

УДК 54-126:547.491

# Структура і властивості Структура та властивості сітчастого полі(бісфенол А) ціанурату, модифікованого олігоізопрендіацилгідрозоном метилетилкетону

О.М. Файнлейб, О.П. Григор'єва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Досліджено модифікацію сітчастого поліціанурату реакційноздатним дієновим каучуком з ацилгідрозонними кінцевими групами. Методом ІЧ-спектроскопії та визначенням вмісту гел-фракції синтезованих полімерів встановлено, що при формуванні поліціануратної сітки з диціанового естеру бісфенолу А за присутності вище названого каучуку останній хімічно вбудовується у структуру сітки. Методами ДМТА, ДСК та СЕМ досліджено фазову структуру і морфологію модифікованих поліціануратів.*

Поліціанурати (ПЦ), синтезовані за реакцією поліциклотримеризації диціанових естерів бісфенолів, – новий клас термостійких полімерних матриць для композиційних матеріалів, що дуже швидко розвивається. Вони характеризуються унікальним комплексом цінних фізичних і механічних властивостей: високими термічною стабільністю і температурою склування (до 300 °С, залежно від будови і ступеня тверднення), високою адгезією до різних субстратів (металів, волокон), стійкістю у гарячому вологому середовищі, низькими діелектричними втратами та низьким водопоглинанням, що робить їх особливо привабливими при застосуванні в електронній і аерокосмічній галузях народного господарства.

Проте, незважаючи на комплекс цінних властивостей, застосування ПЦ обмежене через ламкість, властиву всім густозшитим полімерам. У зв'язку з цим постає проблема: знайти ефективні шляхи поліпшення механічних властивостей зі збереженням водночас всього цінного, що властиве ПЦ. Розробка нових мономерів для синтезу ПЦ нерентабельна через їх високу вартість. Увага сьогодення спрямована на модифікацію існуючих полімерів. Тому, пріоритетне значення має розробка нових способів модифікації ПЦ і дослідження їхніх особливостей і ефективності.

Синтезу, дослідженню структури та властивостей ПЦ і їх модифікації присвячено багато публікацій, включаючи монографії [1–3] та оглядові статті [4–7]. Одним з відомих методів модифікації сітчастих полімерів є введення в полімерну систему каучуків, у тому числі реакційноздатних, які вбудовуються у структуру полімерної сітки. Поліціанурат модифікували бутадієн-акрилонітрильними каучуками з епоксидними і фенольними кінцевими групами [8–11]. Вивчено вплив вмісту каучуку та акрилонітрилу, а

також типу кінцевої групи на фазову структуру [8]. Виявлено, що каучуки реагують з ціанатами і зв'язуються ковалентними зв'язками з поліціануратною сіткою. Отриманий поліціанурат має високу  $T_{ск} = 290$  °С [11]. Результати досліджень показали, що в поліціануратах, модифікованих епоксикаучуком (ЕК), досягається добре поєднання термомеханічної стабільності з міцністю [10]. Порівнювались властивості базової системи та модифікованої 5, 10, 15 і 20 % еластомеру [12, 13]. Конверсія ціанатних груп зростала зі збільшенням вмісту еластомеру. Дослідження [12] показало, що при модифікації ПЦ еластомером на основі ЕК міцність можна поліпшити без істотного погіршення термомеханічних і гнучких властивостей. Поліпшення ударної міцності оцінено для полімеру з різним вмістом каучукових модифікаторів [8, 9, 11]. Ударна міцність зростала зі збільшенням вмісту каучуку до 15 %. Температура твердіння має відносно малий вплив на ударну міцність [11]. Введення каучукових модифікаторів поліпшує міцність матеріалу, але призводить до втрат у модулі Юнга (17–50 %) і знижує температуру склування матеріалу [14].

Метою цієї роботи було дослідити процес модифікації поліціанурату, структуру та властивості матеріалу на основі диціанового естеру бісфенолу А, модифікованого реакційноздатним дієновим каучуком з ацилгідрозонними групами.

## Експериментальна частина

### 1. Матеріали

Диціановий естер бісфенолу А, ДЦБА (> 98 % чистоти, Новочебоксарськ, Росія) використовували без додаткового очищення. Олігоізопрендігідразид (ОГ) з ММ = 2 кг/моль (марка СКІ-ГД) отримано на дослідному виробництві ВНДІСК ім. С. В. Лебедева, (Санкт-Петербург, Росія). Олігоізопрендіацилгідрозон

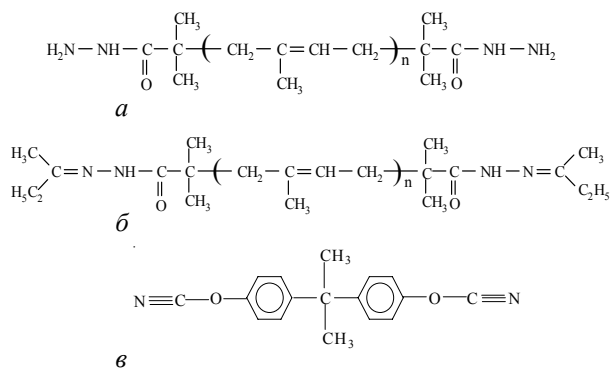


Рис. 1. Структурні формули: *a* – олігоізопрендігидразу, *б* – олігоізопрендіацилгідрозону метилетилкетону (ОАГ), *в* – диціанового естеру бісфенолу А (ДЦБА)

(ОАГ) метилетилкетону отримано шляхом обробки олігоізопрендігидразу метилетилкетонем [15]. Формули використаних каучуків і ДЦБА наведено на рис. 1.

ПЦ сітки, модифіковані ОАГ, отримували з розплаву. Розплавлений ДЦБА ( $T_{\text{пл}} = 79^\circ\text{C}$ ) перемішували з модифікатором до отримання однорідної суміші, яку виливали на скло, оброблене диметилдихлорсиланом. Термотверднення в усіх випадках здійснювали при ступінчастому підйомі температури від 150 до 210 °С. Було синтезовано зразки із вмістом каучуків від 1 до 40 % мас. Полімери отримували у вигляді плівок із товщиною 0,5 ÷ 0,8 мм.

## 2. Методи досліджень

ІЧ-спектри записували за допомогою спектрометра “Perkin Elmer FTIR-2000” в області від 4000 до 500  $\text{cm}^{-1}$ . Ступінь перетворення OCN-груп обчислювали, використовуючи смугу 2272  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням ціанатних груп. Як внутрішній стандарт використовували пік  $\text{CH}_3$ -групи при 2968  $\text{cm}^{-1}$ . Температуру склування ( $T_{\text{ск}}$ ) визначали методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК), використовуючи диференційний скануючий калориметр “General V4.OD DuPont 2000”, при швидкості нагрівання 20 К/хв в інтервалі температур від 100 до 300 °С. Всі наведені калориметричні криві нормовані до маси зразка 1 мг. Дослідження в'язкопружних властивостей зразків здійснювали за допомогою методу ДМТА з використанням динамічного механічного термічного аналізатора “Polymer Laboratories”. Гель-фракцію визначали шляхом екстракції із зразків розчинної складової, екстракцію проводили в киплячому ацетоні в апараті Сокслета протягом 16 год., нерозчинну фракцію сушили до постійної маси в вакуумі за температури 70 °С. Теоретичне значення гель-фракції розраховували, використовуючи закон адитивності і враховуючи, що лінійний компонент екстрагується повністю. Густина зразків (середнє

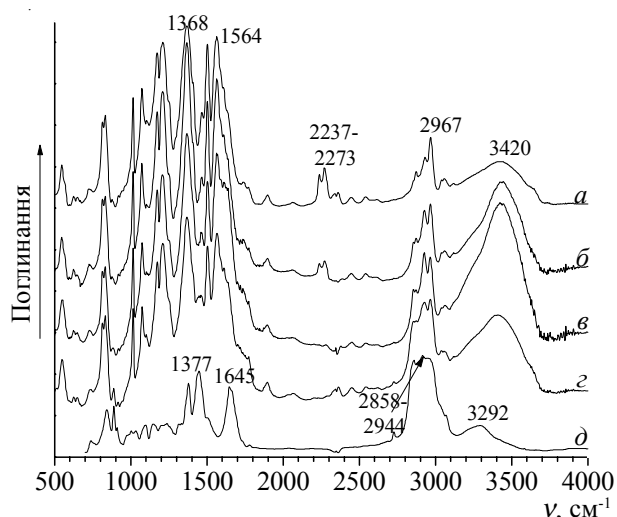


Рис. 2. ІЧ-спектри індивідуальних ПЦ (*a*), ОАГ (*d*), і зразків модифікованих сітчастих ПЦ/ОАГ із вмістом ОАГ: 10 (*б*), 20 (*в*) і 40 % мас. (*г*)

значення п'яти вимірювань) визначали, використовуючи метод Архімеда за кімнатної температури. Поверхню зразків, покрити сплавом Au/Pd, досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-5400 фірми Jeol (Японія).

## Результати та обговорення

### ІЧ-спектроскопія.

Про полімеризацію диціанатів свідчить зменшення інтенсивності смуг поглинання ціанатних груп при 2236–2272  $\text{cm}^{-1}$  і поява та зростання інтенсивності смуг поглинання при 1564 та 1368  $\text{cm}^{-1}$ , які властиві поліціануратним кільцям (рис. 2 *a*). У спектрі індивідуального поліціанурату спостерігаються смуги поглинання при 2236–2272  $\text{cm}^{-1}$  ціанатних груп, які не прореагували, що вказує на неповне перетворення ціанатних груп під час процесу поліциклотримеризації ДЦБА. Розрахунки показали, що за вибраних умов синтезу конверсія ціанатних груп індивідуального (немодифікованого) ПЦ складає близько 88 %.

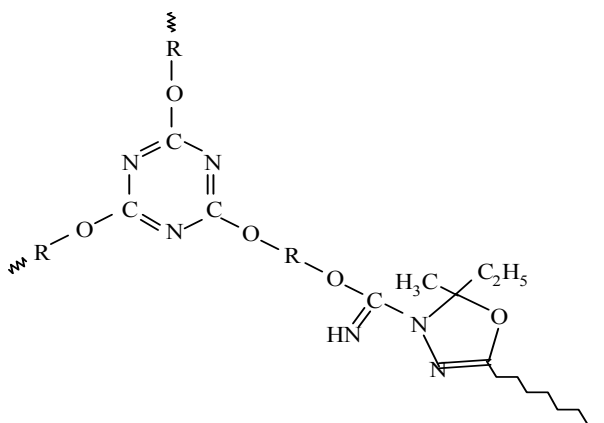


Рис. 3. Фрагмент ПЦ сітки, модифікованої олігоізопрендіацилгідрозоном метилетилкетону ОАГ

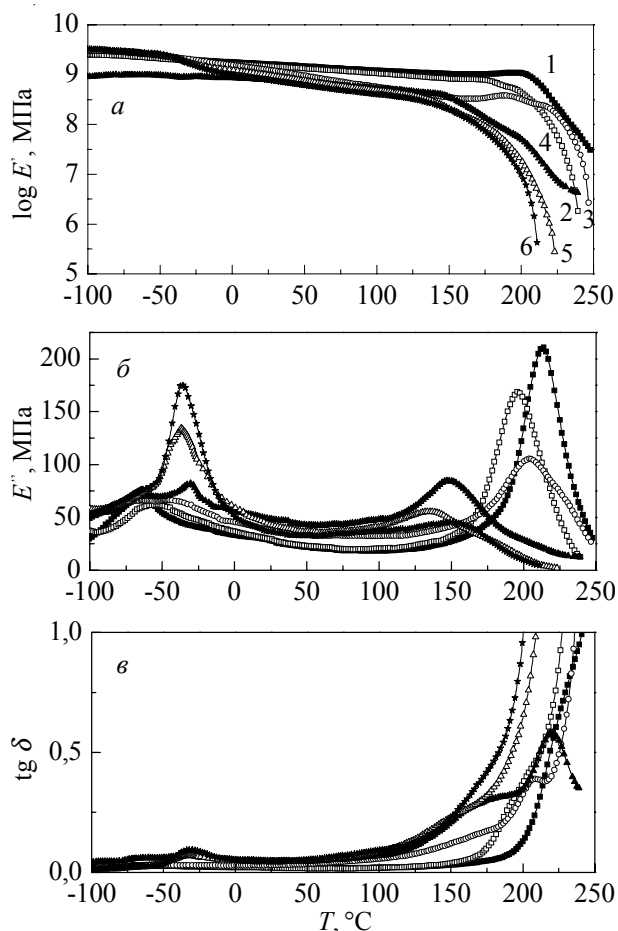


Рис. 4. Температурні залежності модуля пружності (а), модуля втрат (б) і тангенса кута механічних втрат (в) для індивідуального ПЦ (1) і зразків модифікованих сітчастих ПЦ/ОАГ із вмістом ОАГ: 5 (2), 15 (3), 20 (4), 30 (5) і 40 % мас. (6)

З рисунка 2 б видно, що смуги поглинання при 2236–2272  $\text{cm}^{-1}$  ціанатних груп, які не прореагували, залишаються і у спектрі ПЦ сітки, модифікованої 10 % ОАГ. Але при збільшенні вмісту модифікатора (рис. 2 з–д) ці смуги повністю зникають. Отже, модифікатор сприяє процесу поліциклотримеризації діціанату. Реакцію ацилгідразону з ціанатом було досліджено раніше [17] на модельних сполуках. У ході модифікації відбувається циклізація ацилгідразону з утворенням у результаті реакції оксадіазолінового циклу (рис. 3).

*Динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА).*

Вплив модифікатора на в'язкопружні властивості та мікрофазову структуру ПЦ сітки було досліджено для зразків ПЦ, модифікованого ОАГ, вміст якого складав 5, 15, 20, 30 і 40 % мас. На рис. 4 подано температурні залежності модуля пружності ( $E'$ ), модуля втрат ( $E''$ ) і тангенса кута механічних втрат ( $\text{tg } \delta$ ).

З аналізу температурної залежності  $E''$  індивідуального (немодифікованого) сітчастого ПЦ видно, що в області високих температур знаходиться його

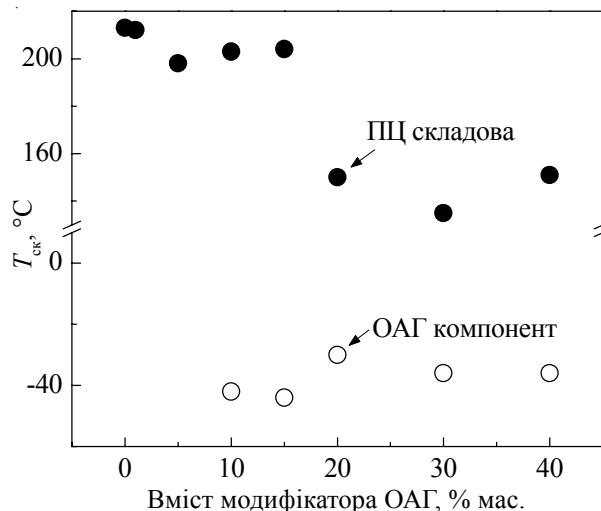


Рис. 5. Вплив модифікатора ОАГ на температуру склування компонентів модифікованих сітчастих ПЦ/ОАГ

$\alpha$ -релаксація ( $T_{\text{ск}} = 214 \text{ }^\circ\text{C}$ ), в області низьких температур проявляється типовий для ПЦ вторинний  $\gamma$ -перехід (з максимумом за  $T \sim -68 \text{ }^\circ\text{C}$ ), обумовлений рухливістю феноленових груп фрагментів полімерного ланцюга, які зв'язують шестичленні ціануратні цикли, що знаходяться у вузлах ПЦ сітки [18]. Крім того можна бачити широкий та малоінтенсивний вторинний релаксаційний  $\beta$ -перехід в області температур близько  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , який пов'язують із рухливістю полімерного ланцюга між вузлами ПЦ сітки [19].

Аналіз температурних залежностей  $E'$ ,  $E''$  і  $\text{tg } \delta$  безумовно свідчить про те, що модифікатор ОАГ істотно впливає на в'язкопружні властивості, а отже і на мікрофазову структуру досліджених зразків. Про це свідчить зміна температурного положення максимумів  $E''$  і  $\text{tg } \delta$  (тобто  $T_{\text{ск}}$ ), а також відповідних вигинів на залежностях  $E' = f(T)$ . Рис. 5 демонструє залежність  $T_{\text{ск}}$  ПЦ компонента від частки ОАГ у досліджених зразках. Видно, що введення невеликої кількості модифікатора ОАГ (1–15 % мас.) знижує  $T_{\text{ск}}$  ПЦ сітки лише на 10–11  $^\circ\text{C}$ , але при подальшому зростанні частки ОАГ  $T_{\text{ск}}$  ПЦ компонента зменшується суттєво, одразу до 150  $^\circ\text{C}$  при 20 % ОАГ і до 135  $^\circ\text{C}$  при 30 % ОАГ, однак при подальшому зростанні частки ОАГ до 40 % фіксується деяке підвищення  $T_{\text{ск}}$  ПЦ складової ( $T_{\text{ск}} = 151 \text{ }^\circ\text{C}$ ). З даних літератури [20] відомо, що значне зниження  $T_{\text{ск}}$  у сітчастих полімерах перш за все обумовлене зменшенням щільності сітки. Базуючись на даних наших модельних досліджень [17] і даних ІЧ-спектральних досліджень, описаних вище, ми вважаємо, що під час реакції поліциклотримеризації ДЦБА має місце вбудовування ланцюгів ОАГ до ПЦ сітки завдяки хімічній взаємодії ціанатної групи (сильного нуклеофілу) ПЦ, що формується, та ацил-гідразонової групи (електрофілу) ОАГ. Безумовно вбудовування таких відносно великих

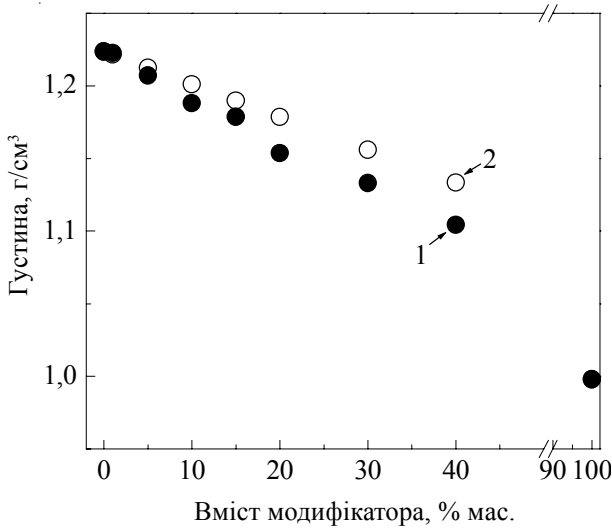


Рис. 6. Вплив модифікатора ОАГ на густину зразків модифікованих сітчастих ПЦ/ОАГ: (1) експериментальні та (2) теоретичні (адитивні) дані

фрагментів ОАГ має сприяти зменшенню щільності ПЦ сітки.

Як буде показано нижче при обговоренні результатів ДСК за температури вище  $\sim 210$  °С (тобто вище  $T_{ск}$ ) у системі відбуваються процеси дополімеризації сітки за рахунок залишкових ціанатних груп. Ці процеси обумовлюють розширення області склування ПЦ складової (див. рис. 4 б) та її зсув до області вищих температур, видно, що для зразка із вмістом ОАГ 20 % на кривій залежності  $tg \delta = f(T)$  (див. рис. 4 в) з'являється додатковий високотемпературний релаксаційний перехід, який відповідає  $T_{ск}$  ПЦ сітки з більшим ступенем конверсії ціанатних груп [19].

Щоб отримати інформацію щодо мікрофазової структури цих зразків і пояснити отримані результати проаналізуємо релаксаційні переходи в області низьких температур (від -50 до 0 °С), де знаходиться  $T_{ск}$  індивідуального ОАГ ( $T_{ск} = -40 \div -50$  °С) [15]. Видно, що вже при 15 % ОАГ в даній області температур з'являється низькотемпературний максимум за  $T \approx -44$  °С (див. рис. 4 б), інтенсивність якого суттєво зростає зі збільшенням вмісту ОАГ, при цьому можна бачити деякий зсув даного максимуму по шкалі температур залежно від вмісту ОАГ. Отже можна дійти висновку, що в зразках із вмістом ОАГ  $\geq 15$  % має місце мікрофазовий поділ компонентів системи в результаті чого ОАГ формує мікрофазу із окремою  $T_{ск}$ . Цей висновок підтверджується даними рис. 5. Видно, що значення  $T_{ск}$  ОАГ складової в усіх досліджених зразках близькі до  $T_{ск}$  індивідуального ОАГ [15]. Можна бачити деяке зближення температур склування ОАГ і ПЦ компонентів при зростанні частки ОАГ до 20 % і більше, що як відомо [21], свідчить про зменшення ступеня фазового поділу компонентів системи. Очевидно це можна пояснити підвищенням спорідненості

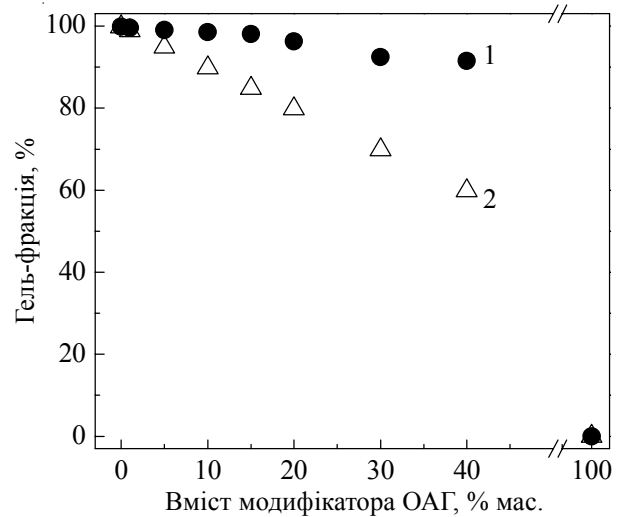


Рис. 7. Вплив модифікатора ОАГ на величину гель-фракції зразків модифікованих сітчастих ПЦ/ОАГ: (1) експериментальні та (2) теоретичні (адитивні) дані

ОАГ, що виділився в окрему мікрофазу, з модифікованою сіткою ПЦ, яка містить вбудовані фрагменти ОАГ. Оскільки інтенсивність даного релаксаційного переходу висока, особливо за вмісту ОАГ 30 і 40 %, ми вважаємо що значна частка ОАГ виділяється в окрему мікрофазу. Цей висновок підтверджується наявністю відповідних максимумів на залежностях  $tg \delta = f(T)$  і чітких вигинів на залежностях  $E' = f(T)$  (див. рис. 4 в та 4 а відповідно). Відмітимо, що в області температур від -60 до -69 °С (див. рис. 4 б) у всіх досліджених зразках фіксується вторинний  $\gamma$ -перехід ПЦ складової.

Отримані результати добре корелюють із даними рис. 6, на якому подано залежність густини зразків від вмісту модифікатора. Видно, що суттєве зниження

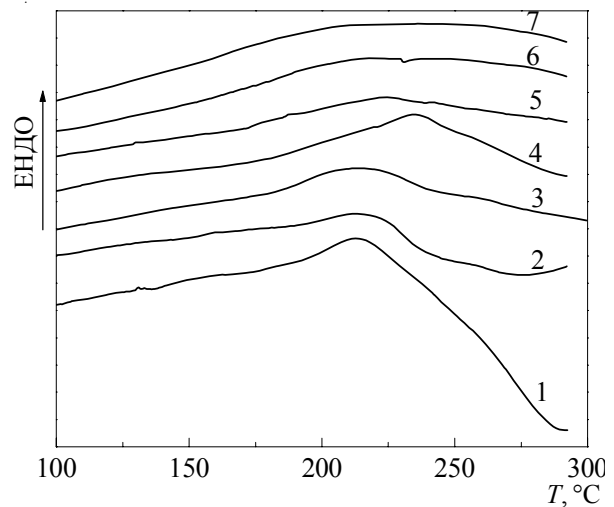


Рис. 8. ДСК термограми ПЦ (1) і зразків модифікованих сітчастих ПЦ/ОАГ із вмістом ОАГ: 1 (2), 5 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6) і 40 % мас. (7)

Таблиця. Залежність температури склування, ПЦ складової зразків складу ПЦ/ОАГ від вмісту ОАГ (за даними ДСК)

Вміст модифікатора ОАГ, % мас.	$T_{ск}^*$ , °C
0	196
1	196
5	194
15	183
20	175
30	171
40	160

густини, а отже і щільності ПЦ сітки [3], характерне для зразків із вмістом ОАГ  $\geq 20\%$ . З даних золь-гель аналізу досліджених зразків, поданих на рис. 7, також впливає, що зразки із вмістом ОАГ 30 і 40 % характеризуються зниженням значень гель-фракції до 92,4 та 91,5 % відповідно. Враховуючи масову частку ОАГ у цих зразках ми вираховували кількість модифікатора ОАГ, що не вбудовується до ПЦ сітки під

час її формування. Виявилось, що у вказаних зразках близько 21–24 % загальної частки ОАГ не вбудовані і можуть формувати окрему мікрофазу.

*Диференційна скануюча калориметрія (ДСК).*

Вплив вмісту ОАГ на теплофізичні характеристики модифікованої ПЦ сітки з вмістом модифікатора 1, 5, 10, 15, 20, 30 і 40 % мас. досліджено методом ДСК. Як було відмічено в експериментальній частині, всі зразки синтезовані в однакових умовах, а термограми ДСК отримані при постійній швидкості сканування (20 К/хв.). Все це дозволяє нам зробити порівняльний аналіз впливу вмісту модифікатора на теплофізичні характеристики досліджених зразків.

На рис. 8 подані термограми зразків індивідуального (немодифікованого) ПЦ і зразків ПЦ, модифікованих ОАГ. Видно, що в даному інтервалі температур на кожній кривій присутній один ендотермічний перехід, який відповідає  $T_{ск}$  ПЦ складової.

Аналіз експериментальних ДСК термограм, поданих на рис. 8, дає змогу зробити такі основні висновки. В досліджених зразках в області температур вище

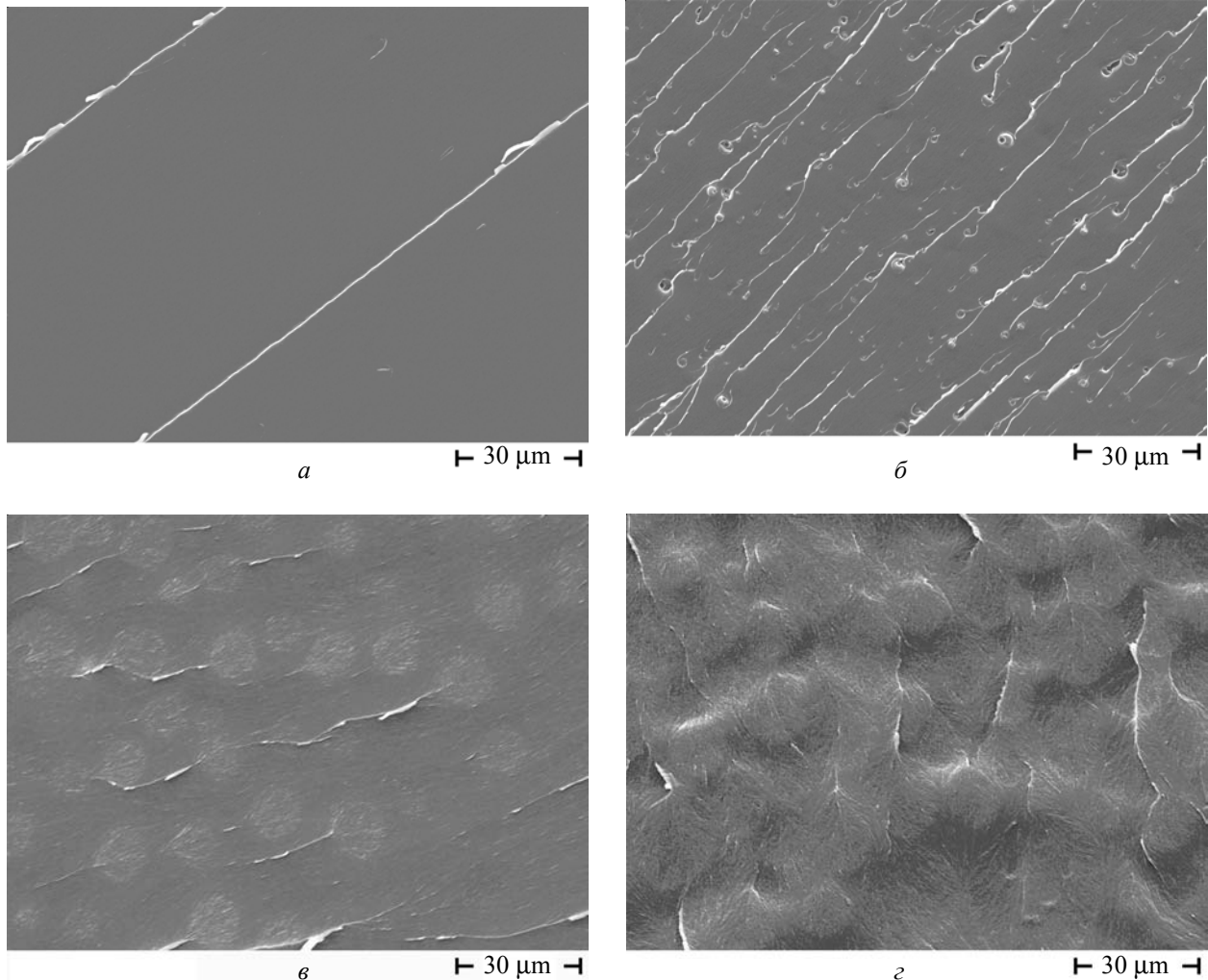


Рис. 9. СЕМ мікрофотографії індивідуальних ПЦ (а) та зразків модифікованих сітчастих ПЦ/ОАГ із вмістом ОАГ: 5 (б), 15 (в) і 30 % мас. (г)

~210 °С присутні екзотермічні ефекти. Відомо [3], що вказані екзотермічні ефекти обумовлені процесами так званої дополімеризації ПЦ сітки. Методом ІЧ-спектроскопії, результати якого обговорено вище, встановлено наявність ціанатних груп, що не прореагували в зразках ПЦ / ОАГ із вмістом ОАГ  $\leq 10\%$  і ніби вони повністю відсутні в усіх інших досліджених зразках. Однак завдяки методу ДСК, який дозволяє чітко фіксувати теплові ефекти хімічних реакцій, було визначено, що процес дополімеризації має місце і в інших досліджених зразках, а інтенсивність екзотермічних ефектів суттєво змінюється в залежності від вмісту модифікатора. Було встановлено також, що  $T_{ск}$  модифікованої ПЦ сітки залежить від вмісту ОАГ. Дійсно, з ДСК термограм, поданих на рис. 8, видно, що найбільш інтенсивно дополімеризація відбувається в індивідуальній ПЦ сітці, із введенням та зростанням вмісту модифікатора можна спостерігати зменшення екзотермічного ефекту, що, безумовно, свідчить про підвищення конверсії ціанатних груп ДЦБА в модифікованих зразках ПЦ/ОАГ. Інтенсивні екзотермічні ефекти спостерігаються майже в усьому інтервалі концентрацій ОАГ (1-20 %), і лише при 30 та 40 % ОАГ дополімеризація ПЦ складової незначна.

В таблиці наведено значення  $T_{ск}$  ПЦ складової для всіх досліджених систем. За величину  $T_{ск}$  в усіх випадках брали температуру початку процесу склування ПЦ складової, а не температуру середини цього фазового переходу. Це доцільно для сітчастих поліціануратів, у яких зазвичай процеси зшивання незавершені. Відмітимо, що в такому випадку вдається уникнути впливу реакції дополімеризації ДЦБА на визначення величини  $T_{ск}$ .

## Література

1. Grigoryeva O., Fainleib A., Sergeeva L.M. Thermoplastic polyurethane elastomers in interpenetrating polymer networks / В кн.: "Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers", editor S. Fakirov. – Germany: WILEY-VCH, 2005, Chapter 12, P.325–354.
2. Fainleib A., Grigoryeva O., Pissis P. Modification of Polycyanurates by Polyethers, Polyesters and Polyurethanes. Hybrid and Interpenetrating Polymer Networks / В кн.: "Focus on Natural and Synthetic Polymer Science", C. Vasile, G.E. Zaikov, editors. – New York: NOVA SCIENCE PUBLISHERS, 2006, chapter 3, p. 49–84.
3. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / Edited by I. Hamerton. – Glasgow: Chapman & Hall, 1994. – 357p.
4. Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N. // Adv. Polym. Sci. – 2000 – V.155. – P. 1–99.
5. Hamerton I., Hay J.N. // High Perform Polym. – 1998. – V.10. – P. 163–174.
6. Файнлейб А. М., Шанталій Т. А., Сергеева Л. М. // Композиц. полимер. материалы. – 1993. – Вып. 54. – С. 14–17.
7. Файнлейб А. М., Шанталій Т. А., Панкратов В. А. // Композиц. полимер. материалы. – 1991. – Вып. 49. – С. 39–53.
8. Uhlig C., Bauer J., Bauer M. // Macromol. Symp. – 1995. – V.93. – P. 69–79.
9. Uhlig C., Bauer J., Bauer M. // Polym. Mater. Sci. Eng. – 1995. – V.71. – P. 748–749.
10. Uhlig C., Bauer M. // SAE IV. – University of Bristol, UK. – 1995. – P. 171–176.
11. Porter D. S., Bhattacharjee S., Ward T. C. // Polym. Mater. Sci. Eng. – 1998. V.79. – P. 186–187.
12. Hillermeier R. W., Hayes B. S., Seferis J. C. // Polym. Compos. 1999. – 20, N 1. – P. 155–165.
13. Hayes B. S., Seferis J. C., Parker G. A. // Polym. Eng. Sci. – 2000. – 40, N 6. – P. 1344–1349.
14. Cao Z. Q., Muehlin F., Pascault J. P. // Polym. Mater. Sci. Eng. – 1995. – V.71. – P.752–753.

*Світлова електронна мікроскопія (СЕМ).*

Поверхня індивідуального ПЦ гладка і не містить жодних сторонніх включень (див. рис. 9 а). Вплив вмісту каучуку в системі на морфологію отверднених композицій досліджували на прикладі ПЦ, модифікованого 5, 15 і 30-ма % ОАГ (рис. 9 б–г). При введенні 5 % модифікатора ОАГ спостерігається чіткий мікрофазовий поділ. Матрицею виступає ПЦ, а частинки модифікатора утворюють власну фазу за типом "море–острів". Розміри частинок модифікатора лежать у межах 1–4 мкм. При збільшенні вмісту ОАГ до 15 % розміри частинок збільшуються до 10–20 мкм. Частинки каучуку, що утворилися в процесі тверднення полімеру, мають сферичну форму, що вказує на те, що поділ фаз відбувся тоді, коли система була ще рідкою. Разом з тим, частинки фази ОАГ складаються не тільки з каучуку, але містять, ймовірно, також деяку кількість ПЦ, тобто фази ПЦ і ОАГ стають взаємопроникними. При введенні 30 % модифікатора (рис. 9 г) у системі спостерігається морфологія з подвійною фазовою безперервністю.

## Висновки

Досліджено модифікацію сітчастого поліціанурату реакційноздатним каучуком з ацилгідразонними кінцевими групами. Встановлено, що при поліцикло-тримеризації диціанатного мономеру за присутності каучуку фрагменти останнього хімічно вбудовуються у структуру сітки, що формується. Виявлено, що фазова структура та властивості модифікованої гібридної ПЦ сітки залежать від вмісту модифікатора та співвідношення його частин: хімічно вбудованої до ПЦ сітки та тої, що не вбудована і формує свою фазу.

Автори висловлюють шире подяку к.х.н. В.В. Гриценку за синтез зразків для дослідження.

15. Баранцова А. В. Олигодіендигідразони і полімери на їх основі. Дисс. ... канд. хім. наук. – Київ: ІХВС НАН України, 1990.
16. Росовицький В. Ф., Шифрін В. В. Автоматический релаксометр // Фізические методы исследования полимеров. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 82–91.
17. Файнлейб О. М., Гриценко В. В. // Вопросы хим. и хим. технол. – 2004. – № 2. – С. 116–119.
18. Bartolotta A., Di Marco G., Carini G. et al // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – V.235–237. – P. 600–604.
19. Ganguli S., Dean D., Jordan K. et al. // Polymer. – 2003. – V. 44. – P.1315–1319.
20. Georjon O., Schwach G., Gerard J.-F. et al // Polym. Eng. Sci. – 1997. – 37, № 10. – P. 1606–1620.
21. Полимерные смеси. / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена: Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – Т.1. – 552 с.

Надійшла до редакції 12 жовтня 2007 р.

## Структура и свойства сетчатого поли(бісфенол А)ціанурата, модифіцированного олигоізопрендіацилгідразоном метилэтилкетона

А.М. Файнлейб, О.П. Григорьева

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Исследована модификация сетчатого полицианурата реакционноспособным диеновым каучуком с ацилгидразоновыми концевыми группами. Методом ИК-спектроскопии и определением содержания гель-фракции синтезированных полимеров установлено, что при формировании полициануратной сетки из дигианового эфира бисфенола А в присутствии выше названного каучука последний химически встраивается в структуру сетки. Методами ДМТА, ДСК и СЭМ исследована фазовая структура и морфология модифицированных полициануратов.*

## Structure and properties of crosslinked poly(bisphenol A)cyanurate modified with methylethylketone oligo(isoprenediacylhydrazone)

А.М. Fainleib, О.Р. Grigoryeva

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*Modification of polycyanurate network by reactive rubbers terminated with acylhydrazone end groups was studied. It has been established by using IR-spectroscopy and gel fraction content determination that at polycyanurate network formation from dicyanate ester of bisphenol A in the presence of above mentioned rubber, the latter is incorporated chemically into the network structure. Phase structure and morphology of the modified polycyanurates were studied by using DMTA, DSC and SEM techniques.*