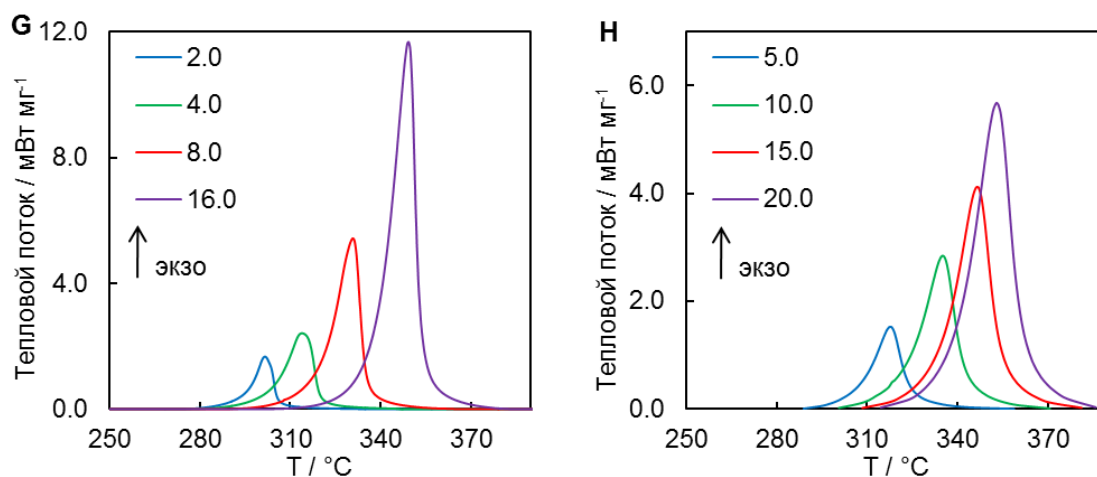


Рисунок 3.4 – ДСК кривые циклотримеризации изучаемых цианатных эфиров: **A** – **1**, **B** – **2**, **C** – **3**, **D** – **4**, **E** – **5**, **F** – **6**, **G** – **8**, **H** – **9** (цифры относятся к скоростям нагрева в °C мин⁻¹).

Значения энтальпии реакции представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Энтальпия циклотримеризации исследуемых цианатных эфиров.

Мономер	ΔH (Дж г ⁻¹)	ΔH (кДж на моль –OCN групп)
1	- 872 ± 20	- 104 ± 2
2	- 516 ± 23	- 101 ± 5
3	- 349 ± 23	- 95 ± 6
4	- 1091 ± 31	- 87 ± 3
5	- 763 ± 7	- 90 ± 1
6	- 514 ± 11	- 80 ± 2
8	- 496 ± 10	- 71 ± 2
9	- 282 ± 15	- 62 ± 5

Энтальпии циклотримеризации моно- (**1**, **2** и **3**) и бифункциональных (**4**, **5** и **6**) мономеров близки к представленным в литературе значениям (- 80 – 110 кДж на моль –OCN групп) [19, 22, 35, 39, 50]. В то же время, значения энтальпии полимеризации трифункциональных мономеров оказываются меньше (по абсолютному значению) в сравнении с моно- и бифункциональными соединениями. Причиной меньшей по абсолютному значению энтальпии реакции в рассматриваемом случае могла бы стать неполная конверсия цианатных групп, однако результаты ИК-спектроскопии продемонстрировали отсутствие соответствующих характеристичных полос поглощения. По этой причине можно предположить, что меньшие по абсолютному значению энтальпии полимеризации в случае трифункциональных мономеров обусловлены топологическими ограничениями, препятствующими циклизации части ациклических интермедиатов [185].

Сравнение кривых ДСК для соединений **1** – **9** представлено на рисунке 3.5. Температуры начала процесса и температуры максимальной скорости реакции, определённые в одинаковых условиях, дают качественную информацию об относительной реакционной способности мономеров. В общем случае, чем ниже температура начала процесса и температура максимальной скорости реакции, тем большей реакционной способностью обладает мономер. Из рисунка 3.5 видно, что в целом реакционная способность падает с увеличением длины ароматического радикала. Реакционная способность также падает с увеличением функциональности.

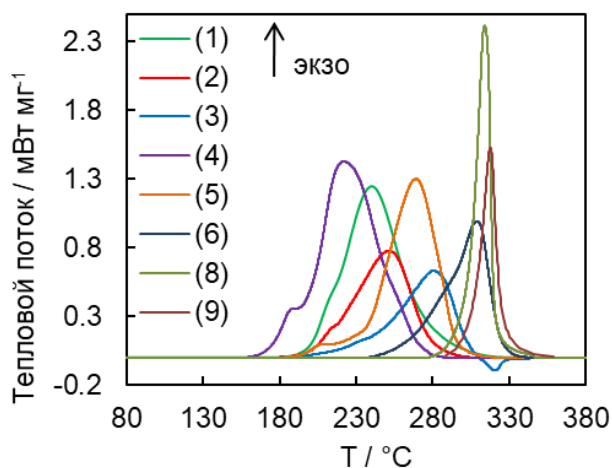


Рисунок 3.5 – Сравнение кривых ДСК циклотримеризации исследуемых мономеров при $4\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$.

В литературном обзоре было отмечено, что полимеризация (и полициклотримеризация в частности) может протекать в двух режимах – кинетически- и диффузионно-контролируемом. Переход из одного режима в другой зачастую связан со стеклованием (витрификацией) реакционной смеси. Для проверки наличия витрификации в ходе полимеризации исследуемых мономеров был использован метод ДСК с температурной модуляцией. Таким образом, было установлено, что полимеризация мономеров **4-6** протекает исключительно в кинетически-контролируемом режиме, в то время как в случае мономеров **8** и **9** наблюдается витрификация реакционной смеси на поздних этапах процесса ($\alpha > 0.5$).

Как уже было отмечено, мы предположили, что изменение числа цианатных групп и ароматических фрагментов в молекуле мономера должно влиять на скорость полимеризации, поскольку приводит как к изменению силы межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в расплаве мономера, так и изменению объёмной концентрации цианатных групп. Если влияние концентрации реагирующих групп на кинетику реакции вполне понятно и может быть описано в рамках классической теории гомогенных реакций, то влияние ММВ менее однозначно. С одной стороны, интуитивно понятно, что сила ММВ,

определяющая, в частности, вязкость расплавов, а также ориентацию молекул в твёрдой фазе, должна влиять на реакционную способность веществ. С другой стороны, в литературе отсутствуют модели, описывающие влияние ММВ на скорость полимеризации в кинетически-контролируемом режиме. По этой причине основной акцент исследования был смещён на анализ опосредованного через силу ММВ влияния структуры мономеров на их реакционную способность.

Для описания взаимосвязи между структурой мономеров и их реакционной способностью мы использовали результаты математического и физического моделирования бимолекулярных реакций между сферическими молекулами в конденсированном состоянии, проведённого Евгением Рабиновичем в 30-ые годы XX века [90]. Основной идеей, лежащей в основе моделирования, стало то, что в отличие от газофазных реакций, соударения молекул в конденсированном состоянии не являются единичными, а происходят “наборами” вследствие большей вязкости среды по сравнению с газом (рисунок 3.6).

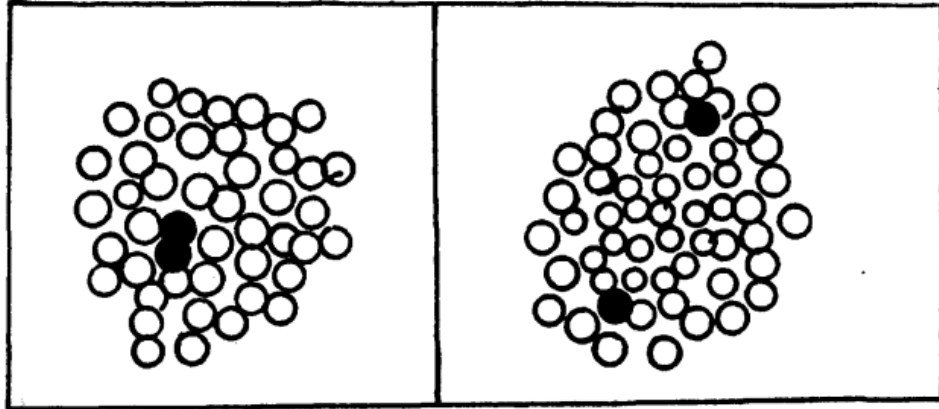


Рисунок 3.6 – Схематичное представление соударения молекул в конденсированном состоянии.

Главным выводом модели Рабиновича является представление любого элементарного акта реакции в виде двух этапов – сближение молекул (диффузия) и их взаимодействие (химическая реакция). Аппроксимируя время обратной константой скорости получаем широко применяющееся в кинетическом анализе уравнение Рабиновича:

$$\tau_{ef} = \tau_r + \tau_d \rightarrow k_{ef}^{-1} = k_r^{-1} + k_d^{-1}, \quad (1.11)$$

В случае, если вязкость системы высока, или реакционная способность молекул невелика, сближение молекул требует большего времени, чем их взаимодействие. В этом случае говорят о диффузионном контроле реакции.

Развивая модель Рабиновича, мы предположили, что взаимодействие несферических молекул требует принятия ими определённой конфигурации для успешного протекания реакции. Таким образом, суммарное время элементарного акта взаимодействия должно включать третий член – время реорганизации. В ходе реорганизации молекулярного ассоциата происходит принятие такой конфигурации реагирующих молекул, при котором их химическое взаимодействие становится возможным. Поскольку нас интересовала реакционная способность мономеров в режиме кинетического контроля, мы могли пренебречь этапом сближения молекул в нашей модели, так как по определению этот процесс не влияет на скорость реакции в данном кинетическом режиме.

Рассматривая процесс полимеризации цианатных эфиров как последовательность бимолекулярных реакций, можно представить схему скорость-лимитирующей стадии данного процесса следующим образом (рисунок 3.7).

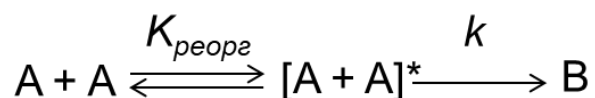


Рисунок 3.7 – Иллюстрация предполагаемого равновесия между неориентированными / ориентированными молекулами цианатного эфира и последующей тримеризации.

Для наших целей более удобным будет представить процесс реорганизации молекул, как обратимый. При этом считаем, что константа скорости обратного процесса больше константы скорости химической реакции. Это позволяет нам воспользоваться квазиравновесным приближением и значительно упростить

вывод целевого выражения. Применяя основной постулат химической кинетики, скорость образования продукта В можно выразить уравнением 3.1:

$$\frac{dC_B}{dt} = kC_{[AA]^*} \quad (3.1)$$

Далее, применяя квазиравновесное приближение и считая, что равновесная концентрация $[AA]^*$ мала по сравнению с начальной концентрацией А, получаем уравнение 3.2:

$$\frac{dC_B}{dt} = kK_{\text{реорг}}C_A^2 \quad (3.2)$$

Так как $C_{A,0} \approx C_A + 2C_B$, скорость реакции можно выразить уравнением 3.3 через концентрацию исходного вещества А:

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2kK_{\text{реорг}}C_A^2 \quad (3.3)$$

Считая, что $C_A = C_{A,0}(1 - \alpha)$, получаем уравнение 3.4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2C_{A,0}kK_{\text{реорг}}(1 - \alpha)^2 = k_{\text{эф}}(1 - \alpha)^2, \quad (3.4)$$

где $k_{\text{эф}} = 2C_{A,0}kK_{\text{реорг}}$.

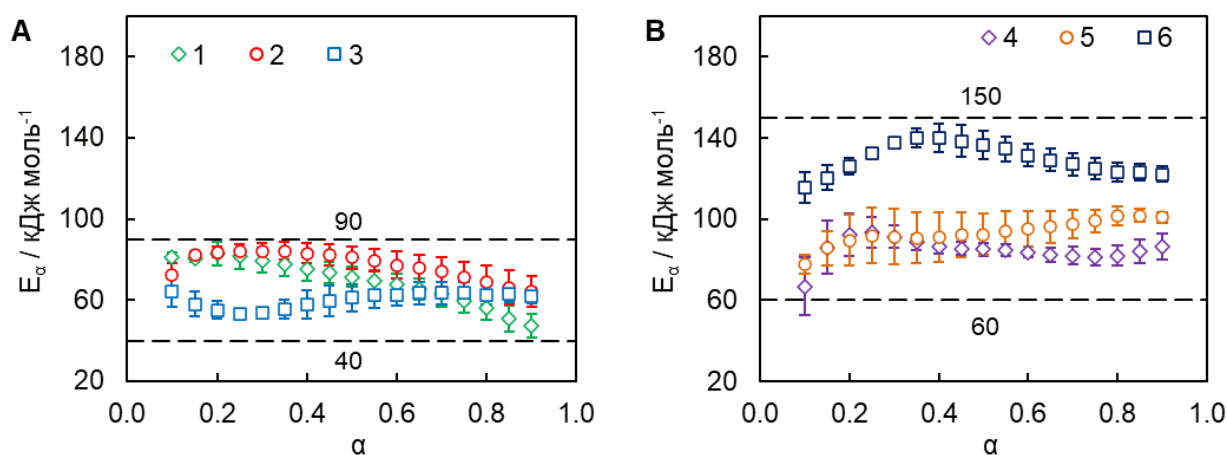
Поскольку $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$, а $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, эффективную константу скорости реакции можно выразить уравнением 3.5:

$$k_{\text{эф}} = K_{\text{реорг}}k = A'_{\text{эф}} \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{реорг}}^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{реорг}}^\circ + E_a}{RT}\right) \quad (3.5)$$

В вышеприведённом выражении (уравнение 3.6) ΔH° и ΔS° характеризуют равновесный процесс реорганизации ассоциата молекул. Логарифмирование данного выражения с последующим дифференцированием по обратной температуре позволяет получить выражение для эффективной энергии активации такого процесса (уравнение 3.6):

$$E_{\text{эф}} \equiv -R \left(\frac{d \ln(k_{\text{эф}})}{dT^{-1}} \right) = E_a + \Delta H_{\text{реорг}}^{\circ} \quad (3.6)$$

Поскольку процесс реорганизации молекул в конденсированной фазе неизбежно связан с частичным разрывом одних межмолекулярных взаимодействий и образованием новых, мы считаем, что энтальпия такой реорганизации представляет собой какую-то долю (δ) от энтальпии ММВ. В качестве меры ММВ разумно использовать энтальпию испарения мономера $\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$, то есть $\Delta H_{\text{реорг}}^{\circ} = \delta \Delta H_{\text{исп}}^{\circ}$. Для простоты мы считаем, что значения δ и E_a для разных мономеров близки. Таким образом, предложенная модель предсказывала, что с увеличением количества ароматических фрагментов и функциональности эффективная энергия активации реакции должна увеличиваться, поскольку перечисленные структурные изменения приводят к увеличению силы ММВ. Данное утверждение было подтверждено экспериментально (рисунок 3.8). Как видно из рисунка 3.8 с увеличением числа ароматических фрагментов и цианатных групп в молекуле мономера наблюдается увеличение границ диапазона варьирования эффективных энергий активации.



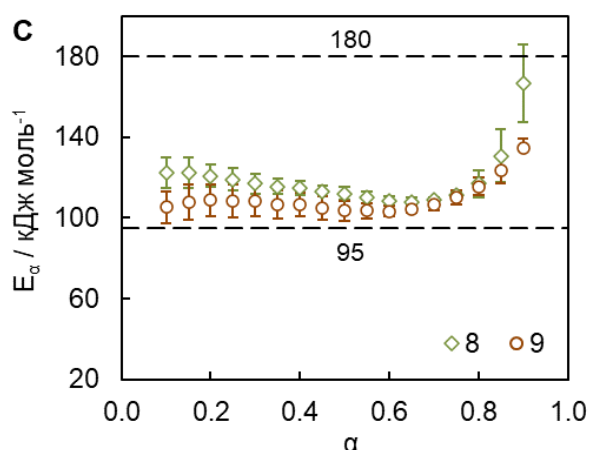


Рисунок 3.8 – Зависимость эффективной энергии активации циклотримеризации монофункциональных **1 – 3 (А)**, бифункциональных **4 – 6 (В)** и трифункциональных мономеров **8 – 9 (С)** мономеров от конверсии. Цифрами отмечены диапазоны изменения E_α .

Сравнение реакционной способности мономеров удобно проводить относительно стандарта; в этом случае каждый мономер будет характеризоваться изоконверсионно-изотермическим фактором $Z_{\alpha,T}$, который показывает, насколько быстрее (медленнее) данный мономер реагирует относительно стандарта при определенных α и T . Считая, что значения энергии активации реакции для разных мономеров сходного химического строения должны быть близки, получаем уравнение 3.7:

$$Z_{\alpha,T} = \frac{(d\alpha/dt)_{\alpha,T}^i}{(d\alpha/dt)_{\alpha,T}^{\text{ст}}} = \frac{k_{\text{эф}}^i(T)(1-\alpha)^2}{k_{\text{эф}}^{\text{ст}}(T)(1-\alpha)^2} = \frac{A_{\text{эф}}^{(i)}}{A_{\text{эф}}^{(\text{ст})}} \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{реорг}}^i - \Delta H_{\text{реорг}}^{\text{ст}}}{RT}\right) =$$

$$= \gamma \exp\left(\frac{\delta(\Delta H_{\text{исп}}^i - \Delta H_{\text{исп}}^{\text{ст}})}{RT}\right), \quad (3.7)$$

где $\gamma = \frac{A_{\text{эф}}^{(i)}}{A_{\text{эф}}^{(\text{ст})}}$, $\Delta H_{\text{исп}}^i$ – мольная энтальпия испарения данного цианатного эфира, $\Delta H_{\text{исп}}^{\text{ст}}$ – мольная энтальпия испарения цианатного эфира, принятого в качестве стандартного.

Логарифмирование выражения 3.7 приводит к уравнению 3.8:

$$\ln Z_{\alpha,T} = \ln \gamma - \frac{\delta(\Delta H_{\text{исп}}^i - \Delta H_{\text{исп}}^{\text{ст}})}{RT} \quad (3.8)$$

Для проверки нашей гипотезы было решено построить зависимость в полулогарифмических координатах, выражаемых уравнением 3.8. Поскольку для полимеризации цианатных эфиров характерна быстрая убыль концентрации мономера, была проанализирована реакционная способность цианатных эфиров в интервале конверсий 0.1–0.2. В качестве стандарта был выбран фенилцианат **1** как простейший представитель класса цианатных эфиров. Фактор $Z_{\alpha,T}$ был рассчитан при $T = 300$ °С, поскольку при данной температуре все изучаемые мономеры реагируют с измеряемой скоростью (рисунок 3.5).

Энтальпия испарения $\Delta H_{\text{исп}}^i$ (298 К) соединений **1** – **6** была определена с помощью методов калориметрии растворения и транспирации [7]. Соединения **8** и **9** обладают чрезвычайно малой растворимостью в органических растворителях и малым давлением паров; поэтому определение их энтальпии испарения с помощью калориметрии растворения и транспирации не представляется возможным. С помощью метода групповых вкладов [186] на основе экспериментально определённых значений энтальпии испарения соединений **1** – **6** были рассчитаны инкременты фениленовой и цианатной групп, которые составили 32.0 ± 3.0 и 18.3 ± 3.0 кДж моль⁻¹ соответственно. Экспериментально определённые и рассчитанные значения энтальпии испарения представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения энтальпии испарения изучаемых мономеров.

Соединение	1	2	3	4	5	6	8	9
$\Delta H_{\text{исп}}^i$ (298 К)	$53.9 \pm$	$84.5 \pm$	117.9	$72.7 \pm$	101.9	136.6	182.8	278.7
/ кДж моль ⁻¹	0.6	0.2	± 0.8	0.9	± 0.9	± 0.9	± 6.0	± 6.0

Поскольку реакционную способность мономеров планировалось приводить к $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (573 K), значения энтальпии испарения также были также приведены к данной температуре. Сначала была рассчитана мольная теплоёмкость расплава при 298 K ($C_p^0(\text{ж})$) согласно методу групповых вкладов [187]. Далее по корреляции Чикоса [188] была рассчитана разница между теплоёмкостями газовой фазы и расплава при 298 K ($\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p^0$). Наконец, энтальпия испарения при $T = 573 \text{ K}$ была оценена по уравнению 3.9 исходя из предположения о постоянстве $\Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p^0$ в данном температурном интервале:

$$\Delta H_{\text{исп}}^i(T_2) = \Delta H_{\text{исп}}^i(T_1) + \Delta_{\text{ж}}^{\text{г}} C_p^0 \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.9)$$

Корреляция энтальпии испарения при двух различных температурах показана на рисунке 3.9. Линейная зависимость между ними указывает на то, что корреляция между $Z_{a,T}$ и энтальпией испарения будет иметь идентичную форму независимо от температуры, при которой определяется энтальпия.

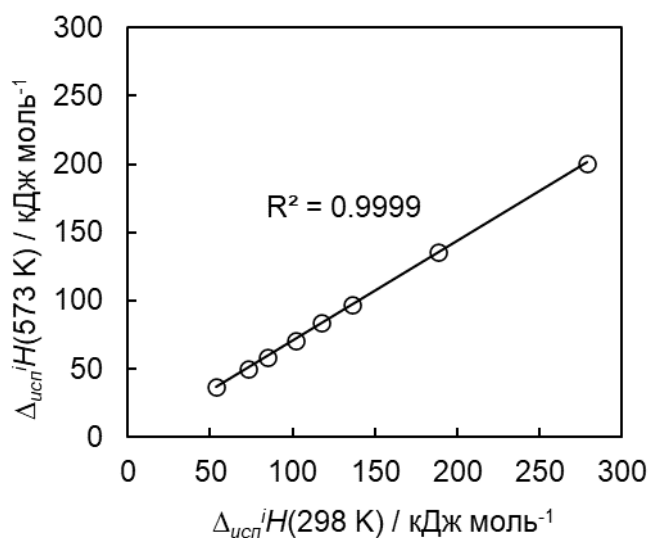


Рисунок 3.9 – Корреляция между энтальпиями испарения изучаемых мономеров при двух разных температурах (298 К и 573 К).

Графическое представление экспериментальных данных уравнением 3.8, позволило получить зависимость, близкую к линейной (рисунок 3.10). Полученная корреляция демонстрирует, что с увеличением силы межмолекулярных взаимодействий наблюдается экспоненциальное падение

реакционной способности. Значение коэффициента δ (0.056) действительно оказалось много меньше единицы. Это означает, что для реорганизации молекул цианатных эфиров требуется энергия, составляющая лишь небольшую часть от энтальпии испарения.

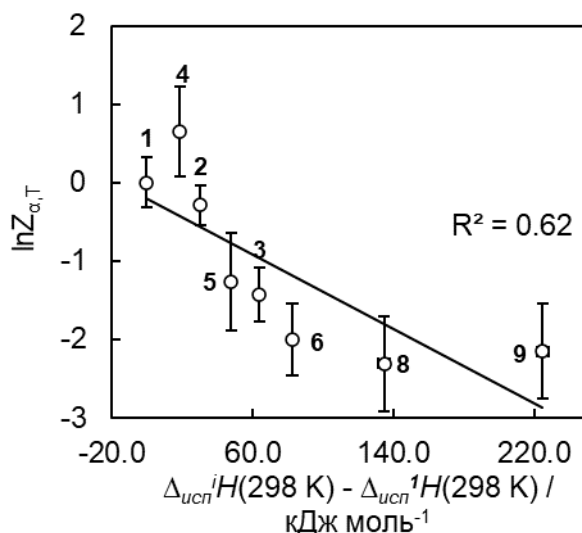


Рисунок 3.10 – Корреляция между натуральным логарифмом фактора $Z_{\alpha,T}$ и разностью мольной энтальпии испарения данного цианатного эфира и фенилцианата при 298 К.

Рисунок 3.10 демонстрирует, что уравнения 3.7 и 3.8 довольно грубо описывают экспериментальные данные. Применение данных уравнений ограничено приближениями, используемыми при их выводе. Так, например, коэффициент δ может быть непостоянен для разных мономеров ввиду того, что доля межмолекулярных взаимодействий, которую необходимо преодолеть для правильной ориентации функциональных групп, может отличаться. Коэффициент γ также не является постоянным, поскольку в него входит отношение эффективных предэкспоненциальных множителей, которое является уникальным для каждого цианатного эфира. Тем не менее, нам удалось обнаружить качественную взаимосвязь между реакционной способностью цианатных эфиров в кинетически-контролируемой области процесса и силой ММВ в расплаве мономера, а также количественно описать обнаруженную зависимость с помощью предложенной теоретической модели.

Таким образом, было проанализировано влияние структуры цианатных эфиров на кинетику их циклотримеризации на ранних этапах процесса. Результатом анализа стало обнаружение эмпирической корреляции между энтальпией испарения цианатных эфиров и их относительной реакционной способностью. Для объяснения наблюдаемой зависимости была предложена теоретическая модель химических реакций в расплаве, учитывающая реорганизацию молекул с целью принятия ими необходимой для реакции конфигурации.

3.2 Взаимосвязь между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью в диффузионно-контролируемом режиме

Как уже было отмечено, процессы полимеризации зачастую осложняются переходом в режим диффузионного контроля, особенно на поздних стадиях процесса. Для нас представляло интерес проанализировать влияние структуры мономеров на точку перехода процесса из кинетически- в диффузионно-контролируемый режим. Помимо фундаментального интереса этот вопрос важен и с практической точки зрения, поскольку он в значительной степени определяет условия переработки цианатэфирных мономеров.

Считается, что полимеризация переходит в диффузионный режим в окрестности точки витрификации (стеклования) полимерной массы в результате резкого увеличения вязкости среды. Витрификация полимерной массы происходит, когда температура стеклования реакционной смеси становится равной температуре полимеризации. В ходе витрификации вязкость системы может возрасти на 3 – 5 порядков [189]. При этом заметное повышение вязкости может наблюдаться на 30 – 40 °С ранее витрификации [83]. На рисунке 1.15 точка витрификации соответствует пересечению кривых $\alpha - T$ (характеризующей изменение степени превращения с температурой в данных условиях) и $T_g - \alpha$ (показывающей зависимость температуры стеклования от степени превращения). Положение этой точки зависит от взаимного расположения соответствующих кривых.

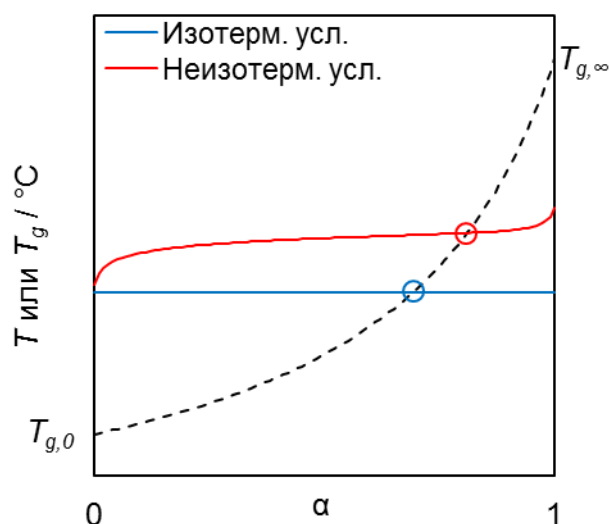


Рисунок 1.15 – Схематическое изображение витрификации как точки пересечения кривых $\alpha - T$, полученных в изотермических (синяя линия) и неизотермических при постоянной скорости нагрева (красная линия) условиях, и кривой $T_g - \alpha$ (пунктирная линия).

В свою очередь, температура стеклования полимера зависит от структурной жёсткости полимера [190], от концентрации узлов сшивки [97, 191], силы межмолекулярных взаимодействий [192, 193] и ряда других факторов. Таким образом, можно ожидать, что структурные изменения в мономере, влияющие на перечисленные факторы, будут приводить к увеличению температуры стеклования полимера, и соответственно к более раннему переходу процесса в диффузионно-контролируемый режим.

Целью данной части исследования является изучение влияния различных структурных факторов цианатных эфиров на точку перехода полимеризации в диффузионно-контролируемый режим.

В качестве объектов исследования были выбраны два типа мономеров: трифункциональные мономеры **8** и **9** [4], а также бифункциональные цианатные эфиры **10** и **11** [3, 5]. Хотя известно, что бифункциональные мономеры на основе различных бисфенолов не склонны к переходу в режим диффузионного контроля, мы предположили, что введение структурно-жесткого адамантанового фрагмента в качестве мостиковой группы должно значительно увеличить температуру

стеклования продуктов полимеризации и, следовательно, повысить вероятность витрификации в ходе полимеризации. При переходе от **8** к **9** и от **10** к **11** наблюдается увеличение длины углеводородного радикала (рисунок 3.11). Как уже отмечалось, полифункциональность и структурная жёсткость представленных мономеров должны были способствовать увеличению температуры стеклования полимеров. В соответствии с нашими предположениями, измеренные с помощью термомеханического анализа (ТМА) температуры стеклования соответствующих полимеров оказались заметно выше температур стеклования коммерческих цианатэфирных смол (192-289 °С)[18].

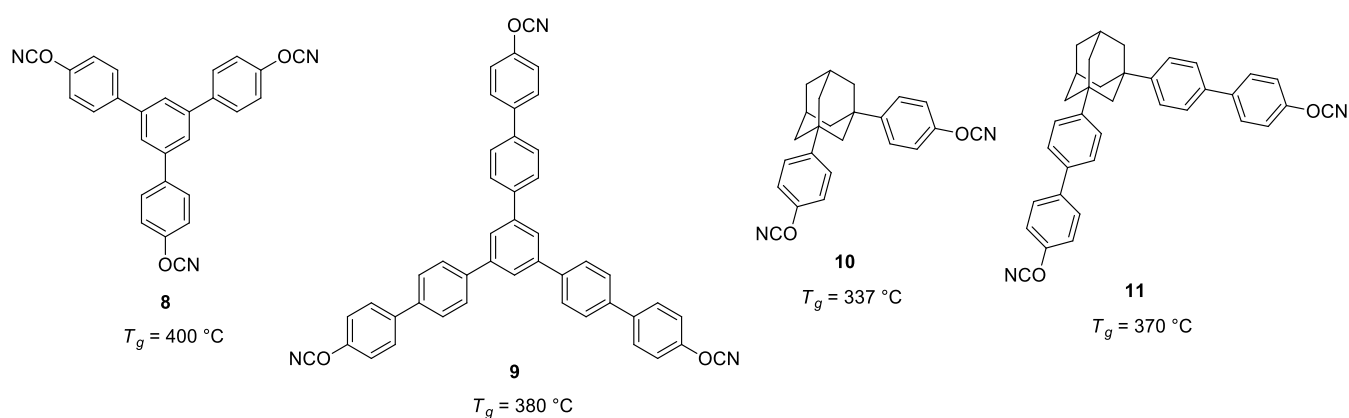


Рисунок 3.11 – Структуры мономеров, анализируемых в части 3.2. Ниже структур указаны температуры стеклования полимеров на основе мономеров с максимальной конверсией.

Синтез мономеров **10** и **11** включал в себя проведение реакций алкилирования по Фриделю-Крафтсу и кросс-сочетания Судзуки-Мияуры для формирования углерод-углеродных связей в мономерах, снятие защитных метильных групп, а также цианирование соответствующих фенолов на заключительной стадии. Схема синтеза представлена на рисунке 3.12.

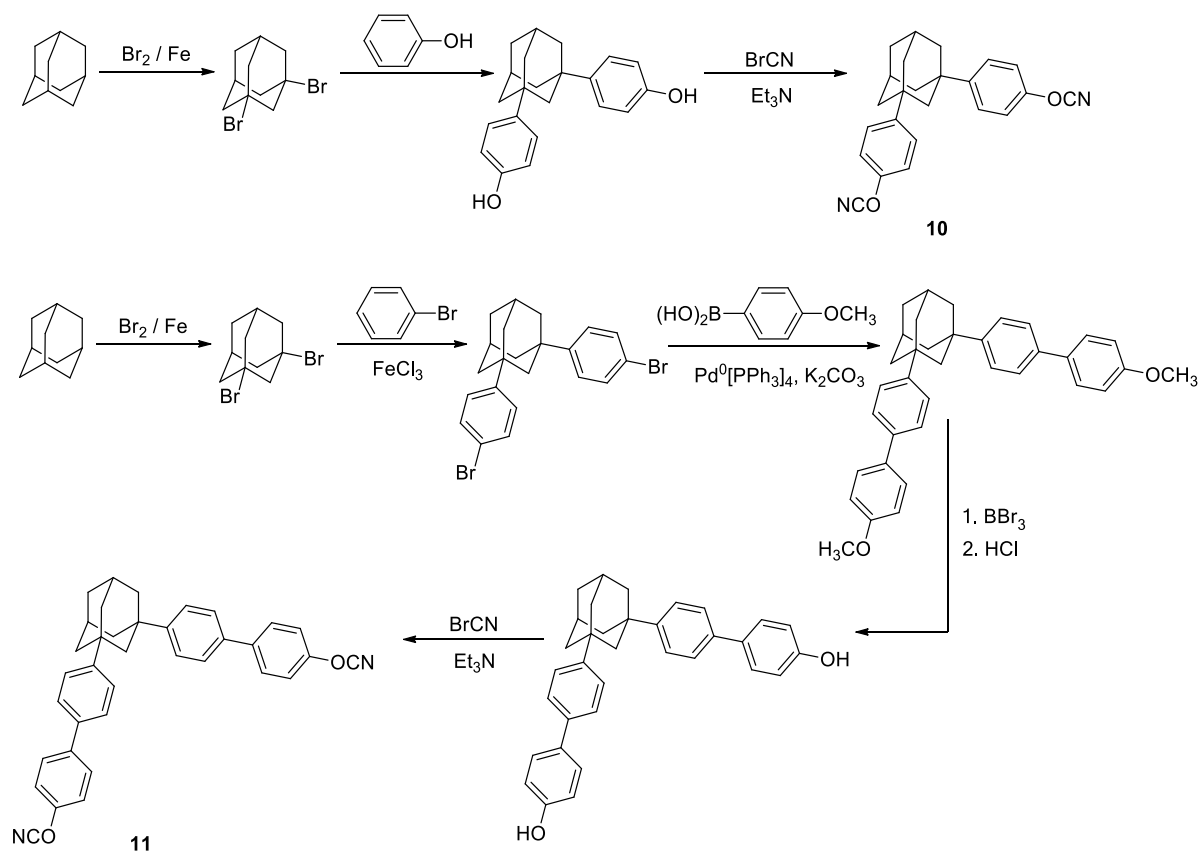


Рисунок 3.12 – Схема синтеза мономеров **10** и **11**.

В части 3.1 было продемонстрировано, что полимеризация трифункциональных мономеров **8** и **9** (рисунок 3.13 А) характеризуется резким увеличением значений эффективной энергии активации на поздних этапах процесса. Определённые с помощью изоконверсионного метода Вязовкина зависимости $E_\alpha - \alpha$ для полимеризации мономеров **10** и **11** демонстрируют аналогичный подъём значений энергии активации (рисунок 3.13 В). При сравнении полученных профилей зависимостей $E_\alpha - \alpha$ становится заметно, что подъём энергии активации наблюдается при меньших конверсиях и оказывается более выраженным в случае трифункциональных мономеров **8** и **9**. Данный подъём значений энергии активации, вероятно, связан со сменой кинетических режимов полимеризации и переходом последней в режим диффузионного контроля. Для проверки данного предположения необходимо удостовериться, что в ходе полимеризации всех исследуемых соединений наблюдается витрификация.

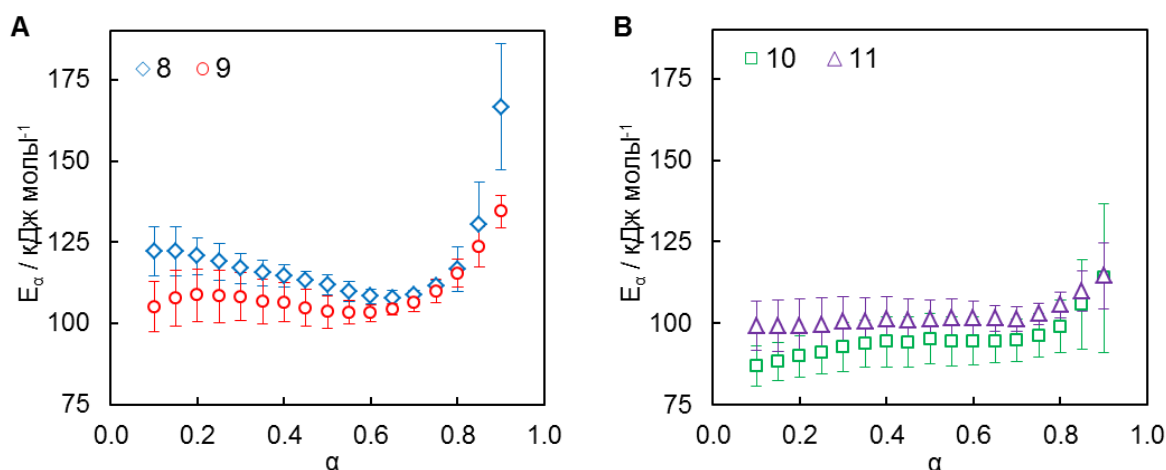


Рисунок 3.13 – Зависимости эффективной энергии активации полимеризации мономеров от конверсии: **A** – мономеры **8** и **9**, **B** – мономеры **10** и **11**.

Профили зависимости натурального логарифма эффективного предэкспоненциального множителя от конверсии для исследуемых соединений повторяют профили зависимости $E_\alpha - \alpha$ (рисунок 3.14).

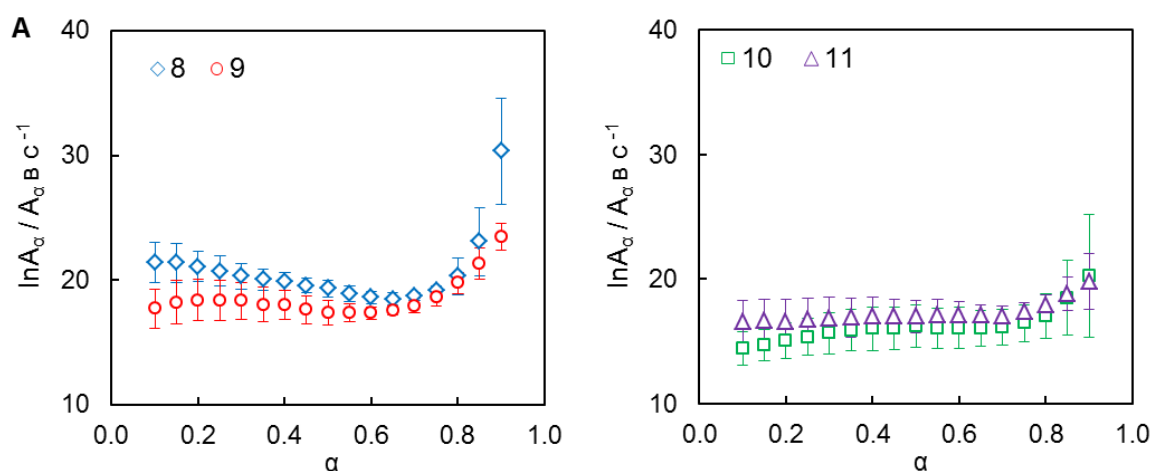


Рисунок 3.14 – Зависимости эффективного предэкспоненциального множителя полимеризации мономеров от конверсии: **A** – мономеры **8** и **9**, **B** – мономеры **10** и **11**.

Для оценки возможности витрификации в ходе полимеризации исследуемых мономеров был использован метод ДСК с температурной модуляцией, из результатов которых заметны характерные для витрификации

скачкообразное уменьшение теплоёмкости (рисунок 3.15). Поэтому можно утверждать, что наблюдаемые изменения эффективной энергии активации обусловлены переходом полимеризации в режим диффузионного контроля. Данные ДСК с температурной модуляцией, однако, не позволили с достаточной точностью определить конверсию, при которой наблюдается витрификация в ходе полимеризации мономера **8**. По этой причине для оценки точки стеклования в ходе динамических экспериментов ДСК и сравнения их с переходом в диффузионно-контролируемый режим была определена зависимость температуры стеклования от конверсии.

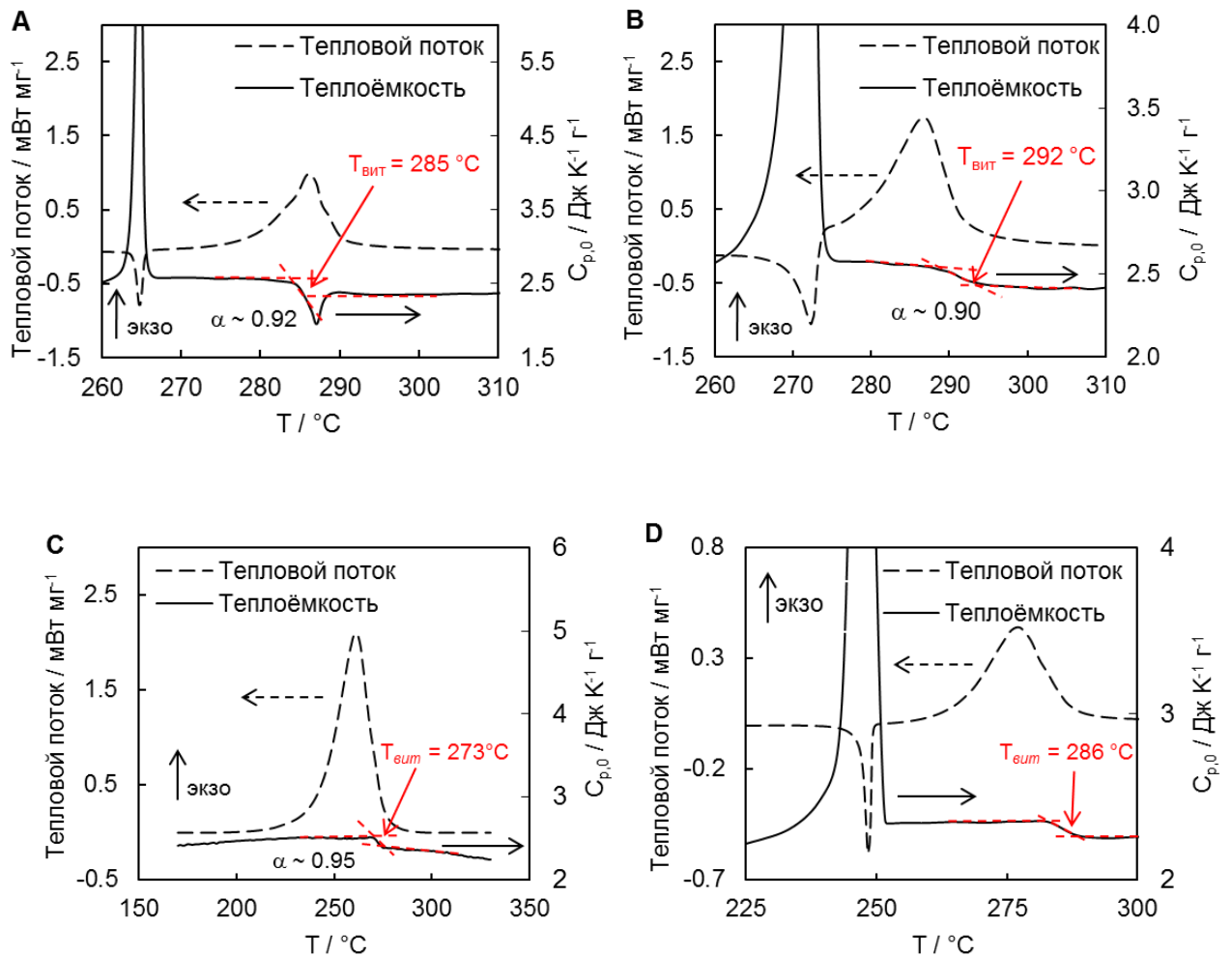


Рисунок 3.15 – Зависимость суммарного теплового потока и теплоёмкости мономеров **8** (A), **9** (B), **10** (C) и **11** (D) в ходе эксперимента ДСК с температурной модуляцией при скорости нагрева 1 °С мин⁻¹.

Для определения температуры стеклования частично-полимеризованных образцов на основе мономера **8** при $\alpha < 0.8$, был использован метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии (ССК) [194]. Характеристические времена химических реакций (полимеризации, в частности) оказываются заметно больше времён экспериментов ССК. В то же время, характеристическое время стеклообразного перехода заметно меньше времени химической реакции, что позволяет отследить данный переход в ходе экспериментов ССК. Поэтому с помощью данного метода можно напрямую определить температуры стеклования частично полимеризованных образцов без опасения протекания реакций полимеризации. Поскольку температура стеклования зависит от скорости нагрева, фактические значения T_g для всех образцов были получены путём экстраполяции полученных данных к нулевой скорости нагрева.

С увеличением степени превращения, однако, стеклообразный переход, наблюдаемый с помощью калориметрических методов, становится менее интенсивным и потому сложно определяемым. По этой причине в дополнение к ССК был использован динамический механический анализ в режиме термомеханического анализа (ДМА (ТМА)) [195]. С помощью данного метода были определены температуры стеклования реакционных смесей с $\alpha > 0.8$. В общем случае температуры стеклования, определённые с помощью различных физических методов, отличаются, однако различия, как правило, невелики и не превышают 15 градусов [196, 197]. Поэтому температуры стеклования, определённые с помощью ССК и ДМА (ТМА), были использованы без нормировки для построения зависимости $T_g - \alpha$ (рисунок 3.16).

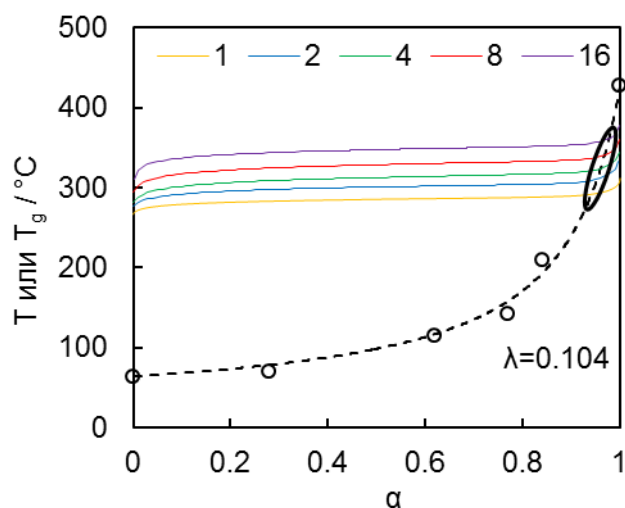


Рисунок 3.16 – Экспериментальная зависимость температуры стеклования частично полимеризованных образцов мономера **8** (полые символы), её параметризация уравнением ДиБенедетто (пунктирная линия) и экспериментальные зависимости $\alpha - T$ (цифры относятся к скоростям нагрева в $^{\circ}\text{C}$ мин^{-1}).

Для параметризации зависимости температуры стеклования от конверсии (рисунок 3.18) было использовано уравнение ДиБенедетто [97] (уравнение 3.10):

$$T_g(\alpha) = T_{g,0} + \frac{\lambda\alpha(T_{g,\infty} - T_{g,0})}{1 - \alpha(\lambda - 1)}, \quad (3.10)$$

где λ – параметр, $T_{g,0}$ – температура стеклования мономера, $T_{g,\infty}$ – температура стеклования полимера с максимальной (единичной) конверсией. Конверсии, при которых наблюдается витрификация (здесь и далее обозначаемые как “ α_v ”), соответствуют пересечению экспериментальных кривых ДСК полимеризации мономера и зависимости $T_g - \alpha$. Данные конверсии близки между собой. Это связано с характером зависимости $T_g - \alpha$: на конечных стадиях полимеризации температура стеклования резко возрастает с конверсией. Рассчитанный параметр λ уравнения ДиБенедетто оказался достаточно малым ($\lambda = 0.104$), что свидетельствует о значительном снижении сегментарной подвижности полимера по сравнению с подвижностью мономера.

Таким образом, можно утверждать, что резкий подъём в значениях эффективной энергии активации полимеризации исследуемых соединений обусловлен переходом процесса в режим диффузионного контроля. Конверсия перехода полимеризации в режим диффузионного контроля (здесь и далее обозначаемая как “ α_d ”) при этом определяется как точка резкого изменения E_a .

Переход полициклотримеризации в режим диффузионного контроля наблюдается ранее витрификации в случае всех исследуемых соединений. Аналогичная ситуация наблюдается и в исследованиях, представленных в литературе [33, 63-65, 81]. По-видимому, это обусловлено тем, что существенное увеличение вязкости в ходе образования политриазиновой структуры с высокой степенью кросс-сшивки наблюдается задолго до витрификации.

Изменение количества ароматических фрагментов в ряду трифункциональных мономеров **8** и **9** приводит к уменьшению температуры стеклования полностью отверждённого полимера $T_{g,\infty}$ (таблица 3.3). Противоположная тенденция наблюдается в ряду цианатных эфиров с адамантановым фрагментом – при переходе от мономера **10** к **11** наблюдается увеличение температуры стеклования. Увеличение количества ароматических фрагментов приводит к изменению двух факторов, влияющих на температуру стеклования – наблюдается падение концентрации узлов сшивки полимера и увеличивается сила неспецифических межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между полимерными цепями. Увеличение концентрации узлов сшивки и увеличение силы ММВ приводит к увеличению температуры стеклования полимера. Таким образом, при удлинении углеводородного радикала два перечисленных фактора вносят противоположный вклад в изменение $T_{g,\infty}$. Какой из факторов будет преобладающим, вероятно, зависит от особенностей структуры мономера. Так наблюдаемое уменьшение $T_{g,\infty}$ при переходе от **8** к **9** связано с падением концентрации узлов сшивки полимера, в то время как увеличение $T_{g,\infty}$ при переходе от **10** к **11**, по-видимому, связано с увеличением силы ММВ между полимерными цепями.

Таблица 3.3. Температуры стеклования полностью отверждённых полимеров ($T_{g,\infty}$), а также значения конверсии, при которой наблюдается витрификация в ходе полимеризации мономеров (α_v), и значения конверсии перехода полимеризации в режим диффузионного контроля (α_d).

Мономер	$T_{g,\infty}$	$\alpha_v (1\text{ }^\circ\text{C мин}^{-1})$	α_d
8	428 °C	0.94	0.70
9	360 °C	0.90	0.70
10	337 °C	0.95	0.75
11	370 °C	0.94	0.75

Несмотря на заметные различия в значениях $T_{g,\infty}$, значения α_v оказываются близки между собой для четырёх исследуемых мономеров (таблица 3.3). Аналогичная тенденция наблюдается и для значений α_d . Для объяснения данного феномена необходимо попарно сравнить реакционную способность изучаемых соединений в кинетически-контролируемой области полимеризации. Как было отмечено ранее, значения α_v и α_d зависят не только от формы зависимости температуры стеклования с конверсией, но и от характера изменения конверсии с температурой, т.е. от реакционной способности. Для сравнения реакционной способности мономеров был использован изоконверсионно-изотермический фактор $Z_{\alpha,T}$. В обоих случаях фактор $Z_{\alpha,T}$ был рассчитан при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ как отношение скорости полимеризации мономера с большим количеством ароматических фрагментов к скорости полимеризации мономера с меньшим количеством ароматических фрагментов, т.е. как отношение скорости полимеризации **8** к **9** и **10** к **11**. Для трифункциональных мономеров среднее значение фактора $Z_{\alpha,T}$ в кинетически-контролируемой области полимеризации составило 1.1 ± 0.2 , в то время как для мономеров с адамантановым фрагментом значение изоконверсионно-изотермического фактора оказалось равным 1.5 ± 0.4 . Можно утверждать, таким образом, что увеличение длины ароматического

радикала в исследуемых соединениях приводит к падению реакционной способности в кинетически-контролируемой области полимеризации. Схожесть значений α_v , обуславливающая близость значений α_d , таким образом, может быть объяснена тем, что варьирование структуры приводит к синхронному изменению реакционной способности мономеров и зависимости температуры стеклования от конверсии. Данную ситуацию можно проиллюстрировать рисунком 3.17. Изменение структуры приводит к тому, что кривые $\alpha - T$ и $T_g - \alpha$ для мономера с большим количеством ароматических фрагментов (мономер **B**) сдвигаются в область больших температур в сравнении с аналогичными кривыми для мономера с меньшим количеством ароматических фрагментов (мономер **A**). В результате наблюдается близость значений α_v , что объясняет неизменность значений α_d .

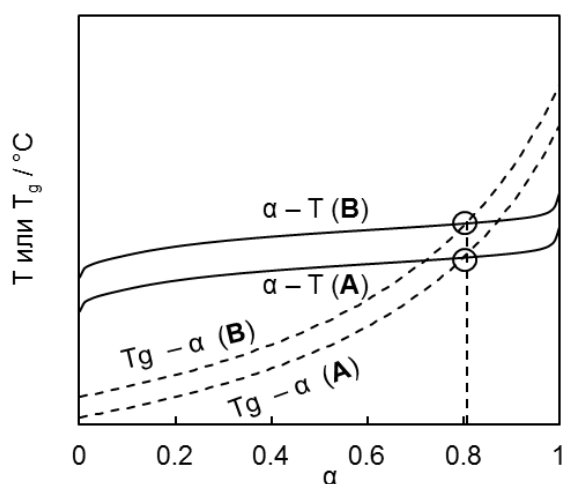


Рисунок 3.17 – Схематичное изображение зависимостей $\alpha - T$ и $T_g - \alpha$ для мономеров с различной длиной ароматического радикала, объясняющее наблюдаемую близость между собой значений α_v , что приводит к неизменности значений α_d .

Далее был проведён детальный кинетический анализ полимеризации мономеров. Постоянство энергии активации при $\alpha < 0.7$ (в случае **8** и **9**) и при $\alpha < 0.75$ (в случае **10** и **11**) позволяет говорить о том, что изучаемые процессы либо контролируются единственной скоростью-лимитирующей стадией, либо реализуется ситуация, когда две параллельные стадии имеют близкие значения

энергии активации. Второй случай более вероятен ввиду того, что полициклотримеризация является комплексным процессом.

Для учёта влияния диффузионных ограничений на кинетику полимеризации исследуемых мономеров был использован подход, заключающийся в представлении суммарной скорости процесса в виде произведения кинетически-контролируемой скорости и диффузионного фактора:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{total} = DF(\alpha, T) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{chem} \quad (1.26)$$

где $DF(\alpha, T)$ – диффузионный фактор, $(d\alpha/dt)_{chem}$ соответствует скорости реакции в отсутствие диффузионных ограничений, $(d\alpha/dt)_{total}$ представляет собой экспериментально наблюдаемую скорость реакции. При протекании процесса в области кинетического контроля диффузионный фактор равен единице и потому экспериментально наблюдаемая скорость реакции равна кинетически-контролируемой. Для параметризации $(d\alpha/dt)_{chem}$ было использовано модифицированное уравнение Камалы в форме уравнений 2.10 и 2.12:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n = A_1 \exp(-E_1/RT)(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n, \quad (2.10)$$

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A_\alpha J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_0^\alpha \frac{1}{(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n} \quad (2.12)$$

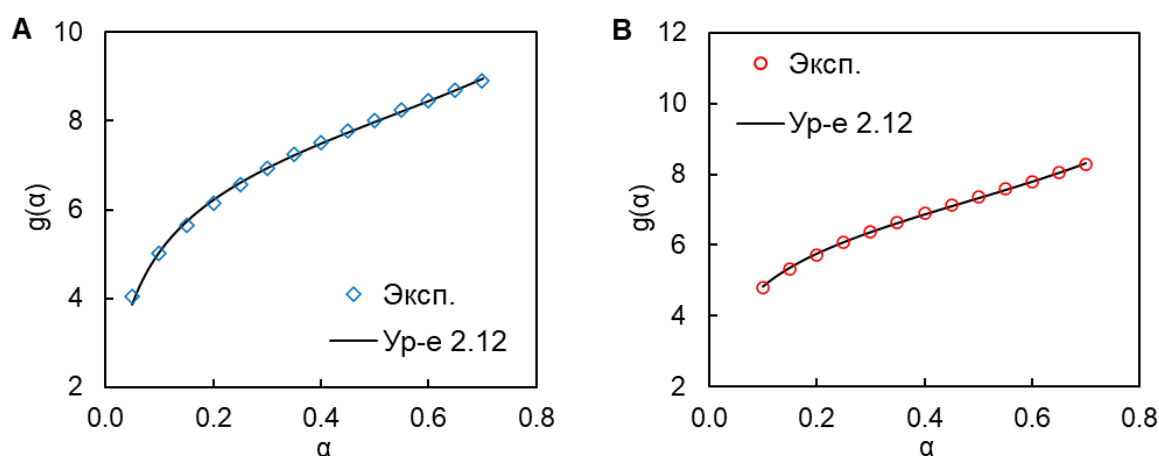
где m и n – эффективные порядки реакции.

Полимеризация цианатных эфиров обычно описывается совокупностью двух параллельно-протекающих каскадов реакций, один из которых является автокаталитическим (рисунок 1.9). Уравнение Камалы (уравнение 2.10) применяется для параметризации кинетики этого сложного процесса. Нами было предложено привести уравнение Камалы к его модифицированной форме (уравнение 1.11). Параметр B показывает во сколько раз константа скорости реакции катализируемого каскада реакций (k_2) больше константы скорости автокаталитических реакций (k_1). К схожему уравнению эмпирически пришли

Саймон и Кох [53] [54], однако параметр B ассоциировался с количеством каталитических примесей. Поскольку полимеризация исследуемых мономеров характеризуется незначительным изменением параметров E_a и $\ln A_a$ в кинетически-контролируемой области процесса, параметр B в уравнении 1.11 можно заменить на отношение предэкспоненциальных множителей, т.е. $B = \frac{A_2}{A_1}$. В этом случае параметр B не зависит от температуры и является постоянным.

Постоянство энергии активации может быть следствием двух случаев. Первый случай связан с близостью констант скорости ($k_2 \approx k_1$); в результате $B \approx 1$. Второй случай обусловлен тем, что одна константа скорости оказывается заметно больше другой. При равенстве значений энергии активации различие констант скорости обусловлено различием предэкспоненциальных множителей. При $B \leq 0.1$ или $B \geq 10$ вклад одного из каскадов реакций в суммарную эффективную константу скорости составляет менее 10 %, что близко к погрешности её определения. Поэтому такие реакции можно рассматривать как квазиодностадийные процессы. Таким образом, исходя из значения константы B можно судить о том, является ли рассматриваемый процесс квазиодностадийным.

Зависимости экспериментальных функции $g(\alpha) - \alpha$ были параметризованы модифицированным уравнением Камалы (уравнение 2.12) в интервале кинетического контроля. Рисунок 3.18 демонстрирует, что модифицированное уравнение Камалы хорошо описывает экспериментальные зависимости $g(\alpha) - \alpha$.



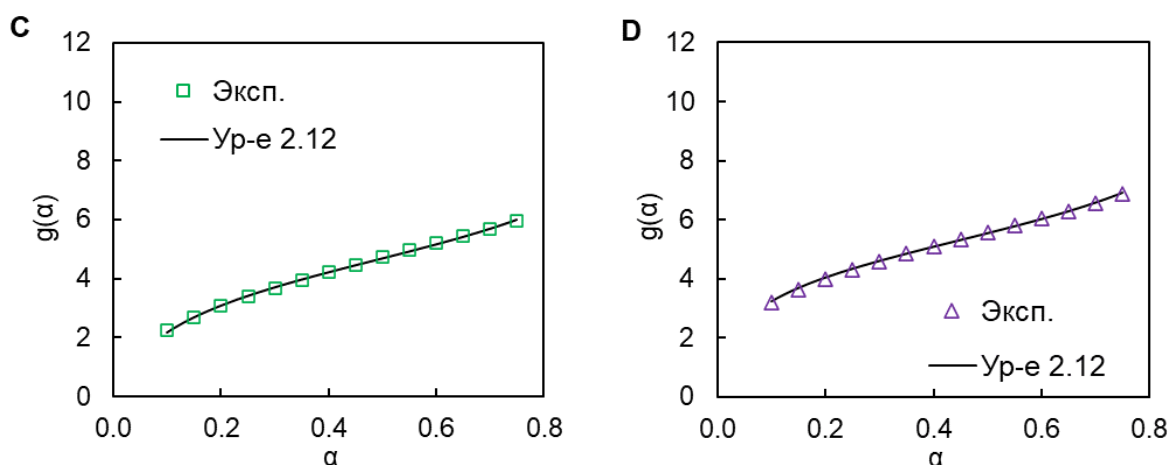


Рисунок 3.18 – Экспериментальные графики зависимости $g(\alpha) - \alpha$ для полимеризации мономеров **8** (А), **9** (В), **10** (С) и **11** (D) и соответствующие им кривые, полученные при параметризации модифицированным уравнением Камаля.

Параметры B , m , n , полученные при описании функций $g(\alpha) - \alpha$ были использованы как исходные при параметризации экспериментальных кинетических кривых уравнением 2.12. В качестве подбираемых параметров на данном этапе моделирования были выбраны параметры A_1 , B , m и n . В качестве E_1 было выбрано среднее значение эффективной энергии активации в кинетически-контролируемой области полимеризации. Параметры, полученные при параметризации кинетически-контролируемого участка полимеризации мономеров **8** – **11** представлены в таблице 3.4. Значение параметра B , представляющего собой отношение предэкспоненциальных множителей, оказывается меньше 0.1 во всех случаях, что говорит о том, что вклад неавтокаталитического набора реакций, характеризуемого константой скорости k_2 , в суммарную скорость полимеризации исследуемых мономеров незначителен.

Таблица 3.4 – Кинетические параметры полимеризации цианатных эфиров, склонных к витрификации.

	$E_1 / \text{кДж}$ моль ⁻¹	$\ln A_1 / A$ в с ⁻¹	m	n	B	$\ln A_2 / A$ в с ⁻¹
8	117 ± 6	19.6 ± 0.1	$1.21 \pm$ 0.08	0.70 ± 0.03	$0.020 \pm$ 0.001	15.7^*
9	106 ± 6	18.1 ± 0.1	$1.36 \pm$ 0.10	1.16 ± 0.08	$0.033 \pm$ 0.010	14.7^*
10	93 ± 3	15.5 ± 0.1	$1.28 \pm$ 0.08	0.90 ± 0.07	$0.090 \pm$ 0.020	13.1^*
11	100 ± 6	16.9 ± 0.3	$0.99 \pm$ 0.05	1.03 ± 0.07	$0.046 \pm$ 0.007	16.6^*

* относится к значениям, рассчитанным как $A_2 = B * A_1$

Диффузионный фактор $DF(\alpha)$ был рассчитан как отношение экспериментально наблюдаемой скорости реакции к кинетически-контролируемой. Представленные в таблице 3.4 кинетические параметры были использованы для моделирования значений $(da/dt)_{chem}$ во всём интервале конверсий. Зависимость диффузионного фактора от конверсии была параметризована с помощью эмпирического уравнения Фурнье [113] (уравнение 1.26):

$$DF(\alpha, T) = \frac{2}{1 + \exp[(\alpha - \alpha_f)/b]} - 1, \quad (1.26)$$

где α_f – максимальная конверсия в ходе эксперимента, а b – эмпирический параметр. Максимальная конверсия α_f была приравнена единице, что предполагает полную конверсию мономера в полимер (ИК-спектры продуктов полимеризации продемонстрировали отсутствие полос поглощения цианатных групп во всех случаях). Рисунок 3.19 демонстрирует, что уравнение Фурнье

хорошо описывает экспериментальные данные. Использование эмпирических уравнений типа уравнения 1.26 является наиболее простым и эффективным способом учёта диффузионных ограничений на кинетику полимеризации. Затруднения в применении более совершенных феноменологических моделей связаны с необходимостью проведения нетривиальных экспериментов для получения таких данных, как константа скорости диффузии и её зависимость от вязкости и температуры реакционной среды, а также вязкость среды и её зависимость от степени полимеризации и температуры.

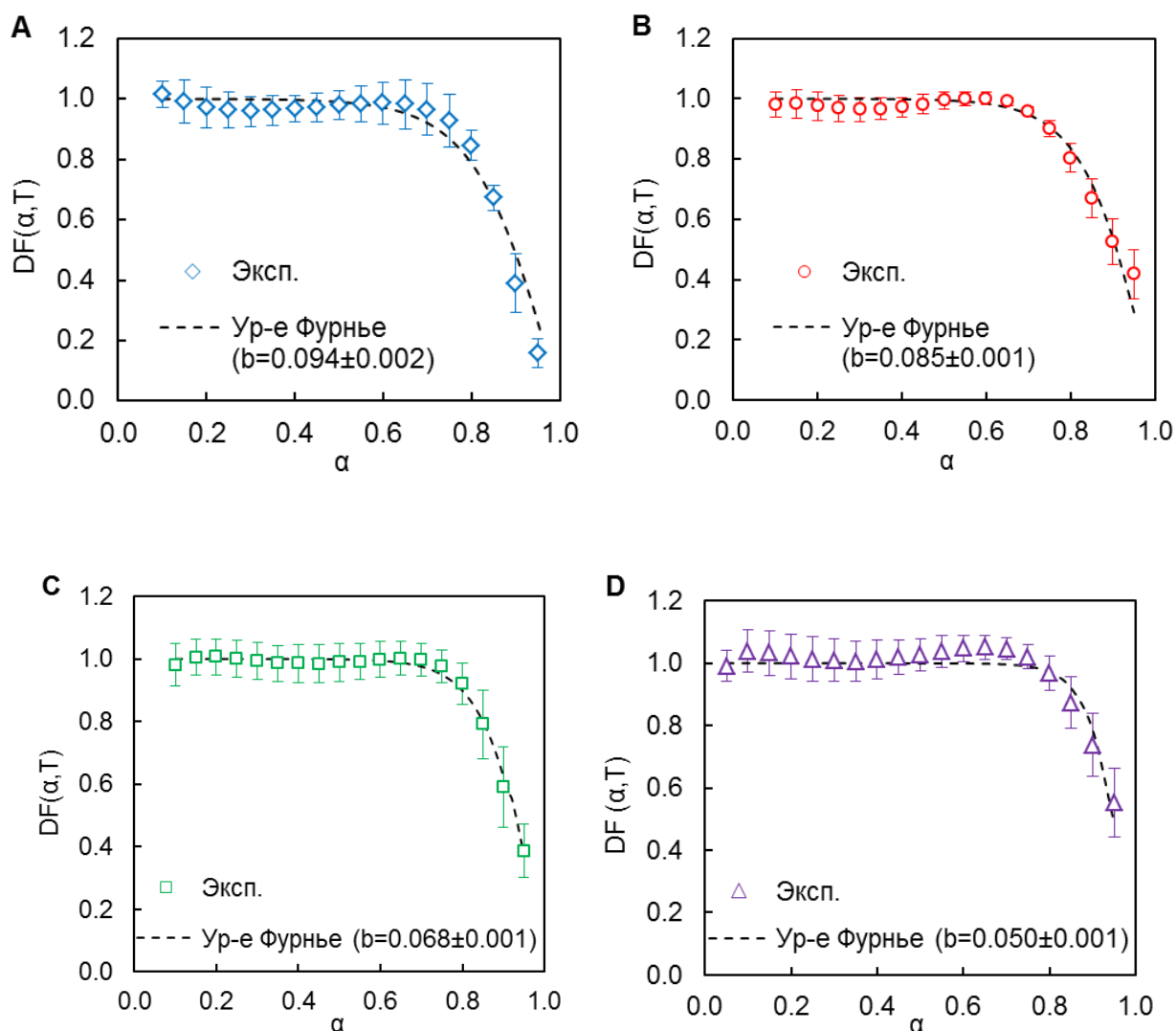


Рисунок 3.19 – Зависимость диффузионного фактора от конверсии для полимеризации мономера **8** (A), **9** (B), **10** (C) и **11** (D) и наилучшее их описание уравнением Фурнье.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \exp(-E_1/RT)(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n \left(\frac{2}{1 + \exp[(\alpha - 1)/b]} - 1 \right) \quad (3.11)$$

Рисунок 3.20 демонстрирует, что учёт диффузионного фактора позволяет удовлетворительно описывать экспериментальные скорости реакции во всём интервале конверсий. Ожидается, что уравнение 2.10 не описывает экспериментальные данные за пределами кинетически контролируемого диапазона конверсий, тогда как уравнение 3.11 хорошо соответствует экспериментальным данным во всём интервале степеней превращения.

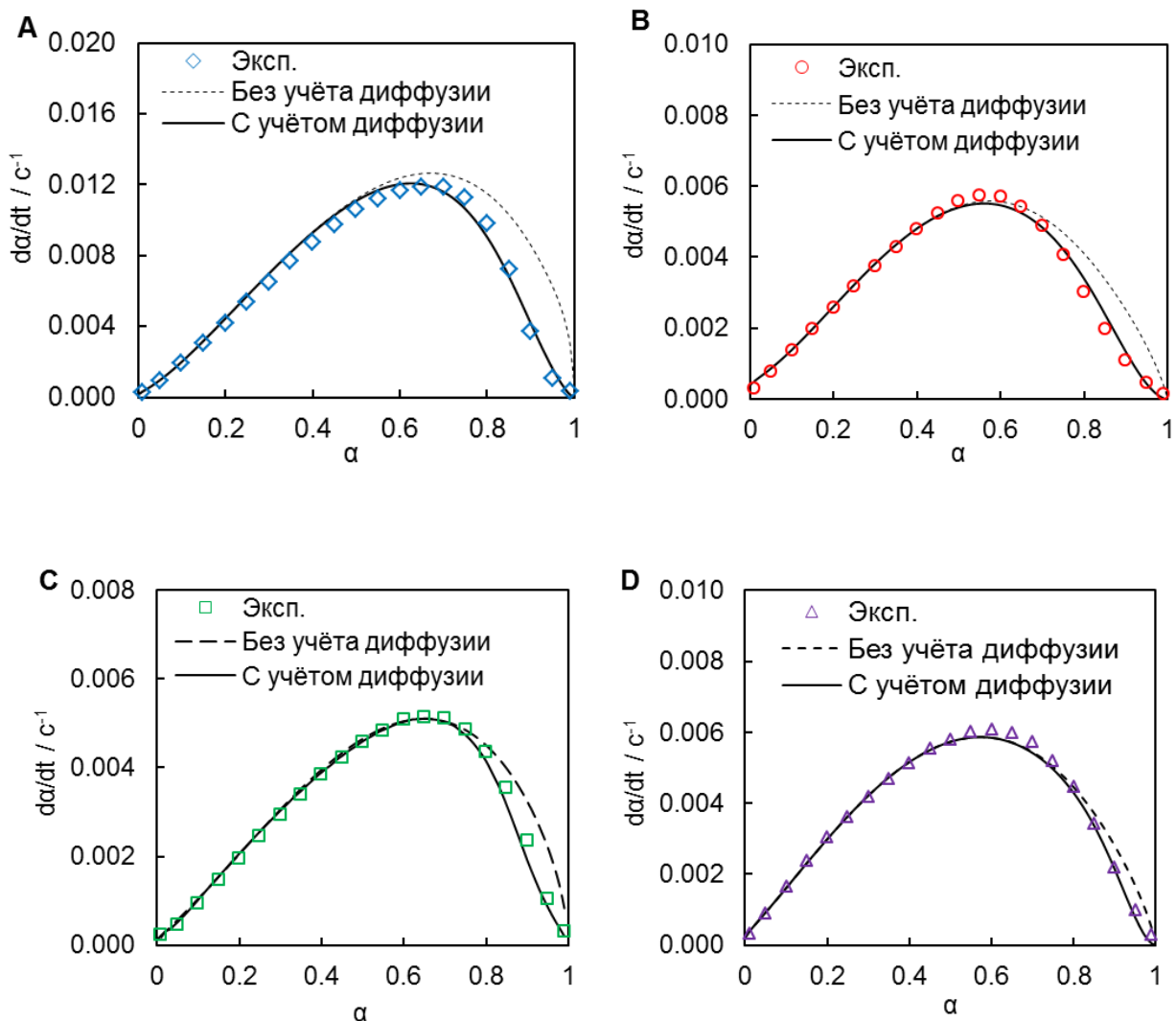


Рисунок 3.20 – Сравнение экспериментальных скоростей нагрева с моделируемыми без и с учётом диффузионных ограничений в ходе

полимеризации мономера **8 (A)**, **10 (C)** и **11 (D)** при $8\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ и **9 (B)** при $5\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$.

Таким образом, было показано, что увеличение функциональности и структурной жёсткости мономеров способствует переходу полициклотримеризации в режим диффузионного контроля, вызванной витрификацией реакционной массы. Несмотря на значительную разницу в температурах стеклования полимеров ($337 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), значения конверсий, при которых наблюдается переход в режим диффузионного контроля, оказались очень близки, что связано с соответствующим изменением реакционной способности мономеров.

3.3 Твердофазная полимеризация цианатных эфиров

Следующим этапом работы стало изучение твердофазной полимеризации цианатных эфиров. Твердофазная полимеризация цианатных эфиров представляла для нас большой фундаментальный интерес. Она позволяла рассмотреть предельный случай влияния силы межмолекулярных взаимодействий в мономере на реакционную способность цианатных эфиров. В случае твердофазного процесса, межмолекулярные взаимодействия в кристалле оказываются прочнее, чем энергия разрыва связей. Кроме того, основываясь на существующих представлениях о механизме данного процесса, скорость-лимитирующей стадией является бимолекулярный процесс, который предполагает наличие значительной подвижности реагирующих молекул. По этой причине мы предположили, что полимеризация в твёрдой фазе, если вообще возможна, должна протекать по отличному от жидкофазной полимеризации механизму.

Для проверки гипотезы был синтезирован цианатный эфир на основе 4-*трет*-бутилкаликс[6]арена (**12**) (рисунок 3.21). Поскольку прекурсор цианатного эфира – 4-*трет*-бутилкаликс[6]арен имеет высокую температуру плавления ($T_{\text{плав}} \sim 370 \text{ }^\circ\text{C}$ [167]), ожидалось, что цианатный эфир на каликсареновой платформе (рисунок 3.23) также должен обладать значительной тугоплавкостью. Данное ожидание подтвердилось экспериментально, продемонстрировав первый известный случай полимеризации цианатных эфиров в твёрдом состоянии [1].

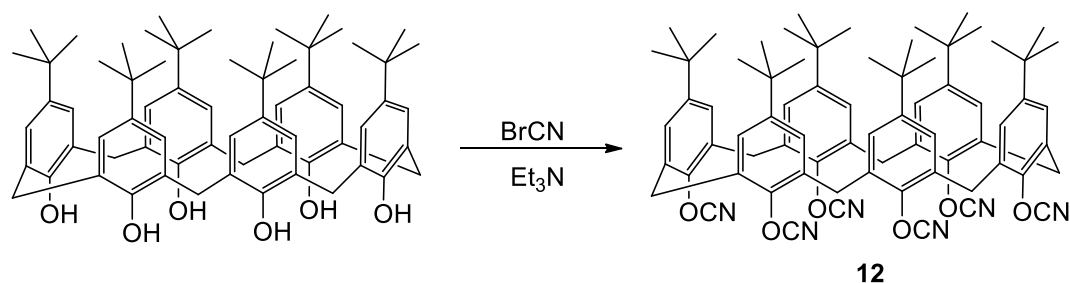


Рисунок 3.21– Синтез *цианатного эфира n-трет-бутилкаликс[6]арена (12)*.

Кинетика полимеризации цианатного эфира **12** была изучена с использованием данных ДСК (рисунок 3.22). Отсутствие эндотермического

сигнала плавления на полученных кривых свидетельствует о твердофазном характере полимеризации. Средняя теплота полимеризации составила 374 ± 17 Дж $г^{-1}$ или 70 ± 3 кДж на моль цианатных групп. Теплота полимеризации в случае изучаемого мономера меньше представленных в литературе значений, что характерно для полифункциональных соединений.

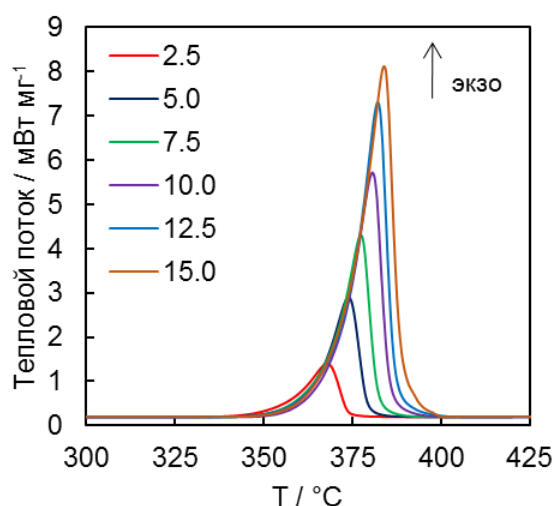


Рисунок 3.22 – Кривые ДСК полимеризации мономера **12** (цифры относятся к скоростям нагрева в $^{\circ}C$ мин $^{-1}$).

Следует отметить, что иногда твердофазные реакции могут включать плавление реагента, за которым сразу следует реакция с образованием твёрдого продукта [198]. В этом случае пик плавления перекрывается пиком реакции, что делает невозможным идентификацию плавления стандартными техниками термического анализа. Для проверки возможного плавления перед реакцией был использован метод сверхбыстрой (дифференциальной) сканирующей калориметрии (ССК). ССК широко используется для определения температуры плавления высокорекреационных соединений: с увеличением скорости нагрева химическая реакция смещается в сторону более высоких температур, а плавление – нет. Температура плавления мономера **12** была определена при скоростях нагрева $6000 - 60000$ $^{\circ}C$ мин $^{-1}$. Даже при самой низкой скорости нагрева не наблюдается экзотермического сигнала полимеризации (рисунок 3.23). Температура плавления составила 403 ± 1 $^{\circ}C$, что выше температурного интервала

полимеризации (рисунок 3.22). Следовательно, полимеризация мономера **12** действительно протекает в твёрдом состоянии.

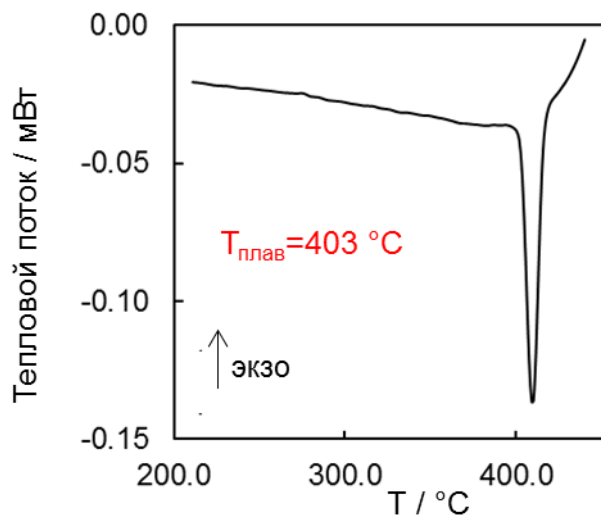


Рисунок 3.23 – Кривая ССК плавления мономера **12** при скорости нагрева 6000 °С мин⁻¹.

Исчезновение характеристических для цианатных групп полос поглощения (2240, 2265 и 2360 см⁻¹) в ИК-спектре продукта полимеризации цианатного эфира **12** свидетельствовало о полной конверсии цианатных групп в ходе экспериментов ДСК (рисунок 3.24). ИК-спектр полимера также характеризовался интенсивными сигналами 1360 и 1560 см⁻¹, которые являются характеристическими для 1,3,5-триазинового фрагмента. Необходимо отметить, что присутствующая в исходном мономере полоса поглощения 1360 см⁻¹ соответствует комплексному валентному колебанию –OCN группы [199].

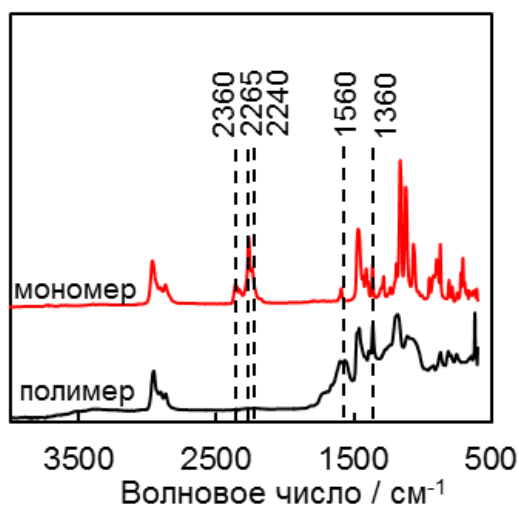


Рисунок 3.24 – Сравнение ИК-спектров мономера **12** и продукта его полимеризации.

Рентгенофазовый анализ (порошковая дифрактография) продемонстрировали кристалличность мономера **12**; однако, полимеризация приводит к разрушению кристаллической структуры и образующийся полимер является аморфным (рисунок 3.25).

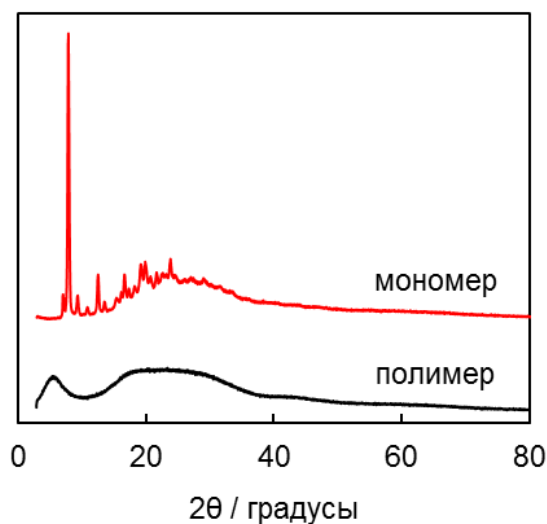


Рисунок 3.25 – Порошковые рентгенограммы мономера **12** и продукта его полимеризации.

На рисунке 3.26 (А) представлена зависимость эффективной энергии активации полимеризации цианатного эфира **12** от конверсии. Из рисунка заметно, что эффективная энергия активации остаётся постоянной до $\alpha = 0.8$.

Среднее значение энергии активации на данном интервале конверсий равно 380 ± 10 кДж моль⁻¹. Представленное значение составляет не более 10 % от разницы между максимальным и минимальным значением E_a на данном интервале степеней превращения. Это означает, что полимеризация, вероятно, характеризуется одной скоростью-лимитирующей стадией. Профиль зависимости натурального логарифма эффективного предэкспоненциального множителя от конверсии идентичен графику $E_a - \alpha$ (рисунок 3.26 (В)). Среднее значение $\ln A_a$ на интервале конверсий 0 – 0.8 составило 65.4 ± 1.8 (A в с⁻¹).

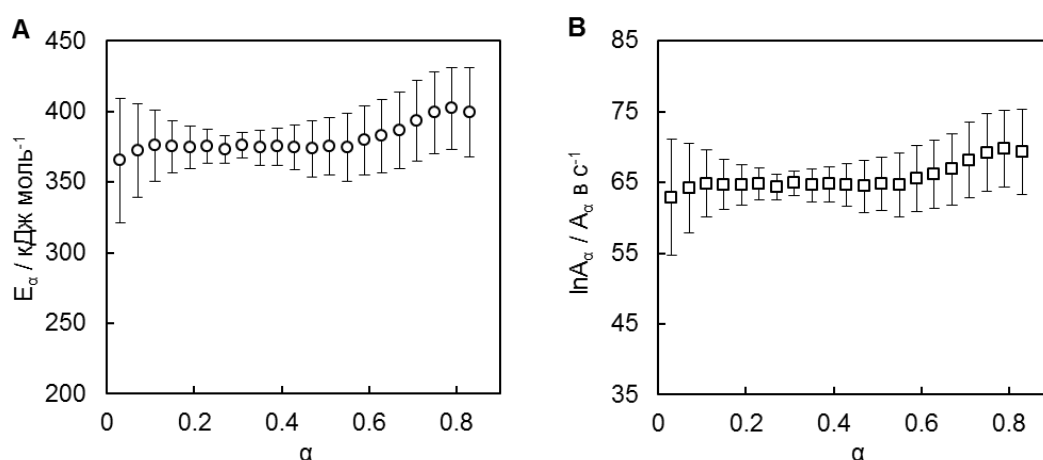


Рисунок 3.26 – Зависимость эффективной энергии активации (А) и натурального логарифма предэкспоненциального множителя (В) полимеризации мономера **12** от конверсии.

Столь высокое значение эффективной энергии активации (380 ± 10 кДж моль⁻¹) нехарактерно для полимеризации цианатных эфиров в жидкой фазе. В то же время, значения энергии активации такого порядка характерны для твердофазных процессов циклизации. Например, твердофазная циклизация L-лейцил-L-лейцина в производное 2,5-пиперазиндиона имеет энергию активации 434 ± 1 кДж моль⁻¹ ($\ln A = 110.5 \pm 1.0$, A в с⁻¹) [200]. Более убедительным примером является тримеризация дицианамида натрия, в ходе которой образуется 1,3,5-триазиновый фрагмент. Кинетические параметры данного процесса, полученные Янси и Вязовкиным [201], составили 373 ± 71 кДж моль⁻¹ (E_a) и 66.8 ± 2.3 ($\ln A$, A в с⁻¹). В пределах экспериментальной погрешности представленные Янси и

Вязовкиным значения кинетических параметров сходны параметрам твердофазной полимеризации мономера **12** ($E_a = 380 \pm 10$ кДж моль⁻¹ и $\ln A = 65.4 \pm 1.8$ (A в с⁻¹)). В обоих рассмотренных примерах высокое значение эффективной энергии активации объясняется кооперативным разрывом химических связей, т.е. одновременным разрывом более чем одной связи. Таким образом, разумно предположить, что столь высокие значения эффективной энергии активации твердофазной полимеризации мономера **12** обусловлены, главным образом, механизмом процесса, скорость-лимитирующей стадией которого является кооперативный разрыв химических связей.

Следующим этапом стало определение модели реакции скорость-лимитирующей стадии твердофазной полимеризации цианатного эфира **12**. Модель реакции определялась путём сравнения экспериментальной зависимости функции $g(\alpha)$ от конверсии с аналогичными зависимостями для известных теоретических моделей, приведённых в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Некоторые модели реакции, применяемые для описания кинетики твердофазных процессов [181, 202].

	модель реакции	код	$f(\alpha)$
1	степенная функция	P4	$4\alpha^{3/4}$
2	степенная функция	P3	$3\alpha^{2/3}$
3	степенная функция	P2	$2\alpha^{1/2}$
4	степенная функция	P2/3	$\frac{2}{3}\alpha^{-1/2}$
5	одномерная диффузия	D1	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$
6	первый порядок	F1	$1 - \alpha$
7	Аврами-Ерофеев	A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$

Продолжение таблицы 3.5.

	модель реакции	код	$f(\alpha)$
8	Аврами-Ерофеев	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
9	Аврами-Ерофеев	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	трёхмерная диффузия	D3	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
11	сжимающая сфера	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
12	сжимающий цилиндр	R2	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
13	двумерная диффузия	D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$

Из рисунка 3.27 видно, что экспериментальная зависимость функции $g(\alpha)$ – α не описывается ни одной из известных теоретических моделей (таблица 3.6) и описывается линейным соотношением $g(\alpha) = 0.97\alpha + 0.06$ в интервале конверсий 0 – 0.8.

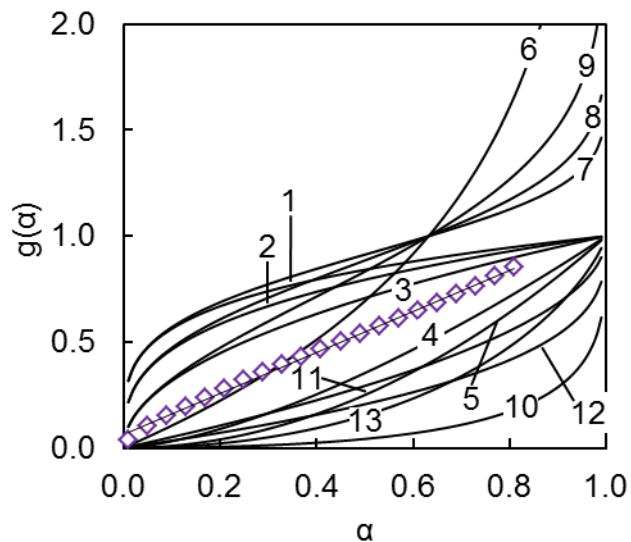


Рисунок 3.27 – Сравнение зависимости экспериментальной функции $g(\alpha)$ (фиолетовые ромбы) полимеризации мономера **12** от конверсии с аналогичными зависимостями для известных моделей (чёрные линии).

Для линейной зависимости функции $g(\alpha)$ от конверсии справедливо следующее уравнение (уравнение 3.12):

$$g(\alpha) \equiv \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = B\alpha + C, \quad (3.12)$$

где B и C – константы. Дифференцирование $g(\alpha)$ по α приводит к уравнению 3.13:

$$f(\alpha) = B^{-1} \equiv B^{-1}\alpha^0 \quad (3.13)$$

Поскольку коэффициент B постоянен, модель реакции и, следовательно, скорость процесса не зависит от конверсии, что характерно для реакций нулевого порядка. В идеальном случае для кинетики нулевого порядка значение константы B в уравнении 3.12 должно быть равно единице, а не 0.97. Однако следует иметь в виду, что $g(\alpha)$ была определена по уравнению 2.13 с использованием экспериментально определённых кинетических параметров. Поэтому на значения константы B влияют погрешности экспериментального определения значений E_{α} и A_{α} .

Для проверки нулевого кинетического порядка полимеризации мономера **12** был проведён изотермический эксперимент ДСК при $T = 338$ °С. Рассчитанная исходя из экспериментальных данных зависимость конверсии от времени является линейной в интервале степеней превращения 0 – 0.8 (рисунок 3.28), что подтверждает нулевой кинетический порядок.

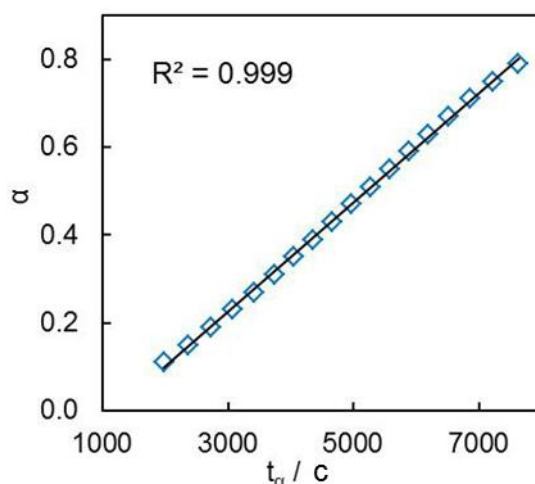


Рисунок 3.28 – Зависимость конверсии от времени для изотермической полимеризации цианатного эфира **12** при 338 °С.

В химической кинетике гомогенных реакций нулевой кинетический порядок обычно наблюдается в двух случаях. В первом случае концентрация одного из реагентов в реакционной смеси значительно выше концентраций других реагентов. В этом случае концентрация этого реагента практически не меняется в ходе реакции и потому кинетика всего процесса практически не зависит от концентрации данного реагента. Такая ситуация реализуется в некоторых ферментативных реакциях, например окислении спиртов в печени алкогольдегидрогеназой [203]. Другими примерами являются разложение фосфина на молибденовой проволоке [204] и таутомеризация винилового спирта, катализируемая следовыми количествами воды [205].

Во втором случае кажущийся нулевой кинетический порядок обусловлен спецификой механизма химической реакции. Так, например, полимеризация ϵ -капролактона в присутствии соединений олова [206] и иттрия [207] характеризуется нулевым по мономеру кинетическим порядком. Нулевой порядок объясняется спецификой механизма реакции в координационной сфере переходных металлов, который предполагает быстрое образование активной частицы при взаимодействии соединения металла и молекулы капролактона. Схожий механизм был использован для объяснения кинетики нулевого порядка метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) норборнена, катализируемой титанациклобутанами [208].

Все вышеупомянутые примеры подразумевают взаимодействие как минимум двух реагентов и потому не могут быть использованы для объяснения нулевого порядка изучаемой твердофазной полимеризации. Поэтому было сделано предположение, что наблюдаемый нулевой порядок должен быть обусловлен твердофазным характером полимеризации. В общем случае твердофазные процессы являются топохимическими. Это означает, что реакционный фронт локализуется на границе между твердым реагентом и продуктом, который может находиться в любом агрегатном состоянии. Кинетика топохимических процессов чрезвычайно сложна, что отражается в сложных функциональных зависимостях моделей реакций (таблица 3.5). Модель реакций нулевого порядка редка для топохимических процессов. Тем не менее, в литературе имеется ряд примеров [209]. Некоторые топохимические реакции на поверхности пластинчатых кристаллов описывается кинетикой нулевого порядка. Например, термическая деструкция меллитита серебра имеет нулевой порядок по реагенту. Примечательно, что нерегулярные кристаллы с формой, отличной от пластинчатых, вступают в реакцию деструкции по модели Авраами-Ерофеева [210]. Изучаемые кристаллы по форме сходны с пластинчатыми (рисунок 3.29).

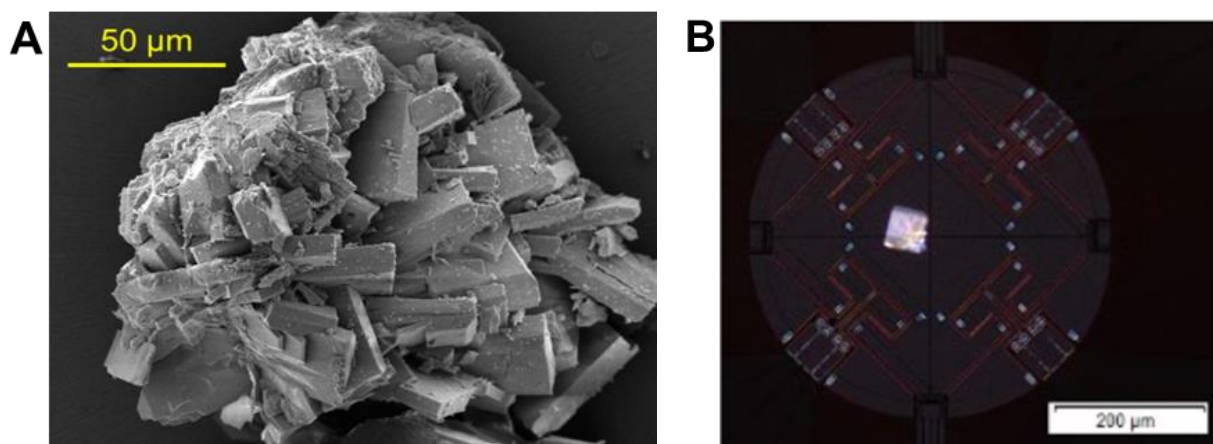


Рисунок 3.29 – Микрофотография СЭМ кристаллов мономера **12** (А); Монокристалл мономера **12**, помещенный на поверхность сенсора ССК (MultiSTAR UFS 1) в поляризованном свете (В).

В таких пластинчатых кристаллах площадь боковых граней заметно меньше площади верхней и нижней граней (рисунок 3.30). Поскольку скорость топохимической реакции пропорциональна площади поверхности, продвижение реакционного фронта должно происходить в первую очередь в направлении, перпендикулярном верхней и нижней грани. Независимость скорости реакции от конверсии, таким образом, объясняется особенностями топохимических реакций, протекающих в плоских кристаллах. В результате полимеризация исследуемого цианатного эфира характеризуется нулевым кинетическим порядком.

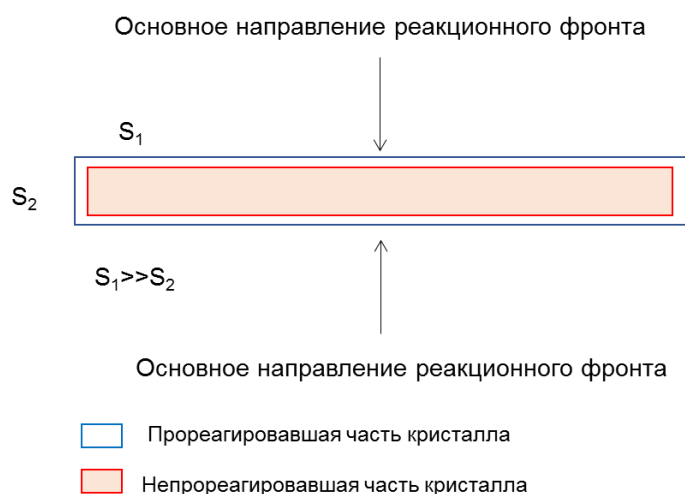


Рисунок 3.30 – Иллюстрация протекания топохимической реакции в плоских кристаллах для объяснения нулевого кинетического порядка полимеризации мономера **12** (S_1 – сумма площадей верхней и нижней грани, S_2 – сумма площадей боковых граней кристалла).

Таким образом, впервые была изучена термически инициируемая твердофазная полимеризация цианатных эфиров. Изученная твердофазная полимеризация характеризуется необычайно высокой эффективной энергией активации (380 ± 10 кДж моль⁻¹), что объясняется тем, что на скорость-лимитирующей стадии происходит кооперативный разрыв нескольких связей. Механизм твердофазной полимеризации цианатных эфиров отличается от жидкофазного процесса, энергия активации которого приблизительно в три раза меньше наблюдаемой. Кинетический анализ также продемонстрировал, что полимеризация подчиняется модели нулевого порядка, т.е. скорость

полимеризации не зависит от количества мономера. Это, предположительно, объясняется особенностями протекания топохимических реакций на поверхности пластинчатых кристаллов.

3.4 Влияние растворителя на кинетику полициклотримеризации

Проведение полимеризации в среде органического растворителя является широко используемым способом получения полимерных материалов в промышленных масштабах [211, 212]. В данных процессах растворитель играет важную роль с технологической точки зрения: он поглощает теплоту полимеризации, снижает вязкость реакционной среды, улучшает теплопередачу, делая процесс полимеризации более контролируемым [213]. Аналогичные преимущества предоставляет эмульсионная и суспензионная полимеризация. Проведение последних, тем не менее, требует использования поверхностно-активных веществ, удаление которых из конечного материала представляет собой трудную задачу. Полимеризация в растворителе лишена данного недостатка, что особенно важно для создания полимерных материалов для медицинской отрасли. В целом известно, что растворитель способен влиять на реакционную способность органических соединений, а также влиять на механизм протекающих в них процессов. Перечисленные факторы в совокупности обуславливают значительный фундаментальный интерес к полимеризации в растворе.

В литературе представлена ограниченная информация о полимеризации цианатных эфиров в растворах. Одним из примеров может быть работа Коршака и др. [13, 25-27, 214], которые изучали растворную тримеризацию фенилцианата и дицианата бисфенола А. Исследователи обнаружили, что полимеризация дицианата бисфенола А, катализируемая ацетилацетонатом хрома(III), в полярных растворителях (диглим, анизол, нитробензол), характеризуется более высокими значениями энергии активации и меньшими значениями теплоты реакции по сравнению с полициклотримеризацией в менее полярном дитолилметане [214]. По мнению авторов это связано с тем, что среди рассмотренных растворителей дитолилметан в наименьшей степени сольватирует молекулы цианатного эфира. Однако в данном исследовании не рассматривалось возможное влияние растворителя на активность катализатора, что также может объяснить наблюдаемые результаты. Например, можно ожидать, что молекулы полярного

растворителя могут эффективно конкурировать с молекулами мономера за каталитически активные центры, снижая таким образом каталитическую активность последних.

Эти исследования побудили нас провести изучение термической некаталитической полимеризации цианатных эфиров в растворе, чтобы выяснить, какова роль растворителя в данном процессе [2]. В целом механизм влияния растворителя на кинетику реакций разнообразен. Например, растворитель способен вступать в химическую реакцию, конкурировать с реагентами за взаимодействие с катализатором, изменять относительную стабильность исходных реагентов (или продуктов) и переходных состояний, влиять на активность/доступность катализатора, влиять на диффузионные характеристики реагентов и т.д. [215]. Среди возможных причин изменения реакционной способности цианатных эфиров при проведении полимеризации в растворителе были выбраны два фактора – эффект сольватации, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями мономер-растворитель, и диффузионный эффект, связанный с вязкостью реакционной среды. И если первый фактор реализуется в случае любого цианатного эфира, то второй эффект становится выраженным в случае цианатных эфиров, полимеризация которых осложняется переходом в режим диффузионного контроля. Поэтому для учёта обоих факторов было решено исследовать полимеризацию трифункционального цианатного эфира. В главе 3.1 было продемонстрировано, что вероятность перехода в режим диффузионного контроля увеличивается с ростом функциональности. Поскольку соединения **8** и **9** обладают плохой растворимостью в органических растворителях, в качестве объекта исследования был выбран *1,1,1-трис(4-цианатофенил)этан* (**13**) (рисунок 3.30). К растворителю предъявлялись следующие требования: высокая температура кипения, хорошая растворяющая способность, отсутствие специфических взаимодействий субстрат-растворитель. Перечисленным требованиям удовлетворяет дифенилсульфон (рисунок 3.31).

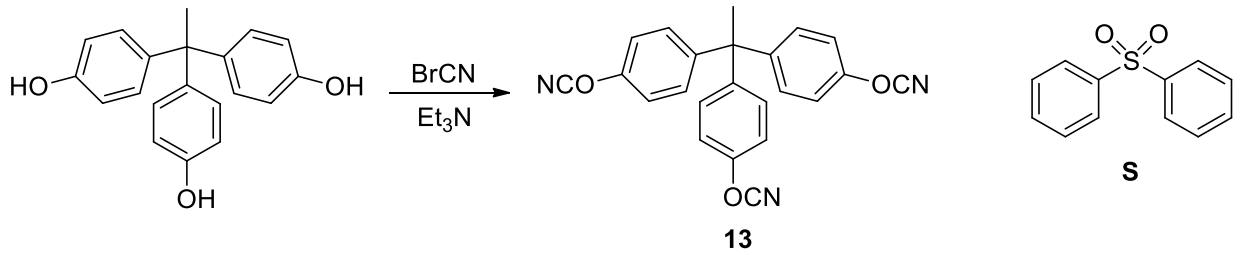


Рисунок 3.31 – Синтез *1,1,1-трис(4-цианатофенил)этана (13)* и структура дифенилсульфона (S).

В данной части исследования была проанализирована полимеризация мономера **13** в расплаве и в растворе в дифенилсульфоне с концентрацией 20 %. Данная концентрация оказалась оптимальной, поскольку проведение полимеризации мономера **13** в растворе более низких концентраций приводит к деформации и разгерметизации алюминиевого тигля в ходе экспериментов ДСК.

На рисунке 3.32 представлено сравнение кривых ДСК, полученных при полимеризации мономера **13** в расплаве и в растворе. Полимеризация в расплаве протекает значительно быстрее, чем в растворе. Температуры начала полимеризации и пиковые температуры процессов в расплаве примерно на 40–50 °С ниже, чем в растворе.

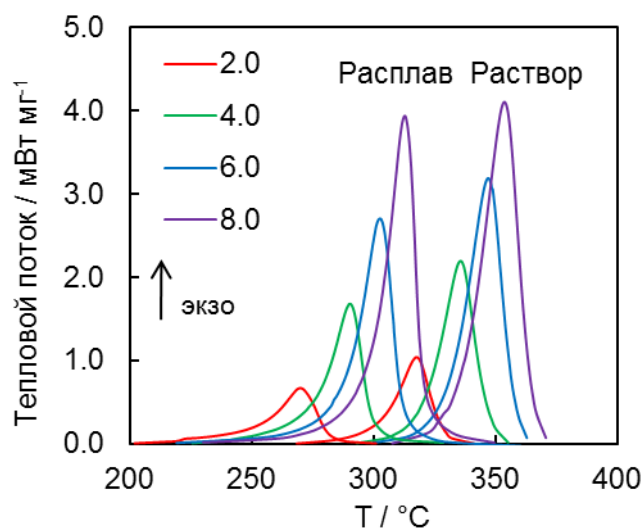


Рисунок 3.32 – Кривые ДСК полимеризации мономера **13** в расплаве и растворе в дифенилсульфоне (цифры относятся к скоростям нагрева в °С мин⁻¹).

Средние значения теплоты реакции составляют 526 ± 10 Дж г^{-1} (67 кДж на моль цианатных групп) для полимеризации в расплаве и 604 ± 16 Дж г^{-1} (77 кДж на моль цианатных групп) для полимеризации в растворе. Теплота полимеризации мономера в расплаве оказывается меньше представленных в литературе значений. По этой причине была проанализирована полнота протекания процессов с помощью ИК-спектроскопии. Как показано на рисунке 3.33, характеристические для цианатной группы полосы поглощения (2361 , 2274 , 2240 см^{-1}), присутствующие в спектре мономера, отсутствуют в спектрах обоих продуктов полимеризации, что свидетельствует о том, что реакция циклотримеризации протекала до конца в обоих случаях. В ИК-спектрах образующихся продуктов полимеризации также присутствуют полосы поглощения при 1360 и 1560 см^{-1} , являющиеся характеристическими для 1,3,5-триазинового цикла. Поскольку результаты ИК-спектроскопии показывают, что полимеризация протекала до конца как в расплаве, так и в растворе, возможной причиной более низких значений теплоты полимеризации в расплаве являются топологические ограничения, препятствующие полной циклизации линейных интермедиатов реакции в триазиновые фрагменты.

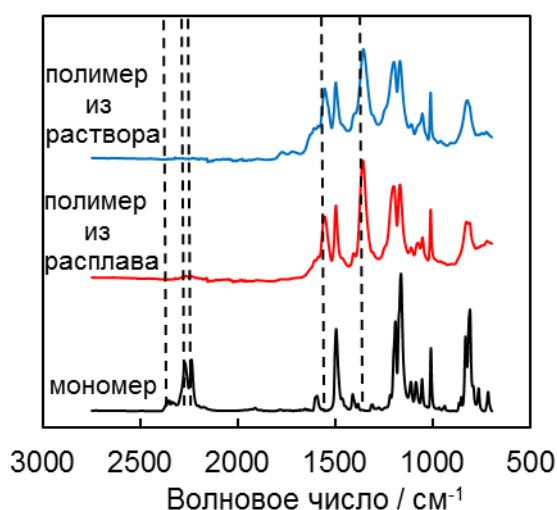


Рисунок 3.33 – Сравнение ИК-спектров мономера **13** и продуктов его полимеризации в расплаве (красная линия) и растворе (синяя линия).

Пунктирными линиями отмечены полосы поглощения, являющиеся

характеристическими для цианатной группы ($2361, 2274, 2240 \text{ см}^{-1}$) и 1,3,5-триазинового фрагмента (1560 и 1360 см^{-1}).

Наличие витрификации полимерной массы в ходе полимеризации было проверено с помощью ДСК с температурной модуляцией. Характерное для витрификации скачкообразное изменение теплоёмкости наблюдалось при полимеризации цианатного эфира **13** в расплаве и соответствовало конверсии $\alpha = 0.88$; в растворе же витрификация не наблюдалась (рисунок 3.34). Отсутствие витрификации в растворе может быть связано с тем, что растворитель уменьшает межмолекулярные взаимодействия полимер-полимер, что приводит к уменьшению температуры стеклования реакционной массы. По схожему механизму действуют пластификаторы [216], которые добавляются в небольшом количестве к полимерным материалам для придания им пластичности и эластичности вследствие уменьшения температуры стеклования.

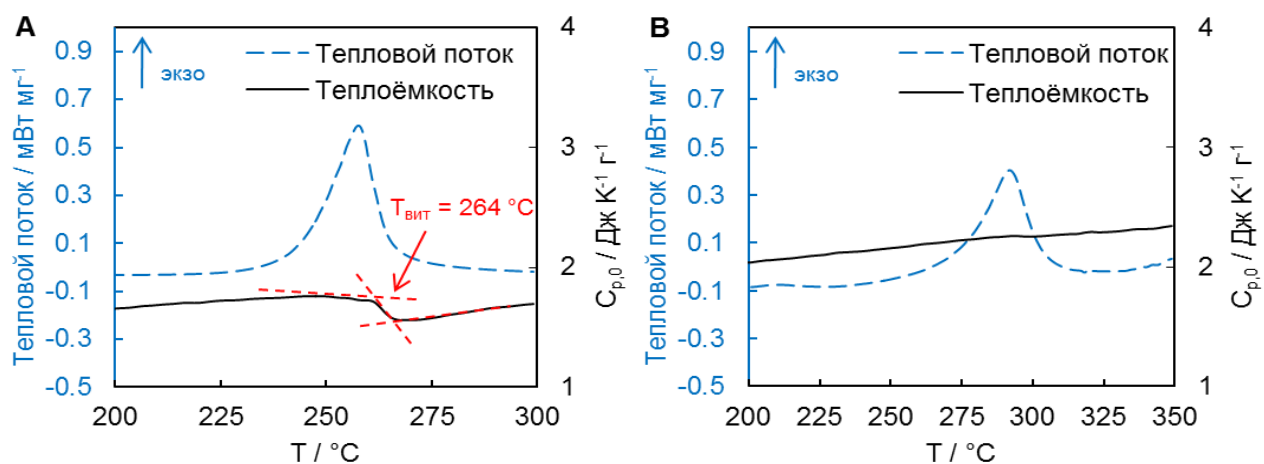


Рисунок 3.34 – Зависимость суммарного теплового потока и теплоёмкости соединения **13** при полимеризации в расплаве (**A**) и в растворе (**B**) в ходе эксперимента ДСК с температурной модуляцией при скорости нагрева 1 °C мин^{-1} .

В дополнение к результатам ДСК с температурной модуляцией была определена зависимость температуры стеклования от конверсии. Для определения температуры стеклования частично-полимеризованных образцов на основе

мономера **13**, был использован метод сверхбыстрой сканирующей калориметрии (ССК).

Для параметризации зависимости температуры стеклования от конверсии (рисунок 3.35) было использовано уравнение ДиБенедетто (уравнение 3.10). Значение $T_{g,\infty}$ для полимера на основе мономера **13** было взято из литературных данных [18]. Уравнение ДиБенедетто хорошо описывает экспериментальную зависимость $T_g - \alpha$. Пересечение экспериментальных кривых $\alpha - T$, полученных в ходе кинетического эксперимента ДСК, и зависимости $T_g - \alpha$ соответствует витрификации в ходе кинетического эксперимента. Точка пересечения кривой $\alpha - T$ при скорости нагрева $1 \text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$ и зависимости $T_g - \alpha$ соответствует $\alpha = 0.94$ и $T_g = 269 \text{ }^\circ\text{C}$, что близко к значениям конверсии и температуры витрификации, полученным по данным ДСК с температурной модуляцией ($\alpha = 0.88$ и $T_g = 264 \text{ }^\circ\text{C}$). Стоит отметить, что пересечение кривых $\alpha - T$ и $T_g - \alpha$ не происходит при скоростях нагрева $\beta \geq 4 \text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$, что означает, что при этих скоростях нагрева реакционная система не витрифицируется. Следовательно, полимеризация мономера **13** в расплаве не должна осложняться переходом в режим диффузионного контроля. Поэтому для кинетических расчётов полимеризации мономера **13** в расплаве были использованы следующие температурные программы: 4, 6, 8, 12, 16, 20 $^\circ\text{C мин}^{-1}$. Кинетика полимеризации мономера **13** в растворе дифенилсульфона была измерена при следующих скоростях нагрева: 2, 4, 6, 8 $^\circ\text{C мин}^{-1}$.

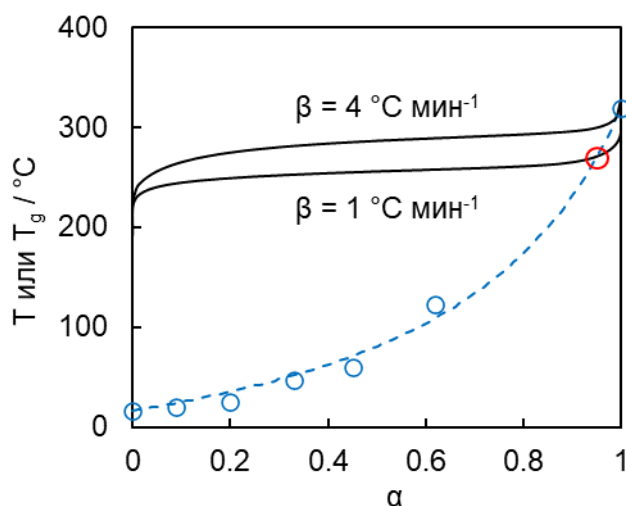


Рисунок 3.35 – Экспериментальная зависимость температуры стеклования частично полимеризованных образцов мономера **13** (полые символы), её параметризация уравнением ДиБенедетто (пунктирная линия) и экспериментальные зависимости $\alpha - T$ при скоростях нагрева 1 и 4 °C мин $^{-1}$ (сплошные линии).

Рассчитанные в рамках изоконверсионного подхода эффективные кинетические параметры полимеризации цианатного эфира **13** в расплаве и в растворе дифенилсульфона представлены на рисунке 3.36. Полимеризация мономера как в расплаве, так и в растворе характеризуется незначительными изменениями эффективной энергии активации (разница между максимальным и минимальным значением энергии активации не превышает 20 % от среднего значения E_a). Поэтому полимеризация цианатного эфира **13** в обоих случаях может рассматриваться как одностадийный процесс. Малая вариация эффективной энергии активации с конверсией свидетельствует о том, что полимеризация протекает исключительно в кинетически-контролируемом режиме.

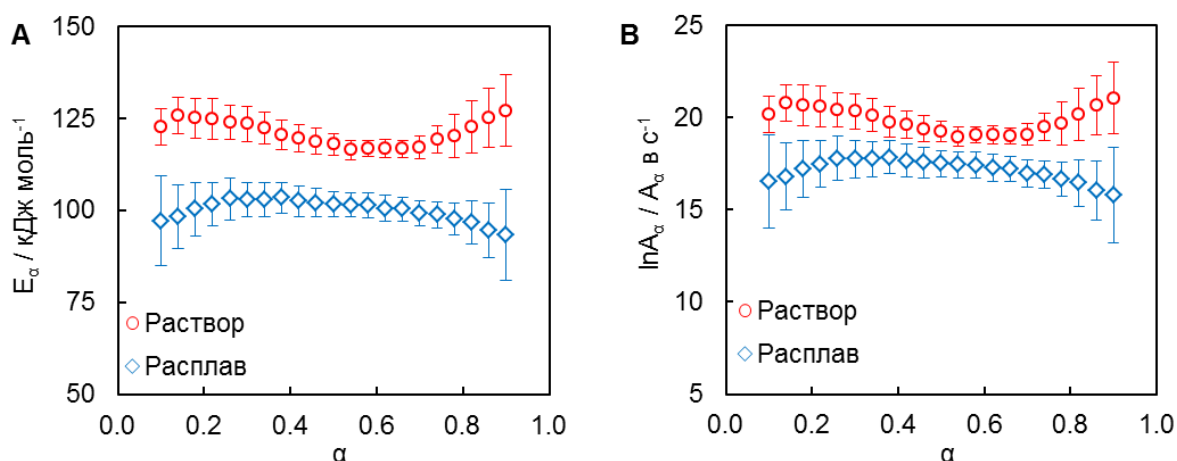


Рисунок 3.36 – Изменение эффективных энергии активации (А) и натурального логарифма предэкспоненциального множителя (В) с конверсией в ходе полимеризации мономера **13** в расплаве и растворе.

Средние значения эффективной энергии активации составили 100 ± 6 и 120 ± 5 kJ mol^{-1} для полимеризации в расплаве и растворе соответственно. Средние значения натурального логарифма предэкспоненциального множителя составили 17.1 ± 0.6 и 19.7 ± 0.7 (A в s^{-1}). Разница между средними значениями энергии активации (20 ± 7) и логарифмами предэкспоненциального множителя (2.6 ± 0.9) статистически значима. Это означает, что полимеризация мономера **13** в растворе характеризуется большими значениями кинетических параметров.

Для количественной оценки уменьшения реакционной способности в растворе был использован изоконверсионно-изотермический фактор $Z_{\alpha,T}$ (уравнение 2.14). Согласно расчётам, полимеризация мономера **13** в растворе протекает в среднем в 5 раз медленнее, чем полимеризация в расплаве.

Одним из путей влияния растворителя на реакционную способность соединения является изменение механизма химической реакции. Для того, чтобы выяснить, происходит ли изменение механизма полимеризации при переходе от процесса в расплаве к процессу в растворе была установлена модель реакции.

Для описания полимеризации мономера **13** в расплаве и в растворе применялась модель Камала в модифицированной форме:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n = A_1 \exp(-E_1/RT)(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n, \quad (2.10)$$

Параметры модели реакции в форме модифицированного уравнения Камаля 2.10 определялись двумя путями. Первый – параметризация экспериментальной зависимости функции $g(\alpha)$ от конверсии:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A_\alpha J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_0^\alpha \frac{1}{(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n} \quad (2.12)$$

Второй – поиск параметров модели реакции при непосредственной параметризации экспериментальных зависимостей скорости реакции уравнением 2.12 в интервале конверсий 0.1 – 0.9.

Рисунок 3.37 демонстрирует способность модифицированного уравнения Камаля 2.10 описывать экспериментальную зависимость функции $g(\alpha)$, рассчитанную исходя из значений A_α и E_α . Модель хорошо описывает экспериментальные зависимости $g(\alpha) - \alpha$ для обоих изучаемых процессов. Близость графиков $g(\alpha) - \alpha$ позволяет сделать вывод о том, что механизм реакции полициклотримеризации не претерпевает изменений при проведении её в среде растворителя.

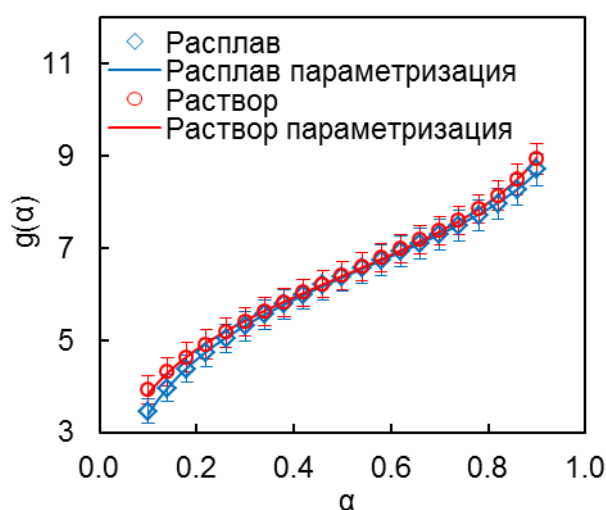


Рисунок 3.37 – Экспериментальные графики зависимости $g(\alpha) - \alpha$ для полимеризации цианатного эфира **13** в расплаве и растворе и соответствующие им

кривые, полученные при параметризации модифицированным уравнением Камаля.

Параметры модели реакции представлены в таблице 3.6. При описании экспериментальной скорости реакции уравнением 2.10 параметры A_I и B были выбраны в качестве определяемых параметров, в то время как значения m и n , определённые из уравнения 2.12, оставались постоянными. Энергия активации E_I в уравнении 2.10 была приравнена среднему значению эффективной энергии активации E_a , определённым изоконверсионным методом Вязовкина на интервале конверсий 0.1 – 0.9. Таблица 3.6 демонстрирует, что полученные в ходе параметризации значения натурального логарифма предэкспоненциальных множителей для полимеризации мономера **13** в расплаве и растворе (17.1 ± 0.1 и 19.5 ± 0.1 соответственно), близки значениям, определённым независимо с помощью компенсационного эффекта (17.1 ± 0.6 и 19.7 ± 0.7 соответственно). Для обоих изучаемых процессов, значение параметра B заметно ниже 0.1. Это означает, что вклад неавтокаталитического набора реакций, характеризуемых константой скорости k_2 , в суммарную скорость обоих процессов незначителен. Поэтому полимеризацию цианатного эфира **13** как в расплаве, так и в растворе можно считать автокаталитическим квазиодностадийным процессом.

Таблица 3.6. Кинетические параметры полимеризации мономера **13** в расплаве и растворе.

Ур-е	Полимеризация	$E_I / \text{кДж}$ моль ⁻¹	$\ln A_I / A$ в с ⁻¹	m	n	B
(2.12)	Расплав	–	–	1.29 ± 0.04	0.98 ± 0.02	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-2}$
	Раствор	–	–	1.11 ± 0.03	1.09 ± 0.02	$(0.6 \pm 0.2) \times 10^{-2}$

Продолжение таблицы 3.6.

Ур-е	Полимеризация	$E_I / \text{кДж}$ моль ⁻¹	$\ln A_I / A$ в с ⁻¹	m	n	B
(2.10)	Расплав	*100 ± 6	17.1 ± 0.1	*1.29 ± 0.04	*0.98 ± 0.02	(2 ± 1) × 10 ⁻²
	Раствор	*120 ± 5	19.5 ± 0.1	*1.11 ± 0.03	*1.09 ± 0.02	(3 ± 1) × 10 ⁻²

* отмечены значения, взятые в качестве констант в ходе параметризации.

В целом можно заключить, что смены скорость-лимитирующей стадии полициклотримеризации при переходе от расплава к раствору не наблюдается. В то же время значения эффективной энергии активации различаются заметно. Этот эффект можно объяснить с позиций теории активированного комплекса (переходного состояния) [217]. Изменение значения энергии активации реакции в растворителе является результатом процесса сольватации. Наблюдаемое увеличение энергии активации свидетельствует о преимущественной сольватации молекул мономера дифенилсульфоном. В результате потенциальная энергия реагента снижается за счёт теплоты растворения, что и увеличивает энергетический барьер между мономером и переходным состоянием.

Для сравнения реакционной способности мономера в расплаве и растворе, однако, необходимо учитывать различие в начальной концентрации цианатных групп. Приготовление раствора мономера в дифенилсульфоне с концентрацией 20 % приводит к падению начальной объёмной концентрации цианатных групп в ~ 5 раз (плотность раствора принята равной единице). В результате рассчитанные ранее значения изоконверсионно-изотермического фактора $Z_{\alpha,T}$ должны быть уменьшены в 5^{m+n-1} раз согласно уравнению 3.14:

$$Z_{\alpha,T} = \frac{\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,T}^{(\text{расплав})}}{C_0^{m+n-1}}}{\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,T}^{(\text{раствор})}}{(0.2C_0)^{m+n-1}}} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,T}^{(\text{расплав})}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,T}^{(\text{раствор})} 5^{m+n-1}}, \quad (3.14)$$

где C_0 – начальная концентрация цианатных групп в расплаве мономера, $m+n$ – суммарный порядок реакции. Согласно представленным в таблице 3.3 кинетическим параметрам суммарный порядок для обоих процессов близок и составляет 2.2. В результате проведённой нормировки среднее значение изоконверсионно-изотермического фактора при $T = 300$ °C стало равным 0.78 ± 0.14 . В результате после учёта эффекта разбавления на начальную концентрацию цианатных групп реакционная способность мономера в расплаве оказалась несколько меньше чем в растворе.

Ещё одним интересным аспектом полимеризации цианатных эфиров в среде растворителя является получение микропористых полимеров. Растущая потребность в микропористых полимерных материалах стимулирует исследования в области проведения реакций кросс-сшивки мономеров в среде растворителя [218]. Среди перспективных мономеров следует выделить цианатные эфиры, при полимеризации которых в высококипящем растворителе образуются термостабильные полимеры с постоянной микропористостью [158, 160, 219-221].

Синтез микропористых полимеров представляет сложную задачу ввиду высокой поверхностной энергии и большого капиллярного давления, возникающего в микропорах [222]. Эти факторы приводят к тому, что возникающие в ходе реакций полимеризации/поликонденсации микропоры схлопываются в ходе изгиба и скручивания полимерных цепей, когда полимерный материал образует структуру плотной молекулярной упаковки. Для предотвращения коллапса микропор необходимы определённые меры по их удержанию. Известно, что увеличение жёсткости мономера наряду с его

функциональностью способствуют удержанию полимером свободного объёма [223]. Однако важнейшим условием получения полимеров со стабильными микропорами является достижение как можно большей конверсии мономера в полимер. Это условие определяется кинетикой полимеризации. Поэтому мы решили использовать кинетический анализ для оптимизации условий получения микропористых цианатэфирных смол, а именно поиска необходимых температуры и времени синтеза. Насколько нам известно, исследования подобного рода никогда не проводились.

В качестве прекурсора пористого полимера был выбран мономер **5** (рисунок 2.5). Данный структурно-жесткий мономер был выбран ввиду его хорошей растворимости в дифенилсульфоне. Более того, получение микропористых материалов из бифункциональных мономеров является более затруднительным в сравнении с синтезом пористых полимеров из полифункциональных соединений. Поэтому вопрос оптимизации условий получения микропористых материалов из бифункциональных цианатных эфиров представлял для нас большой интерес.

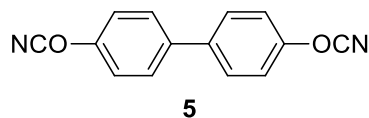


Рисунок 2.5 – Структура 4,4'-дицианато-1,1'-бифенила (**5**).

Объектом исследования выступил раствор мономера **5** в дифенилсульфоне с массовой концентрацией 20 %. Кинетика полимеризации мономера в растворе была изучена с помощью ДСК; полученные кривые представлены на рисунке 3.38. Теплота полимеризации составила 80 ± 2 кДж на моль цианатных групп.

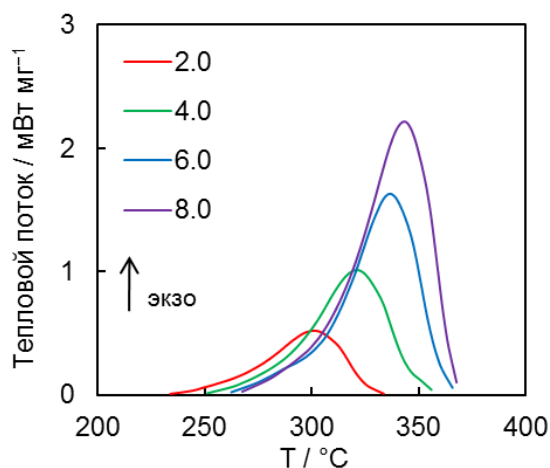


Рисунок 3.38 – Кривые ДСК полимеризации мономера **5** в растворе в дифенилсульфоне (цифры относятся к скоростям нагрева в °С мин⁻¹).

Полученные с помощью безмодельных методов зависимости E_α и $\ln A_\alpha$ от конверсии представлены на рисунке 3.39. Кинетические параметры характеризуются систематическими изменениями по мере протекания процесса. С помощью метода ДСК с температурной модуляцией было установлено, что при полимеризации мономера **5** в дифенилсульфоне не наблюдается витрификации. Поэтому варьирование кинетических параметров с конверсией не связано со сменой кинетических режимов. Вероятно, систематическая вариация значений E_α и $\ln A_\alpha$ с конверсией является отражением комплексного характера полициклотримеризации мономера **5**.

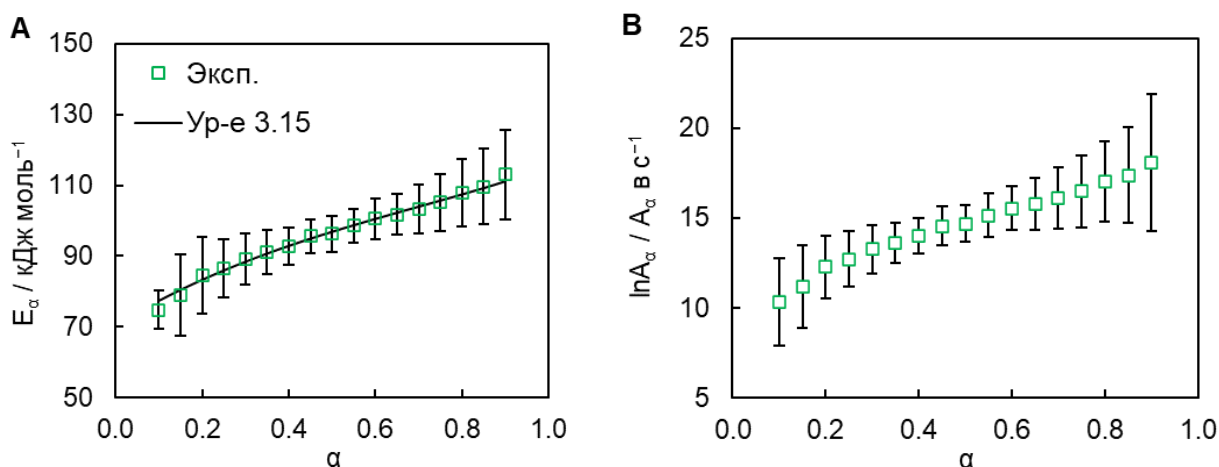


Рисунок 3.39 – Зависимость эффективной энергии активации (а также наилучшее её описание уравнением 3.15) (А) и логарифма предэкспоненциального множителя от конверсии (В).

Кинетика полимеризации мономера **5** в растворе была интерпретирована в рамках стандартной модели Камалы (уравнение 1.6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^n \alpha^m + k_2(1 - \alpha)^n \quad (1.6)$$

Одновременное определение шести параметров уравнения 1.6 (A_1, A_2, E_1, E_2, m, n) с достаточной точностью является чрезвычайно сложной задачей. Поэтому процесс параметризации был разделён на два этапа. На первом этапе, экспериментальная зависимость $E_\alpha - \alpha$ описывалась теоретическим выражением (уравнение 3.15), полученным из уравнения Камалы:

$$E_\alpha = -R \left[\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{d T^{-1}} \right]_\alpha = \frac{\alpha^m E_1 \exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) + \frac{A_2}{A_1} E_2 \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right)}{\alpha^m \exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) + \frac{A_2}{A_1} \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right)} \quad (3.15)$$

Рисунок 3.39 А демонстрирует, что уравнение 3.15 хорошо описывает экспериментальную зависимость $E_\alpha - \alpha$. Следующим этапом параметризации стало описание экспериментальных зависимостей скорости реакции от конверсии и температуры уравнением 1.11. Среди четырёх определяемых на предыдущем этапе параметров ($E_1, E_2, A_2/A_1, m$) только параметры E_1 и E_2 оставались постоянными. Полученные таким образом кинетические параметры представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Кинетические параметры полимеризации мономера **5** в растворе дифенилсульфона.

$E_1 / \text{кДж}$	$E_2 / \text{кДж}$	$\ln A_1 / A$ в	$\ln A_2 / A$ в	m	n
моль ⁻¹	моль ⁻¹	с ⁻¹	с ⁻¹		

70 ± 5	145 ± 5	6.8 ± 0.2	23.9 ± 0.3	0.53 ± 0.04	1.00 ± 0.10
------------	-------------	---------------	----------------	-----------------	-----------------

Результаты кинетического анализа далее были использованы для прогнозирования времени до завершения полимеризации в изотермических условиях. Время достижения полной конверсии, принятой равной 0.99, было рассчитано численным интегрированием уравнения 1.10 с использованием ранее определённых кинетических параметров. Температура синтеза подбиралась исходя из времени достижения полной конверсии, не превышающего 1 час. Это время заметно меньше 20 – 40 ч, о которых сообщается в других работах по получению микропористых политриазинов [158, 160, 219-221]. Очевидно, что более быстрая процедура синтеза пористого материала экономически более выгодна. С другой стороны, слишком малое время синтеза также нежелательно. Это связано с тем, что полимеризация цианатных эфиров является сильно экзотермической. Поэтому слишком быстрая полимеризация может привести к значительному перегреву образца, что может стать причиной чрезмерно быстрого испарения растворителя и получению материала с малой пористостью. Расчёты продемонстрировали, что при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ процесс завершается за 51 мин (рисунок 3.40).

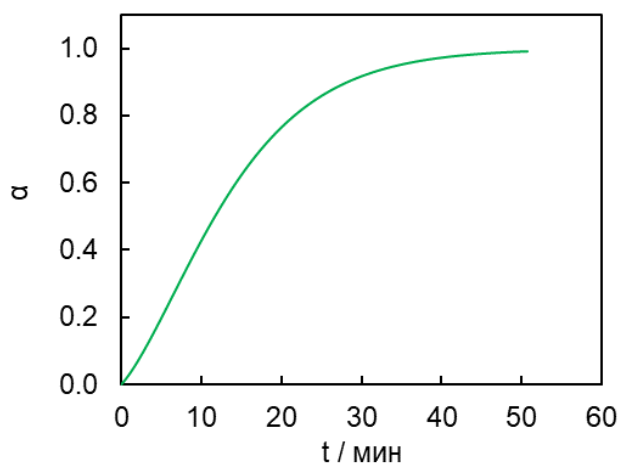


Рисунок 3.40 – Рассчитанная по уравнению Камала зависимость $\alpha - T$ для полимеризации мономера 5 в растворе при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рассчитанное время изотермического нагрева было использовано для приготовления микропористого полимера в муфельной печи. Мы также экспериментально определили время, необходимое для нагрева образца от 200 °С (начальная температура раствора) до 300 °С (температура полимеризации). По нашей оценке, это время составляет приблизительно 3–4 мин. Данное время необходимо добавить к рассчитываемому времени достижения $\alpha = 0.99$. Таким образом, суммарное время изотермического выдерживания при 300 °С составило 55 мин. ИК-спектры полученного полимера (рисунок 3.41) продемонстрировали наличие характеристических для триазиновых фрагментов полос поглощения (1550 и 1350 см^{-1}). В спектре полимера также отсутствуют полосы поглощения цианатных групп (2269 и 2237 см^{-1}), что свидетельствует о полной конверсии мономера в полимер.

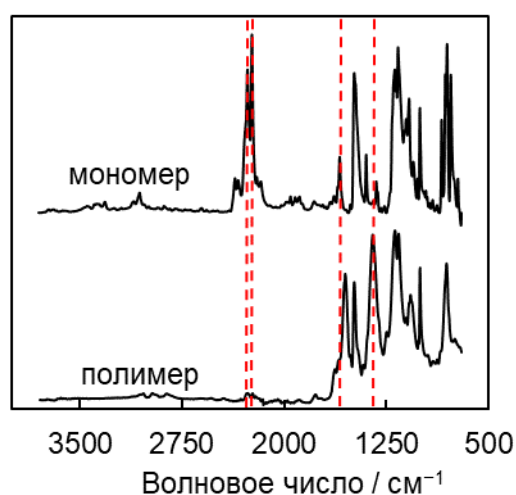


Рисунок 3.41 – ИК-спектр мономера 5 и продукта его полимеризации в растворе в дифенилсульфоне. Пунктирными линиями отмечены полосы поглощения при 2269, 2237, 1550 и 1350 см^{-1} .

Морфология поверхности полученного образца полимера была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) сверхтонкого среза (рисунок 3.42). Результаты СЭМ демонстрируют, что образец состоит из гранул размером ~ 50 нм. Также в

материале образуются мезо- и макропоры неправильной формы. Наличие мезо- и макропор также наблюдается на ПЭМ-изображении сверхтонкого среза полимера.

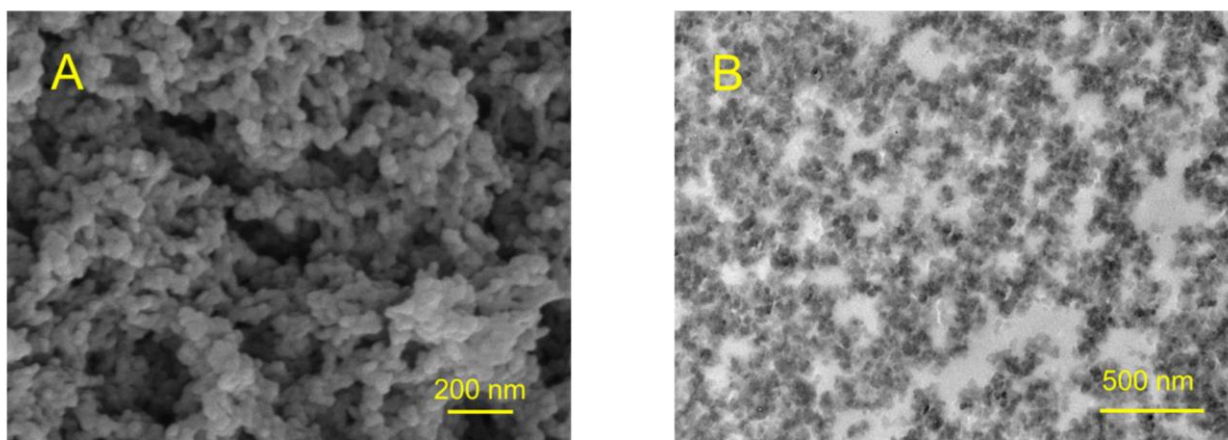


Рисунок 3.42 – Изображение СЭМ морфологии поверхности полимера (А) и ТЭМ изображение ультратонкого среза пористого полимера (В).

Для характеристики порового пространства синтезированного полимера была использована газовая адсорбционная порометрия. Чрезвычайно долгое установление адсорбционного равновесия не позволило, однако, использовать стандартную азотную порометрию. Для преодоления возникшей сложности было решено использовать адсорбцию диоксида углерода при $T = 0$ °С. Данный вид адсорбционного анализа широко используется для изучения порового пространства углеродных микропористых материалов, например активированных углей и углеродных молекулярных сит [224]. Результаты измерений адсорбции диоксида углерода при $T = 0$ °С представлены на рисунке 3.43 А. Расчёты распределения пор по размерам на основе данных адсорбционной порометрии показывают, что синтезированный полимер обладает мультимодальным распределением микропор с двумя выраженными максимумами при ~ 0.5 и 0.8 нм (рисунок 3.43 В). Площадь поверхности микропор составила $88 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а объём микропор – $0.03 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, что сопоставимо с характеристиками пористых политриазиннов, представленных в литературе.

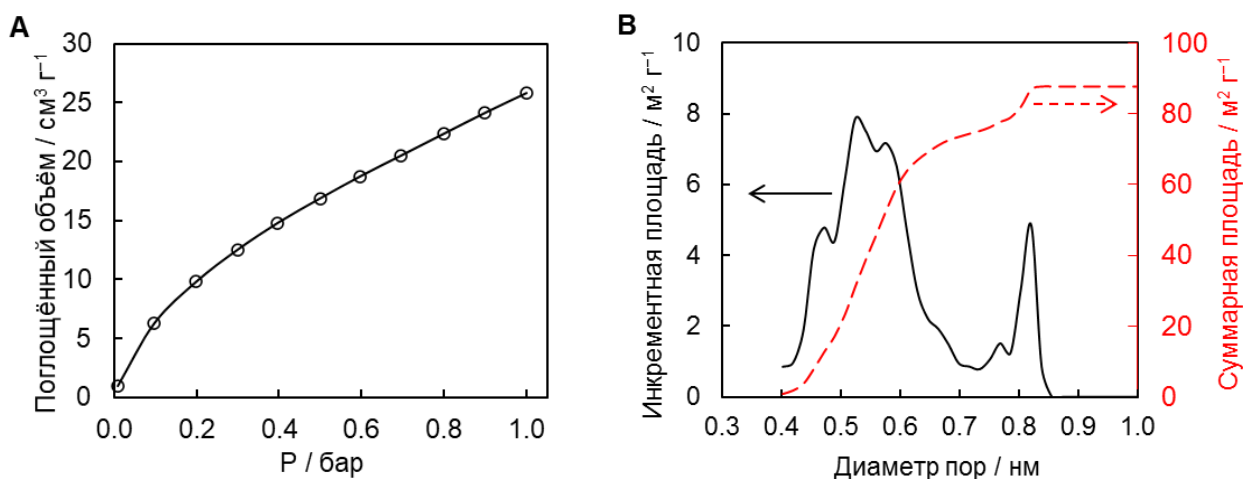


Рисунок 3.43 – Изотерма адсорбции CO₂ при 0 °С (А); Распределение микропор по размеру (сплошная линия) и изменение суммарной площади поверхности с размером микропор (пунктирная линия) полимера на основе мономера **5**, полученные по данным изотермической сорбции CO₂ (В).

Таким образом, подробно изучено влияние органического растворителя на кинетику полимеризации цианатных эфиров. Данное влияние сводится к двум основным факторам. Во-первых, полимеризация протекает исключительно в области кинетического контроля вследствие подавления витрификации растворителем. Во-вторых, наблюдается увеличение эффективных кинетических параметров, что связано с преимущественной сольватацией мономера. После учёта изменения начальной концентрации цианатных групп при разбавлении мономера было установлено, что реакционная способность исследуемого мономера в расплаве оказалась несколько меньше реакционной способности в растворе. Более того, мы впервые продемонстрировали применимость кинетического анализа для выбора надлежащих температурных условий, необходимых для изотермического синтеза микропористых цианатных смол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе полученных данных по кинетике полимеризации синтезированных мономеров в расплаве, растворе и твёрдой фазе, установлено, что процесс полимеризации в большинстве случаев протекает в кинетически-контролируемом режиме. Значения эффективной энергии активации циклотримеризации цианатных эфиров в режиме кинетического контроля находятся в диапазоне 60 – 140 кДж моль⁻¹, что согласуется с данными, представленными в литературе. Переход полимеризации в режим диффузионного контроля сопровождается увеличением энергии активации до ~ 180 кДж моль⁻¹.
2. Обнаружена корреляция между относительной реакционной способностью цианатных эфиров и их мольной энтальпией испарения. Показано, что с увеличением энергии межмолекулярных взаимодействий (мономер-мономер) реакционная способность цианатных эфиров понижается. Предложена модель химических реакций в расплаве, объясняющая данную корреляцию.
3. Показано, что структурные факторы цианатных эфиров, увеличивающие температуру стеклования соответствующих полимеров (число цианатных групп и ароматических фрагментов в молекуле, а также наличие каркасных углеводородных фрагментов), способствуют более раннему переходу процесса полимеризации в область диффузионного контроля.
4. Установлено различие механизмов твердо- и жидкофазной полимеризации цианатных эфиров. Предполагается, что в случае твердофазной реакции происходит одновременный разрыв межмолекулярных взаимодействий и химических связей в мономере на скорость-лимитирующей стадии. Кинетика твердофазной полимеризации описывается моделью реакции нулевого порядка, что объясняется особенностями протекания топохимических реакций в плоских кристаллах.
5. Показано, что в ходе полимеризации цианатэфирных мономеров в растворе дифенилсульфона подавляется витрификация, что способствует протеканию

реакции в режиме кинетического контроля. Полимеризация в растворе характеризуется более высоким значением эффективной энергии активации ($120 \text{ кДж моль}^{-1}$), по сравнению с процессом в расплаве ($100 \text{ кДж моль}^{-1}$), что объясняется преимущественной сольватацией мономера растворителем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galukhin, A. Solid-state polymerization of a novel cyanate ester based on 4-tert-butylcalix[6]arene / A. Galukhin, I. Nikolaev, R. Nosov, S. Vyazovkin // *Polym. Chem.* – 2020. – V. 11. – № 25. – P. 4115-4123.
2. Galukhin, A. Solvent-induced changes in the reactivity of tricyanate esters undergoing thermal polymerization / A. Galukhin, I. Nikolaev, R. Nosov, D. Islamov, S. Vyazovkin // *Polym. Chem.* – 2021. – V. 12 – № 42. – P. 6179-6187.
3. Galukhin, A. Polymerization kinetics of adamantane-based dicyanate ester and thermal properties of resulting polymer / A. Galukhin, R. Nosov, G. Taimova, I. Nikolaev, D. Islamov, S. Vyazovkin // *React. Funct. Polym.* – 2021. – V. 165. – Art. 104956.
4. Galukhin, A. Synthesis and Polymerization Kinetics of Rigid Tricyanate Ester / A. Galukhin, R. Nosov, I. Nikolaev, E. Melnikova, D. Islamov, S. Vyazovkin // *Polymers.* – 2021. – V. 13. – № 11. – P. 1686.
5. Galukhin, A. Novel adamantane-based dicyanate ester: Synthesis, polymerization kinetics, and thermal properties of resulting polymer / A. Galukhin, R. Nosov, I. Nikolaev, A. Kachmarzhik, R. Aleshin, D. Islamov, S. Vyazovkin // *Thermochim. Acta.* – 2022. – V. 710. – Art. 179177.
6. Galukhin, A. The Kinetics of Formation of Microporous Polytriazine in Diphenyl Sulfone / A. Galukhin, I. Nikolaev, R. Nosov, S. Vyazovkin // *Molecules.* – 2022. – V. 27. – № 11. – P. 3605.
7. Nagrimanov, R. N. Thermochemical Properties of Phase Transitions and Solvation for Some Mono- and Di-cyanate Esters at 298.15 K / R. N. Nagrimanov, A. R. Ibragimova, A. V. Buzyrov, B. N. Solomonov, R. V. Nosov, I. A. Nikolaev, A. V. Galukhin // *J. Chem. Eng. Data.* – 2022. – V. 67. – № 12. – P. 3575-3582.
8. Hamerton, I. Introduction to cyanate ester resins / I. Hamerton // *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins* / I. Hamerton – Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. – P. 1-6.

9. Hamerton, I. Recent developments in the chemistry of cyanate esters / I. Hamerton, J. N. Hay // *Polym. Int.* – 1998. – V. 47. – № 4. – P. 465-473.

10. Hamerton, I. Studies on a dicyanate containing four phenylene rings and polycyanurate blends. 2. Application of mathematical models to the catalysed polymerization process / I. Hamerton, A. M. Emsley, B. J. Howlin, P. Klewpatinond, S. Takeda // *Polymer.* – 2003. – V. 44. – №17. – P. 4839-4852.

11. Бонецкая, А.К. Кинетика и тепловой эффект циклотримеризации фенилцианата / А.К. Бонецкая, Ц.М. Френкель, В.А. Панкратов, С.В. Виноградова, В.В. Коршак // *Докл. АН СССР* – 1973. – Т. 212. – № 6. – С. 1353-1355.

12. Бонецкая, А.К. Кинетика и тепловой эффект полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана / А.К. Бонецкая, В.В. Коршак, Ц.М. Френкель, В.А. Панкратов, С.В. Виноградова. // *Высокомолекулярные соединения.* – 1975. – Т. 17. – № 4. – С. 282-285.

13. Bonetskaya A. K. Polycyclotrimerization of aryldicyanates in the presence of Cr^{3+} acetylacetonate / A. K. Bonetskaya, V. V. Ivanov, M. A. Kravchenko, V. A. Pankratov, T. M. Frenkel, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1980. – V. 22. – № 4. – P. 845-862.

14. Grenier-Loustalot, M.-F. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems / M.-F. Grenier-Loustalot, C. Lartigau, P. Grenier // *Eur. Polym. J.* – 1995. – V. 31. – № 11. – P. 1139-1153.

15. Bauer, M. Kinetics and modelling of thermal polycyclotrimerization of aromatic dicyanates / M. Bauer, J. Bauer, G. Kühn // *Acta Polymerica.* – 1986. – V. 37. – № 11-12. – P. 715-719.

16. Bauer, M. Aspects of the kinetics, modelling and simulation of network build-up during cyanate ester cure / M. Bauer, J. Bauer // *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins* / I. Hamerton – Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. – P. 58-86.

17. Wang, Y.-H. Cure kinetics of a flexible aromatic dicyanate with schiff base structure / Y.-H. Wang, Y.-L. Hong, J.-L. Hong // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1995. – V. 58. – № 9. – P. 1585-1592.
18. Fang, T. Polycyanate esters: Science and applications / T. Fang, D. A. Shimp // *Prog. Polym. Sci.* – 1995. – V. 20. – № 1. – P. 61-118.
19. Mathew, D. Catalysis of the cure reaction of bisphenol A dicyanate. A DSC study / D. Mathew, C. P. R. Nair, K. Krishnan, K. N. Ninan // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1999. – V. 37. – № 8. – P. 1103-1114.
20. Nair, C. P. R. Cyanate Ester Resins, Recent Developments / C. P. R. Nair, D. Mathew, K. N. Ninan // *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies* / Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. – P. 1-99.
21. Bauer, J. Curing of Cyanates with Primary Amines / J. Bauer, M. Bauer // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – V. 202. – № 11. – P. 2213-2220.
22. Gómez, C. M. Kinetic parameters of a cyanate ester resin catalyzed with different proportions of nonylphenol and cobalt acetylacetonate catalyst / C. M. Gómez, I. B. Recalde, I. Mondragon // *Eur. Polym. J.* – 2005. – V. 41. – № 11. – P. 2734-2741.
23. Martin, H. A. Phenyl cyanate / H. A. Martin, Jellinek F. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1964. – V. 3. – № 4. – P. 311.
24. Chen, C.-C. A kinetic study on the autocatalytic cure reaction of a cyanate ester resin / C.-C. Chen, T.-M. Don, T.-H. Lin, L.-P. Cheng // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V. 92. – № 5. – P. 3067-3079.
25. Korshak, V. V. Nature of active center in cyclotrimerization of aryl cyanates in presence of chromium(III) acetylacetonate / V. V. Korshak, A. K. Bonetskaya, M. A. Kravchenko, T. M. Frenkel, V. A. Pankratov, S. V. Vinogradova // *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* – 1976. – V. 25. – № 2. – P. 416-418.
26. Bonetskaya, A. K. The polycyclotrimerization of arylcyanates over $ZnCl_2$ / A. K. Bonetskaya, M. A. Kravchenko, T. M. Frenkel, V. A. Pankratov, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova // *Polym. Sci. (USSR)* – 1981. – V. 23. – № 7. – P. 1647-1652.

27. Frenkel, C. M. Investigation of the polycyclotrimerization of aryl cyanates with $ZnCl_2$ / C. M. Frenkel, A. K. Bonetskaya, V. A. Pankratov, M. A. Kravčenko, S. V. Vinogradova, V. V. Koršak // *Acta Polym.* – 1983. – V. 34. – № 11-12. – P. 722-726.

28. Shimp, D. A. The translation of dicyanate structure and cyclotrimerization efficiency to polycyanurate properties / D. A. Shimp // *Abstracts of papers of the American Chemical Society* –1986. – V. 191. – P. 28.

29. Cunningham, I. D. Kinetics and mechanism of the titanium tetrachloride-catalysed cyclotrimerisation of aryl cyanates / I. D. Cunningham, A. Brownhill, I. Hamerton, B. J. Howlin // *J. Chem. Soc., Perkin trans. II* – 1994. – № 9. – P. 1937-1943.

30. Osei-Owusu, A. Catalysis and kinetics of cyclotrimerization of cyanate ester resin systems / A. Osei-Owusu, G. C. Martin, J. T. Gotro // *Polym. Eng. Sci.* – 1992. – V. 32. – № 8. – P. 535-541.

31. Liu, H. Mechanism and kinetics of polymerization of a dicyanate ester resin photocatalysed by an organometallic compound / H. Liu, G. A. George // *Polymer.* – 1996. – V. 37. – № 16. – P. 3675-3682.

32. Li, W. Triazine reaction of cyanate ester resin systems catalyzed by organic tin compound: kinetics and mechanism / W. Li, G. Liang, W. Xin // *Polym. Int.* – 2004. – V. 53. – № 7. – P. 869-876.

33. Simon, S. L. Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer/high-Tg polycyanurate material / S. L. Simon, J. K. Gillham // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1993. – V. 47. – № 3. – P. 461-485.

34. Lin, R. H. Kinetics of polycyclotrimerization of aromatic dicyanates / R. H. Lin, A. C. Su, J. L. Hong // *J. Polym. Res.* – 1997. – V. 4. – № 4. – P. 191-202.

35. Remiro, P. M. Influence of phenoxy addition on the curing kinetics for uncatalyzed and catalyzed cyanate ester resin / P. M. Remiro, K. De La Caba, I. Mondragon, C. C. Riccardi // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – V. 118. – № 5. – P. 2869-2880.

36. Grigat, E. Chemie der Cyansäureester, II. Umsetzung von Cyansäureestern mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen / E. Grigat, R. Pütter // Chem. Ber. – 1964. – V. 97. – № 11. – P. 3018-3021.

37. Grenier-Loustalot, M.-F. Mechanism of thermal polymerization of cyanate ester systems: Chromatographic and spectroscopic studies / M.-F. Grenier-Loustalot, C. Lartigau, F. Metras, P. Grenier // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1996. – V. 34. – № 14. – P. 2955-2966.

38. Fyfe, C. A. High-resolution carbon-13 and nitrogen-15 NMR investigations of the mechanism of the curing reactions of cyanate-based polymer resins in solution and the solid state / C. A. Fyfe, J. Niu, S. J. Rettig, N. E. Burlinson // Macromolecules. – 1992. – V. 25. – № 23. – P. 6289-6301.

39. Georjon, O. Isothermal curing of an uncatalyzed dicyanate ester monomer: Kinetics and modeling / O. Georjon, J. Galy, J.-P. Pascault // J. Polym. Sci. – 1993. – V. 49. – № 8. – P. 1441-1452.

40. Kasehagen, L. J. Structure development in cyanate ester polymerization / L. J. Kasehagen, C. W. Macosko // Polym. Int. – 1997. – V. 44. – № 3. – P. 237-247.

41. Gupta, A. M. Synthesis and characterization of polymers based on the cyanate functional group / A. M. Gupta, C. W. Macosko // Makromol. Chem.: Macromol. Symp. – 1991. – V. 45. – № 1. – P. 105-115.

42. Gupta, A. M. Characterization and modeling of rigid branched polycyanates / A. M. Gupta, C. W. Macosko // Macromolecules. – 1993. – V. 26. – № 10. – P. 2455-2463.

43. Fang, T. H. // Polymer Preprints. – 1994. – V. 35. – № 1. – P. 535-536.

44. Barton, J. M. A study of the cyclotrimerisation and polymerisation of aryl cyanates using ^{13}C and ^{15}N nuclear magnetic resonance spectroscopy, fourier transform infra-red spectroscopy and differential scanning calorimetry / J. M. Barton, D. C. L. Greenfield, I. Hamerton, J. R. Jones // Polym. Bull. – 1991. – V. 25. – № 4. – P. 475-482.

45. Evans, R. A. HCN dimers: iminoacetonitrile and N-cyanomethanimine / R. A. Evans, P. Lorencak, T. K. Ha, C. Wentrup // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113. – № 19. – P. 7261-7276.

46. Richer, S. Heat Stability and Degradation of Thermally Stable Prepolymers in a Controlled Atmosphere: III. Thermal Homopolymerization Cycle of Dicyanate Monomers and Physicochemical Characterization of the Crosslinked System / S. Richer, S. Alamerçery, F. Delolme, G. Dessalces, O. Paise, G. Raffin, C. Sanglar, H. Waton, M. F. Grenier-Loustalot // *Polym. Polym. Compos.* – 2001. – V. 9. – № 7. – P. 431-448.

47. Gotro, J. Thermosets / J. Gotro, R. B. Prime // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th Edition / K. Matyjaszewski. – John Wiley & Sons, 2017. – P. 1-75.

48. Harismendy, I. Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins / I. Harismendy, C. M. Gómez, M. D. Río, I. Mondragon // *Polym. Int.* – 2000. – V. 49. – № 7. – P. 735-742.

49. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий – Москва: "Наука", 1987. – 502 с.

50. Galukhin, A. Kinetic and Mechanistic Insights into Thermally Initiated Polymerization of Cyanate Esters with Different Bridging Groups / A. Galukhin, T. Liavitskaya, S. Vyazovkin // *Macromol. Chem. Phys.* – 2019. – V. 220. – № 13 – Art. 1900141.

51. Li, Q. Curing of Bisphenol M Dicyanate Ester under Nanoscale Constraint / Q. Li, S. L. Simon // *Macromolecules.* – 2008. – V. 41. – № 4 – P. 1310-1317.

52. Li, Q. Surface Chemistry Effects on the Reactivity and Properties of Nanoconfined Bisphenol M Dicyanate Ester in Controlled Pore Glass / Q. Li, S. L. Simon // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – № 10 – P. 3573-3579.

53. Koh, Y. P. Trimerization of Monocyanate Ester in Nanopores / Y. P. Koh, S. L. Simon // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – № 23. – P. 7727-7734.

54. Koh, Y. P. Kinetic Study of Trimerization of Monocyanate Ester in Nanopores / Y. P. Koh, S. L. Simon // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – V. 115. – № 5. – P. 925-932.

55. Lopez, E. Trimerization Reaction Kinetics and Tg Depression of Polycyanurate under Nanoconfinement / E. Lopez, S. L. Simon // *Macromolecules.* – 2015. – V. 48. – № 13. – P. 4692-4701.

56. Kamal, M. R. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M. R. Kamal, S. Sourour // *Polym. Eng. Sci.* – 1973. – V. 13. – № 1. – P. 59-64.

57. Kamal, M. R. Thermoset characterization for moldability analysis / M. R. Kamal // *Polym. Eng. Sci.* – 1974. – V. 14. – № 3 – P. 231-239.

58. Yei, D.-R. Synthesis of a novel benzoxazine monomer-intercalated montmorillonite and the curing kinetics of polybenzoxazine/clay hybrid nanocomposites / D.-R. Yei, H.-K. Fu, W.-Y. Chen, F.-C. Chang // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 2006. – V. 44. – № 2. – P. 347-358.

59. Domínguez, J. C. Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis / J. C. Domínguez, M. V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, F. Rodríguez // *Thermochim. Acta.* – 2010. – V. 498. – № 1. – P. 39-44.

60. Sheng, X. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester / X. Sheng, M. Akinc, M. Kessler // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2008. – V. 93. – № 1. – P. 77-85.

61. Galukhin, A. Synthesis and Polymerization Kinetics of Novel Dicyanate Ester Based on Dimer of 4-tert-butylphenol / A. Galukhin, R. Nosov, G. Taimova, D. Islamov, S. Vyazovkin // *Macromol. Chem. Phys.* – 2021. – V. 222. – № 5. – Art. 2000410.

62. Deng, Y. Diffusion phenomena during cyanate resin cure / Y. Deng, G. C. Martin // *Polymer.* – 1996. – V. 37. – № 16. – P. 3593-3601.

63. Chen, Y.-T. Kinetics and rheology characterization during curing of dicyanates / Y.-T. Chen, C. W. Macosko // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – V. 62. – № 3. – P. 567-576.

64. Mondragon, I. Cure kinetics of a cobalt catalysed dicyanate ester monomer in air and argon atmospheres from DSC data / I. Mondragon, L. Solar, I. B. Recalde, C. M. Gómez // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V. 417. – № 1. – P. 19-26.

65. Zhao, L. A variable reaction order model for prediction of curing kinetics of thermosetting polymers / L. Zhao, X. Hu // *Polymer.* – 2007. – V. 48. – № 20. – P. 6125-6133.

66. Van Assche, G. Modeling and experimental verification of the kinetics of reacting polymer systems / G. Van Assche, S. Swier, B. Van Mele // *Thermochim. Acta.* – 2002. – V. 388. – № 1. – P. 327-341.

67. Dušek, K. Diffusion controlled kinetics of crosslinking / K. Dušek, I. Havlíček // *Prog. Org. Coat.* – 1993. – V. 22. – № 1. – P. 145-159.

68. Lange, J. Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques / J. Lange, N. Altmann, C. T. Kelly, P. J. Halley // *Polymer.* – 2000. – V. 41. – № 15. – P. 5949-5955.

69. Djabourov, M. Gelation—A review / M. Djabourov // *Polym. Int.* – 1991. – V. 25. – № 3. – P. 135-143.

70. Ross-Murphy, S. B. RHEOLOGICAL CHARACTERISATION OF GELS / S. B. Ross-Murphy // *J. Texture Stud.* – 1995. – V. 26. – № 4. – P. 391-400.

71. Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation1 / P. J. Flory // *J. Am. Chem. Soc.* – 1941. – V. 63. – № 11. – P. 3083-3090.

72. Hale, A. Chapter 9 - Thermosets / A. Hale // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Applications to Polymers and Plastics* / S. Cheng. – Netherlands, Elsevier Science, 2002. – P. 295-354.

73. Vyazovkin, S. Chemical Processes / S. Vyazovkin // *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes* / Vyazovkin S. – Switzerland: Springer International Publishing, 2015. – P. 163-231.

74. Van Assche, G. Modulated differential scanning calorimetry: isothermal cure and vitrification of thermosetting systems / G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele // *Thermochim. Acta.* – 1995. – V. 268. – P. 121-142.

75. Van Assche, G. Modulated differential scanning calorimetry: Non-isothermal cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems / G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele // *Thermochim. Acta.* – 1996. – V. 286. – № 2. – P. 209-224.

76. Kim, M. G. Study on the curing of phenol-formaldehyde resol resins by dynamic mechanical analysis / M. G. Kim, W. L. S. Nieh, R. M. Meacham // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 1991. – V. 30. – № 4. – P. 798-803.

77. López, J. Isothermal curing by dynamic mechanical analysis of three epoxy resin systems: Gelation and vitrification / J. López, C. Ramírez, A. Torres, M. J. Abad, L. Barral, J. Cano, F. J. Díez // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – V. 83. – № 1. – P. 78-85.

78. Cadenato, A. Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques: TTT diagram / A. Cadenato, J. Salla, X. Ramis, J. Morancho, L. Marroyo, J. Martin // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 1997. – V. 49. – № 1. – P. 269-279.

79. Ramis, X. Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC / X. Ramis, A. Cadenato, J. M. Morancho, J. M. Salla // *Polymer.* – 2003. – V. 44. – № 7. – P. 2067-2079.

80. Montserrat, S. Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin / S. Montserrat, F. Roman, P. Colomer // *Polymer.* – 2003. – V. 44. – № 1. – P. 101-114.

81. Zhao, L. Autocatalytic curing kinetics of thermosetting polymers: A new model based on temperature dependent reaction orders / L. Zhao, X. Hu // *Polymer.* – 2010. – V. 51. – № 16. – P. 3814-3820.

82. Riccardi, C. C. Curing reaction of epoxy resins with diamines / C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, R. J. J. Williams // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1984. – V. 29. – № 8. – P. 2481-2492.

83. Sbirrazzuoli, N. A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry / N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, A. Mititelu, C. Sladic, L. Vincent // *Macromol. Chem. Phys.* – 2003. – V. 204. – № 15. – P. 1815-1821.

84. Corezzi, S. Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins: An approach based on configurational entropy / S. Corezzi, D. Fioretto, G. Santucci, J. M. Kenny // *Polymer*. – 2010. – V. 51. – № 24. – P. 5833-5845.

85. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics / S. Vyazovkin, A. K. Burnham, L. Favergeon, N. Koga, E. Moukhina, L. A. Perez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli // *Thermochim. Acta*. – 2020. – V. 689. – P. 178597.

86. Sbirrazzuoli, N. Interpretation and Physical Meaning of Kinetic Parameters Obtained from Isoconversional Kinetic Analysis of Polymers / N. Sbirrazzuoli // *Polymers* – 2020. – V. 12. – № 6. – Art. 1280.

87. Kessler, M. R. Cyanate Ester Resins / M. R. Kessler // *Cyanate Ester Resins, Second Edition* / L. Nicolais, A. Borzacchiello. – John Wiley & Sons, 2012. – P. 15.

88. Goyal, S. Cyanate ester composites to improve thermal performance: a review / S. Goyal, E. W. Cochran // *Polym. Int.* – 2022. – V. 71. – № 5. – P. 583-589.

89. Leroy, E. A Method of Estimating Kinetic Parameters of Thermoset Cures: Application to a Dicyanate Ester Resin / E. Leroy, J. Dupuy, A. Maazouz // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – V. 202. – № 4. – P. 465-474.

90. Rabinowitch, E. Collision, co-ordination, diffusion and reaction velocity in condensed systems / E. Rabinowitch // *Trans. Faraday Soc.* – 1937. – V. 33. – P. 1225-1233.

91. Stolin, A. M. Non-isothermal phenomena in polymer engineering and science: A review. Part II: Non-isothermal phenomena in polymer deformation / A. M. Stolin, A. G. Merzhanov, A. Y. Malkin // *Polym. Eng. Sci.* – 1979. – V. 19. – № 15. – P. 1074-1080.

92. Vyazovkin, S. Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29. – № 6. – P. 1867-1873.

93. Alzina, C. Hybrid Nanocomposites: Advanced Nonlinear Method for Calculating Key Kinetic Parameters of Complex Cure Kinetics / C. Alzina, N. Sbirrazzuoli, A. Mija // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – V. 114. – № 39. – P. 12480-12487.

94. Wang, J. The gradual transition from mass-controlled to diffusion-controlled kinetics during melt polymerization / J. Wang, G. P. Johari // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – № 2. – P. 9897-9902.
95. Deng, Y. Diffusion and Diffusion-Controlled Kinetics during Epoxy-Amine Cure / Y. Deng, G. C. Martin // *Macromolecules.* – 1994. – V. 27. – № 18. – P. 5147-5153.
96. DiBenedetto, A. T. Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states / A. T. DiBenedetto // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 1987. – V. 25. – № 9. – P. 1949-1969.
97. Pascault, J. P. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers / J. P. Pascault, R. J. J. Williams // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 1990. – V. 28. – № 1. – P. 85-95.
98. Swier, S. Reaction kinetics modeling and thermal properties of epoxy-amines as measured by modulated-temperature DSC. I. Linear step-growth polymerization of DGEBA + aniline / S. Swier, G. Van Assche, B. Van Mele // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V. 91. – № 5. – P. 2798-2813.
99. Hesekamp, D. Chemo-Rheology of Cross-Linking Polymers / D. Hesekamp, H. C. Broecker, M. H. Pahl // *Chem. Eng. & Technol.* – 1998. – V. 21. – № 2. – P. 149-153.
100. Wisanrakkit, G. The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high-T_g amine/epoxy system: Chemical and diffusion-controlled reaction kinetics / G. Wisanrakkit, J. K. Gillham // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1990. – V. 41. – № 1112. – P. 2885-2929.
101. Wise, C. W. Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins / C. W. Wise, W. D. Cook, A. A. Goodwin // *Polymer.* – 1997. – V. 38. – № 13. – P. 3251-3261.
102. Chern, C. S. A kinetic model for curing reactions of epoxides with amines / C. S. Chern, G. W. Poehlein // *Polym. Eng. Sci.* – 1987. – V. 27. – № 11. – P. 788-795.

103. Kim, D. S. Rubber modified epoxy resin. I: Cure kinetics and chemorheology / D. S. Kim, S. C. Kim // *Polym. Eng. Sci.* – 1994. – V. 34. – № 8. – P. 625-631.

104. Williams, M. L. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids / M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77. – № 14. – P. 3701-3707.

105. Leroy, E. Evolution of the coefficient of thermal expansion of a thermosetting polymer during cure reaction / E. Leroy, J. Dupuy, A. Maazouz, G. Seytre // *Polymer* – 2005. – V. 46. – № 23. – P. 9919-9927.

106. López-Serrano, F. A reaction order functional relationship with the Williams-Landel-Ferry equation in curing kinetics / F. López-Serrano, J. E. Puig, E. Mendizábal // *Polym. Eng. amp; Sci.* – 2014. – V. 54. – № 8. – P. 1900-1908.

107. Deng, Y. Modeling Diffusion during Thermoset Cure: An Approach Based on Dielectric Analysis / Y. Deng, G. C. Martin // *Macromolecules.* – 1994. – V. 27. – № 18. – P. 5141-5146.

108. Deng, Y. Effect of diffusional limitations on the gelation of cyanate ester resins / Y. Deng, G. C. Martin // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1997. – V. 64. – № 1. – P. 115-125.

109. Bartolomeo, P. Curing of cyanate ester resin: a novel approach based on FTIR spectroscopy and comparison with other techniques / P. Bartolomeo, J. F. Chailan, J. L. Vernet // *Eur. Polym. J.* – 2001. – V. 37. – № 4. – P. 659-670.

110. Stutz, H. Kinetics of thermoset cure and polymerization in the glass transition region / H. Stutz, J. Mertes, K. Neubecker // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 1993. – V. 31. – № 7. – P. 1879-1886.

111. Macedo, P. B. On the Relative Roles of Free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids / P. B. Macedo, T. A. Litovitz // *J. Chem. Phys.* – 1965. – V. 42. – № 1. – P. 245-256.

112. Van Assche, G. Modulated temperature differential scanning calorimetry: Cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems / G. Van Assche, A.

Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele // *Thermochim. Acta.* – 1997. – V. 304-305. – P. 317-334.

113. Fournier, J. Changes in Molecular Dynamics during Bulk Polymerization of an Epoxide–Amine System As Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy / J. Fournier, G. Williams, C. Duch, G. A. Aldridge // *Macromolecules.* – 1996. – V. 29. – № 22. – P. 7097-7107.

114. Cole, K. C. A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 2. Application to a typical system based on bis[4-(diglycidylamino)phenyl]methane and bis(4-aminophenyl) sulfone / K. C. Cole, J. J. Hechler, D. Noel // *Macromolecules.* – 1991. – V. 24. – № 11. – P. 3098-3110.

115. Wu, S.J. Cure kinetics of a cyanate ester blended with poly(phenylene oxide) / S. J. Wu, F. L. Mi // *Polym. Int.* – 2006. – V. 55. – № 11. – P. 1296-1303.

116. Lin, C. Y. Linear-Free Energy Relationships for Modeling Structure–Reactivity Trends in Controlled Radical Polymerization / C. Y. Lin, S. R. A. Marque, K. Matyjaszewski, M. L. Coote // *Macromolecules* – 2011. – V. 44. – № 19. – P. 7568-7583.

117. Evans, M. G. Inertia and driving force of chemical reactions / M. G. Evans, M. Polanyi // *Trans. Faraday Soc.* – 1938. – V. 34. – P. 11-24.

118. Гаммет, Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. – 2 изд. – Москва: МИР, 1972. – 535 с.

119. Пальм, В. А. Основы количественной теории органических реакций / В.А. Пальм. – 2 изд. – Ленинград: "Химия", 1977. – 360 с.

120. Panov, G. I. The Brønsted–Evans–Polanyi Correlations in Oxidation Catalysis / G. I. Panov, M. V. Parfenov, V. N. Parmon // *Catal. Rev.* – 2015. – V. 57. – № 4. – P. 436-477.

121. Bell, R. P. The Brønsted Equation – Its First Half-Century / R. P. Bell // *Correlation Analysis in Chemistry* / N. B. Chapman, J. Shorter. – New York: Springer Plenum Press, 1978. – P. 55-84.

122. Hammett, L. P. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives / L. P. Hammett // J. Am. Chem. Soc. – 1937. – V. 59. – № 1. – P. 96-103.

123. Джонсон, К. Уравнение Гаммета. / К. Джонсон. – Москва: "Мир", 1977. – 240 с.

124. Hansch, C. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters / C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft // Chem. Rev. – 1991. – V. 91. – № 2. – P. 165-195.

125. Ruff, F. CHAPTER 7 – Structure and Reactivity Relationships / F. Ruff, I. Csizmadia (eds.) // Studies in Organic Chemistry/ Amsterdam: Elsevier, 1994. – P. 161-209.

126. Jaffé, H. H. A Reëxamination of the Hammett Equation. / H. H. Jaffé // Chem. Rev. – 1953. – V. 53. – № 2. – P. 191-261.

127. Jaffé, H. H. Applications of the Hammett Equation to Heterocyclic Compounds / H. H. Jaffé, H. L. Jones // Advances in Heterocyclic Chemistry / A. R. Katritzky. – Academic Press, 1964. – C. 209-261.

128. Runge, W. Chapter 5 – Substituent Effects in Allenes and Cumulenes / W. Runge // Progress in Physical Organic Chemistry, Volume 13 / R. W. Taft. – John Wiley & Sons, 1981. – P. 315-484.

129. Schoustra, S. K. Molecular control over vitrimer-like mechanics – tuneable dynamic motifs based on the Hammett equation in polyimine materials / S. K. Schoustra, J. A. Dijksman, H. Zuilhof, M. M. J. Smulders // Chem. Sci. – 2021. – V. 12. – № 1. – P. 293-302.

130. Simón-Manso, Y. Linear Free-Energy Relationships and the Density Functional Theory: An Analog of the Hammett Equation / Y. Simón-Manso // J. Phys. Chem. A – 2005. – V. 109. – № 9. – P. 2006-2011.

131. Santiago, C. B. Developing a Modern Approach To Account for Steric Effects in Hammett-Type Correlations / C. B. Santiago, A. Milo, M. S. Sigman // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V. 138. – № 40. – P. 13424-13430.

132. Taft, R. W. The General Nature of the Proportionality of Polar Effects of Substituent Groups in Organic Chemistry / R. W. Taft // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – № 17. – P. 4231-4238.

133. Yukawa, Y. Resonance Effect in Hammett Relationship. III. The Modified Hammett Relationship for Electrophilic Reactions / Y. Yukawa, Y. Tsuno // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1959. – V. 32. – № 9. – P. 971-981.

134. Yukawa, Y. Resonance Effect in Hammett Relationship. IV. Linear Free Energy Relationship based on the Normal Substituent Constants / Y. Yukawa, Y. Tsuno, M. Sawada // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1966. – V. 39. – № 10. – P. 2274-2286.

135. Alfrey, T. Relative reactivities in vinyl copolymerization / T. Alfrey, C. C. Price // *J. Polym. Sci.* – 1947. – V. 2. – № 1. – P. 101-106.

136. Jenkins, A. D. Reactivity in radical polymerization: Beyond the Q-e scheme / A. D. Jenkins // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 1996. – V. 34. – № 17. – P. 3495-3510.

137. Semchikov, Y. D. Current interpretation of the Q-e scheme. Review / Y. D. Semchikov // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1990. – V. 32. – № 2. – P. 177-187.

138. Jenkins, A. D. Interpretation of reactivity in radical polymerization – Radicals, monomers, and transfer agents: Beyond the Q-e scheme / A. D. Jenkins // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 1999. – V. 37. – № 2. – P. 113-126.

139. Hoyland, J. R. Studies on monomer reactivity ratios. III. Comparison of various mathematical models / J. R. Hoyland // *J. Polym. Sci. A-1: Polym. Chem.* – 1970. – V. 8. – № 7. – P. 1863-1869.

140. Rogers, S. C. Ab initio molecular orbital calculations on the Q-e scheme for predicting reactivity in free-radical copolymerization / S. C. Rogers, W. C. Mackrodt, T. P. Davis // *Polymer* – 1994. – V. 35. – № 6. – P. 1258-1267.

141. Kawauchi, S. Determining the Q-e values of polymer radicals and monomers separately through the derivation of an intrinsic Q-e scheme for radical copolymerization / S. Kawauchi, A. Akatsuka, Y. Hayashi, H. Furuya, T. Takata // *Polym. Chem.* – 2022. – V. 13. – № 8. – P. 1116-1129.

142. Bamford, C. H. Patterns of free radical reactivity / C.H. Bamford, A.D. Jenkins, R. Johnston // *Trans. Faraday Soc.* – 1959. – V. 55. – P. 418-432.

143. Bamford, C. H. The reactivity of free radicals / C. H. Bamford, A. D. Jenkins // *J. Polym. Sci.* – 1961. – V. 53. – № 158. – P. 149-155.

144. Bamford, C.H. Patterns of free radical reactivity. Part 3 / C. H. Bamford, A. D. Jenkins // *Trans. Faraday Soc.* – 1963. – V. 59. – P. 530-539.

145. Jenkins, A. D. The Revised Patterns Scheme for the prediction of monomer reactivity ratios. Part 4: A table of parameters and the r_{11} check / A. D. Jenkins, J. Jenkins // *Polym. Int.* – 1997. – V. 44. – № 3. – P. 391-396.

146. Yu, X. L. Prediction of monomer reactivity parameters using quantum chemical descriptors / X. L. Yu, Z. D. Tan, X. Y. Wang // *J. Struct. Chem.* – 2012. – V. 53. – № 3. – P. 443-448.

147. Bertin, D. Polar, Steric, and Stabilization Effects in Alkoxyamines C–ON Bond Homolysis: A Multiparameter Analysis / D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Tordo // *Macromolecules.* – 2005. – V. 38. – № 7. – P. 2638-2650.

148. Tang, W. Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants / W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 32. – P. 10702-10713.

149. Tang, W. Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP / W. Tang, K. Matyjaszewski // *Macromolecules* – 2006. – V. 39. – № 15. – P. 4953-4959.

150. Chiefari, J. Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z / J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, X. X. Melissa, A. Skidmore, S.H. Thang // *Macromolecules.* – 2003. – V. 36. – № 7. – P. 2273-2283.

151. Coote, M. L. Quantum-Chemical Studies of RAFT Polymerization: Methodology, Structure-Reactivity Correlations and Kinetic Implications / M. L. Coote,

E. H. Krenske, E. I. Izgorodina // Handbook of RAFT Polymerization / C. Barner-Kowollik. – John Wiley & Sons, 2008. – P. 5-49.

152. Snow, A. W. The synthesis, manufacture and characterization of cyanate ester monomers / A. W. Snow // Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / I. Hamerton. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. – P. 7-57.

153. Grigat, E. Synthesis and Reactions of Cyanic Esters / E. Grigat, R. Pütter // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1967. – V. 6. – № 3. – P. 206-218.

154. Siano, G. Selectivity in the Photo-Fries Rearrangement of Some Aryl Benzoates in Green and Sustainable Media. Preparative and Mechanistic Studies / G. Siano, S. Crespi, M. Mella, S. M. Bonesi // J. Org. Chem. – 2019. – V. 84. – № 7. – P. 4338-4352.

155. Kelley, C. J. Syntheses and photophysical properties of some 4-arylpiperidinium salts / C. J. Kelley, K. Ansu, W. Budisusetyo, A. Ghiorghis, Y. Qin, J. M. Kauffman // J. Heterocycl. Chem. – 2001. – V. 38. – № 1. – P. 11-23.

156. Moon, K.-S. Self-Assembly of T-Shaped Aromatic Amphiphiles into Stimulus-Responsive Nanofibers / K.-S. Moon, H.-J. Kim, E. Lee, M. Lee // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46. – № 36. – P. 6807-6810.

157. Yamaguchi, I. Synthesis of oligophenylenes containing hydroxyl group and their solvatochromic behavior / I. Yamaguchi, K. Goto, M. Sato // Tetrahedron. – 2009. – V. 65. – № 18. – P. 3645-3652.

158. Yu, H. Microporous Cyanate Resins: Synthesis, Porous Structure, and Correlations with Gas and Vapor Adsorptions / H. Yu, C. J. Shen, M. Z. Tian, J. Qu, Z. G. Wang // Macromolecules. – 2012. – V. 45. – № 12. – P. 5140-5150.

159. Jankowiak, A. Ring-alkyl connecting group effect on mesogenic properties of p-carborane derivatives and their hydrocarbon analogues / A. Jankowiak, P. Kaszynski, W. R. Tilford, K. Ohta, A. Januszko, T. Nagamine, Y. Endo // Beilstein J. Org. Chem. – 2009. – V. 5. – № 83.

160. Yu, H. Micro- and Mesoporous Polycyanurate Networks Based on Triangular Units / H. Yu, C. Shen, Z. Wang // ChemPlusChem. – 2013. – V. 78. – № 6. – P. 498-505.

161. Paladhi, S. Multifunctional “Click” Prolinamides: A New Platform for Asymmetric Aldol Reactions in the Presence of Water with Catalyst Recycling / S. Paladhi, J. Das, P. K. Mishra, J. Dash // *Adv. Synth. Catal.* – 2013. – V. 355. – № 2. – P. 274-280.

162. Kotha, S. Synthesis of C₃-Symmetric Nano-Sized Polyaromatic Compounds by Trimerization and Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions / S. Kotha, D. Kashinath, K. Lahiri, R. B. Sunoj // *Eur. J. Org. Chem.* – 2004. – V. 2004. – № 19. – P. 4003-4013.

163. Zhao, C. Ester-Linked Crystalline Covalent Organic Frameworks / C. Zhao, H. Lyu, Z. Ji, C. Zhu, O. M. Yaghi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 142. – № 34. – P. 14450-14454.

164. Degtyarenko, A. S. Mixed-ligand hydroxocopper(ii)/pyridazine clusters embedded into 3D framework lattices / A. S. Degtyarenko, M. Handke, K. W. Krämer, S.-X. Liu, S. Decurtins, E. B. Rusanov, L. K. Thompson, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – № 22. – P. 8530-8542.

165. Cha, B. J. Nanoporous Organosilicate Thin Films Prepared with Covalently Bonded Adamantylphenol Pore Generators / B. J. Cha, S. Kim, K. Char, J.-K. Lee, D. Y. Yoon, H.-W. Rhee // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – № 2. – P. 378-385.

166. Zhu, X. Directing the Conformation of Oligo(phenylenevinylene) Polychromophores with Rigid, Nonconjugatable Morphons / X. Zhu, B. Shao, D. A. Vanden Bout., K. N. Plunkett // *Macromolecules.* – 2016. – V. 49. – № 10. – P. 3838-3844.

167. Gutsche, C. D. Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tert-butylphenol / C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – № 13. – P. 3782-3792.

168. Sheldrick, G. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination / G. Sheldrick // *Acta Crystallogr. A.* – 2015. – V. 71. – № 1. – P. 3-8.

169. Sheldrick G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. A: Found. Adv.* – 2008. – V. 64. – P. 112-122.

170. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Perez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli // *Thermochim. Acta.* – 2011. – V. 520. – № 1. – P. 1-19.

171. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations / S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J. J. Suñol // *Thermochim. Acta.* – 2014. – V. 590. – P. 1-23.

172. Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics / S. Vyazovkin, D. Achilias, X. Fernandez-Francos, A. Galukhin, N. Sbirrazzuoli // *Thermochim. Acta.* – 2022. – V. 714. – Art. 179243.

173. Vyazovkin, S. Some Basics En Route to Isoconversional Methodology / S. Vyazovkin // *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes / Switzerland: Springer International Publishing, 2015.* – P. 1-25.

174. Vyazovkin, S. Advanced isoconversional method / S. Vyazovkin // *J. Therm. Anal.* – 1997. – V. 49. – № 3. – P. 1493-1499.

175. Vyazovkin, S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy / S. Vyazovkin // *J. Comput. Chem.* – 2001. – V. 22. – № 2. – P. 178-183.

176. Vyazovkin, S. Estimating Realistic Confidence Intervals for the Activation Energy Determined from Thermoanalytical Measurements / S. Vyazovkin, C. A. Wight // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – № 14. – P. 3171-3175.

177. Vyazovkin S. Determining Preexponential Factor in Model-Free Kinetic Methods: How and Why? / S. Vyazovkin // *Molecules.* – 2021. – V. 26. – № 11.– P. 3077.

178. Sbirrazzuoli, N. Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $G(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way / N. Sbirrazzuoli // *Thermochim. Acta.* – 2013. – V. 564. – P. 59-69.

179. Šesták, J. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures / J. Šesták, G. Berggren // *Thermochim. Acta.* – 1971. – V. 3. – № 1. – P. 1-12.

180. Šesták, J. Diagnostic limits of phenomenological models of heterogeneous reactions and thermal analysis kinetics / J. Šesták, J. Málek // *Solid State Ion.* – 1993. – V. 63-65. – P. 245-254.

181. Vyazovkin, S. *Isoconversional Methodology* / S. Vyazovkin // *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes* / Switzerland: Springer International Publishing, 2015. – P. 27-62.

182. Galukhin, A. Polymerization Kinetics of Cyanate Ester Confined to Hydrophilic Nanopores of Silica Colloidal Crystals with Different Surface-Grafted Groups / A. Galukhin, G. Taimova, R. Nosov, T. Liavitskaya, S. Vyazovkin // *Polymers.* – 2020. – V. 12. – № 10. – Art. 2329.

183. Barton, J. M. A study of the thermal and dynamic mechanical properties of functionalized aryl cyanate esters and their polymers / J. M. Barton, I. Hamerton, J. R. Jones // *Polym. Int.* – 1993. – V. 31. – № 1. – P. 95-106.

184. Koh, Y. P. Tg and reactivity at the nanoscale / Y. P. Koh, Q. Li, S. L. Simon // *Thermochim. Acta.* – 2009. – V. 492. – № 1-2. – P. 45-50.

185. Zhang, B. Building ultramicropores within organic polymers based on a thermosetting cyanate ester resin / B. Zhang, Z. Wang // *Chem. Commun.* – 2009. – № 33. – P. 5027-5029.

186. Chickos, J. S. Estimations of the heats of vaporization of simple hydrocarbon derivatives at 298 K / J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, S. Y. Panshin // *J. Org. Chem.* – 1988. – V. 53. – № 15. – P. 3424-3429.

187. Chickos, J. S. A group additivity approach for the estimation of heat capacities of organic liquids and solids at 298 K / J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1993. – V. 4. – P. 261-269.

188. Chickos, J. S. Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids / J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman // *Struct. Chem.* – 1993. – V. 4. – P. 271-278.

189. Vyazovkin, S. Effect of viscosity on the kinetics of initial cure stages / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli // *Macromol. Chem. Phys.* – 2000. – V. 201. – № 2. – P. 199-203.

190. Yin, H. Effect of Backbone Rigidity on the Glass Transition of Polymers of Intrinsic Microporosity Probed by Fast Scanning Calorimetry / H. Yin, B. Yang, Y. Z. Chua, P. Szymoniak, M. Carta, R. Malpass-Evans, N. B. McKeown, W. J. Harrison, P. M. Budd, C. Schick, M. Böhning, A. Schönhals // *ACS Macro Lett.* – 2019. – V. 8. – № 8. – P. 1022-1028.

191. Stutz, H. A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers / H. Stutz, K. H. Illers, J. Mertes // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* – 1990. – V. 28. – № 9. – P. 1483-1498.

192. Hall, R. W. Intermolecular Forces and the Glass Transition / R. W. Hall, P. G. Wolyne // *J. Phys. Chem. B* – 2007. – V. 112. – № 2. – P. 301-312.

193. Bandzierz, K. Influence of Network Structure on Glass Transition Temperature of Elastomers / K. Bandzierz, L. Reuvekamp, J. Dryzek, W. Dierkes, A. Blume, D. Bielinski // *Materials.* – 2016. – V. 9. – № 7. – P. 607.

194. Schawe, J. E. K. Material Characterization by Fast Scanning Calorimetry: Practice and Applications / J. E. K. Schawe, S. Pogatscher // *Fast Scanning Calorimetry* / C. Schick, V. Mathot – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – P. 3-80.

195. Koppensteiner, J. Confinement effects on glass forming liquids probed by dynamic mechanical analysis / J. Koppensteiner, W. Schranz, M. R. Puica // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78. – № 5. – Art. 054203.

196. Ferrillo, R. G. Comparison of thermal techniques for glass transition assignment. II. Commercial polymers / R. G. Ferrillo, P. J. Achorn // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1997. – V. 64. – № 1. – P. 191-195.

197. Bandeira, C. F. Comparison of Glass Transition Temperature Values of Composite Polymer Obtained by TMA and DSC / C. F. Bandeira, S. R. Montoro, E. L. Espindola, E. C. Botelho, M. L. Costa, M. O. H. Cioffi // *Appl. Mech. Mater.* – 2015. – V. 719-720. – P. 91-95.

198. Tanaka, K. Thermal Organic Reaction in the Solid State / K. Tanaka, F. Toda // Organic Solid-State Reactions / Toda F. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2002. – P. 1-46.

199. Ramirez, M. L. Thermal decomposition of cyanate ester resins / M. L. Ramirez, R. Walters, R. E. Lyon, E. P. Savitski // Polym. Degrad. Stab. – 2002. – V. 78. – № 1. – P. 73-82.

200. Ziganshin, M.A. Thermally Induced Self-Assembly and Cyclization of L -Leucyl- L -Leucine in Solid State / M.A. Ziganshin, A.S. Safiullina, A.V. Gerasimov, S.A. Ziganshina, A.E. Klimovitskii, K.R. Khayarov, V.V. Gorbachuk // J. Phys. Chem. B. – 2017. – V. 121. – № 36. – P. 8603-8610.

201. Yancey, B. Venturing into kinetics and mechanism of nanoconfined solid-state reactions: trimerization of sodium dicyanamide in nanopores / B. Yancey, S. Vyazovkin // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – № 23. – P. 11409-11416.

202. Khawam, A. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals / A. Khawam, D.R. Flanagan // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – № 35. – P. 17315-17328.

203. Plapp, B. V. Contribution of liver alcohol dehydrogenase to metabolism of alcohols in rats / B. V. Plapp, K. G. Leidal, B. P. Murch, D. W. Green // Chem.-Biol. Interact. – 2015. – V. 234. – P. 85-95.

204. Melville, H. W. 147. The thermal decomposition of phosphine by tungsten and molybdenum / H. W. Melville, H. L. Roxburgh // J. Chem. Soc. – 1933. – P. 586-595.

205. Novak, B. M. The Polymerization of Free Enols with Electron-Deficient Comonomers / B. M. Novak, A. K. Cederstav // J. Macromol. Sci. A. – 1997. – V. 34. – № 10. – P. 1815-1825.

206. Bassi, M. B. The hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactone by triphenyltin acetate / M. B. Bassi, A. B. Padias, H. K. Hall // Polym. Bull. – 1990. – V. 24. – № 2. – P. 227-232.

207. Chamberlain, B. M. Controlled Polymerization of dl-Lactide and ϵ -Caprolactone by Structurally Well-Defined Alkoxo-Bridged Di- and Triyttrium(III)

Complexes / B. M. Chamberlain, B. A. Jazdzewski, M. Pink, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman // *Macromolecules* – 2000. – V. 33. – № 11. – P. 3970-3977.

208. Gilliom, L. R. Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene / L. R. Gilliom, R. H. Grubbs // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – № 4. – P. 733-742.

209. Brown, M. Reactions in the solid state / M. Brown, D. Dollimore, A. K. Galwey (eds.). – Amsterdam: Elsevier Science, 1980. – 339 P.

210. Acheson, R. J. The thermal decomposition of salts of mellitic acid. Part IV. Silver mellitate / R. J. Acheson, A. K. Galwey // *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* – 1968. – P. 942-946.

211. Cowie, J. M. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Third Edition. / J. M. Cowie, G. A. Valeria – Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2007. – 520 P.

212. Chanda, M. R. *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications* / M. R. Chanda, K. Salil – Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2008. – 432 P.

213. Asua, J. M. *Introduction to Polymerization Processes* / J. M. Asua // *Polymer Reaction Engineering* / J. M. Asua. – John Wiley & Sons, 2007. – P. 1-28.

214. Bonetskaya, A. K. Effect of the nature of solvent on the polycyclotrimerization rate of 2,2-bis-(4-Cyanatophenyl) propane / A. K. Bonetskaya, M. A. Kravchenko, T. M. Frenkel, V. A. Pankratov, S. V. Vinogradova, V. V. Korshak // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1977. – V. 19. – № 5. – P. 1201-1206.

215. Varghese, J. J. Origins of complex solvent effects on chemical reactivity and computational tools to investigate them: a review / J. J. Varghese, S. H. Mushrif // *React. Chem. amp; Eng.* – 2019. – V. 4. – № 2. – P. 165-206.

216. Marcilla, A. 5 - MECHANISMS OF PLASTICIZERS ACTION / A. Marcilla, M. Beltrán // *Handbook of Plasticizers (Third Edition)* / Wypych G. – ChemTec Publishing, 2017. – P. 119-134.

217. Eyring, H. The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions. / H. Eyring // *Chem. Rev.* – 1935. – V. 17. – № 1. – P. 65-77.

218. Zhu, G. R. Porous Organic Frameworks. Design, Synthesis and Their Advanced Applications. / G. R. Zhu, H. Ren. – Berlin: Springer, 2015. – 137 P.

219. Shen, C. Synthesis of 1,3,5,7-tetrakis(4-cyanatophenyl)adamantane and its microporous polycyanurate network for adsorption of organic vapors, hydrogen and carbon dioxide / C. Shen, H. Yu, Z. Wang // Chem. Commun. – 2014. – V. 50. – № 76. – P. 11238-11241.

220. Shen, C. Synthetic modulation of micro- and mesopores in polycyanurate networks for adsorptions of gases and organic hydrocarbons / C. Shen, J. Yan, G. Deng, B. Zhang, Z. Wang // Polym. Chem. – 2017. – V. 8. – № 6. – P. 1074-1083.

221. Deng, G. Triptycene-Based Microporous Cyanate Resins for Adsorption/Separations of Benzene/Cyclohexane and Carbon Dioxide Gas / G. Deng, Z. Wang // ACS Appl. Mater. amp; Interfaces – 2017. – V. 9. – № 47. – P. 41618-41627.

222. Wu, D. Design and Preparation of Porous Polymers / D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – № 7. – P. 3959-4015.

223. Chaoui, N. Trends and challenges for microporous polymers / N. Chaoui, M. Trunk, R. Dawson, J. Schmidt, A. Thomas // Chem. Soc. Rev. – 2017. – V. 46. – № 11. – P. 3302-3321.

224. Lozano-Castelló, D. Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons / D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano // Carbon. – 2004. – V. 42. – № 7. – P. 1233-1242.

ПРИЛОЖЕНИЕ

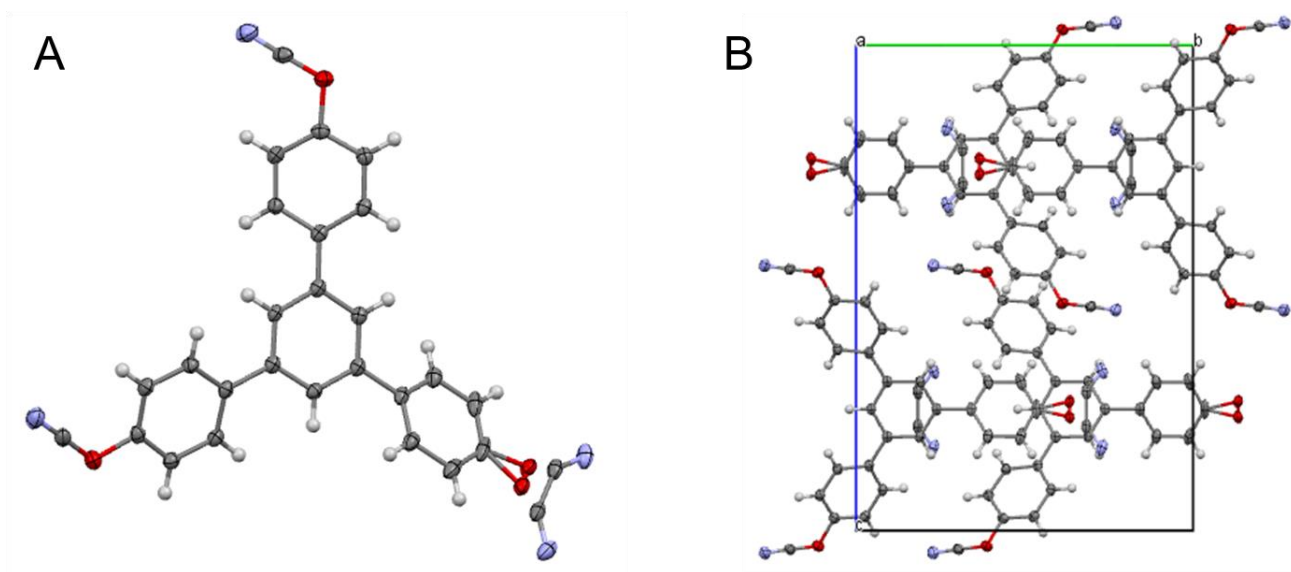


Рисунок П1 – Структура мономера **8** по данным рентгеноструктурного анализа (атомы Н – светло-серые, атомы С – тёмно-серые, атомы N – синие, атомы O – красные) (A); Кристаллическая упаковка молекул мономера **8** (вид вдоль оси *a*) (B).

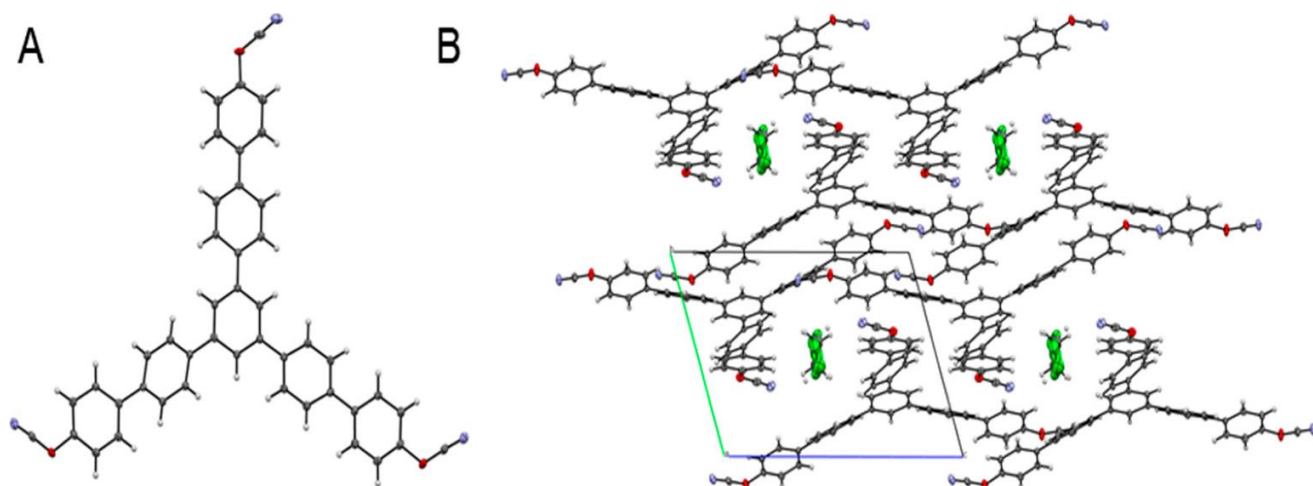


Рисунок П2 – Структура мономера **9** по данным рентгеноструктурного анализа (атомы Н – светло-серые, атомы С – тёмно-серые, атомы N – синие, атомы O – красные, атомы Cl - зелёные) (A); Кристаллическая упаковка молекул мономера **9** (вид вдоль оси *a*) (B).

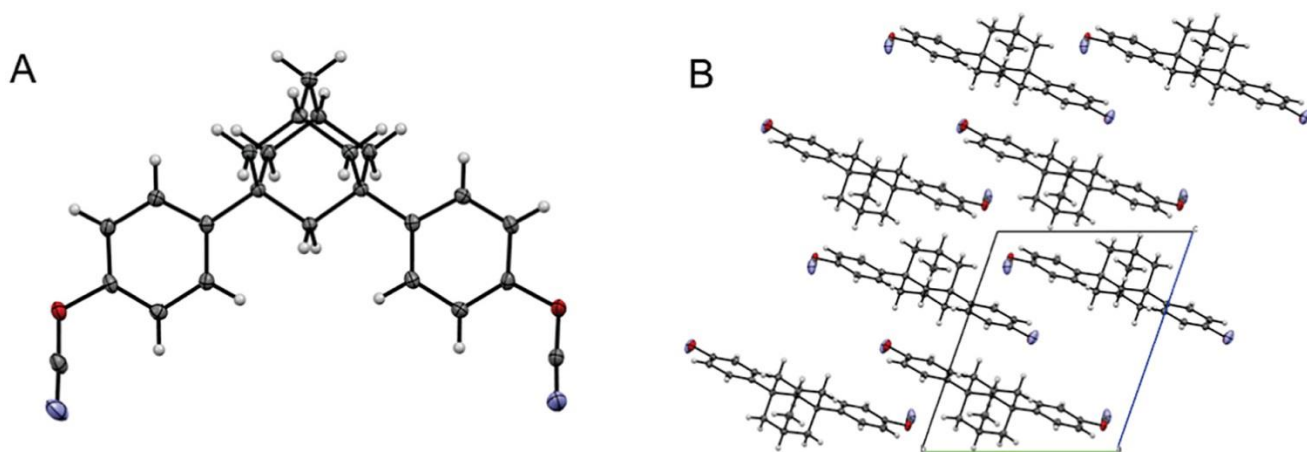


Рисунок П3 – Структура мономера **10** по данным рентгеноструктурного анализа (атомы Н – светло-серые, атомы С – тёмно-серые, атомы N – синие, атомы O – красные) (A); Кристаллическая упаковка молекул мономера **10** (вид вдоль оси *a*) (B).

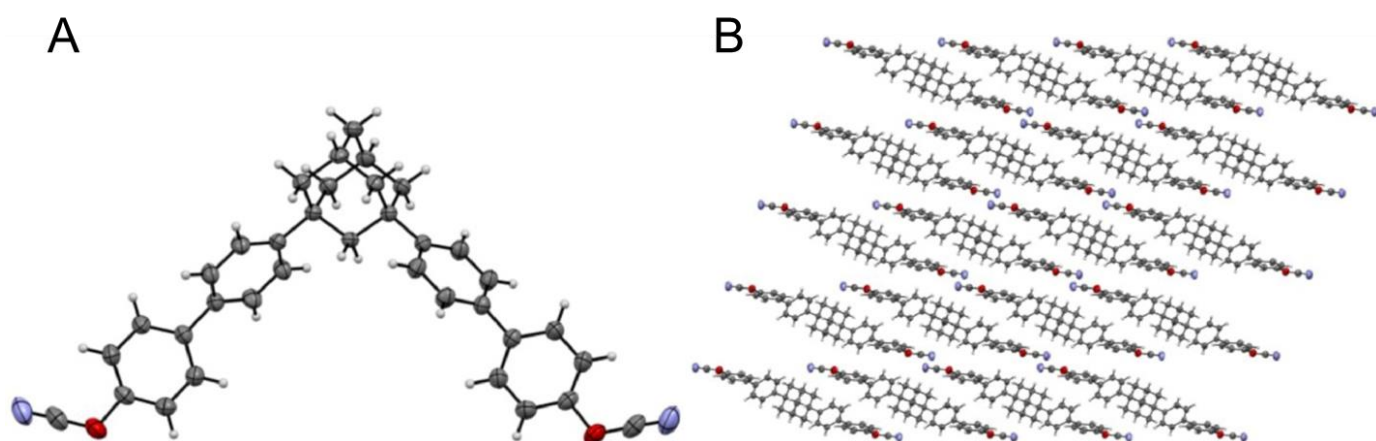


Рисунок П4 – Структура мономера **11** по данным рентгеноструктурного анализа (атомы Н – светло-серые, атомы С – тёмно-серые, атомы N – синие, атомы O – красные) (A); Кристаллическая упаковка молекул мономера **11** (вид вдоль оси *b*) (B).

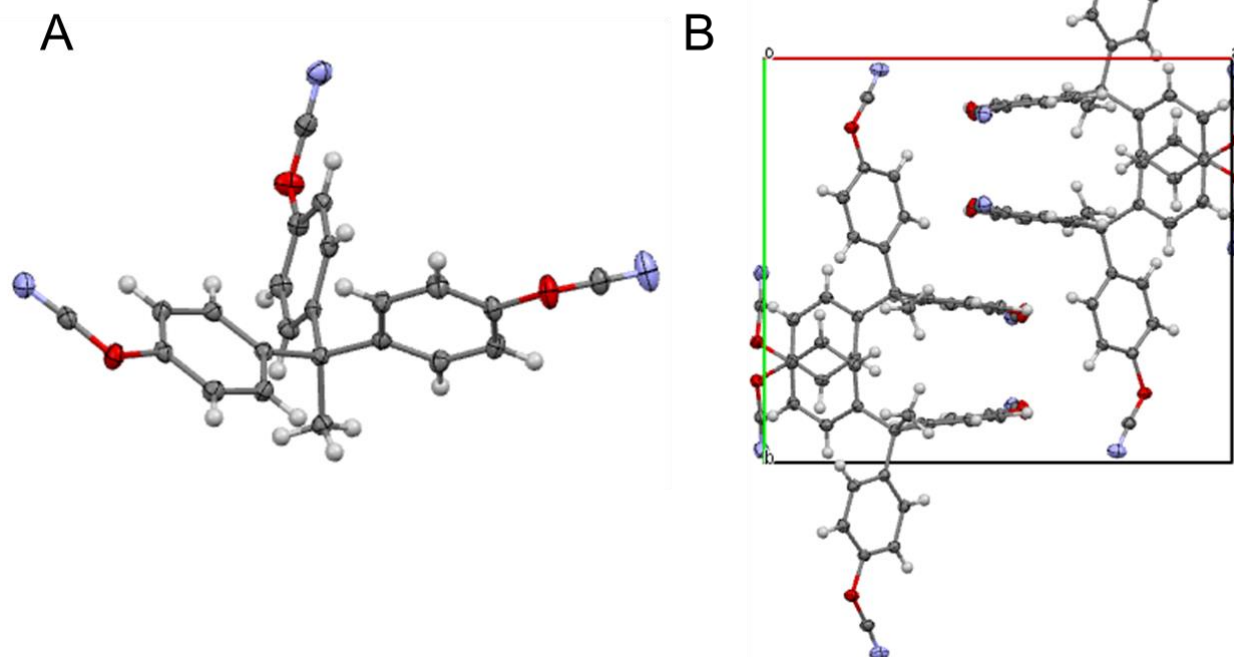


Рисунок П4 – Структура мономера **13** по данным рентгеноструктурного анализа (атомы Н – светло-серые, атомы С – тёмно-серые, атомы N – синие, атомы O – красные) (A); Кристаллическая упаковка молекул мономера **13** (вид вдоль оси *c*) (B).