

*На правах рукописи*



НИКОЛАЕВ  
Илья Александрович

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2023

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

- Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
**Галухин Андрей Владимирович**
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Зверева Ирина Алексеевна**  
профессор кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
- доктор химических наук  
**Черезова Елена Николаевна**  
профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» Института полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
- Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита диссертации состоится **11 октября 2023 года в 14 часов 30 минут** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте [www.iopc.ru](http://www.iopc.ru).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Акад. Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета, e-mail: [toropchina@iopc.ru](mailto:toropchina@iopc.ru)

Автореферат разослан 17 августа 2023 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



А.В. Торопчина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 остается 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 и 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 учета 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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , 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 Камалья. 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, РФФИ 18-13-00149, РФФИ 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** диссертации содержит информацию об актуальности темы исследования, степени её разработанности, целях и задачах, научной новизне исследования, а также о его теоретической и практической значимости.

**Первая глава** посвящена обзору современного состояния исследований в области механизма циклотримеризации цианатных эфиров и их реакционной способности, а также взаимосвязи между реакционной способностью и структурой органических соединений.

**Во второй главе** изложены методики синтеза целевых соединений, а также методы их характеристики. Описаны условия проведения кинетических экспериментов методом ДСК, а также изложены подходы к анализу кинетики полимеризации изучаемых соединений.

В третьей главе представлено обсуждение полученных результатов. Данная глава разделена на 4 подраздела. Первый раздел посвящён анализу влияния структуры цианатных эфиров на их реакционную способность в процессе полимеризации в режиме кинетического контроля. Во втором разделе рассмотрено влияние структуры мономеров на протекание полимеризации в диффузионно-контролируемом режиме. В третьем разделе представлены результаты по изучению твердофазной полициклотримеризации. Четвёртый раздел посвящён изучению влияния растворителя на реакционную способность цианатных эфиров.

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

Схема полимеризации цианатных эфиров представлена на рисунке 1. Продуктом циклотримеризации монофункциональных цианатных эфиров является тример. В случае, если мономер содержит две и более цианатных групп, продуктом его полициклотримеризации является кросс-сшитый полимер.

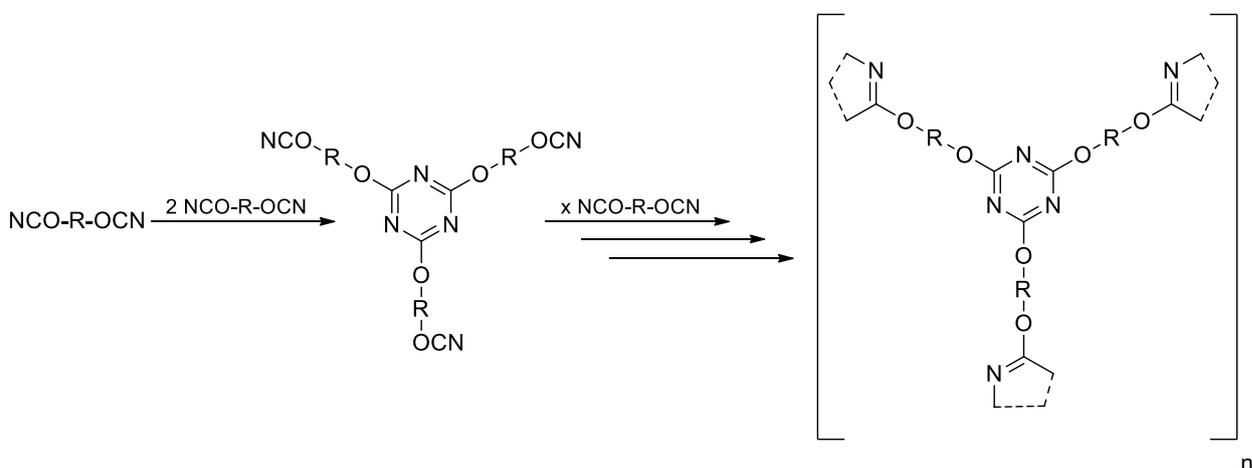


Рисунок 1 – Схема полимеризации цианатных эфиров.

Для анализа влияния структуры мономера на реакционную способность были выбраны цианатные эфиры, представленные на рисунке 2. Структуры мономеров были подобраны таким образом, чтобы можно было оценить влияние количества цианатных групп и ароматических фрагментов в молекуле мономера на кинетику его циклотримеризации. Согласно нашей гипотезе, эти факторы должны влиять на кинетику полимеризации цианатных эфиров в жидкой фазе (расплаве мономера), поскольку они определяют межмолекулярные взаимодействия (ММВ) между реагирующими молекулами, а также концентрацию цианатных групп мономера «в самом себе». Отметим, что влияние концентрации реагирующих групп на кинетику реакции описывается в рамках закона действующих масс, в то время как влияние ММВ на реакционную способность мономеров в кинетически-контролируемом режиме полимеризации никогда не изучалось.

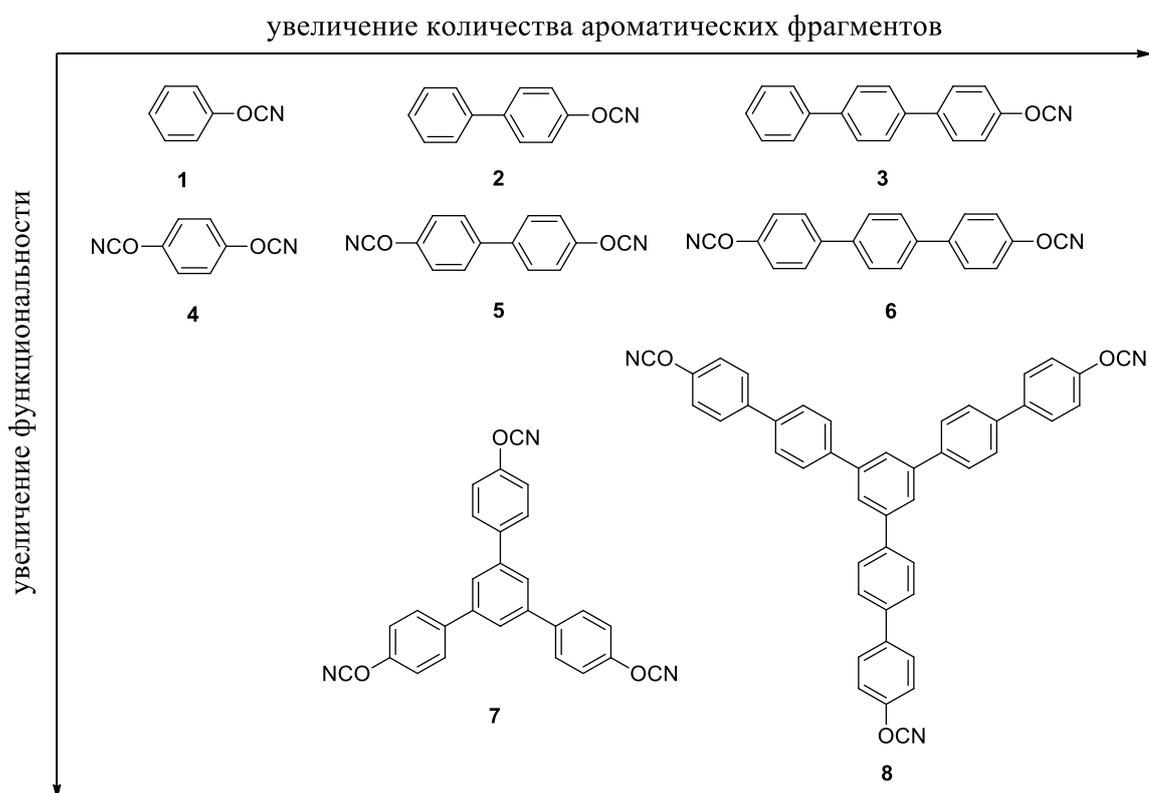


Рисунок 2 – Исследуемые цианатные эфиры.

Согласно существующим представлениям о реакциях в конденсированном состоянии любой элементарный акт состоит из двух этапов – сближение молекул (диффузия) и их взаимодействие (химическая реакция). В случае, если скорость процесса определяется скоростью химической реакции, то процесс является кинетически-контролируемым. В противоположном случае говорят о диффузионно-контролируемом режиме протекания реакции. Мы предположили, что в ходе элементарного химического акта реакций в расплаве важную роль играет процесс принятия реагирующими молекулами оптимальной конфигурации. По этой причине, в дополнение к вышеупомянутым двум этапам элементарного акта реакции, нами был предложен третий этап – реорганизация молекулярного ассоциата с целью принятия реагирующими молекулами необходимой для реакции конфигурации.

Известно, что циклотримеризация цианатных эфиров представляет собой последовательность бимолекулярных реакций. Реорганизацию молекулярного ассоциата можно представить как равновесие между ориентированной и неориентированной долей молекул. Таким образом, скорость лимитирующую стадию циклотримеризации выразили следующим образом (рисунок 3):



Рисунок 3 – Иллюстрация предполагаемого равновесия между неориентированными / ориентированными молекулами цианатного эфира и последующей тримеризации.

В данной схеме  $K_{реорг}$  – константа равновесия обратимого процесса реорганизации (константа образования комплекса  $[A+A]^*$ , в котором молекулы обладают необходимой для реакции конфигурацией),  $k$  – константа скорости образования продукта  $B$ .

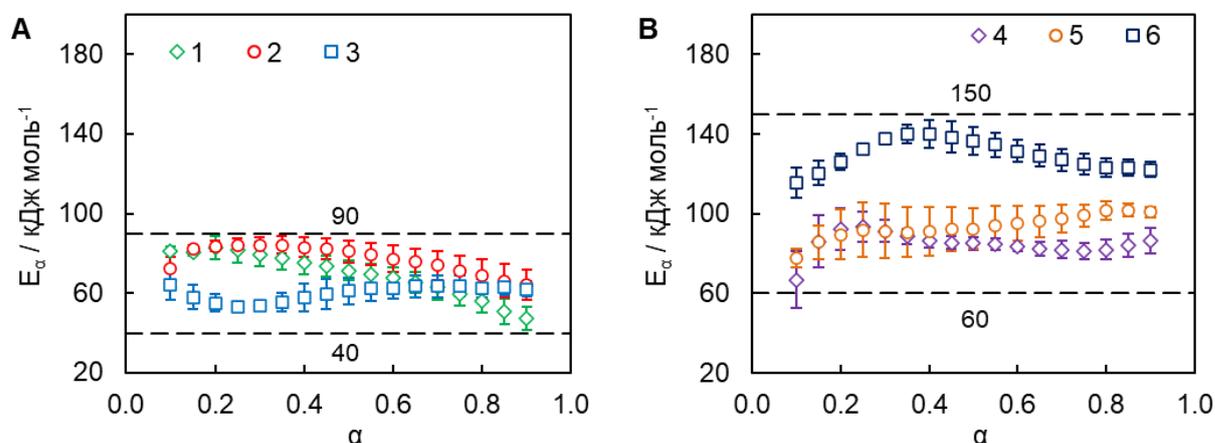
Применив к лимитирующей стадии основной постулат химической кинетики и квазиравновесное приближение, а также выразив константу равновесия через стандартную энергию Гиббса, после ряда преобразований получили следующие выражения для эффективных константы скорости реакции и энергии активации:

$$k_{эф} = K_{реорг}k = A'_{эф} \exp\left(-\frac{\Delta S_{реорг}^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{реорг}^\circ + E_a}{RT}\right) \quad (1),$$

$$E_{эф} = E_a + \Delta H_{реорг}^\circ \quad (2),$$

где  $\Delta S_{реорг}^\circ$  и  $\Delta H_{реорг}^\circ$  – стандартные энтропия и энтальпия образования комплекса  $[A+A]^*$ ,  $E_a$  – энергия активации химической реакции, характеризующей константу скорости

Вышеупомянутый процесс реорганизации молекул в конденсированной фазе связан с частичным разрывом и образованием ММВ. Поэтому мы предположили, что энтальпия такой реорганизации составляет долю ( $\delta$ ) от энтальпии ММВ. В качестве меры ММВ была использована энтальпия испарения мономера  $\Delta H_{исп}^\circ$ , то есть  $\Delta H_{реорг}^\circ = \delta \Delta H_{исп}^\circ$ . Мы ожидали что значение  $\delta$  должно было быть много меньше единицы, поскольку для реорганизации молекул нет необходимости в разрыве всех ММВ и перевода молекул в газовую фазу. Для простоты мы считали, что значение  $\delta$  и  $E_a$  для разных мономеров одинаково. 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 4). С увеличением количества цианатных групп в молекуле мономера наблюдалось увеличение верхней и нижней границ диапазона варьирования значений эффективных энергий активации. Необходимо отметить, что экспериментально полученные значения энергии активации для синтезированных мономеров близки к представленным в литературе для коммерческих цианатных эфиров.



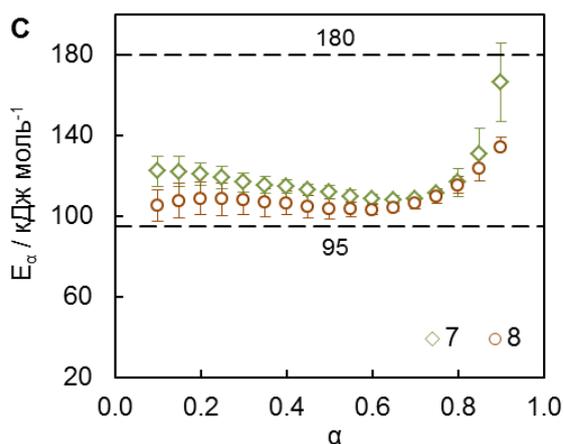


Рисунок 4 – Зависимость эффективной энергии активации циклотримеризации монофункциональных **1 – 3 (А)**, бифункциональных **4 – 6 (В)** и трифункциональных **7 – 8 (С)** мономеров от конверсии.

Сравнение реакционной способности мономеров было проведено относительно стандарта (фенилцианата **1**) с использованием изоконверсионно-изотермического фактора  $Z_{\alpha,T}$ , который показывает, насколько быстрее (медленнее) реагирует данный мономер относительно стандарта при определенных  $\alpha$  и  $T$ . В рамках предложенной модели фактор  $Z_{\alpha,T}$  выражается уравнением 3:

$$Z_{\alpha,T} = \frac{(d\alpha/dt)_{\alpha,T}^i}{(d\alpha/dt)_{\alpha,T}^{ст}} = \gamma \exp\left(\frac{\delta(\Delta H_{исп}^i - \Delta H_{исп}^{ст})}{RT}\right) \quad (3),$$

где  $\gamma = \frac{A_{эф}^{(i)}}{A_{эф}^{(ст)}}$ ,  $\Delta H_{исп}^i$  – мольная энтальпия испарения данного цианатного эфира,  $\Delta H_{исп}^{ст}$  – мольная энтальпия испарения стандартного цианатного эфира. Логарифмирование выражения 3 приводит к уравнению 4:

$$\ln Z_{\alpha,T} = \ln \gamma - \frac{\delta(\Delta H_{исп}^i - \Delta H_{исп}^{ст})}{RT} \quad (4)$$

Для проверки нашей модели была построена зависимость между  $\ln Z_{\alpha,T}$  и  $\Delta H_{исп}^i - \Delta H_{исп}^{ст}$ . Мы ожидали, что зависимость, построенная в данных координатах, должна быть линейной. Расчёт значений  $Z_{\alpha,T}$  осуществлялся независимо с использованием методики кинетических предсказаний, основанной на приведении неизотермических кинетических данных к изотермическим условиям. Фактор  $Z_{\alpha,T}$  был рассчитан в интервале конверсий 0.1–0.2 при  $T = 300$  °С.

Мольная энтальпия испарения  $\Delta H_{исп}^i$  (298 K) соединений **1 – 6** была определена с помощью методов калориметрии растворения и транспирации; значения  $\Delta H_{исп}^i$  (298 K) для мономеров **7** и **8** были определены с помощью метода групповых вкладов. Энтальпия испарения была пересчитана на 300 °С (573 K). Оказалось, что значения  $\Delta H_{исп}^i$  (298 K) и  $\Delta H_{исп}^i$  (573 K) линейно связаны между собой. По этой причине количественная взаимосвязь между  $Z_{\alpha,T}$  и  $\Delta H_{исп}^i$  должна иметь идентичную форму независимо от температуры, при которой определяется  $\Delta H_{исп}^i$ .

В соответствии с нашими ожиданиями графическое представление экспериментальных данных уравнением 4 действительно позволило получить зависимость, близкую к линейной (рисунок 5). Полученная корреляция демонстрирует, что с увеличением силы межмолекулярных взаимодействий наблюдается

экспоненциальное падение реакционной способности. Как и ожидалось, рассчитанное из наклона полученной корреляции значение коэффициента  $\delta$  оказалось много меньше единицы (0.056).

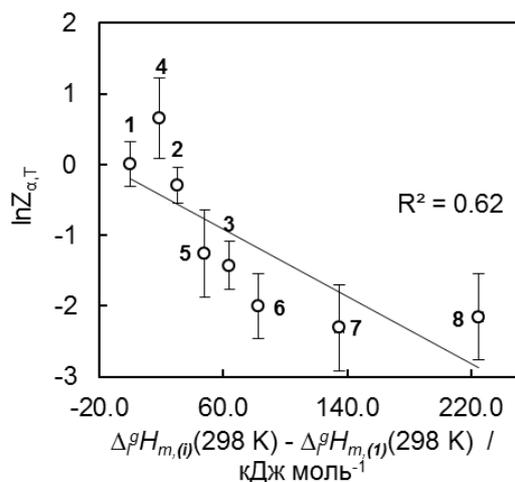


Рисунок 5 – Корреляция между натуральным логарифмом фактора  $Z_{\alpha,T}$  и разностью мольных энтальпий испарения мономера и стандарта (фенилцианата) при 298 К.

В результате нам удалось обнаружить взаимосвязь между реакционной способностью цианатных эфиров в кинетически-контролируемой области процесса и силой ММВ в расплаве мономера, а также описать обнаруженную зависимость с помощью предложенной теоретической модели.

### Взаимосвязь между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью в области диффузионно-контролируемого режима

Считается, что переход полимеризации в режим диффузионного контроля обусловлен стеклованием реакционной смеси (витрификацией), поскольку при витрификации наблюдается резкое увеличение вязкости. Витрификация происходит, когда непрерывно увеличивающаяся температура стеклования реакционной смеси становится равной температуре полимеризации. Если реакция полимеризации проводится при температуре ниже температуры стеклования полимера, то конверсия мономера будет неполной, что обуславливает ухудшение эксплуатационных характеристик полимера. В то же время, жёсткие условия эксплуатации цианатэфирных смол требуют получения полимеров с как можно большей температурой стеклования. По этой причине вопрос влияния структуры цианатных эфиров на точку перехода полимеризации в режим диффузионного контроля является важным с практической точки зрения, поскольку он, с одной стороны, определяет условия промышленной переработки мономеров в полимер, а с другой стороны, позволяет сделать выводы о перспективах использования конкретного мономера для получения термостойких полимерных материалов.

Температура стеклования ( $T_g$ ) полимеров, в свою очередь, зависит от структурной жёсткости полимера, концентрации узлов сшивки, силы ММВ между полимерными сегментами и ряда других факторов. Мы ожидали, что структурные изменения в мономере, влияющие на перечисленные факторы, должны приводить к увеличению температуры стеклования полимера, и, соответственно, к более раннему переходу процесса в диффузионно-контролируемый режим. В качестве объектов исследования были выбраны мономеры, представленные на рисунке 6. Были изучены полифункциональные мономеры 7 и 8, а также мономеры 9 и 10, содержащие конформационно-жёсткий алмагтановый фрагмент.

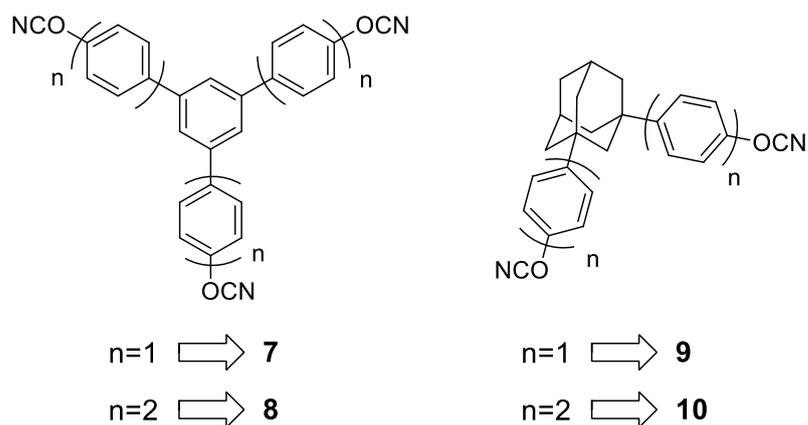


Рисунок 6 – Структуры исследуемых мономеров.

В случае всех исследуемых мономеров действительно наблюдалась витрификация, что видно из результатов ДСК с температурной модуляцией (рисунок 7). Конверсия, при которой наблюдается витрификация ( $\alpha_v$ ), превышает 0.9 во всех случаях.

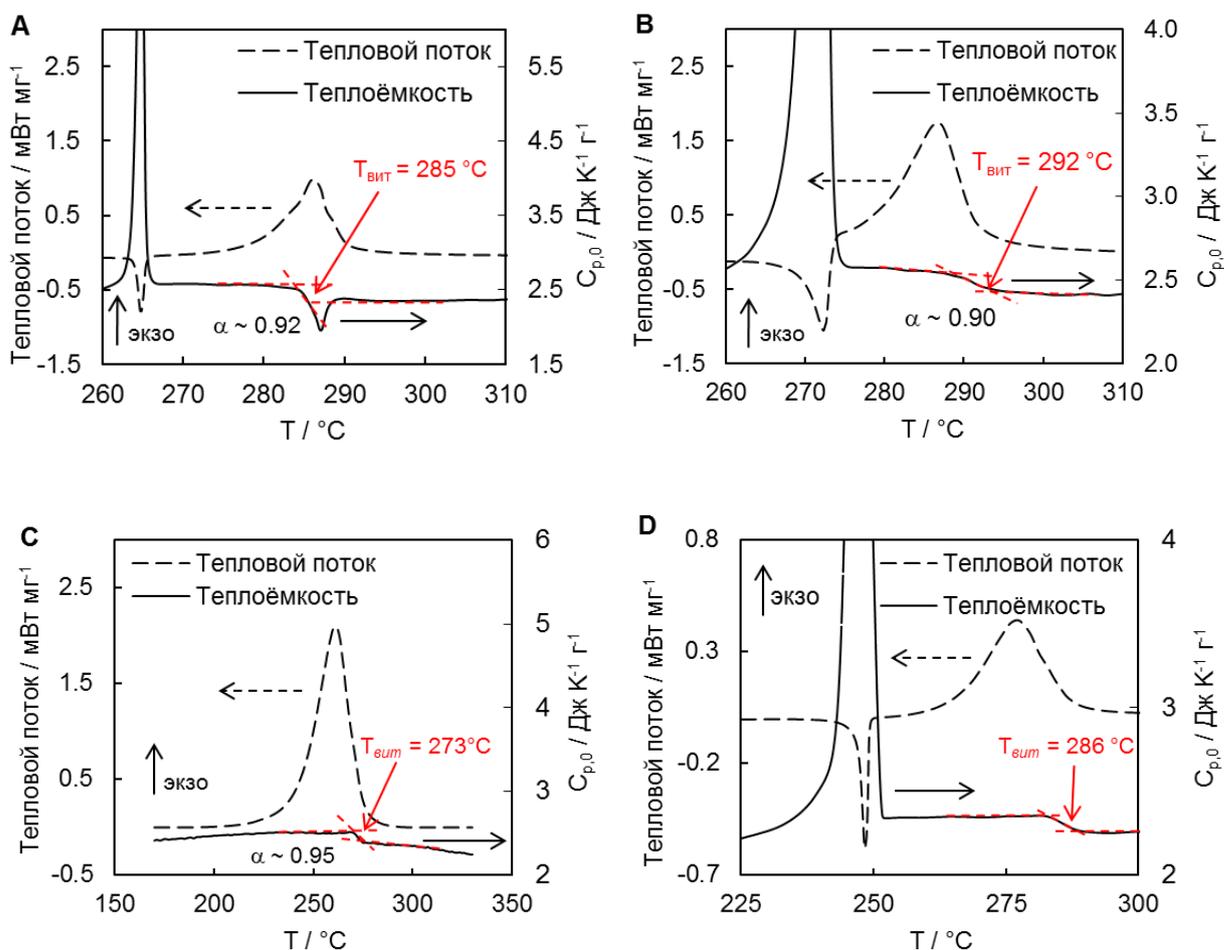


Рисунок 7 – Зависимость суммарного теплового потока и теплоёмкости мономеров **7** (А), **8** (В), **9** (С) и **10** (Д) в ходе эксперимента ДСК с температурной модуляцией при скорости нагрева  $1^\circ\text{C мин}^{-1}$ .

Профили зависимости эффективной энергии активации от конверсии для полимеризации исследуемых мономеров (рисунок 8) характеризуются резким увеличением значений  $E_\alpha$  на поздних этапах полимеризации. Данный подъём обусловлен переходом полимеризации в режим диффузионного контроля. Конверсия  $\alpha_d$ , при которой наблюдается переход полимеризации в режим диффузионного контроля, определялась как точка резкого изменения значений  $E_\alpha$ . Во всех случаях она оказалась меньше значений  $\alpha_v$  в условиях эксперимента ДСК с термомодуляцией.

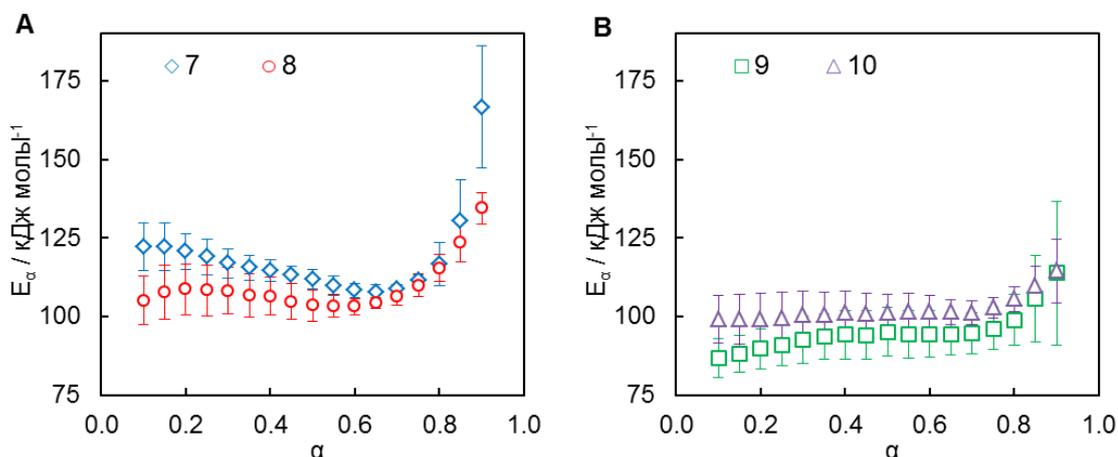


Рисунок 8 – Зависимости эффективной энергии активации полимеризации мономеров от конверсии: **А** – мономеры **7** и **8**, **В** – мономеры **9** и **10**.

Переход от мономера **7** к **8**, а также от **9** к **10**, сопровождается увеличением количества ароматических фрагментов. При таком переходе температуры стеклования полимеров с полной конверсией ( $T_{g,\infty}$ ) изменяются немонотонно (таблица 1). Несмотря на значительную разницу в  $T_{g,\infty}$  полимеров, значения конверсий, при которых наблюдается витрификация ( $\alpha_v$ ) и переход полимеризации в режим диффузионного контроля ( $\alpha_d$ ), оказались очень близки.

Таблица 1. Характеристики диффузионно-контролируемой полимеризации.

Мономер	$T_{g,\infty}$	$\alpha_v$ (1 °С мин <sup>-1</sup> )	$\alpha_d$
<b>7</b>	428 °С	0.92	0.70
<b>8</b>	360 °С	0.90	0.70
<b>9</b>	337 °С	0.95	0.75
<b>10</b>	370 °С	0.94	0.75

Для объяснения данного феномена было проанализировано изменение реакционной способности мономеров при увеличении размера радикала. Для этого определялись значения фактора  $Z_{a,T}$ , которые продемонстрировали, что в обоих рядах соединений наблюдается падение реакционной способности в кинетически-контролируемой области с увеличением количества ароматических фрагментов. В результате близость значений  $\alpha_v$  и  $\alpha_d$ , может быть объяснена тем, что варьирование

структуры приводит к тому, что взаимное расположение кривых  $\alpha - T$  и  $T_g - \alpha$  практически не изменяется (рисунок 9).

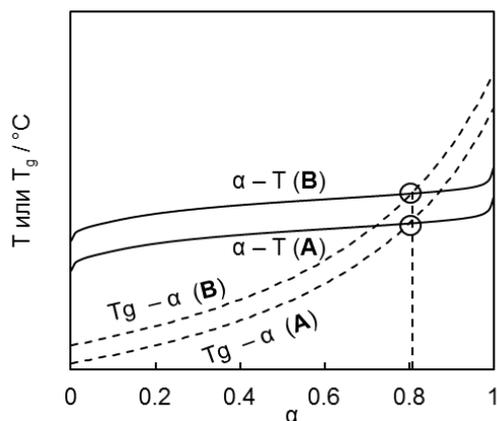


Рисунок 9 – Схематичное изображение взаимосвязи зависимостей  $\alpha - T$  и для мономеров с различным размером ароматического радикала.

Важно отметить, что значения  $T_{g,\infty}$  для синтезированных мономеров значительно превышают температуры стеклования полимеров на основе коммерческих цианатных эфиров, которые лежат в диапазоне 192 – 289 °С. Таким образом, показана перспективность синтезированных мономеров для создания термостойких композиционных материалов.

Кинетика полимеризации исследуемых мономеров была изучена как в кинетически-, так и в диффузионно-контролируемом режиме. Для описания кинетики полимеризации в режиме диффузионного контроля был использован подход, заключающийся в представлении суммарной скорости реакции в виде произведения кинетически-контролируемой скорости реакции и диффузионного фактора (уравнение 5):

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{total} = DF(\alpha, T) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{chem} \quad (5),$$

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. Модель Камала, широко применяющаяся для описания кинетики циклотримеризации, была использована для параметризации  $(d\alpha/dt)_{chem}$  в форме уравнения 6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (6),$$

где  $B, m, n$  – параметры модели реакции. Как правило,  $m \approx n \approx 1$ , в то время как параметр  $B$  не превышает 0.1. Найденные зависимости диффузионного фактора от конверсии были параметризованы с использованием уравнения Фурнье (уравнение 7, рисунок 10 А):

$$DF(\alpha, T) = \frac{2}{1 + \exp[(\alpha - 1)/b]} - 1, \quad (7)$$

где  $b$  – эмпирический параметр. Учёт диффузионного фактора позволил описать полимеризацию исследуемых мономеров во всем интервале конверсий (рисунок 10 В).

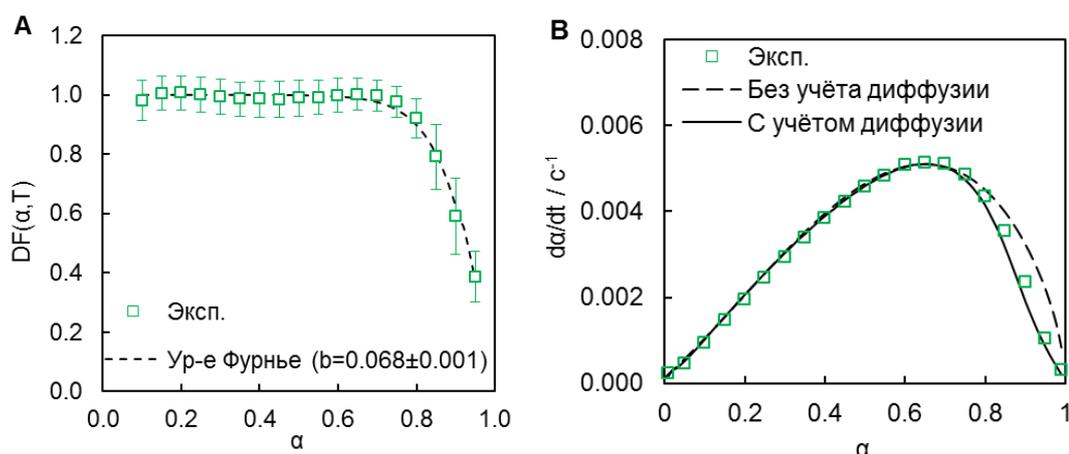


Рисунок 10 – Экспериментальная и моделируемая уравнением 7 зависимость  $DF(\alpha, T) - \alpha$  для полимеризации мономера **9** (А); Сравнение экспериментальной зависимости  $d\alpha/dt - \alpha$  полимеризации мономера **9** при  $8\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$  с аналогичной зависимостью, моделируемой без и с учётом  $DF(\alpha, T)$  (В).

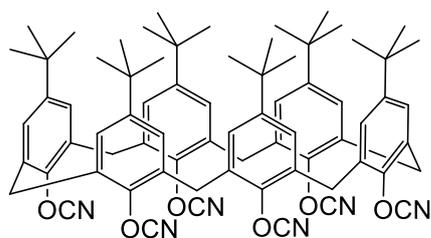
Полученные параметры кинетической модели Камалы с учётом диффузионного фактора могут быть использованы для подбора условий полимеризации соединений **7 – 10** в производственных условиях.

Таким образом, было показано, что увеличение количества цианатных групп и структурно-жестких фрагментов в молекуле мономера способствует переходу полимеризации в режим диффузионного контроля вследствие витрификации реакционной массы.

### Твердофазная полимеризация цианатных эфиров

Исследование твердофазной полимеризации цианатных эфиров вызывает значительный интерес, поскольку позволяет рассмотреть предельный случай влияния силы ММВ в мономере на реакционную способность цианатных эфиров. При твердофазной полимеризации энергия ММВ превышает энергию разрыва химических связей в молекуле мономера. Принятый в литературе механизм полимеризации цианатных эфиров в расплаве или растворе предполагает наличие у реагирующих частиц трансляционной подвижности и потому ожидалось, что в твёрдой фазе протекание данной реакции либо будет невозможно, либо должно осуществляться по иному механизму.

Твердофазная полимеризация была изучена на примере мономера **11** (рисунок 11). Исходный *n*-трет-бутилкаликс[6]арен является тугоплавким фенолом, а потому ожидалось, что соответствующий цианатный эфир также должен был обладать высокой температурой плавления.



11

Рисунок 11 – Структура цианатного эфира *p*-*tert*-бутилкаликс[6]арена (**11**).

Данное предположение подтвердилось экспериментально. Температура плавления мономера, определённая методом ССК, составила  $\sim 403$  °С (рисунок 12 **В**), что как видно из данных ДСК, выше температурного интервала полимеризации (рисунок 12 **А**).

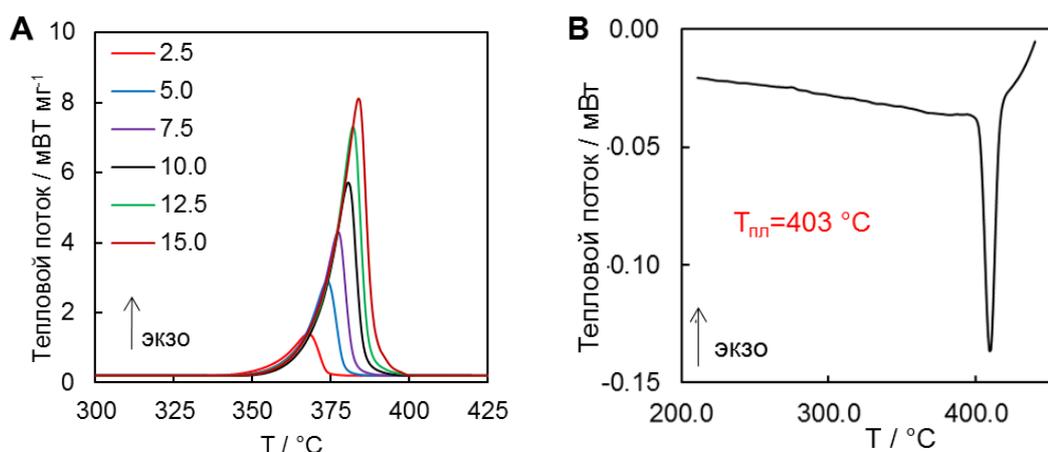


Рисунок 12 – Кривые ДСК полимеризации мономера **11** при скоростях нагрева 2.5 – 15 °С мин<sup>-1</sup> (**А**) и кривая ССК при скорости нагрева 6000 °С мин<sup>-1</sup> (**В**).

На рисунке 13 представлены рассчитанные значения эффективных кинетических параметров. Среднее значение эффективной энергии активации на интервале конверсий 0 – 0.8 составило  $380 \pm 10$  кДж моль<sup>-1</sup>, что приблизительно в три раза больше значений  $E_a$  жидкофазной полимеризации цианатных эфиров. В соответствии с литературными данными столь высокие значения  $E_a$  обусловлены механизмом процесса, на скорость-лимитирующей стадией которого происходит кооперативный разрыв межмолекулярных и химических связей.

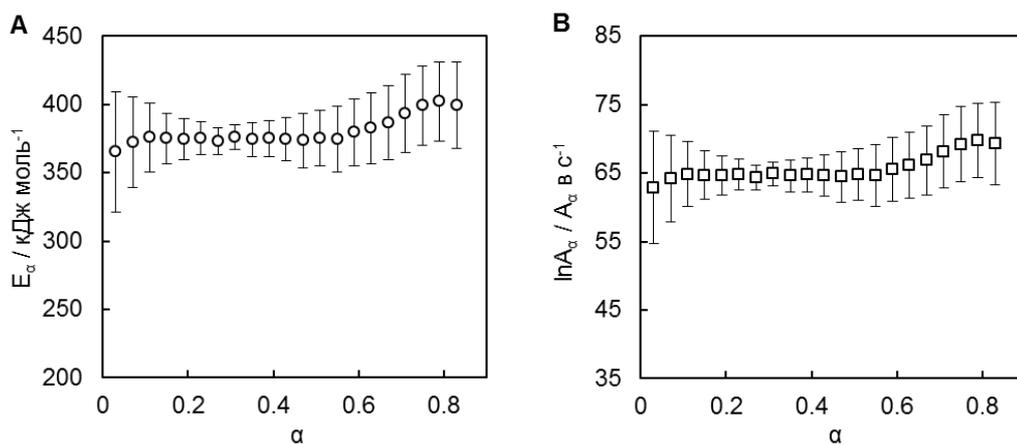


Рисунок 13 – Зависимости эффективной энергии активации (А) и логарифма предэкспоненциального множителя (В) полимеризации мономера **11** от конверсии.

Для оценки изменений механизма полициклотримеризации при протекании процесса в твёрдой фазе была определена модель реакции. Модель реакции определялась путём анализа зависимости  $g(\alpha) - \alpha$  (рисунок 14 А). Экспериментальная зависимость оказалась линейной, что характерно для модели реакции нулевого порядка. Нулевой кинетический порядок был подтверждён изотермическими экспериментами (рисунок 14 В), продемонстрировавшим линейное изменение конверсии со временем эксперимента.

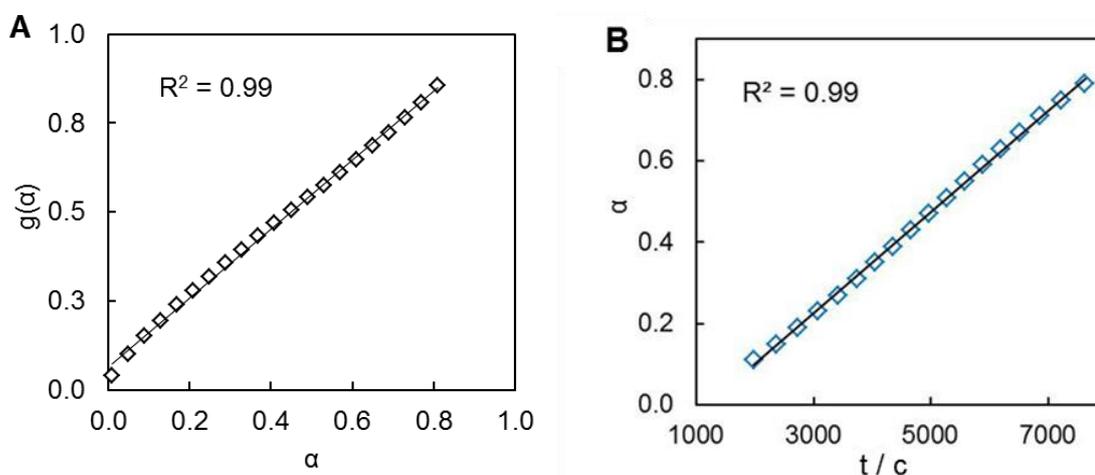


Рисунок 14 – Экспериментальная зависимость функции  $g(\alpha)$  от конверсии (А); Зависимость конверсии от времени для изотермического ДСК-эксперимента при 338 °С (В).

Нулевой порядок реакции объясняется топохимическим характером полимеризации изучаемого мономера. В топохимических процессах реакционный фронт локализован на границе раздела между твёрдым реагентом и продуктом. Известно, что некоторые топохимические реакции на поверхности тонких пластинчатых кристаллов описываются моделью нулевого порядка. Изучаемые кристаллы по форме оказались сходны с пластинчатыми. В таких кристаллах площадь боковых граней заметно меньше суммарной площади верхней и нижней грани. Поскольку скорость топохимической

реакции пропорциональна площади поверхности, продвижение реакционного фронта должно происходить в первую очередь в направлении, перпендикулярном верхней и нижней грани, площадь которых почти не изменяется в ходе реакции. Таким образом, нулевой порядок полимеризации цианатного эфира на основе *n*-трет-бутилкаликс[6]арена **11**, обусловлен особенностями протекания топохимических реакций в плоских кристаллах.

### Влияние растворителя на кинетику полициклотримеризации

Полимеризация цианатных эфиров в растворе широко используется для получения термостабильных пористых полимерных материалов. В то же время механизм влияния растворителей на кинетику полимеризации цианатных эфиров остается неизученным. Среди возможных причин изменения реакционной способности цианатных эфиров при проведении полимеризации в растворителе мы выделили два фактора – эффект сольватации, обусловленный межмолекулярными взаимодействиями мономер-растворитель, и диффузионный эффект, связанный с вязкостью реакционной среды. Изучение влияния обоих перечисленных факторов одновременно возможно при выборе в качестве объекта исследования мономера, склонного к витрификации. В качестве объекта исследования был выбран трифункциональный мономер **12**, а в качестве растворителя – дифенилсульфон (рисунок 15).

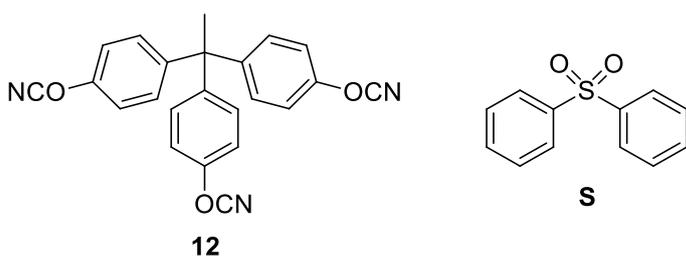


Рисунок 15 – Структура 1,1,1-трис(4-цианатофенил)этана (**12**) и дифенилсульфона (**S**).

Для анализа влияния дифенилсульфона на реакционную способность мономера **12** была изучена полимеризация мономера в расплаве и в 20 % (масс.) растворе в дифенилсульфоне. Анализ кривых ДСК (рисунок 16) продемонстрировал, что проведение полимеризации в дифенилсульфоне приводит к смещению пика реакции на 40-50 °С в более высокотемпературную область.

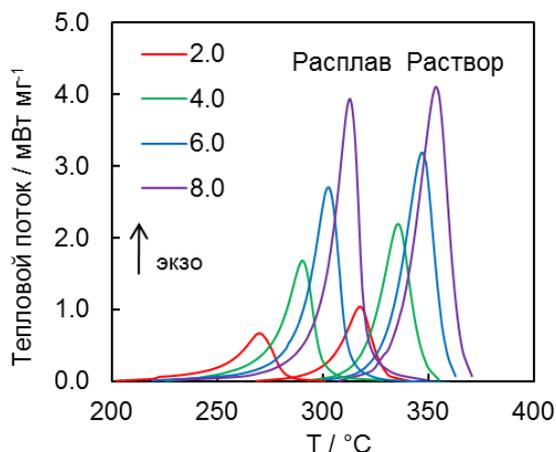


Рисунок 16 – Кривые ДСК полимеризации мономера **12** в расплаве и растворе в дифенилсульфоне при скоростях нагрева 2 – 8 °С мин<sup>-1</sup>.

Результаты ДСК с температурной модуляцией (рисунок 17) продемонстрировали, что мономер **12** витрифицируется в ходе полимеризации в расплаве, в то время как при его полимеризации в растворе стеклования не наблюдается. Подавление витрификации в растворителе обусловлено тем, что растворитель уменьшает  $T_g$  реакционной массы вследствие ослабления межмолекулярных

взаимодействий полимер-полимер. Отсутствие витрификации означало, что процесс полимеризации в растворе не осложнялся переходом в режим диффузионного контроля. Для изучения кинетики полимеризации мономера **12** в расплаве были выбраны такие температурные программы, при которых полимеризация протекала исключительно в кинетически-контролируемом режиме.

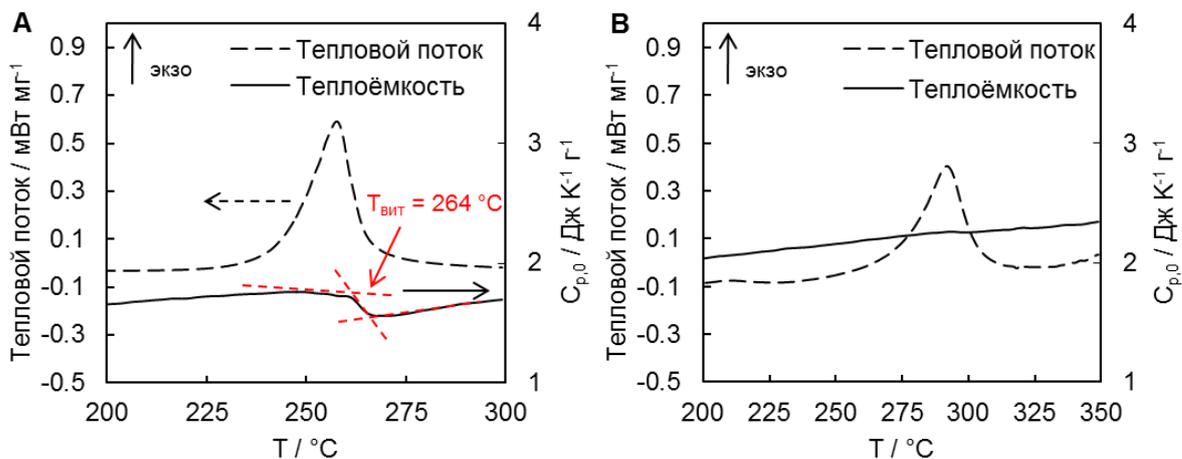


Рисунок 17 – Зависимость суммарного теплового потока и теплоёмкости соединения **12** при полимеризации в расплаве (А) и в растворе (В) в ходе эксперимента ДСК с термомодуляцией при скорости нагрева 1 °С мин<sup>-1</sup>.

Полимеризация в растворе характеризуется бóльшими значениями эффективных кинетических параметров (рисунок 18). Причиной бóльших значений эффективной энергии активации в растворе предположительно является преимущественная сольватация мономера растворителем.

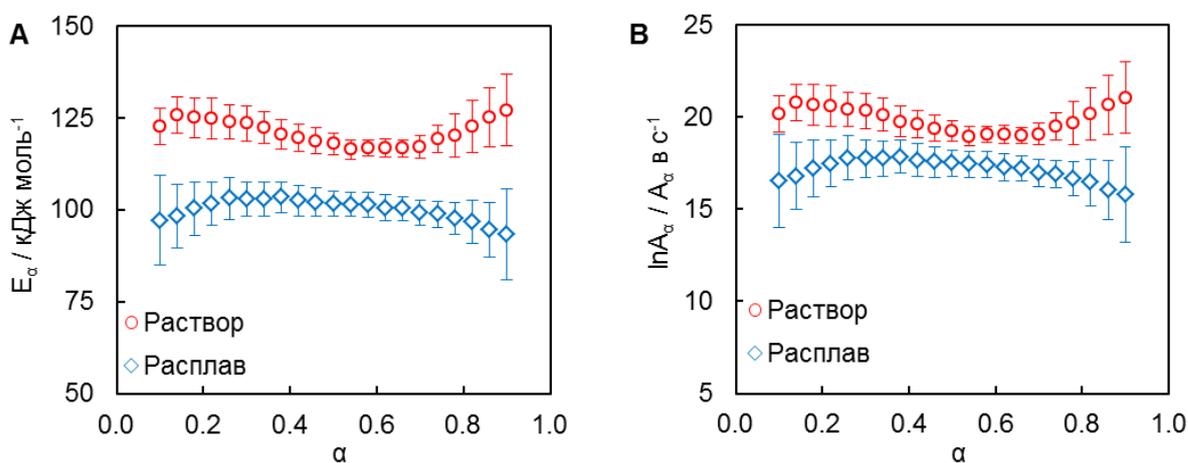


Рисунок 18 – Зависимость эффективной энергии активации (А) и натурального логарифма предэкспоненциального множителя (В) от конверсии в ходе полимеризации мономера **12** в расплаве и растворе.

Для того, чтобы удостовериться, что проведение полимеризации в дифенилсульфоне не сопровождалось изменением механизма процесса, были определены параметры модели реакции для обоих процессов. В таблице 2 представлены определённые

кинетические параметры модели Камаля (уравнение 8) для обоих процессов. Параметры модели реакции близки между собой, что подтверждает отсутствие существенных изменений в механизме полимеризации.

Таблица 2. Кинетические параметры полимеризации мономера **12** в расплаве и растворе.

	$E / \text{кДж моль}^{-1}$	$\ln A / \text{А в с}^{-1}$	$m$	$n$	$B$
Расплав	$100 \pm 5$	$17.1 \pm 0.6$	$1.29 \pm 0.04$	$0.98 \pm 0.02$	$(2 \pm 1) \times 10^{-2}$
Раствор	$120 \pm 3$	$19.7 \pm 0.7$	$1.11 \pm 0.03$	$1.09 \pm 0.02$	$(3 \pm 1) \times 10^{-2}$

Для количественной оценки уменьшения скорости реакции в растворе был использован изоконверсионно-изотермический фактор  $Z_{\alpha,T}$ , который рассчитывался как отношение скорости реакции в расплаве к скорости реакции в растворе. Было установлено, что скорректированное, с учётом начальной концентрации цианатных групп, значение фактора  $Z_{\alpha,T}$  составило  $0.78 \pm 0.14$ , т.е. реакционная способность мономера в расплаве оказалась несколько ниже.

## 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  $60 - 140 \text{ кДж моль}^{-1}$ , что согласуется с данными, представленными в литературе. Переход полимеризации в режим диффузионного контроля сопровождается увеличением энергии активации до  $\sim 180 \text{ кДж моль}^{-1}$ .
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.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

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. Buzurov, B. N. Solomonov, R. V. Nosov, **I. A. Nikolaev**, A.V. Galukhin // J. Chem. Eng. Data. – 2022. – V. 67. – № 12. – P. 3575-3582.
8. **Nikolaev, I. A.** Kinetics of thermally stimulated polymerization as a key to synthesis of porous polymeric materials with controlled texture / I. A. Nikolaev, R. V. Nosov, A. V. Galukhin // Abstracts of 3<sup>rd</sup> International Seminar on Advanced Calorimetry (ISAC 2019). – 2019 – P. 33.
9. **Николаев, И. А.** Кинетика и механизм твердофазной полимеризации арилцианата на основе *n*-трет-бутил-каликс[6]арена / И. А. Николаев // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.

А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500 Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020. – ISBN 978-5-317-06417-4.

10. **Николаев, И. А.** Сольватационно-индуцированные изменения реакционной способности трифункционального арилцианата в процессе термической полимеризации / И. А. Николаев // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. – ISBN 978-5-317-06593-5.