

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи



Бабкин Александр Владимирович

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫЕ  
МАТРИЦЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Кепман Алексей Валерьевич

Москва 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1 Фталонитрильные связующие (ФН).....	8
1.1.1 Общие сведения .....	9
1.1.2 Синтез фталонитрильных мономеров.....	9
1.2 Отверждение фталонитрильных связующих .....	10
1.2.1 Связь между режимом отверждения и структурой мономера.....	12
1.2.2 Использование различных отверждающих агентов .....	13
1.3 Свойства ФН мономеров и полимеров на их основе.....	22
1.3.1 Термическая и термоокислительная устойчивость .....	22
1.3.2 Кислородный индекс фталонитрильных полимерных матриц.....	25
1.3.3 Влапоглощение фталонитрильных полимеров.....	34
1.4 Обзор существующих фталонитрильных связующих.....	35
1.5 Переработка фталонитрильных связующих.....	48
1.6 Полимерные композиционные материалы на основе фталонитрильных связующих .....	49
1.7 Выводы к обзору литературы .....	53
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	54
2.1 Синтез мономеров.....	54
2.2 Отработка методов отверждения фталонитрильных связующих .....	68
2.3 Получение ПКМ методом вакуумной инфузии .....	69
2.4 Аппаратура и методики измерений.....	70
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	84
3.1 Обоснование выбора структуры мономеров.....	84
3.2 Синтез мономеров на основе 4-нитрофталонитрила с широким спектром связывающих фрагментов.....	87
3.2.1 Синтез кремнийсодержащих мономеров.....	87

3.2.2	Синтез фосфорсодержащих мономеров.....	94
3.3	Отработка и оптимизация методов синтеза мономеров на основе 4-нитрофтalonитрила со связывающими фрагментами 4-оксибензил и 3-оксиарил.....	99
3.3.1	Отработка методики синтеза фталонитрильного мономера p-SiMePhPN с 4-оксибензильным связывающим фрагментом.....	99
3.3.2	Отработка методики синтеза фталонитрильного мономера RPPhPN с 3-оксиарильным связывающим фрагментом.....	104
3.4	Подбор состава связующих на основе полученных мономеров.....	104
3.5	Полимеризация фталонитрильных мономеров.....	108
3.6	Термические свойства отвержденных мономеров.....	112
3.6.1	Теплостойкость.....	112
3.6.2	Термическая и термоокислительная стабильность.....	114
3.7	Физико-химические и механические свойства связующих для ПКМ.....	118
3.7.1	Теплостойкость связующих.....	118
3.7.2	Термическая и термоокислительная стабильность связующих.....	119
3.7.3	Реологические свойства связующих.....	119
3.7.4	Параметры влагопоглощения связующих.....	122
3.7.5	Механические свойства фталонитрильных связующих.....	123
3.8	ПКМ на основе фталонитрильных связующих.....	124
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	127
	ВЫВОДЫ.....	131
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	132
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Современное развитие автомобильной, авиационной и космической техники требует применения материалов с высокими удельными характеристиками прочности. Использование композиционных полимерных материалов на основе полимерных матриц и непрерывных углеродных или стеклянных волокон позволяет достичь снижения массы конструкций, но температура эксплуатации таких материалов ограничена термической стабильностью и термомеханическими свойствами полимерной матрицы.

В качестве полимерных матриц для длительного использования при температурах до 280°C в большинстве случаев применяются полиимиды в связи с их высокой температурой стеклования. Для обеспечения температуры эксплуатации при температурах до 375°C, которые могут достигаться в камерах компрессора реактивных двигателей и в сверхзвуковых летательных аппаратах, актуально создание технологичных легких полимерных композиционных материалов, способных выдерживать указанные условия. Таким высоким требованиям могут удовлетворять полимерные матрицы на основе фталонитрилов (ФН).

**Степень разработанности темы.** Разработка связующих на основе фталонитрильных мономеров и олигомеров началась с 1980-х годов. Синтезировано множество фталонитрильных мономеров, содержащих различные связывающие фрагменты (мостики), такие как имиды, ароматические эфиры, бисфенол А, сульфоны и др. Разработанные на сегодняшний день фталонитрильные связующие обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, высокими механическими свойствами, низким влагопоглощением и высокой пожароустойчивостью. Отверждение фталонитрильных связующих характеризуется низким экзотермическим эффектом и не приводит к образованию низкомолекулярных летучих продуктов, что позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, а также формовать толстостенные изделия. По уровню механических характеристик полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе фталонитрильных связующих превосходят традиционные теплостойкие ПКМ на основе полиимидов. Основными недостатками существующих на сегодняшний день полимерных матриц на основе фталонитрилов являются высокая температура отверждения и узкий интервал перерабатываемости, так как исходные ФН мономеры обладают высокой температурой плавления, что ограничивает их применение для получения ПКМ на их основе.

**Объектами исследования** настоящей работы были новые ФН мономеры, содержащие в своем составе гибкие мостики, такие как O-Si-O или O-P-O, фталонитрильные связующие и их смеси, полимерные матрицы на их основе и полимерные композиционные материалы, армированные углеродными волокнами.

Для практического использования наибольший интерес представляют ФН мономеры с минимальной температурой стеклования<sup>1</sup>. Для обеспечения минимальной температуры стеклования были выбраны новые мономеры, содержащие в своем составе фрагменты O-Si-O или O-P-O. Данные структурные фрагменты обуславливают подвижность молекул мономеров, приводят к понижению температуры стеклования и расширению технологического интервала.

**Цель** работы заключалась в получении новых фталонитрильных полимерных матриц с высокой теплостойкостью на основе новых легкоплавких ФН, содержащих силоксановые и фосфатные фрагменты, для создания термостойких и высокопрочных ПКМ с расширенной областью их применения в высокотемпературных условиях; изучение физико-химических и механических свойств связующих и ПКМ на их основе.

Реализация заявленной цели может быть представлена в виде последовательного решения следующих научно-технических задач:

- синтез новых ФН мономеров, содержащих фрагменты O-Si-O или O-P-O; установление закономерностей влияния химической природы связывающего фрагмента на температуру стеклования мономера;
- исследование термических свойств отвержденных мономеров: теплостойкость, температуры начала разложения и выход коксового остатка;
- установление закономерностей полимеризации новых ФН мономеров для подбора условий их отверждения;
- получение новых связующих на основе ФН мономеров и их смесей с комплексным исследованием физико-химических и механических характеристик;
- получение ПКМ на основе новых ФН связующих с исследованием комплекса их механических свойств.

**Научная новизна.** В ходе работы впервые:

- разработаны методики получения и синтезирован ряд перспективных ФН мономеров с температурой стеклования от -1 до 26°C;
- установлены закономерности влияния режима отверждения синтезированных мономеров на температуру стеклования полимерной матрицы;
- разработаны методы получения и получены новые фталонитрильные полимерные матрицы с высокой теплостойкостью и термической стабильностью до 500°C;
- определен комплекс физико-химических и механических свойств новых фталонитрильных матриц на основе индивидуальных ФН мономеров и их смесей;

---

<sup>1</sup> Мономеры, содержащие гибкие фрагменты могут не кристаллизоваться, а переходить в аморфное стеклообразное состояние при охлаждении, и для них можно определить только температуру стеклования, которая обуславливает переход в вязкотекучее состояние.

- продемонстрирована возможность получения ПКМ на основе ФН связующих инъекционными методами и определен комплекс их механических свойств.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы обоснована тем, что предложен принципиально новый подход к синтезу ФН мономеров за счет введения гибких связывающих фрагментов, установлены закономерности влияния химической природы связывающего фрагмента на температуру стеклования мономера. Полученные в результате работы мономеры и связующие могут быть использованы для создания конструкций из ПКМ, устойчивых к температурам до 300-375°C и сохраняющих до 90% прочности при 300°C. Разработка материалов с высокой термической стабильностью открывает новые возможности применения ПКМ в изделиях, где требуется устойчивость к повышенным температурам, а хорошая технологичность позволяет изготавливать детали сложной формы.

Результаты работы использованы для получения материалов с потенциально возможным применением в лопатках компрессора турбореактивного двигателя, которые на сегодняшний день проходят испытания в ФГУП "ЦИАМ им. П.И. Баранова".

Полученные результаты работы представляют интерес для внедрения в компании АО «Климов» — российским разработчиком газотурбинных двигателей.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. №1096 (соглашение № 14.576.21.0039 от 8 июля 2014 г.).

**Методология и методы диссертационного исследования** основаны на использовании комплексного подхода к решению задач диссертации, заключающегося в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов исследования для синтеза и характеристики новых ФН мономеров, определении физико-химических и механических свойств связующих и ПКМ на их основе. В работе были применены следующие методы исследования: ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, дифференциально сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, термомеханический анализ, методы анализа механических характеристик.

**Положения, выносимые на защиту:** (1) новые мономеры из класса ФН и методики их синтеза; (2) результаты характеристики синтезированных мономеров физико-химическими методами; (3) закономерности отверждения новых фталонитрильных мономеров и методики получения отвержденных полимерных матриц на их основе; (4) результаты исследования физико-химических и механических свойств отвержденных фталонитрильных матриц на основе новых ФН мономеров и их смесей; (5) методика получения ПКМ на основе ФН матриц

инжекционными методами; (б) результаты изучения механических свойств ПКМ на основе новых ФН матриц.

**Личный вклад автора** заключается в постановке задач и обосновании направлений исследований, а также в непосредственном выполнении основного объема теоретических и экспериментальных исследований по синтезу новых ФН мономеров и изучению их физико-химических свойств, получению полимерных матриц и ПКМ на их основе, изучению комплекса их механических характеристик с последующим анализом и обобщением экспериментальных данных.

**Степень достоверности и апробация работы.** Все полученные данные подтверждены с использованием современных приборов для определения структуры и контроля чистоты получаемых соединений.

Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Thermosets 2015 - From Monomers to Components (Берлин, Германия, 2015), Всероссийской конференции «Авиадвигатели XXI века» (Москва, 2015), Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем "Яльчик-2016"» (Марий Чодра, Россия, 2016).

Материалы диссертации изложены в 8 печатных работах, из них 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией РФ для опубликования основных результатов диссертации, один патент РФ и 3 публикации в сборнике трудов и тезисов докладов на российских и международных конференциях.

# 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Фталонитрильные связующие (ФН)

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все более широкое применение в аэрокосмической, морской и электронных областях. К примеру, использование ПКМ при создании самолетов и двигателей нового поколения позволяет кардинально снизить вес изделий, а, значит, повысить топливную эффективность самолетов и увеличить полезную нагрузку. Поэтому для решения многих задач требуются материалы со стабильными эксплуатационными характеристиками в окислительной среде при температурах выше 350°C. В связи с этим актуальным направлением является разработка уникальных полимерных матриц с максимально возможной теплостойкостью [1].

Разработка теплостойких связующих связана с решением двух основных принципиальных задач – выбором химического строения полимерной матрицы и способа ее переработки при изготовлении композиционного материала. Основные требования к высокотемпературным связующим отражены в следующих положениях: (1) Полимерная матрица не должна размягчаться вплоть до 450°C, что может быть реализовано путем введения в полимерную цепь ароматических и гетероциклических фрагментов и образования сшитой трехмерной полимерной сетки, которая снижает подвижность цепей макромолекул и обеспечивает сильное межмолекулярное взаимодействие [1]. (2) Полимеризация, поликонденсация (отверждение) должна проходить без выделения газообразных продуктов, и предварительное отверждение должно проходить при температурах близких к температурам отверждения эпоксидных или бисмалеимидных связующих для обеспечения совместимости технологического и вспомогательного оборудования. (3) Температура размягчения (плавления или стеклования) должна быть как можно ниже для обеспечения широкого интервала перерабатываемости и получения ПКМ.

Данным высоким требованиям удовлетворяют полимерные матрицы на основе фталонитрилов (ФН).

При описании процессов, связанных с трехмерными сшитыми полимерами, в научной литературе принято использовать технологические термины. При описании процессов полимеризации мономеров с образованием трехмерного сшитого полимера используется термин **отверждение или предотвращение**. Олигомеры или смеси мономеров и олигомеров принято, в том числе, называть **смолами**. Смеси, предназначенные для отверждения, содержащие мономеры или олигомеры, инициаторы или катализаторы отверждения, принято называть **связующими**. Катализаторы, инициаторы принято называть **отвердителями** или **отверждающими агентами**. Процессы, связанные с термической обработкой отверждаемых



связующих после гелирования или предотверждения при фиксированной температуре, принято называть **постотверждением**. Отвержденные связующие принято называть **полимерными матрицами**. Под **препрегом** будем понимать предварительно пропитанный связующим армирующий наполнитель.

### 1.1.1 Общие сведения

Фталонитрильные полимерные матрицы относятся к классу высокотемпературных полимеров с широким диапазоном потенциальных применений. Общая формула ФН связующих (рисунок 1) может быть составлена из двух фталонитрильных фрагментов, соединенных связывающим мостиком R, который, как правило, представляет собой цепь ароматических колец, связанных различными группами.

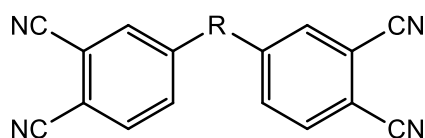


Рисунок 1 – Общая формула фталонитрильных связующих

Фталонитрилы в течение нескольких десятилетий использовались для производства красок. В 1934 году Дент и Линстед обнаружили, что фталоцианин при 560°C в атмосфере азота возгоняется без разложения [2]. Это событие привело исследователей к синтезу термоустойчивых полимеров на основе фталоцианина. В 1958 году Марвел и Мартин впервые попытались ввести фталоцианиновый фрагмент в структуру полимера, однако полученный полимер имел низкую молекулярную массу [3]. Впоследствии было синтезировано множество различных фталонитрильных мономеров и полимеров на их основе.

### 1.1.2 Синтез фталонитрильных мономеров

Основоположником тематики фталонитрильных связующих для применения в ПКМ является Тедди Келлер [4]. Под его руководством было получено множество различных фталонитрильных мономеров, олигомеров, полимеров на их основе, разработаны методы формования ПКМ [5]. Известно, что свойства и характер отверждения фталонитрильных связующих, главным образом, зависят от химической структуры связывающего мостика, соединяющего концевые фталонитрильные фрагменты. Говоря другими словами, свойства фталонитрильных мономеров можно изменять, варьируя структуру связывающего фрагмента. В результате было синтезировано множество новых фталонитрильных мономеров, содержащих различные связывающие фрагменты, такие как имиды [6, 7, 8], ароматические эфиры [9, 10], бисфенол А [11], сульфоновый [12] и др.

Основным компонентом для синтеза фталонитрильных мономеров является 4-нитрофталодинитрил, который легко вступает в реакции нуклеофильного замещения с

различными нуклеофилами (фенолы, спирты и др.) [13]. Синтез, как правило, проводят в диполярных апротонных растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА) [14], диметилсульфоксид (ДМСО) [12, 15] в присутствии основания ( $K_2CO_3$ ). При этом равновесие сдвигается в сторону образования продуктов реакции, так как образующаяся азотистая кислота удаляется из реакционной смеси в результате реакции с карбонатом калия. В большинстве случаев реакции протекают практически с количественными выходами [16, 17]. На рисунке 2 приведена типичная схема получения фталонитрильных мономеров.

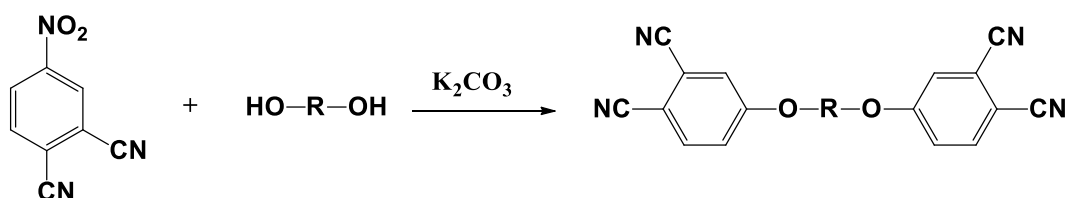


Рисунок 2 – Схема получения фталонитрильных мономеров

## 1.2 Отверждение фталонитрильных связующих

При отверждении связующих нитрильные группы соседних молекул реагируют между собой, что приводит к образованию сшитой трехмерной сетки с ароматическими гетероциклическими структурами в узлах и, как следствие, обеспечивает высокую термическую стабильность [10]. Одним из главных преимуществ связующих на основе фталонитрилов является то, что в процессе отверждения не происходит выделения низкомолекулярных летучих продуктов. Это позволяет получить непористые полимерные матрицы с высокими эксплуатационными характеристиками.

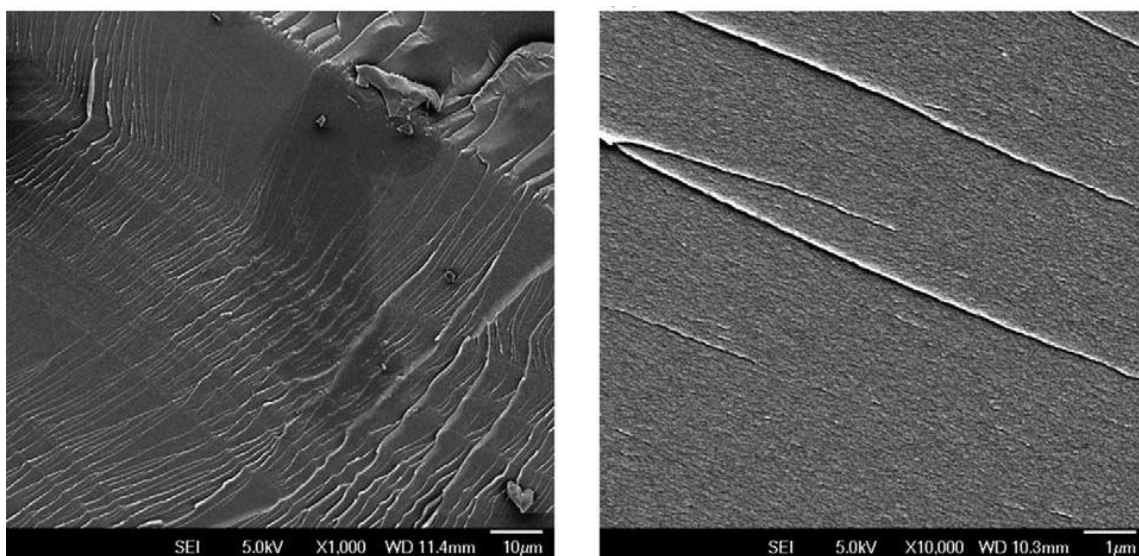


Рисунок 3 – Поверхность разрыва полимера на основе бис[4-(3,4-дицианофеноксифенил)сульфона] при (а)  $\times 1000$ , (б)  $\times 10000$  увеличении [12]

На рисунке 3 приведены фотографии, полученные при исследовании с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности разрушения образца полимера на основе бис[4-(3,4-дицианофеноксифенил)сульфона] (БДС) (рисунок 4) [12].

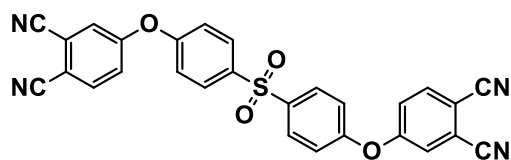


Рисунок 4 – Структура бис[4-(3,4-дицианофеноксифенил)сульфона

Полимеризация химически чистых связующих на основе фталонитрила – чрезвычайно медленный процесс, требующий длительного времени и высоких температур [18]. Процесс отверждения можно ускорить, используя различные добавки: фенолы [19, 20, 21], ароматические амины [22], сильные органические кислоты [23], соли сильных кислот или аминов [24] и соли металлов и металлы [25]. Использование того или иного типа инициатора отверждения влияет на структуру и свойства образующихся полимеров, что дает возможность целенаправленно задавать свойства связующего под конкретные задачи (рисунок 5) [26].

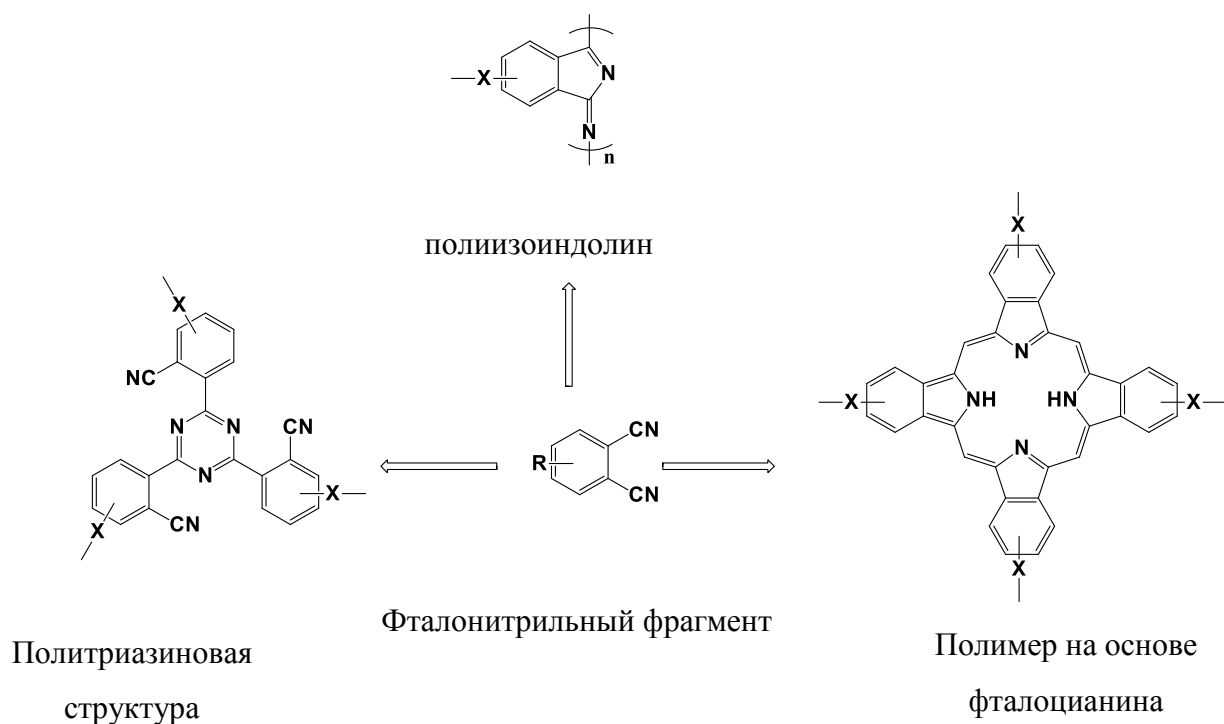


Рисунок 5 – Различные пути отверждения фталонитрильных связующих

Для исследования структуры отвержденных полимеров на основе фталонитрила в основном используется ИК-спектроскопия. Появление полос поглощения при 1520 и 1357  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об образовании триазиновых структур. Кроме того, для полностью отвержденного фталонитрильного полимера наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2230  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{CN}$ ), которая составляет 30 % от интенсивности исходного мономера, поскольку дальнейшая реакция нитрильных групп, протекающая с образованием триазиновых колец, осложняется пространственными затруднениями.

Появление полос поглощения при  $1721\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{N}-$ ) и  $1518\text{ см}^{-1}$  (пиррольное кольцо), а также  $878\text{ см}^{-1}$  подтверждает образование полиизоиндолиновой структуры, кроме того, пропадает полоса поглощения при  $2230\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{CN}$ ) [27].

При образовании фталоцианиновой структуры появляются полосы поглощения при  $3290\text{ см}^{-1}$  ( $\text{N}-\text{H}$ ) и  $1010\text{ см}^{-1}$  (фталоцианиновое кольцо) [28]. Очень часто наблюдаются характеристические пики, соответствующие различным структурам, что свидетельствует о протекании реакции отверждения одновременно по различным механизмам.

Но на данный момент подробно процесс полимеризации не изучен в связи с тем, что все функциональные группы присутствуют от начальных стадий полимеризации и присутствуют в конечной полимерной матрице в существенных количествах.

### 1.2.1 *Связь между режимом отверждения и структурой мономера*

Марвелом было высказано предположение, что фталонитрильный мономер бис (3,4-дицианофениловый) эфир обладает низкой реакционной способностью при полимеризации из-за жесткости структуры [3].

Келлер и Грифитц обнаружили, что реакционная способность мономеров в процессе отверждения зависит от длины и структуры связывающего мостика, соединяющего фталонитрильные фрагменты. Связующие, содержащие алифатические связывающие фрагменты, полимеризуются намного легче по сравнению с мономерами, содержащими ароматические связывающие фрагменты. К тому же температура отверждения мономеров с ароматическими связывающими фрагментами выше температуры отверждения связующих, содержащих алифатические связывающие фрагменты [29]. Низкая скорость полимеризации фталонитрильных связующих, содержащих ароматический связывающий фрагмент, обусловлена жесткостью структуры, которая уменьшает подвижность реакционноспособных групп (рисунок 6) [29]. Однако при увеличении длины связывающего фрагмента способность к отверждению мономеров понижается, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации концевых фталонитрильных фрагментов [11].



Рисунок 6 – Структуры фталонитрильных мономеров, содержащих алифатические и ароматические связывающие фрагменты

### 1.2.2 Использование различных отверждающих агентов

#### Металлы, соли металлов и фенолы

В ранних работах в качестве отверждающих агентов использовались переходные металлы или их соли в качестве катализаторов, являющиеся донорами пары электронов, которая необходима для образования энергетически выгодного фталоцианинового макроцикла [30, 31, 32, 33]. В этих случаях образуется сшитая полимерная сетка, состоящая из фталоцианиновых циклических структур (рисунок 7) [34].

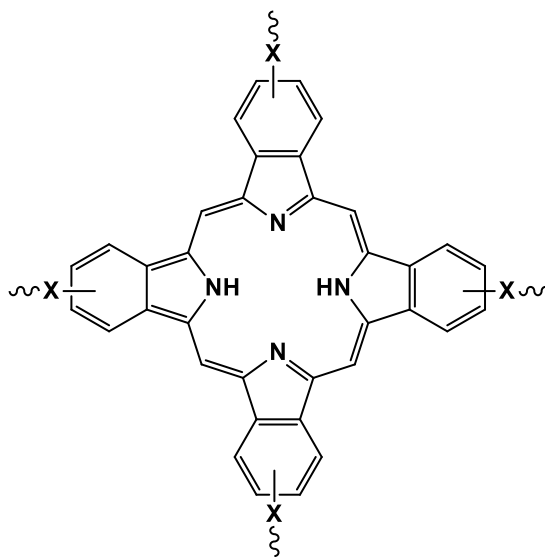


Рисунок 7 – Структура сшитой полимерной сетки, которая состоит из фталоцианиновых циклических фрагментов

Из-за низкой диспергируемости металла или его соли в системе, в которой происходит полимеризация, нельзя достичь полной конверсии фталонитрильных мономеров во фталоцианиновый полимер. Данную проблему пытались решить, используя в качестве отвердителей совместимые с системой органические восстановители, такие как гидрохинон [35]. Оказалось, что основная часть гидрохинона остается не включенной в структуру полимера.

Высокомолекулярные фенолы [36, 37] и новолачные фенол-формальдегидные смолы [19, 21] также используются в качестве инициаторов при полимеризации фталонитрильных мономеров. Возможные механизмы образования гетероциклических структур при отверждении фталонитрила в присутствии фенолов приведены на рисунке 8.

В работе [38] в качестве катализатора полимеризации фталонитрильных мономеров использовался пентакарбонил железа ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). Связующее представляло собой комплекс фталоцианина с железом, которое при нагревании превращалось в полимер. Этот полимер обладал высокой термической стабильностью и магнитными свойствами.

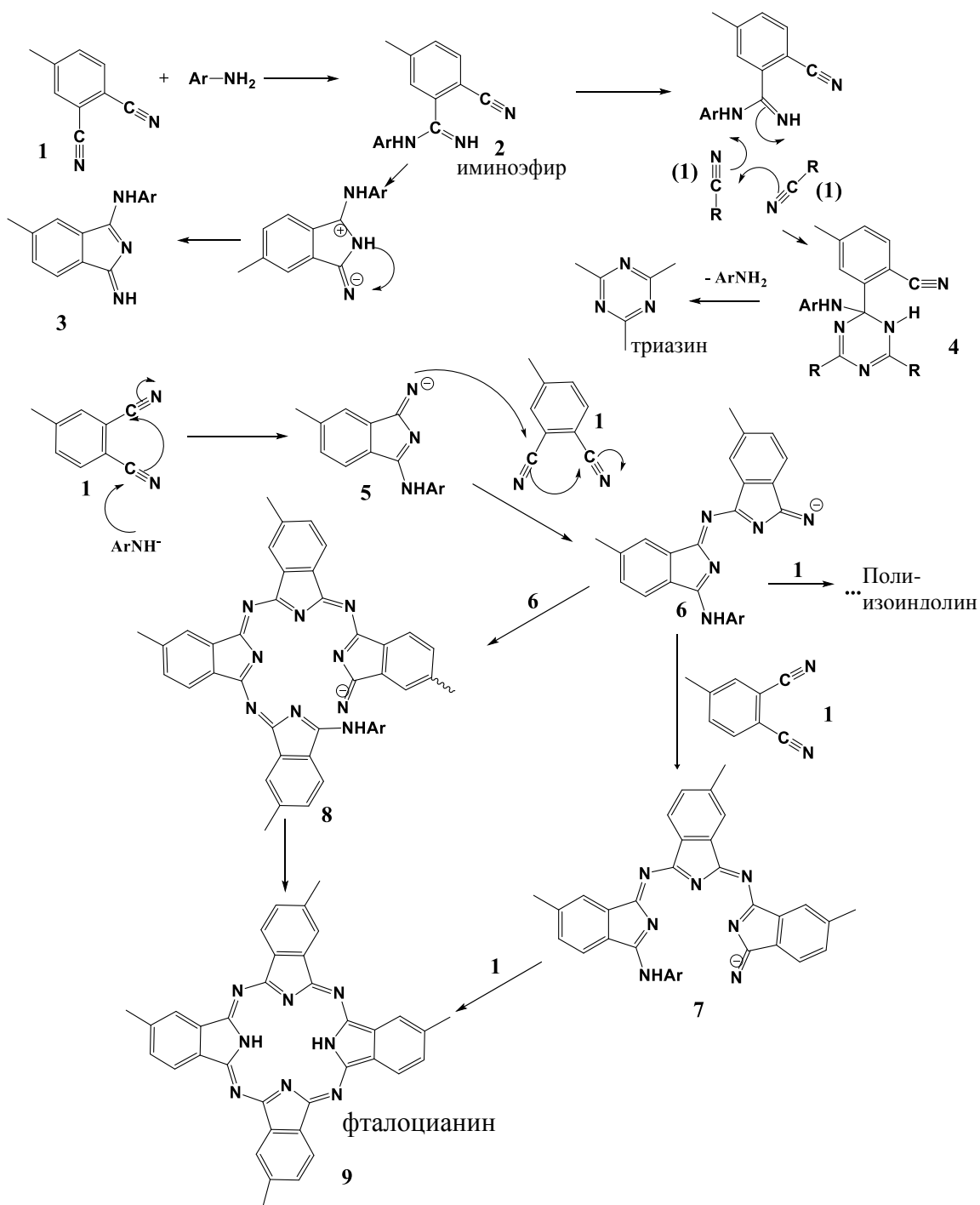


Рисунок 8 – Возможные механизмы образования гетероциклических структур, при отверждении фталонитрила в присутствии фенолов [21, 39]

В работе [40] изучали эффективность катализатора на основе молибдата аммония и инициатора на основе 2,6-бис(4-диаминобензокси) бензонитрила (БДБ) (рисунок 9) при отверждении фталонитрильного связующего.

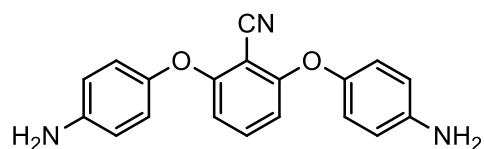


Рисунок 9 – Структура 2,6-бис(4-диаминобензокси) бензонитрила (БДБ)

Из термограммы на рисунке 10 видно, что при добавлении молибдата аммония при 250°C появляется экзотермический пик, относящийся к отверждению мономера, тогда как обычно на термограммах в таких условиях экзотермический пик отверждения не наблюдается в связи со слишком медленным процессом отверждения и, соответственно, тепловыделения. Данное поведение при отверждении может быть использовано для уменьшения времени отверждения.

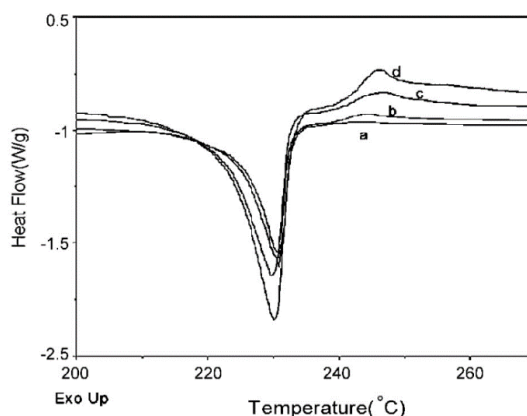


Рисунок 10 – ДСК термограмма 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси)бифенила в присутствии 2%БДБ (а) и молибдата аммония 0.5% (b), 1% (c) и 3% (d)

Использование катализатора на основе ацетилацетоната меди и толуолсульфокислоты (Cu(АсАс) / TsOH) уменьшает время и температуру отверждения фталонитрильных мономеров по сравнению с образцами, отвержденными в присутствии п-БАФС, однако в случае использования п-БАФС происходит более полное отверждение [41].

#### *Ароматические амины*

Тедди Келлер в 1980 году впервые использовал ароматические диамины для иницирования реакции полимеризации фталонитрилов [42]. При использовании ароматических диаминов, в качестве инициаторов полимеризации, происходит увеличение скорости протекания реакции, а также уменьшается температура отверждения [43]. Используемые диамины должны обладать высокой термической стабильностью и низкой летучестью при высоких температурах, так как увеличение летучести диаминов приводит к уменьшению скорости реакции и способствует образованию пор в полимерной матрице. Данным условиям удовлетворяют высокомолекулярные ароматические диамины [43]. Некоторые коммерчески доступные ароматические диамины, которые используются для отверждения фталонитрильных мономеров, приведены в таблице 1.

Динамическая вязкость расплавов фталонитрильных связующих зависит как от реакционной способности [44] и концентрации амина, так и от температуры расплава. Ароматические диамины, содержащие сульфоновую группу, имеют низкое давление паров (летучесть) при высоких температурах по сравнению с другими ароматическими диаминами. Также из-за присутствия электроноакцепторных групп п-БАФС, м-БАФС, ДДС являются менее реакционноспособными по сравнению с ароматическими диаминами, содержащими электронодонорные группы (п-АФБ, м-АФБ). Использование в качестве инициаторов полимеризации ароматических диаминов, содержащих сульфоновую группу, позволяет увеличить интервал перерабатываемости благодаря их малой реакционной способности. Вязкость фталонитрильных связующих меняется в зависимости от концентрации отверждающего агента (рисунок 11) [45]

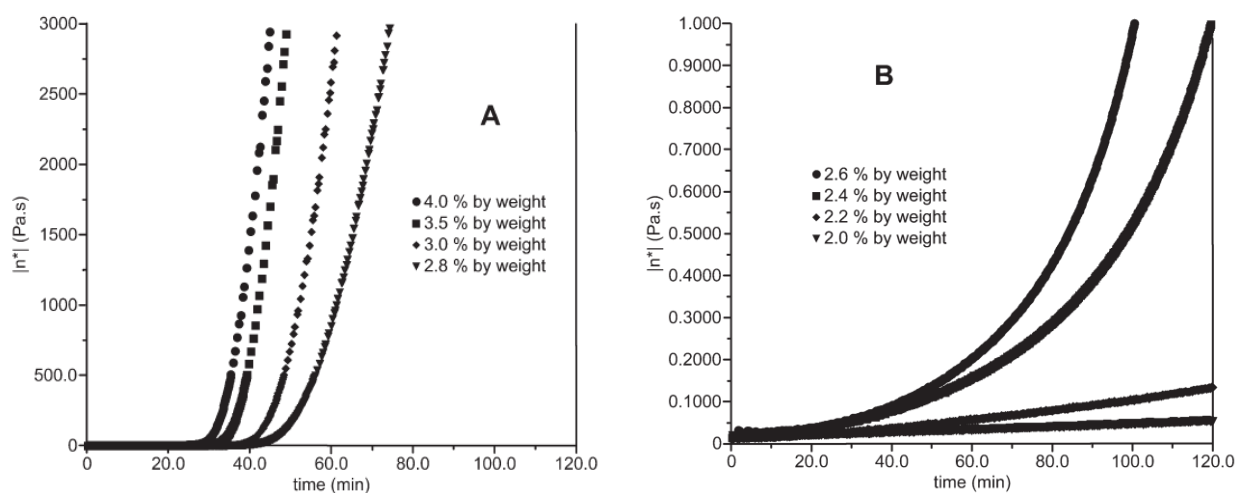
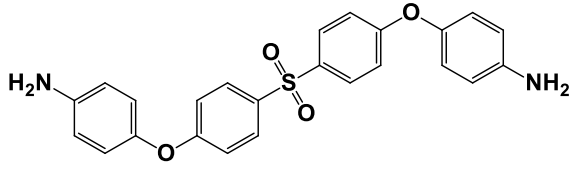
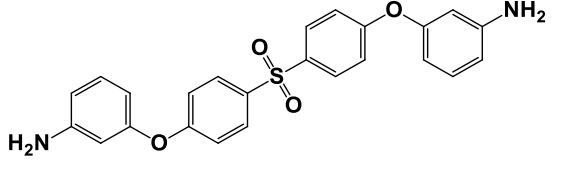
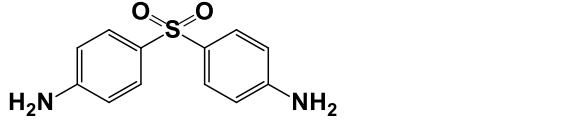
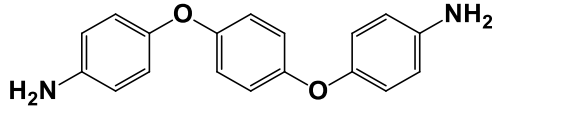
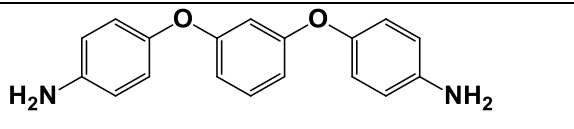
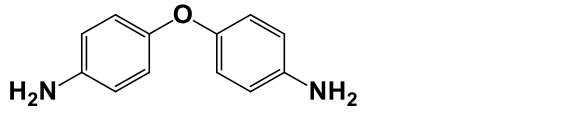


Рисунок 11 – Вязкость фталонитрильных связующих как функция от концентрации п-БАФС и времени при 280 °С. (А) Для фталонитрильных связующих содержащих 2.8-4.0 % масс. диамина и (В) содержащих 2.0-2.6 % масс. диамина [45]



Таблица 1 – Коммерчески доступные ароматические диамины, используемые для отверждения фталонитрильных мономеров[43,46,47]

Формула диамина	Название	Шифр	T <sub>пл</sub> , °С
	Бис[4-(4-аминофенокси) фенил] сульфон	п-БАФС	195
	Бис[4-(3-аминофенокси) фенил] сульфон	м-БАФС	132-135
	4, 4'-диаминодифенилсульфон	ДДС	155
	1,4-бис (4-аминофенокси)бензол	п-АФБ	173
	1,3-бис (3-аминофенокси)бензол	м-АФБ	114-116
	4,4'-оксианилин	ОДА	188-192

Из эмпирических данных было найдено, что оптимальная концентрация п-АФБ и м-АФБ для отвержения фталонитрильных мономеров составляет 1.5-2.3 масс. %. Из-за меньшей реакционной способности и более высокой молекулярной массы оптимальная концентрация п-БАФС и м-БАФС для получения связующего находится в интервале 2-4 % масс. На рисунке 12 показано, как изменяются вязкости расплавов фталонитрильных связующих от типа используемых диаминов в качестве отвердителей при температуре 260°C [43].

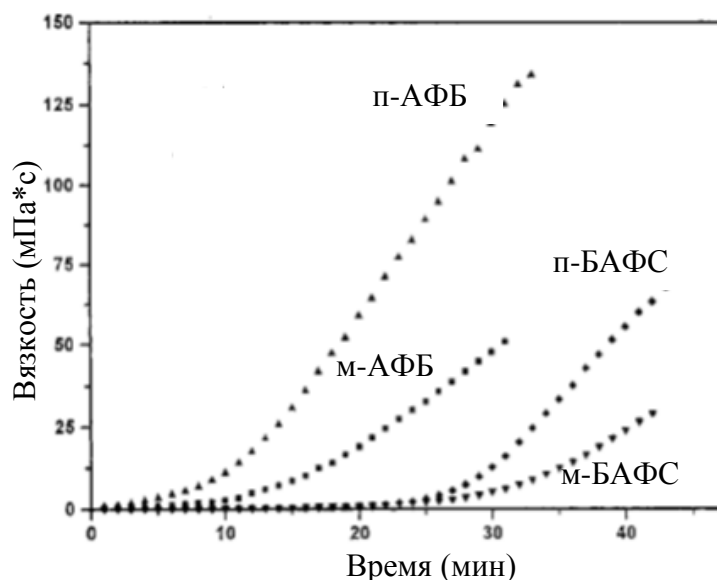


Рисунок 12 – Зависимость вязкости расплавов фталонитрильных связующих от типа используемых диаминов в качестве отвердителей при температуре 260°C на примере 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси)бифенила (рисунок 13) [43]

Полимеризация фталонитрильных мономеров, как правило, происходит в две стадии. На первой стадии при температуре 250-260°C [48] при нагревании смеси фталонитрильного связующего с ароматическим диамином на кривой ДСК наблюдаются эндотермические пики и один экзотермический пик. Эндотермические пики относятся к процессу плавления исходных компонентов смеси, а появление экзотермического пика связано с протеканием быстрой реакции (10-15 минут) между диамином и мономером. Типичная кривая ДСК, наблюдаемая при полимеризации фталонитрильных мономеров в присутствии ароматических диаминов, на примере 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси) бифенила (мономер) (рисунок 13) и 4%масс. п-БАФС (инициатор), приведена на рисунке 14 [43].

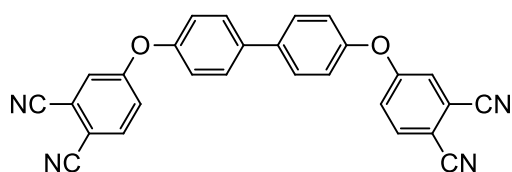


Рисунок 13 – Структурная формула 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси) бифенила

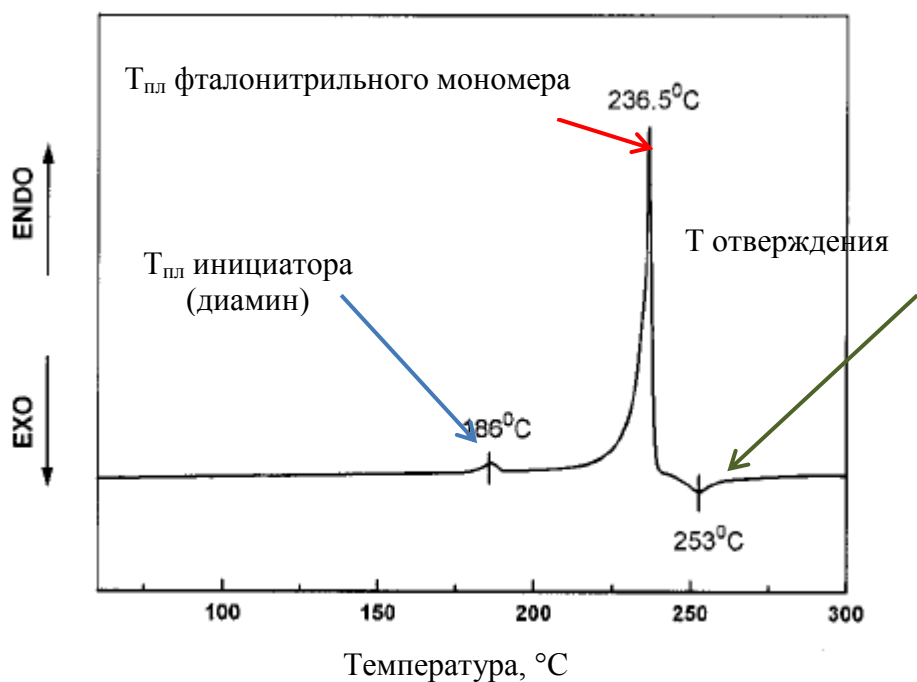


Рисунок 14 – Типичная ДСК кривая отверждения фталонитрильных мономеров в присутствии ароматических диаминов на примере 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси)бифенил (мономер) / (4% масс.) п-БАФС (инициатор)

Связующее, получаемое на первой стадии в результате реакции фталонитрильного мономера с диамином, иногда называют В-стадией связующего и обычно имеет низкое значение температуры стеклования. Например, связующее, образованное при отверждении 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси)бифенила имеет температуру стеклования в интервале температур 70–90°C. Такие связующие растворяются во многих органических растворителях и могут в течение долгого времени храниться при комнатной температуре.

Из литературных источников известно, что в результате реакции нуклеофильного присоединения амина к фталонитрилу образуется изоиндолин [49, 50]. На основании этого факта считается, что при термической полимеризации фталонитрильного мономера в присутствии ароматических диаминов образуется полиизоиндолин [51]. Механизм образования полиизоиндолиновой структуры приведен на рисунке 15.

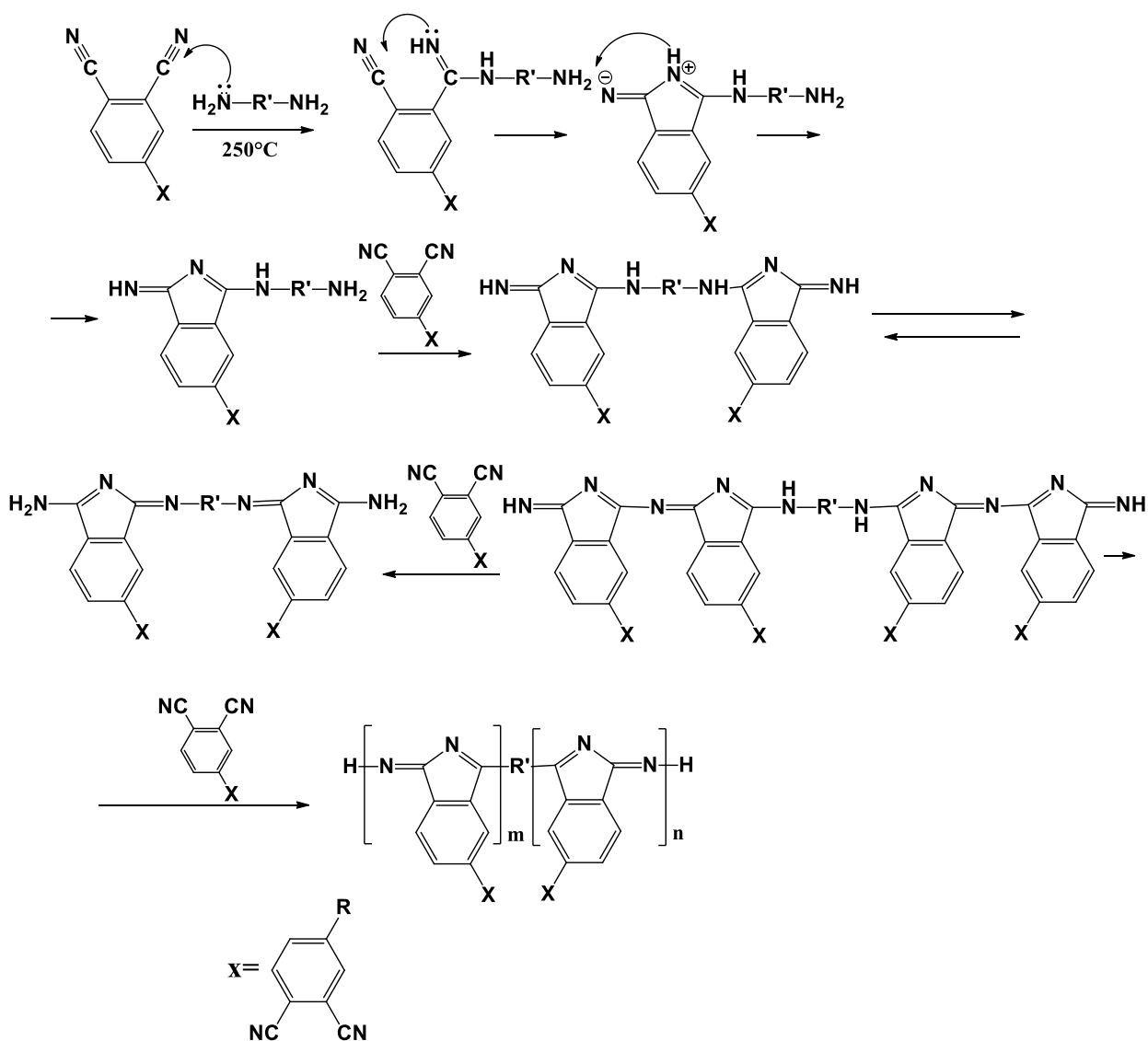


Рисунок 15 – Механизм образования полиизоиндолиновой структуры при отверждении фталонитрильных связующих ароматическими диаминами при  $250^\circ\text{C}$

На второй стадии формполимер нагревают в течение длительного времени при повышенных температурах ( $325\text{-}375^\circ\text{C}$ ) (постотверждение). При этом происходит перегруппировка с образованием трехмерной полимерной сетки, которая состоит из триазиновых структур (рисунок 16) [19]. Полученный термостойкий, нерастворимый полимер имеет высокую температуру стеклования, а также обладает высокой термической и термоокислительной стабильностью [52]. Условия проведения постотверждения могут влиять на механические свойства полимера. В таблице 2 приведены данные по влиянию условий постотверждения на предел прочности при растяжении полимера на основе 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси)бифенила. При выдерживании полимера при температуре  $315^\circ\text{C}$  в течение 100 часов наблюдается снижение предела прочности из-за окисления на воздухе [53].

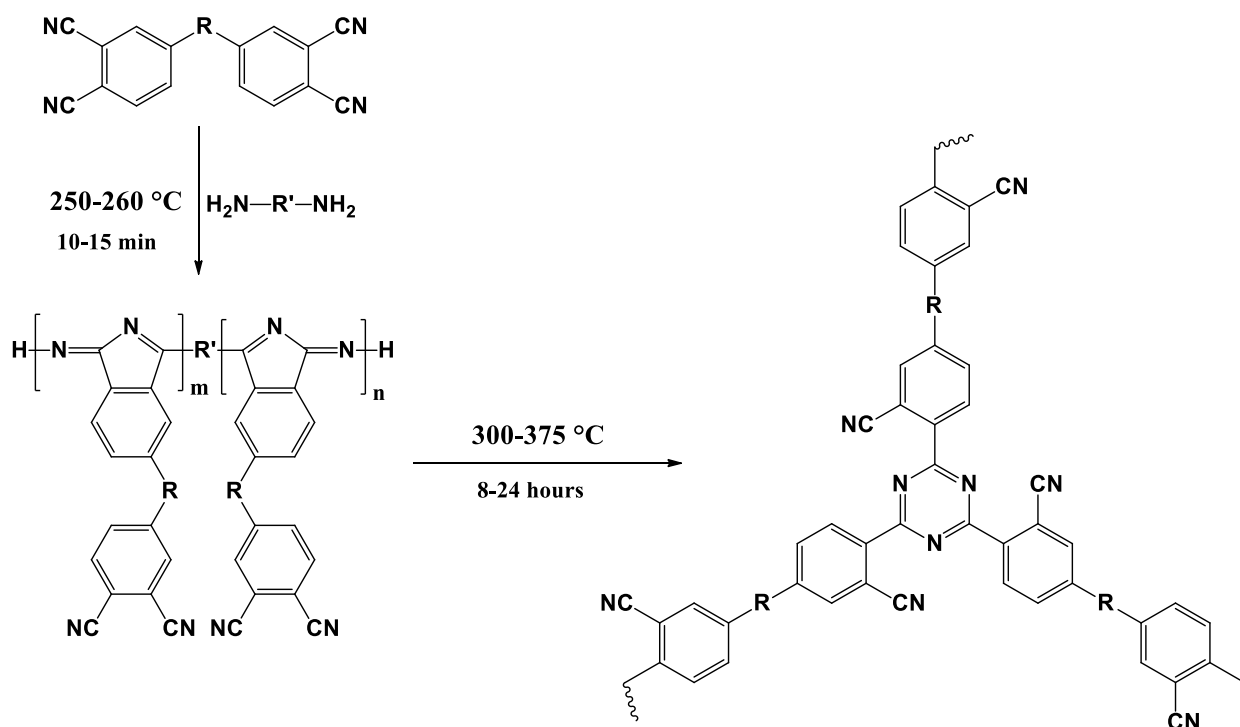


Рисунок 16 – Отверждение и постотверждение фталонитрильных связующих

Таблица 2 – Влияние условий постотверждения на механические свойства полимера [53]

T(°C)	Условия отверждения/постотверждения		Предел прочности при растяжении [МПа]
	Время (ч)	Атмосфера	
315	24	Воздух	94±17
350	12	Аргон	94±21
375	12	Аргон	80±7
315	100	Воздух	72±5

Скорость выделения теплоты в результате реакции постотверждения лежит ниже предела обнаружения калориметра, что свидетельствует об очень медленном протекании процесса [54]. Реакция полимеризации в присутствии небольших количеств (3-5%) диамин при стандартных условиях отверждения проходит приблизительно в течение 30-48 часов [9]. К тому же при использовании стандартных условий отверждения достаточно сложно получить полностью отвержденный полимер из-за испарения отверждающего агента [9].

Использование микроволнового излучения позволяет значительно ускорить реакции образования кросс-сшивок, в результате которых образуется трехмерная полимерная сетка, и понизить температуру проведения процесса [55, 56].

*Сильные органические кислоты и соли сильных органических кислот или аминов*

Бурчил исследовал механизм отверждения фталонитрильных мономеров в присутствии аминов и их солей. В общем случае органические соединения, содержащие нитрильную группу, не реагируют с аминами до тех пор, пока не произойдет активация циано-группы электрооакцепторными группами. В данном случае образуется амидин,

который вступает в дальнейшую реакцию, в результате которой происходит образование триазинового цикла [24]. Механизм отверждения фталонитрильных мономеров в присутствии солей аминов приведен на рисунке 17.

Известно, что сильные органические кислоты и их соли, такие как п-толуолсульфоновая кислота, также могут использоваться в качестве катализаторов [57, 58].

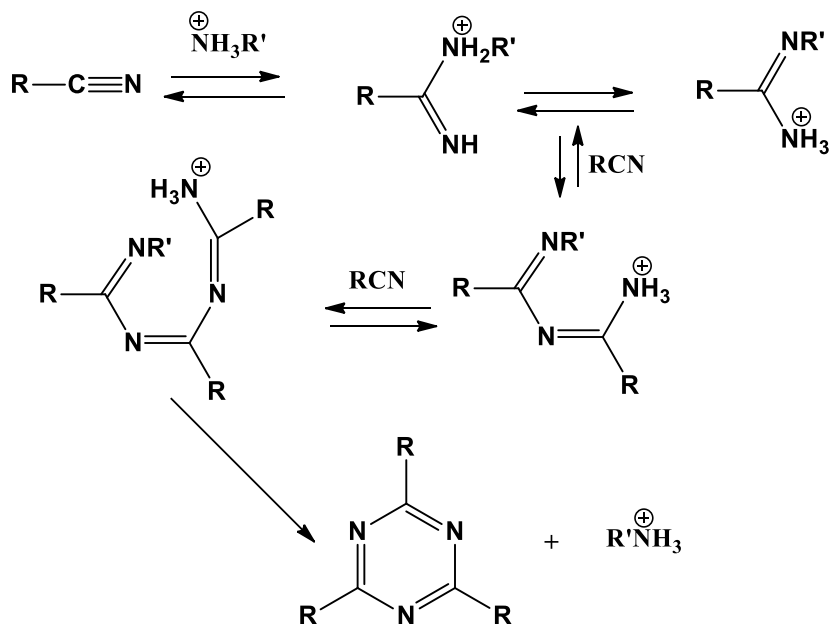


Рисунок 17 – Механизм отверждения фталонитрильного связующего солью сильной органической кислоты/амин, используемого в качестве катализатора

### 1.3 Свойства ФН мономеров и полимеров на их основе

#### 1.3.1 Термическая и термоокислительная устойчивость

К основным факторам, от которых зависит термическая устойчивость полимеров, можно отнести: (1) прочность химических связей основной цепи макромолекулы; (2) резонансная стабилизация (40 – 70 Ккал/моль); (3) наличие дополнительных связей (водородная связь 5 – 10 Ккал/моль, диполь-дипольные взаимодействия, Ван-дер Ваальсовы силы и др.); (4) степень полимеризации и молекулярно-массовое распределение; (5) молекулярная симметрия (регулярность структуры и кристалличность); (6) жесткость внутрицепной структуры; (7) наличие поперечных сшивок; (8) чистота полимера; (9) механизм разрыва связей (рекомбинация, деполимеризация).

Прочность химических связей основной цепи макромолекулы является самым важным фактором, влияющим на термоустойчивость полимера. Различие между энергиями разрыва  $C-C$  и  $C=C$  связей объясняет, почему полимеры, обладающие высокой термостабильностью, преимущественно состоят из резонансно стабилизированных ароматических или гетероциклических структур. Энергия связи  $C-F$  выше, чем энергия

C–N связи, таким образом, следует ожидать, что перфторированные ароматические структуры обладают более высокой термостабильностью по сравнению с их водородсодержащими аналогами. Однако при введении перфторароматических групп и перфторалифатических фрагментов в структуру полимера в большинстве случаев возникают синтетические сложности, к тому же это часто приводит к значительному удорожанию полимера. Энергия разрыва N–N связи достаточно низкая, но гетероциклические полимеры, такие как поли-1,3,4-оксидиазолы, содержащие N–N связи, обладают достаточной термостабильностью благодаря резонансной стабилизации структуры [59]. Дополнительные связи (водородная связь, диполь-дипольные взаимодействия, Ван-дер-Ваальсовы силы) вносят большой вклад в стабилизацию полимера. Благодаря этим силам происходят межмолекулярные взаимодействия между цепями полимера, и они влияют на такие свойства, как температура стеклования и модуль упругости.

Чистота полимера также является важным фактором, влияющим на термоустойчивость. Полимеры, содержащие примеси металлов или металлоорганических соединений, как правило, являются менее термоустойчивыми по сравнению с их аналогами, не содержащими данные примеси. Примеси металлов или металлоорганических соединений катализируют разложение полимеров при высоких температурах, особенно в присутствии воздуха. Металлы или металлоорганические соединения часто попадают в состав полимеров, так как они используются в качестве катализаторов при синтезе мономеров и/или полимеризации [60].

Большинство факторов, рассмотренных выше, от которых зависит термическая стабильность полимеров, влияют и на фталонитрильные полимеры. Полимеры на основе фталонитрилов имеют сильно развитую трехмерную полимерную структуру, состоящую из резонансно-стабилизированных ароматических гетероциклических структур (политриазин, полиизоиндолин, полифталоцианин). Связи в данных гетероциклических структурах имеют высокие энергии диссоциации, что свидетельствует о высокой термической стабильности фталоцианиновых и политриазиновых структур. К тому же для большинства фталонитрильных полимеров характерно низкое содержание “активных” атомов водорода (например, на алифатических заместителях) в структуре полимера, что придает им высокую термоокислительную стабильность. “Активные” атомы водорода легко окисляются, что приводит к термической деструкции полимера [61].

Термическая стабильность фталонитрильных полимеров может меняться в зависимости от структуры связывающего фрагмента фталонитрильного мономера, выбора отверждающего агента и условий постотверждения.

В общем случае полимеры, полученные из фталонитрильных мономеров, содержащих жесткие ароматические связывающие фрагменты, такие как фениленовый или бифениленовый, обладают более высокой термической стабильностью и модулем упругости по сравнению с полимерами, полученными из мономеров, содержащих алкильные и другие термически неустойчивые фрагменты. От выбора отверждающего агента зависит структура полученного полимера, а тем самым его термические характеристики. К тому же использование металл-содержащих отверждающих агентов приводит к уменьшению термоокислительной стабильности фталонитрильных полимеров [41]. При увеличении продолжительности и температуры постотверждения в основном происходит увеличение степени отверждения, в результате чего образуются кросс-сшивки и формируется более развитая трехмерная полимерная сетчатая структура, что приводит к увеличению температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) (рисунок 18) [43] и термической стабильности полимера [62].

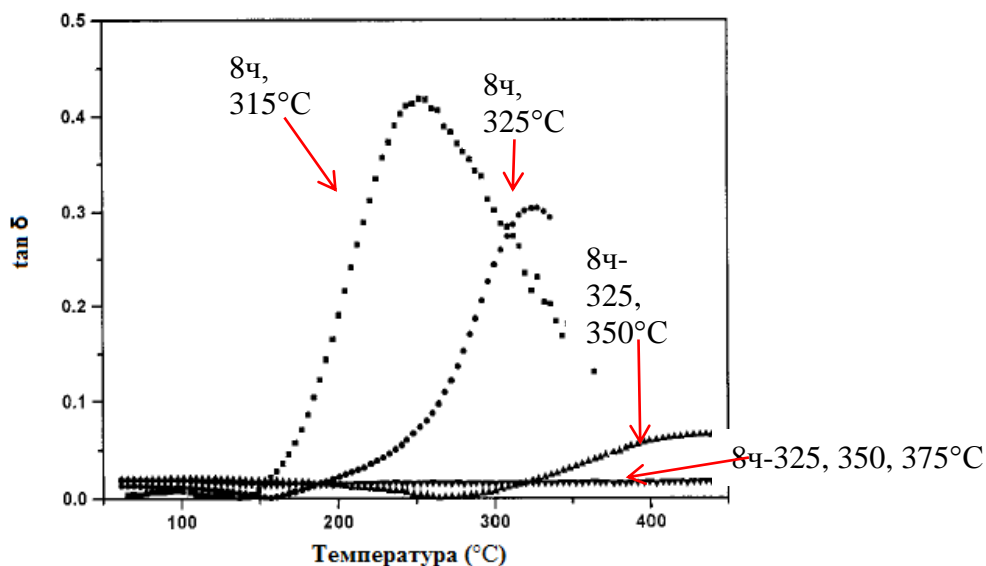


Рисунок 18 – Влияние условий постотверждения на температуру стеклования фталонитрильного полимера [43]

Влияние условий постотверждения на термическую стабильность полимера на основе 1,6-бис(3,4-дицианофенокси)нафталина (рисунок 19) показано на рисунке 20.

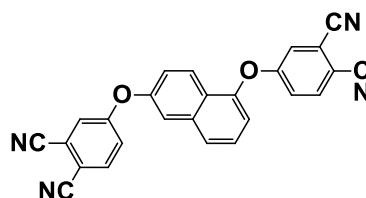


Рисунок 19 – Структурная формула 1,6-бис(3,4-дицианофенокси) нафталина



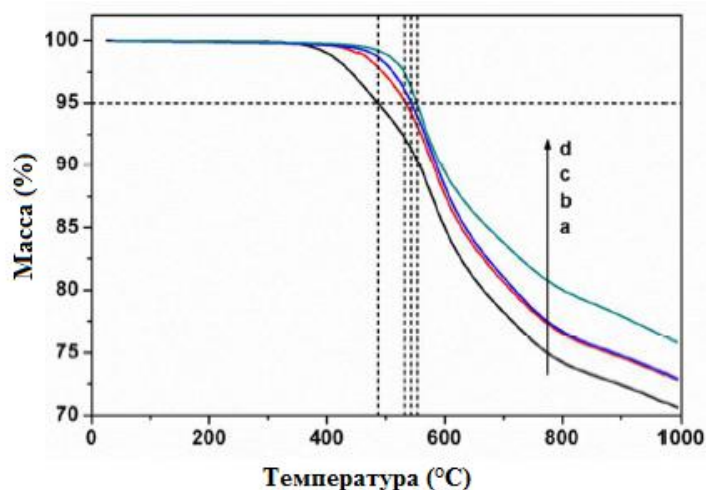


Рисунок 20 – Влияние условий постотверждения на термическую стабильность полимера на основе 1,6-бис(3,4-дицианофенокси)нафталина [62], где **a**, **b**, **c**, **d** – образцы полимера, постотвержденные при следующих условиях: **(a)** 270°C в течение 5 ч, 300°C в течение 5 часов; **(b)** 270°C в течение 5 ч, 300°C в течение 5 часов, 340°C в течение 5 ч; **(c)** 270 °C в течение 5 ч, 300 °C в течение 5 часов, 340 °C в течение 5 ч, 370°C в течение 5 ч; **(d)** 300°C в течение 5 часов, 340°C в течение 5 ч, 370°C в течение 5 ч, 400°C в течение 5 ч

### 1.3.2 Кислородный индекс фталонитрильных полимерных матриц

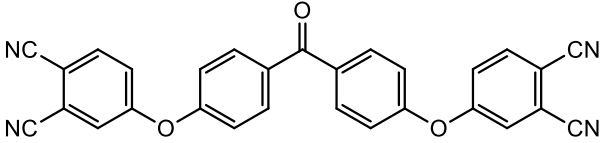
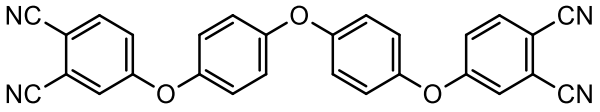
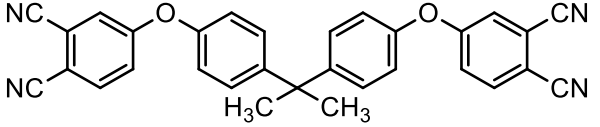
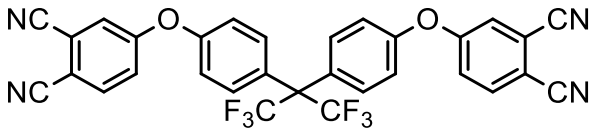
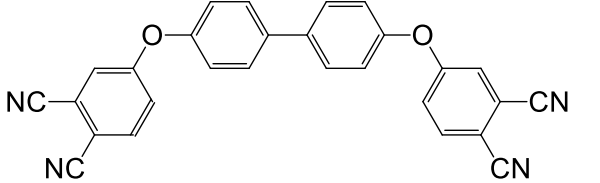
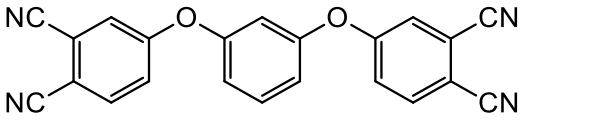
Кислородный индекс (КИ) является параметром, характеризующим горючесть и пожароопасность материала. Коксовый остаток может выступать в качестве критерия для оценки кислородного индекса (КИ) полимеров по уравнению Ван Кревелена [63]. Кислородный индекс (КИ) - минимальное объемное процентное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором возможно свечеобразное горение материала после воспламенения [64]. Для полимеров, не содержащих галогены в своем составе, КИ можно линейно выразить через коксовый остаток [63]:

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4[\text{КО}], \text{ где КИ - кислородный индекс, КО - коксовый остаток (\%).}$$

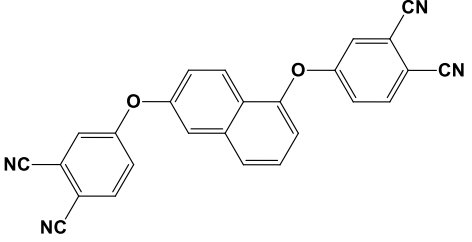
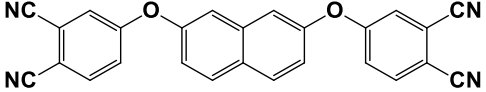
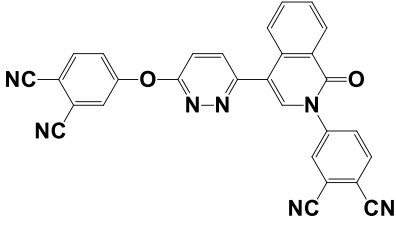
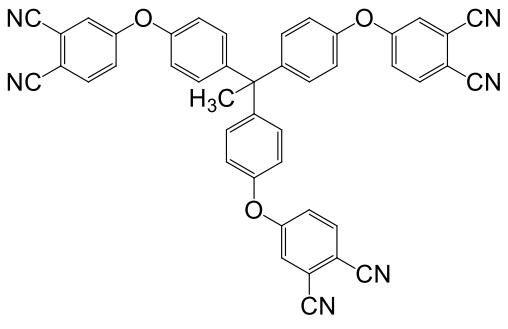
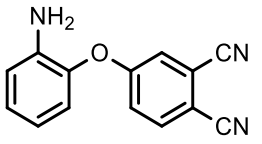
Из этого уравнения следует, что чем выше коксовый остаток полимерного материала, тем большей пожароустойчивостью он обладает. Для фталонитрильных полимеров характерно высокие значения коксового остатка (60-80% в атмосфере азота). Материалы, у которых КИ составляет 26 или выше относятся к пожароустойчивым [64]. К примеру, КИ полимера на основе 1,6-бис(3,4-дицианофенокси) нафталина, вычисленного по уравнению ван Кревелена равен 48 [62]. Таким образом, фталонитрильные полимеры обладают высокой пожароустойчивостью.

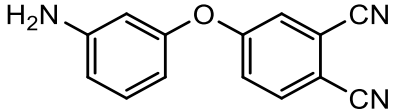
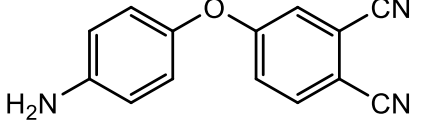
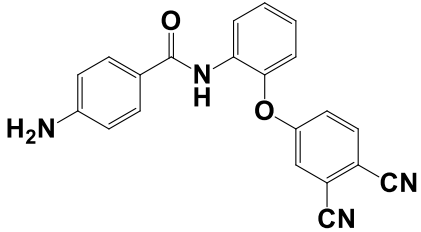
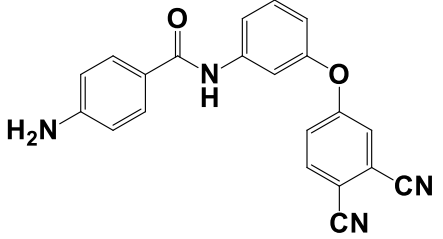
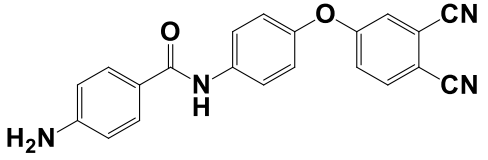
В таблице 3 приведены термические и термоокислительные характеристики фталонитрильных мономеров и отвержденных полимеров на их основе. Из таблицы 3 видно, что фталонитрильные полимеры обладают высокими термическими и термоокислительными характеристиками.

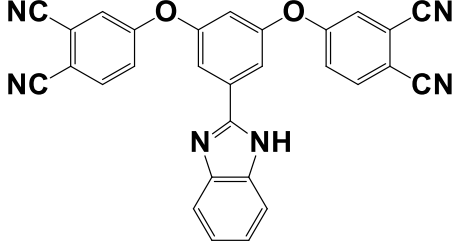
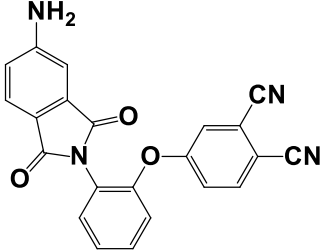
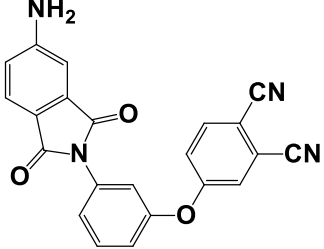
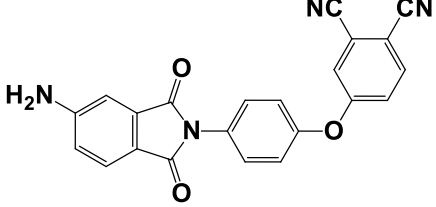
Таблица 3 – Термические характеристики фталонитрильных мономеров и отвержденных полимеров на их основе

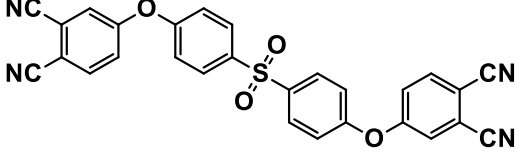
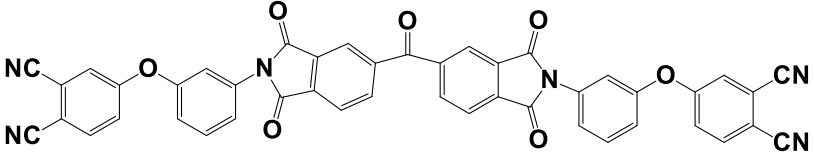
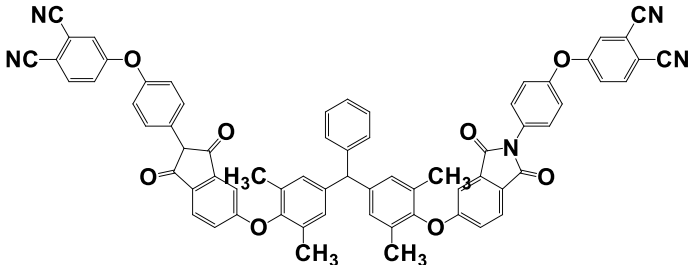
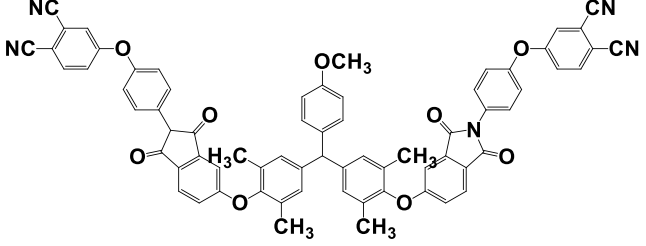
Структурная формула	Тпл./Тст., °C мономера	Тст., °C полимера	T <sub>5%</sub> (°C) N <sub>2</sub> /воздух	КО N <sub>2</sub> /воздух, %	Ссылка
	216-218				[4]
	191-193				[65]
	194-200	>450	490/450	72-73 (N <sub>2</sub> )	[16]
	235-238	>450	500/460	67,5 (N <sub>2</sub> )	[16]
	235	>450	500	71-73(N <sub>2</sub> )	[16]
	185-190	>500	527	70(N <sub>2</sub> )	[46]

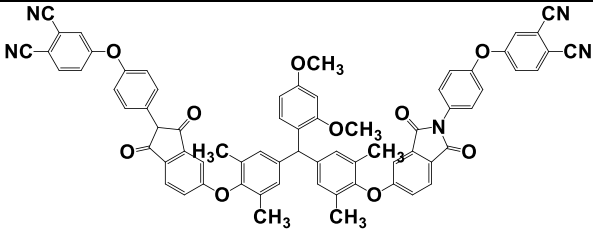
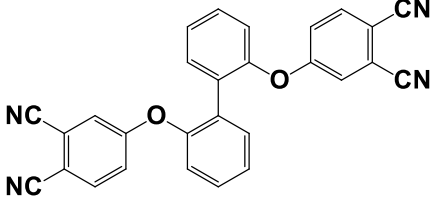
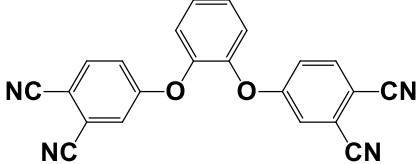
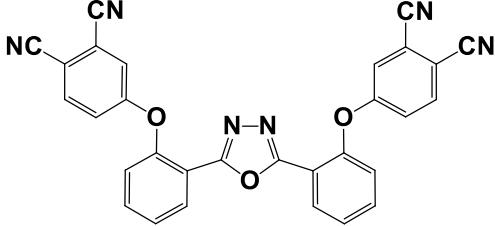
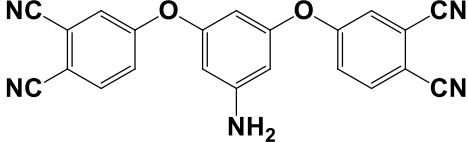
	75	>550	~570	80 (N <sub>2</sub> ) 0 (воздух)	[81]
	60	>550		78 (N <sub>2</sub> ) 0 (воздух)	[66]
	42	>550	513	73 (N <sub>2</sub> )	[78]
	60-80	>450	495/505	70 (N <sub>2</sub> )	[81]
	60-80	>450		70(N <sub>2</sub> )	[11]
	75-90	>450	~490/495	56-65/4,3-8	[9]

	222	>465	553/549	75,80	[62]
	195	411	495/506	70/0	[15]
	291-292		506– 514/ 519 – 521	76 – 78/ 39-41	[51]
	105	>380	556/543	79	[14]
	121.7	582	527/505	74/0	[91]

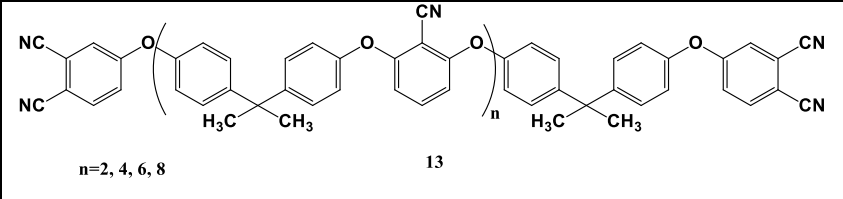
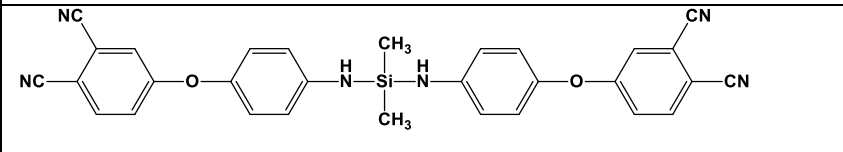
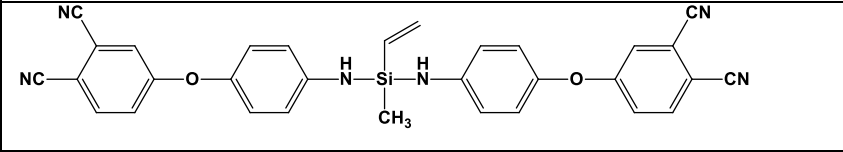
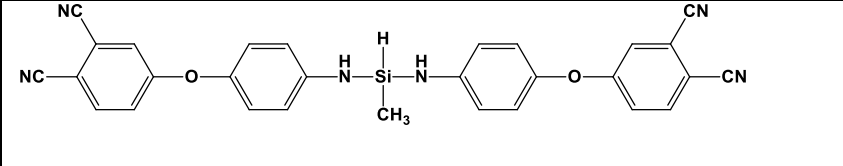
	172.5	565	430/441	73/17,6	[91]
	135	580	528/518	75,1/1,8	[91, 86]
	88	>500	517/496	75	[88]
	181	>500	506/501	66	[88]
	239	>500	531/502	69	[88]

	250	>450	555/543	80/25	[67]
	100	465	529/520	70/0	[68]
	204	435	525/514	67/0	[68]
	242	465	528/514	62/0	[68]

	230-233	337	418 – 436/ 441 – 450	57-59	[12]
	246	>450		60-65 (N <sub>2</sub> )	[6]
	242-246	>450	533/424	76/48	[69]
	251-254	>450	429/421	74/45	[69]

	256-261	>450	428/416	73/43	[69]
	156	350	444/437	64/0	[70]
	189	>500	490/488	69/0	[70]
	266	>500	512/500	69/15	[70]
	214	>350	530	70,6	[71]



 <p>n=2, 4, 6, 8</p> <p>13</p>	~60	>450	500-511/ 498-511	66-76/36-61	[82]
	59	>450	539/558	80,2/12,5	[86]
	40	>450	541/543	82,4/11,3	[86]
	42	>450	570/562	82,6/10,1	[86]

### 1.3.3 Влагопоглощение фталонитрильных полимеров

Влагопоглощение является важной характеристикой связующих в ПКМ. Влагопоглощение вычисляется по следующему уравнению:

$$\text{Влагопоглощение (\%)} = (M_2 - M_1) / M_1 \cdot 100,$$

где  $M_1$  и  $M_2$  масса полимера в сухом состоянии и после выдерживания в воде.

Полимеры на основе фталонитрилов имеют небольшие значения влагопоглощения, как правило, менее 4% масс. [12, 14, 15, 62]. Например, максимальное влагопоглощение для полимера на основе 1,6-бис(3,4-дицианофенокси)нафталина (рисунок 19) наблюдалось при кипячении в дистиллированной воде в течение 50 часов и составило около 3% [62]. На рисунке 21 приведена зависимость влагопоглощения от продолжительности кипячения в дистиллированной воде.

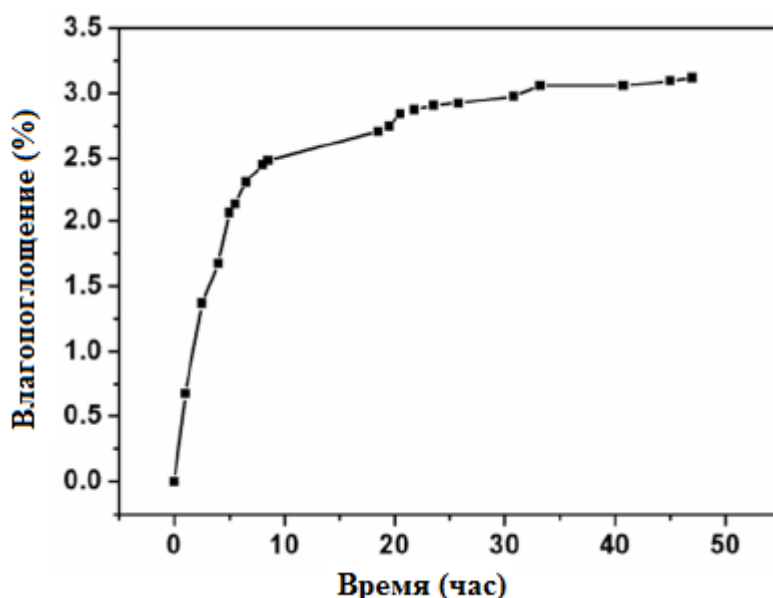


Рисунок 21 – Влагопоглощение полимера на основе 1,6-бис(3,4-дицианофенокси)нафталина[62]

Для полимера на основе 2,7-бис(3,4-дицианофенокси)нафталина (2,7-БДЦН) при выдерживании в дистиллированной воде в течение месяца влагопоглощение достигало 2,5% масс. [15]. Исследования с помощью динамического механического анализа показало, что для влагонасыщенного полимера на основе 2,7-БДЦНа происходит уменьшение температуры стеклования с 411°С до 400°С (рисунок 22). Кроме наличия  $\alpha$ -релаксационных процессов ( $T_g$ ) наблюдается пик при 140°С, который может быть связан с влиянием поглощенной воды на свойство полимера и  $\beta$ -переход. Поглощенная вода действует как пластификатор в полимерной матрице, она уменьшает межмолекулярные силы, что приводит к увеличению подвижности молекулярных цепей [72]. Кроме того, следует отметить, что полимер на основе 2,7-БДЦНа, содержащий 2,5 % масс. воды, имел

высокий модуль упругости 3,3 ГПа при 30 °С, который показывает, что влагопоглощение лишь незначительно влияет на модуль упругости фталонитрильных полимеров [15]. Максимальное влагопоглощение для полимера на основе бис-[4-(3,4-дицианофенокси)фенил]сульфона (рисунок 4) при выдерживании в дистиллированной воде в течение 69 дней составило 3,3% масс. Для влагопоглощенного полимера также наблюдается понижение температуры стеклования на 15°С по сравнению с сухим полимером [12].

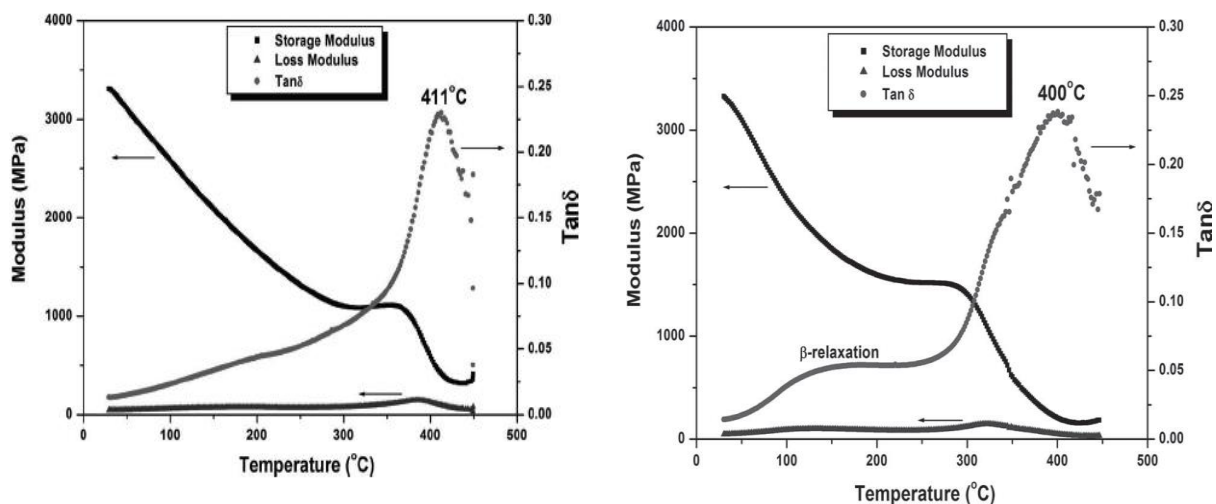
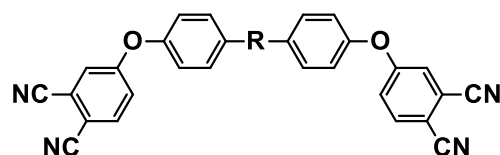


Рисунок 22 – Динамический механический анализ полимеров на основе 2,7-бис(3,4-дицианофенокси)нафталина (2,7-БДЦН): (А) сухого полимера; (В) полимера содержащего 2.5 % (масс.) воды после влагопоглощения (скорость нагрева 5 °С/мин) [15]

Влагопоглощение фталонитрильных полимеров сравнимо с влагопоглощением большинства полиамидов. Низкое влагопоглощение полимера на основе фталонитрилов обусловлено высокой степенью сшивки между молекулярными цепями и маленькой концентрацией гидрофильных групп [14].

#### 1.4 Обзор существующих фталонитрильных связующих

В исследовательской лаборатории военно-морских сил США были разработаны фталонитрильные мономеры, содержащие ароматические связывающие фрагменты, соединенные с помощью простых эфирных связей. Среди них мономеры 4,4'-бис(дицианофенокси) бифенил (BPh), 2,2-бис [4-(3,4-дицианофенокси)фенил]пропан (BAPh) и 2,2-[4-(3,4-дицианофенокси)фенил]гексафторпропан (6FPh) привлекли к себе особое внимание исследователей (рисунок 23) [16].



№	R	Соединение
1	–	ВPh
2	CH <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub>	ВАPh
3	CF <sub>3</sub> CCF <sub>3</sub>	6FPh

Рисунок 23 – Структуры фталонитрильных мономеров, содержащих ароматические фрагменты, соединенные с помощью эфирных связей

Для отверждения мономеров в качестве отверждающего агента был использован м-АФБ (таблица 1). Структура связывающего фрагмента достаточно сильно влияет на характер отверждения и свойства полимера. Температура начала полимеризации для 6FPh (250-252°C) ниже, чем для ВАPh (270°C). Авторы предполагают, что 6FPh более восприимчив к нуклеофильной атаке диамина в связи с тем, что имеется электроноакцепторная  $-C(CF_3)_2-$  группа, в то время как мономер ВАPh содержит электронодонорную  $-C(CH_3)_2-$  группу. Также было исследовано окислительное старение полимеров при нагревании в течение 100 часов при температурах 315 и 343°C (таблица 4). Результаты показали, что полимер, содержащий  $-(CF_3)_2-$  группу, обладает более высокой термоокислительной стабильностью по сравнению с полимерами на основе ВАPh и ВPh. Эксплуатационные характеристики при высоких температурах для всех трех фталонитрильных полимеров оказались выше по сравнению с полиимидным полимером ПМР-15 [16, 53].

Таблица 4 – Окислительное старение различных фталонитрильных полимеров при нагревании в течение 100 часов при 315 °С и 343 °С (в скобках указаны потеря массы в %)

Полимер	Потеря массы в г/см <sup>2</sup> при различных температурах	
	315°C	343°C
ВАPh	0,003 (1,4%)	0,016 (4,9 %)
ВPh	0,002 (< 1 %)	0,019 (5,8 %)
6FPh	0,002 (< 1 %)	0,007 (2,5%)
ПМР-15	0,014	0,027

Значения модулей упругости фталонитрильных полимеров приведены на рисунке 24. Из графика видно, что модуль упругости полимера на основе ВАPh выше по сравнению с ВPh и 6FPh.

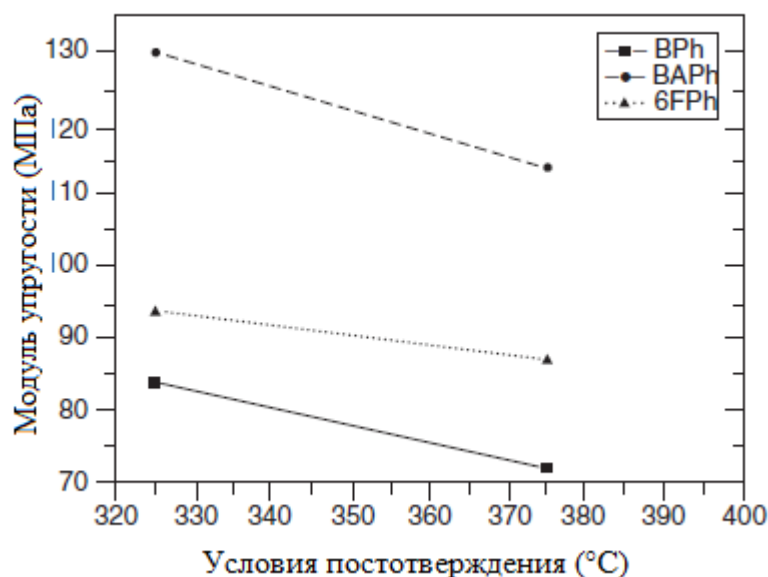


Рисунок 24 – Значения модулей упругости для полимеров на основе BPh, BAPh, 6FPh

Термогравиметрический анализ показал, что постотвержденные образцы не разлагаются до 450°C, а выход коксового остатка для полимеров на основе 6FPh и BAPh, составил примерно 50-60% в атмосфере азота [16].

Термореактивные полиимиды, широко применяемые при получении высокотемпературных ПКМ, демонстрируют аналогичные значения механических свойств, но они не обладают такой же термоустойчивостью и устойчивостью к окислению, которая наблюдается у материалов на основе фталонитрильных связующих [73]. Кроме того, при отверждении полиимидов выделяется большое количество газообразных веществ, тогда как при отверждении ФН связующих не происходит выделение никаких низкомолекулярных продуктов, приводящих к образованию пор [74].

Были синтезированы мономеры, содержащие фталонитрильные и имидные связывающие фрагменты [6, 75, 76]. На рисунке 25 приведена типичная структура и метод синтеза мономера [6].

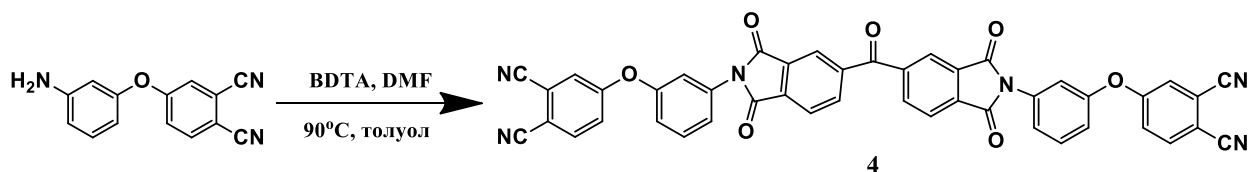


Рисунок 25 – Синтез фталонитрильного мономера, содержащего имидный фрагмент (4) [6]

Диамин м-АФБ был использован в качестве отверждающего агента. В работе использовали следующие режимы отверждения: нагревание при 210°C в течение 4 часов, 260°C в течение 8 часов, 316°C в течение 16 часов, 350°C в течение 4 часов, 375°C в

течение 12 или 24 часов. Для фталонитрильных мономеров, содержащих бисфенольные связывающие фрагменты [6, 77], при увеличении температуры постотверждения от 350°C до 375°C термическая стабильность полимера увеличивается, а для фталонитрильных мономеров, содержащих имидный фрагмент, наблюдается противоположный эффект (происходит падение термоокислительной стабильности). При отверждении в одинаковых условиях термическая и термоокислительная стабильность полимера на основе имидсодержащих фталонитрильных мономеров выше, чем для полимера на основе бисфенолсодержащих мономеров **1-3** (рисунок 23). Так как термоокислительная устойчивость имидного фрагмента меньше, чем стабильность ароматических гетероциклических структур (триазин, фталоцианин, полиизоиндолин), образующихся в процессе полимеризации, при нагревании полимера вначале происходит деструкция имидного кольца [6].

Как уже говорилось, одним из недостатков фталонитрильных мономеров является высокая температура плавления и низкий интервал перерабатываемости, так как при полимеризации вязкость смеси мономер/отвердитель быстро растет, что позволяет использовать только очень низкие концентрации отвердителя. К тому же маленький интервал перерабатываемости осложняет формование крупногабаритных изделий. Интервал перерабатываемости можно увеличить, уменьшая температуру плавления мономера, а для этого необходимо увеличить гибкость связывающего фрагмента.

Группой Т. Келлера была синтезирована серия фталонитрильных олигомеров на основе резорцина (МЕРh), имеющие низкие температуры размягчения [78]. Для синтеза олигомеров была использована модифицированная реакция Ульмана [79, 80] между диалогенбензолом и бисфенолом. В результате данной реакции образуется промежуточный олигомерный продукт, содержащий концевые гидроксильные группы, к которым с помощью реакции нуклеофильного замещения с 4-нитрофтalonитрилом прикрепляют фталонитрильные фрагменты (рисунок 26).

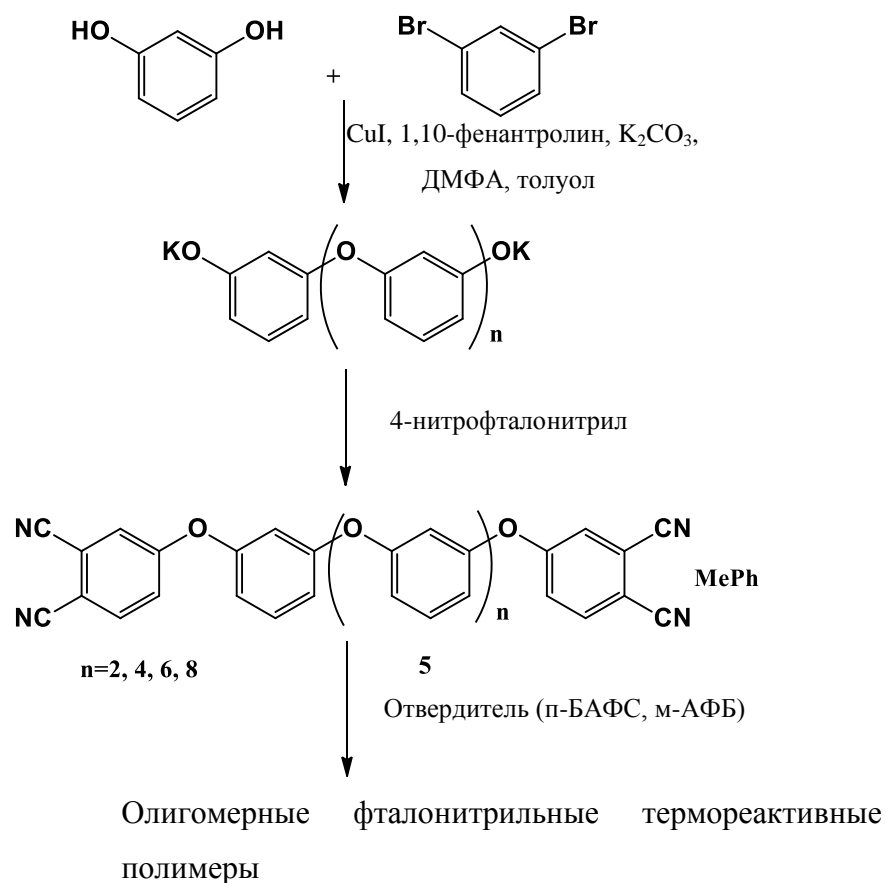


Рисунок 26 – Схема синтеза фталонитрильных олигомеров (MePh), имеющих низкие температуры плавления и полимеров на их основе

В качестве инициатора были использованы м-АФБ и п-БАФС (таблица 1). Термический анализ показал, что термоокислительная стабильность фталонитрильных полимеров не зависит от выбора инициатора, а зависит от режима отверждения фталонитрильных мономеров с различными связывающими фрагментами. Также проведена сравнительная характеристика фталонитрильных олигомеров (MePh) с фталонитрильными мономерами RPh и BPh (рисунок 27).

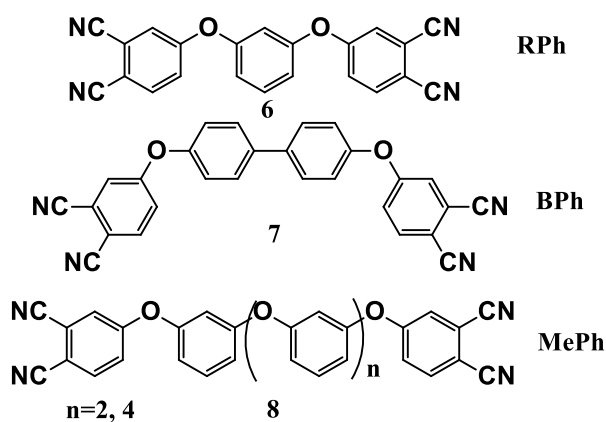


Рисунок 27 – Структуры фталонитрильных мономеров RPh, BPh, и MePh

Термическая и термоокислительная стабильность полимеров на основе RPh и BPh оказалась выше, чем для полимеров на основе MEPh ( $n = 2$  и  $n = 4$ ), когда процесс постотверждения проводили при температуре  $375^{\circ}\text{C}$ . Это, по-видимому, связано с более высокой плотностью поперечных кросс-сшивок в полимерах на основе RPh и BPh. Однако термические характеристики полимеров на основе олигомерных фталонитрилов можно улучшить при проведении постотверждения в течение 8 часов при  $425^{\circ}\text{C}$  [78]. Динамический механический анализ показал, что модуль упругости всех полимеров на основе фталонитрила, содержащих резорциновые фрагменты (RPh и MEPh), при температуре  $40^{\circ}\text{C}$  был около 1 ГПа. Модуль упругости фталонитрильного полимера на основе BPh составил около 100 ГПа при  $40^{\circ}\text{C}$ . Такая большая разница в модуле упругости, по мнению авторов работы, обусловлена более высокой жесткостью структуры полимера, образованного фталонитрильным мономером, содержащим бифенильный фрагмент [78]. Однако авторы не приводят данных о повторном проведении данного эксперимента и подтверждения такого аномально высокого значения модуля упругости. Температуры стеклования полностью отвержденных фталонитрильных полимеров оказались выше  $450^{\circ}\text{C}$ . Температура начала разложения для всех полимеров (RPh, BPh и MEPh) составила около  $500^{\circ}\text{C}$ . К тому же следует упомянуть, что коксовый остаток для всех отвержденных олигомеров был более 70%, а для MEPh с  $n=4$  – выше 80 %.

Переработка фталонитрильного мономера на основе бисфенола А (BAPh-мономер) (рисунок 28) осложнена из-за небольшого интервала перерабатываемости ( $55^{\circ}\text{C}$ ), так как мономер плавится при  $195^{\circ}\text{C}$ , а реакция отверждения уже начинается примерно при  $250^{\circ}\text{C}$ . К тому же образующийся термореактивный полимер является довольно хрупким из-за высокой плотности сшивок. В работах [11, 41] был синтезирован фталонитрильный олигомер, содержащий фрагменты бисфенола-А (BAPh-олигомер) (рисунок 28).

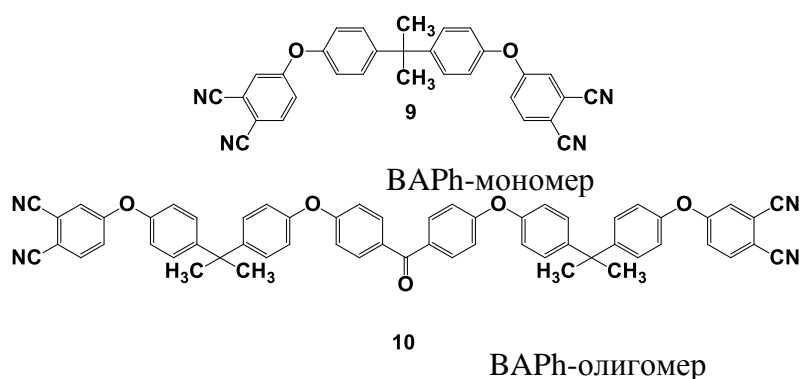


Рисунок 28 – Структурные формулы BAPh-мономера (**9**) и BAPh-олигомера (**10**)



Для VAPh-олигомера наблюдается значительное улучшение перерабатываемости, так как олигомер начинает размягчаться при 75°C и при температуре 145°C полностью переходит в вязкотекучее состояние. Таким образом, для VAPh-олигомера происходит увеличение интервала перерабатываемости почти в 2 раза по сравнению с VAPh-мономером, без уменьшения термоокислительной стабильности. VAPh-мономер и VAPh-олигомер были отверждены в присутствии 3 % масс. п-БАФС в одинаковых условиях при нагревании до 375 °С. На рисунке 29 приведена зависимость модуля упругости при нагревании до 450 °С для полимеров на основе VAPh-мономера и VAPh-олигомера.

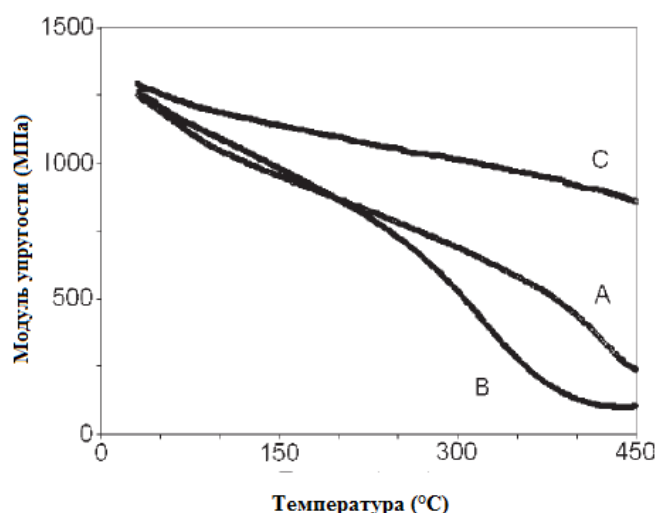


Рисунок 29 – Зависимость модуля упругости от температуры при нагревании до 450°C для полимеров на основе VAPh-мономера и VAPh-олигомера, отвержденных в присутствии 3 % масс. п-БАФС: (А) полимер на основе VAPh-мономера отвержденный при температуре 375°C, (В) полимер на основе VAPh-олигомера отвержденный при температуре 375°C, (С) полимер на основе VAPh-олигомера, отвержденный при температуре 425°C [11]

Для обоих полимеров происходит переход из вязкоупругого состояния в высокоэластичное. Так как расстояние между узлами полимерной сетки для термореактивного полимера на основе VAPh-олигомера больше, чем для полимера на основе VAPh-мономера, он более склонен проявлять свойства эластомера. При нагревании от 30°C до 450°C модуль упругости для полимеров на основе VAPh-мономера и VAPh-олигомера уменьшился от 1260 до 240 МПа и от 1260 до 100 МПа, соответственно. Образец полимера на основе VAPh-олигомера, постотвержденный дополнительно в течение 4 ч при 375°C и в течение 8 ч при 425°C, имел улучшенные показатели модуля упругости при нагревании до 450°C. Поэтому отверждение олигомера при повышенных температурах увеличивает степень отверждения и модуль упругости [11].

Группой Т. Келлера были синтезированы фталонитрильные олигомеры **11** и **12** (рисунок 30) с низкими температурами стеклования (60-80°C) и, следовательно,

обладающие хорошей перерабатываемостью [81]. Отверждение олигомеров проводили в присутствии 3 масс. % п-БАФС (таблица 1) при 375-400°C. Полученные отвержденные полимеры теряли 5% массы при нагревании до 495°C, коксовый остаток при нагревании в атмосфере азота до 1000°C составлял 70%. ДМА анализ показал монотонное падение модуля упругости от 1300 до 700 МПа, что свидетельствует об отсутствии расстекловывания вплоть до 450°C. Полимер, полученный из олигомера **11**, обладает более высокой термической устойчивостью по сравнению с полимером на основе олигомера **12**, что связано с более высокой плотностью поперечных связей. В образовании дополнительных кросс-сшивок участвуют ацетиленовые фрагменты [81].

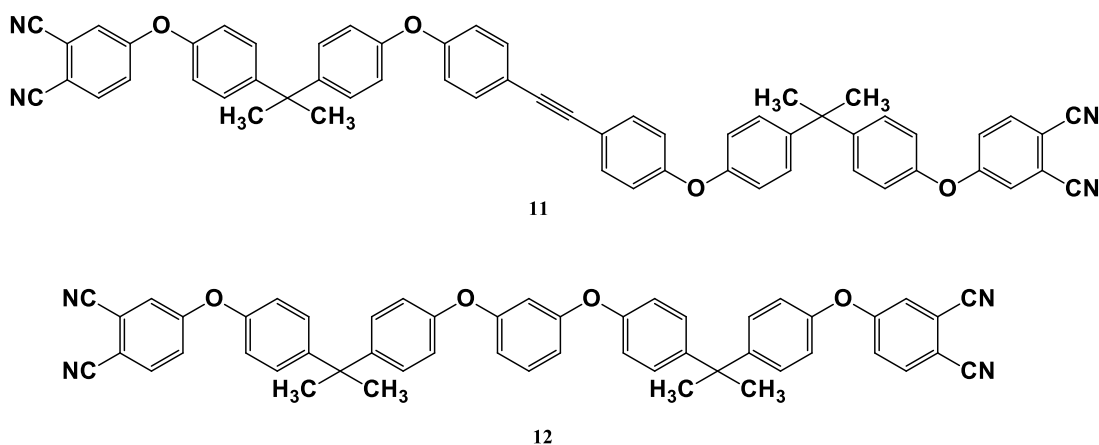


Рисунок 30 – Структурные формулы алкенил-содержащего олигомера (**11**) и олигомера, не содержащего алкенильную группу (**12**)

Китайскими исследователями были синтезированы и исследованы фталонитрильные олигомеры с различной длиной цепи, содержащие дополнительные нитрильные группы (рисунок 31) [82].

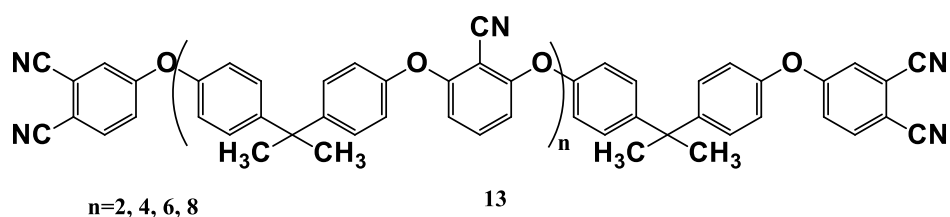


Рисунок 31 – Структура фталонитрильного олигомера с дополнительными нитрильными группами (**13**)

Данные олигомеры имеют низкие температуры стеклования (~60°C) и начинают полимеризоваться при 220°C в присутствии (2-6% масс.) инициатора 2,6-бис(4-диаминобензокси) бензонитрила (БДБ) (рисунок 9). Выход коксового остатка полностью отвержденных связующих в инертной атмосфере (N<sub>2</sub>) при 800°C составил около 65 %, а в атмосфере кислорода при 600°C около 70%. Деструкция полимеров в атмосфере азота начиналась при нагревании выше 460°C. При увеличении концентрации отверждающего агента происходит улучшение термических характеристик полимеров. Однако при

увеличении длины фталонитрильных олигомеров  $n$  от 2 до 8 происходит уменьшение термической стабильности полимеров. Введение дополнительных нитрильных групп приводит к увеличению скорости образования кросс-сшивок и увеличению термической стабильности полимера [82].

При разработке полимеров, обладающих стабильными эксплуатационными характеристиками в окислительной среде при высоких температурах, в структуру полимера вводят термически стабильные структурные фрагменты, такие как ароматические и гетероциклические кольца или различные гетероэлементы: кремний, кислород или фосфор [9].

Исследовательской группой Т. Келлера были получены фталонитрильные олигомеры, содержащие трифенилфосфиноксидный фрагмент [9]. Схема синтеза олигомеров (**14a**, **14b**) приведена на рисунке 32.

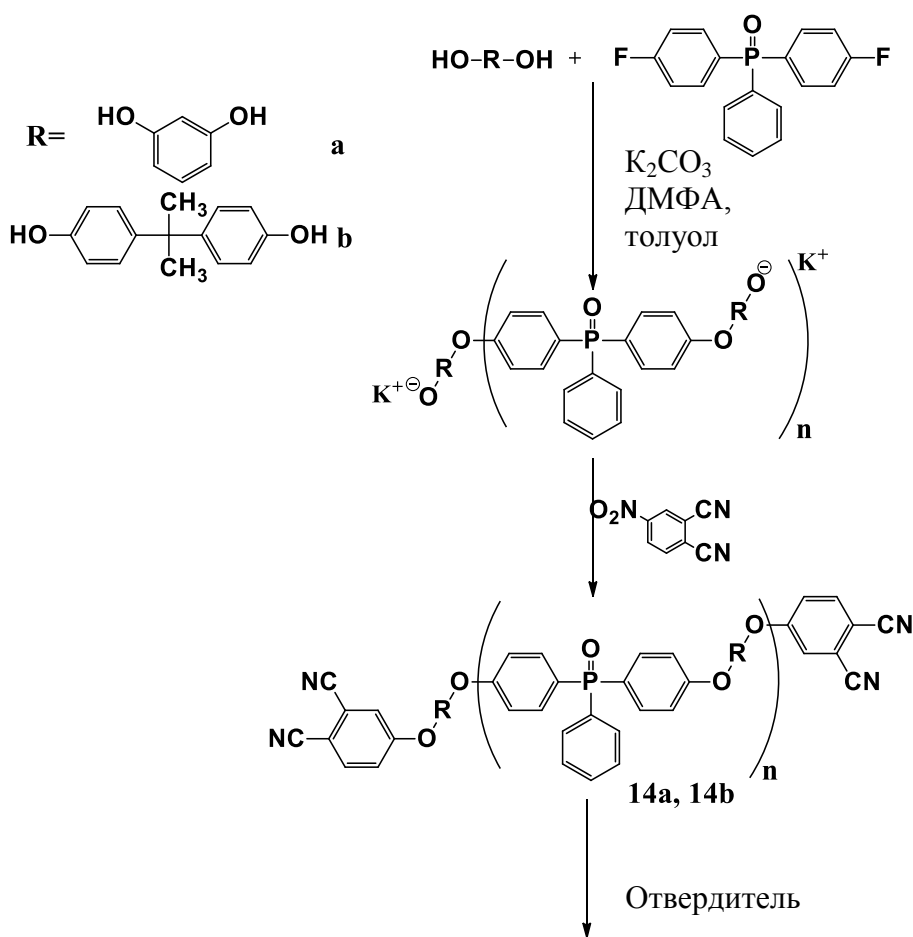


Рисунок 32 – Термореактивный полимер и олигомеры

Данные олигомеры имеют достаточно гибкий связывающий фрагмент между реакционноспособными фталонитрильными группами, поэтому они начинали размягчаться уже при 75-90°C и полностью переходили в вязкотекучее состояние при 150°C. Процесс отверждения олигомеров **14a** и **14b** проводили при 375-400°C в

присутствии 3% масс. п-БАФС (таблица 1). Данные олигомеры имели широкий интервал перерабатываемости (~100°C). Отвержденные полимеры обладали высоким выходом коксового остатка при нагревании до 1000°C в атмосфере азота (60-65%). Потеря 5% массы в атмосфере воздуха происходила при температуре около 490°C. ДМА анализ показал линейное уменьшение модуля упругости при нагревании до 400°C от 2800 МПа до 500 МПа, что свидетельствует об отсутствии расстекловывания [9].

По сравнению с полимерами на основе кетон-содержащих фталонитрильных олигомеров (**10** и **15**) (рисунок 33) [11,83] полимеры, полученные из олигомеров **14a** и **14b**, обладали более высокой термоокислительной стабильностью [9].

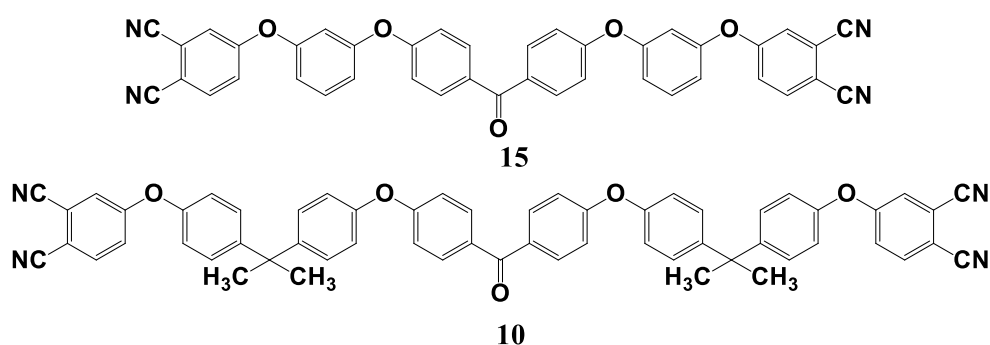


Рисунок 33 – Структурные формулы кетонсодержащих фталонитрильных олигомеров [9,11,83]

При выдерживании в атмосфере кислорода при 400°C потеря массы фталонитрильных полимеров, содержащих трифенилфосфиноксидный фрагмент, составила 7,9-10,8%, в то время как полимеры на основе кетон-содержащих фталонитрильных олигомеров (**10** и **15**) теряли 17,1-20,4 % массы.

При длительном выдерживании при высоких температурах в окислительной среде наблюдалось растрескивание полимеров, однако полимеры на основе **14a** и **14b** растрескивались в меньшей степени по сравнению с полимерами на основе кетонсодержащих фталонитрильных олигомеров (**10** и **15**). На рисунках 34 и 35 приведены фотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, при исследовании полимеров на основе **10** и **14b** до (А) и после (В) длительного термоокислительного старения (нагревание в атмосфере воздуха от 250 до 400°C в течение 8 часов [9]).

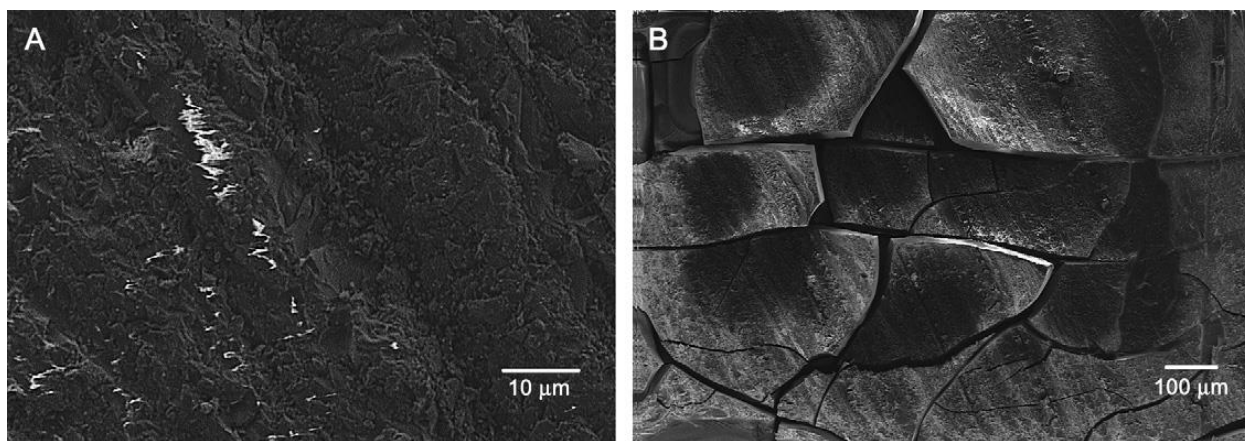


Рисунок 34 – Фотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, при исследовании полимера на основе олигомера **10**: До (А) и после (В) длительного термоокислительного старения [9]

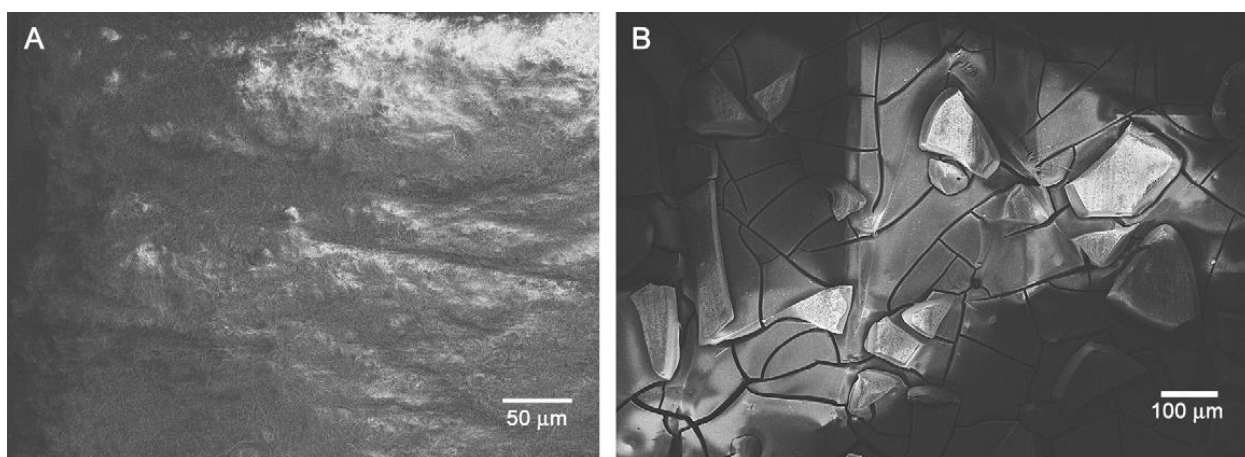


Рисунок 35 – Фотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, при исследовании полимера на основе **14b**: До (А) и после (В) длительного термоокислительного старения [9]

Из-за высокой жесткости структуры и сильных межмолекулярных взаимодействий фталонитрильные мономеры имеют низкую растворимость, что ограничивает их применение. Хотя введение гибких сегментов в основную цепь фталонитрильных мономеров и приводит к улучшению растворимости и перерабатываемости, однако в данном случае происходит уменьшение термической стабильности. Ранее было замечено, что введение кремний-содержащих фрагментов в структуру ароматических полимеров, таких как полиэфиры и полиамидимиды, приводит к улучшению растворимости и термической стабильности [84, 85]. Китайские ученые, учитывая этот факт, синтезировали кремний-содержащие фталонитрильные мономеры [86]. Схема синтеза мономеров приведена на рисунке 36.

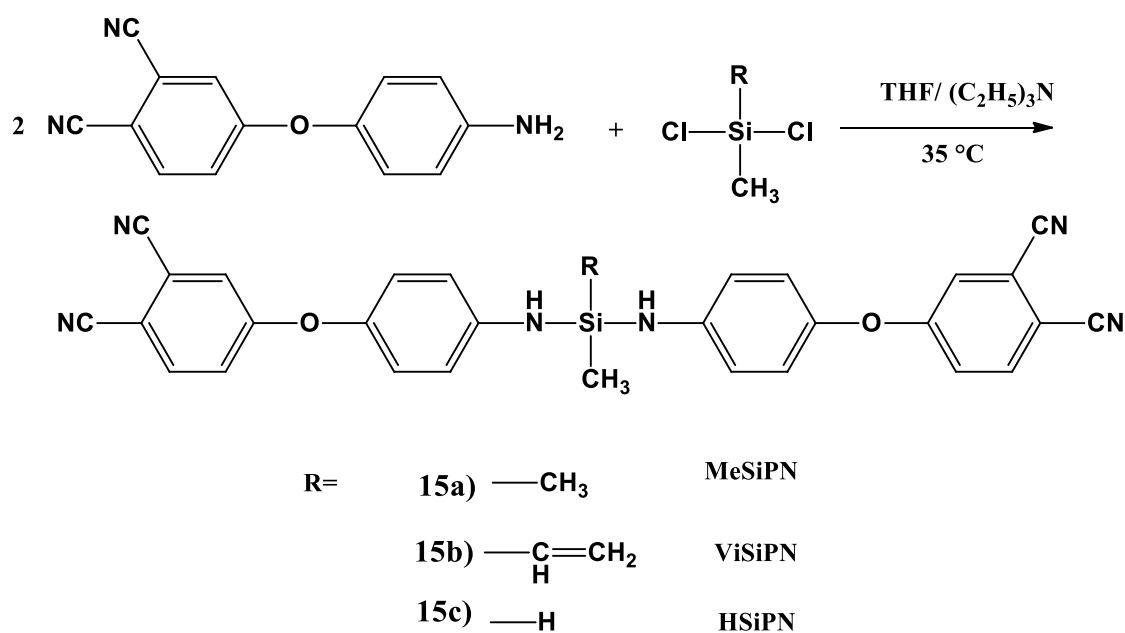


Рисунок 36 – Схема синтеза кремний-содержащих фталонитрильных мономеров: MeSiPN, ViSiPN, HSiPN [86]

По данным исследователей полученные мономеры хорошо растворялись в органических растворителях, таких как тетрагидрофуран, ацетон, диметилформамид и др., имели небольшие температуры плавления (40-59°C) и являются гидролитически стабильными на воздухе. ДСК анализ показал, что MeSiPN, ViSiPN и HSiPN способны к самоинициируемому отверждению, причем экзотермические пики, соответствующие самоинициируемому реакциям, появляются в интервале 255-281°C (рисунок 37) [86].

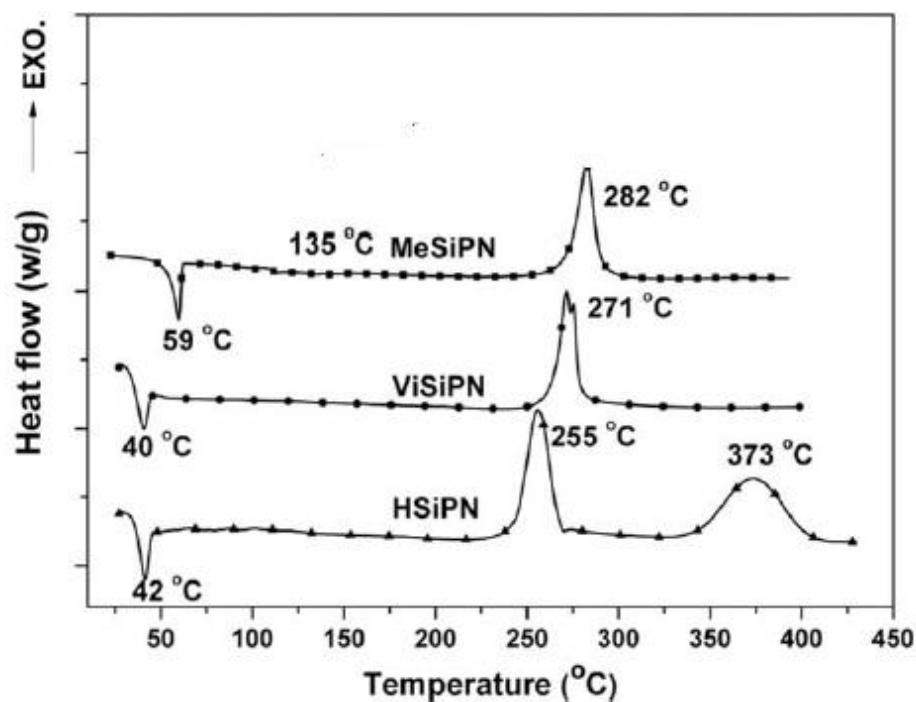


Рисунок 37 – ДСК термограмма кремнийсодержащих ФН мономеров [86]

Для HSiPN на ДСК термограмме кроме основного экзотермического пика при 255°C, который связан с реакцией циано-групп, появляется экзотермический пик при 373°C, который обусловлен реакцией дегидрогенирования между Si–H и N–H (рисунок 38) [86].

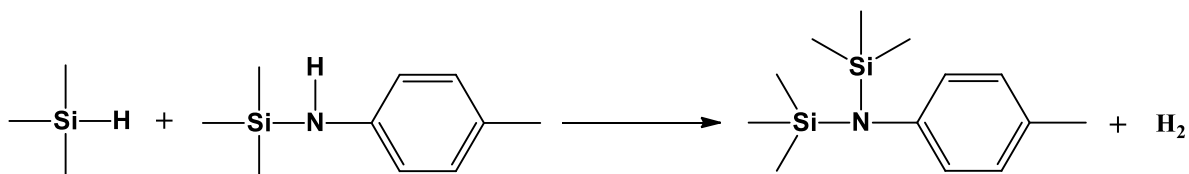


Рисунок 38 – Реакция дегидрогенирования, протекающая при отверждении HSiPN

Отвержденные полимеры на основе кремний-содержащих фталонитрилов обладали высокой термоустойчивостью и не расстекловывались при нагревании до 450°C. Потеря 5% массы в атмосфере азота происходила в диапазоне температур 535-570°C и 543-562 °C в атмосфере воздуха [86].

Другим перспективным направлением исследований, направленных на улучшение перерабатываемости, является разработка фталонитрильных мономеров, имеющих низкую температуру плавления и способных к самоинициируемому отверждению. Способностью к самоинициируемой полимеризации обладают связующие на основе фталонитрилов, содержащие в молекулярной структуре амино- или гидроксильные группы [87, 88, 89, 90]. Группой китайских исследователей были разработаны фталонитрильные мономеры, содержащие аминогруппу и способные к самоинициируемой полимеризации (рисунок 39) [91, 88].

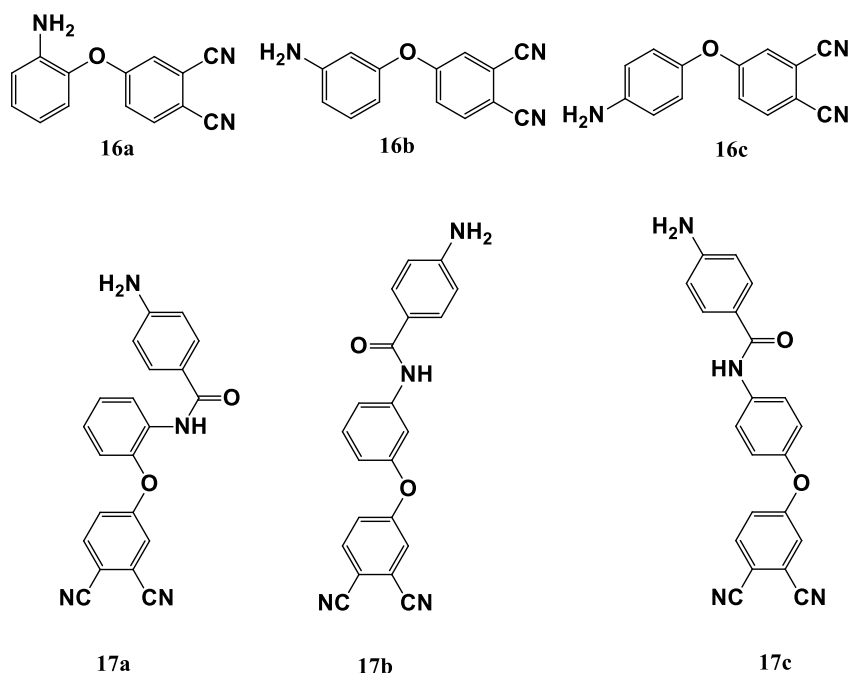


Рисунок 39 – Фталонитрильные мономеры, содержащие аминогруппу, и способные к самоинициируемой полимеризации [88, 91]

Таблица 5 – Температуры плавления и энтальпии отверждения фталонитрильных мономеров, содержащих аминогруппу

Мономер	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{отв}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$
16a	121,7	251,6
16b	172,5	203,5
16c	130,9	232,5
17a	88	170,7
17b	181	221,5
17c	239	90,4

Из таблицы 5 видно, что температуры плавления сильно зависят от структуры мономеров. Причем орто-замещенные мономеры (**16a** и **17a**) имеют наименьшие температуры плавления, что, видимо, связано с образованием более слабых межмолекулярных водородных связей. Поэтому для них характерно наибольший интервал перерабатываемости [88,91]. По сравнению с системой фталонитрил/диамин для самоиницируемых мономеров в результате реакции отверждения характерно выделение большого количества тепла. Такое различие связано с содержанием большого количества аминогрупп, участвующих в реакции отверждения. Конечные отвержденные полимеры обладают высокой термоокислительной стабильностью. Описанные отвержденные полимеры имеют температуру стеклования выше  $500^\circ\text{C}$ . Все отвержденные полимеры на основе **16(a-c)** и **17(a-c)** теряют 5% массы при температуре около  $510^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха и около  $520^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Также для них характерен высокий выход коксового остатка (выше 70 %) при  $900^\circ\text{C}$  [88,91].

### 1.5 Переработка фталонитрильных связующих

Переработка ФН связующих широко исследуется, так как она имеет огромное значение при изготовлении полимерных композиционных материалов. Добавление отверждающего агента (1,5-2%) к расплаву фталонитрильного мономера и перемешивание в течение 10-15 минут с последующим охлаждением до комнатной температуры приводит к образованию связующего (В-стадия). Образующееся связующее является достаточно хрупким и его можно измельчить до порошкообразного состояния. Схематически принцип получения композитов на основе фталонитрилов приведен на рисунке 40. Свойства фталонитрильных связующих сильно отличаются от свойств других традиционных связующих (эпоксидных, циановых эфиров, бисмалеимидов и др). В случае фталонитрилов, смесь, полученную в результате добавления отвердителя к мономеру,



необходимо сразу же использовать или резко охлаждать, так как эти мономеры мгновенно начинают полимеризоваться в расплаве в присутствии отверждающего агента.

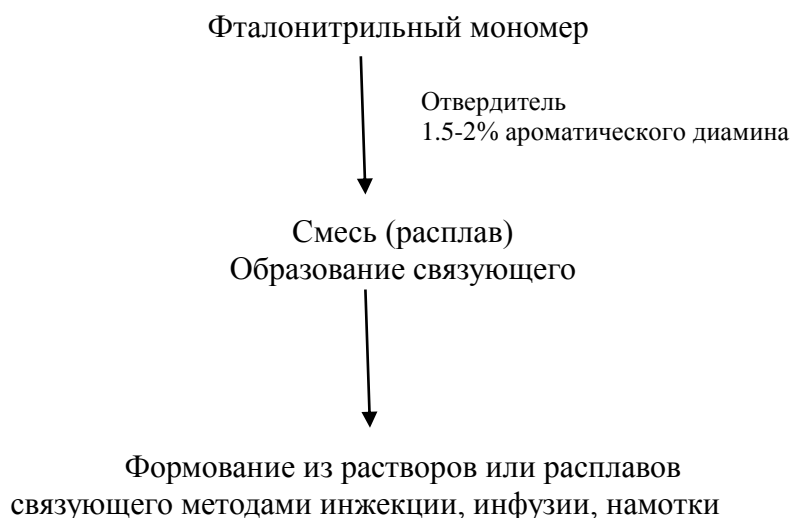


Рисунок 40 – Схема переработки фталонитрильных связующих

Для фталонитрильных связующих характерны следующие особенности:

- Расплав фталонитрильного связующего имеет чрезвычайно низкое значение вязкости (менее 0,1 Па·с) [52]. Благодаря этому для формования фталонитрильных связующих могут быть использованы недорогие, не требующие применения автоклава методы: литье под давлением в форме (RTM), метод вакуумной инфузии (RIM) и метод намотки;
- Так как в процессе полимеризации фталонитрильных мономеров не происходит выделения легколетучих продуктов, то это позволяет использовать недорогой метод формования – литье под давлением в форме (RTM);
- Фталонитрильные связующие в процессе полимеризации и постотверждения проявляют небольшой экзотермический эффект [46], что позволяет изготавливать толстостенные изделия, так как удается избежать возникновения температурного градиента, часто наблюдаемого при изготовлении композиционных материалов. Процесс отверждения фталонитрильных мономеров полностью отличается от быстрой экзотермической реакции отверждения, происходящей между фенилэтинильными реакционноспособными группами полиимидов [92, 93].

## 1.6 Полимерные композиционные материалы на основе фталонитрильных связующих

Группой разработчиков из исследовательской лаборатории военно-морских сил США на основе фталонитрильного мономера 4,4'-бис(3,4-дицианофенокси) бифенила

(BPh) (рисунок 13) были созданы и исследованы полимерная матрица и однонаправленные композиты, армированные углеродным волокном IM7 [94].

Формполимер был получен в результате взаимодействия фталонитрильного мономера и отверждающего агента (1.5-2.3% масс. м-АФБ). Препрег был изготовлен пропиткой углеродного волокна раствором формполимера в смеси растворителей (90% диметилацетамид и 10% N-метилпирролидон). Для получения ПКМ на основе фталонитрила был выбран следующий режим отверждения: нагревание в течение 1 часа при 250°C и 3 часа при 325°C со скоростью нагрева и охлаждения 4 °C/мин [94].

Отвержденный при 375°C полимер не расстекловывается при температурах ниже 450°C. Сравнительная характеристика фталонитрильной матрицы без армирующего волокна со стандартной полиимидной матрицей ПМР-15 приведены в таблице 6 [48].

Таблица 6 – Механические свойства полимерных матриц из ФН и ПМР-15 [48]

Параметр	ФН матрица	ПМР-15 матрица
$\sigma$ (МПа)	80	43-84
E (ГПа)	4,4	4
$\varepsilon$ (%)	1,2	1,4-2,5
Прочность при изгибе (МПа)	80	76
Модуль при изгибе (ГПа)	4,2	3,2
Трещиностойкость, $G_{IC}$ (Дж/м <sup>2</sup> )	120-130	87
Температура стеклования (°C)	>375	327
Водопоглощение (в % за 24 ч) (в % за 2 недели)	0,2 0,6	0,4 1,6

Как видно из таблицы 6, прочностные характеристики ФН матрицы по всем параметрам, кроме максимального удлинения при разрыве, превосходят полиимидную матрицу. Причем выигрыш в температуре стеклования составляет более 50°C.

Механические свойства композиционных материалов зависят от различных факторов, включая параметры переработки (время, температура и давление), тип и ориентацию армирующего волокна, от качества препрега, условий постотверждения (проведение в атмосфере азота или воздуха), размера и формы образца, и от состава композита (тип волокна и связующего), и от пористости композита [95].

Сравнительная характеристика механических свойств полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной [94] и ПМР-15 [95] матриц, армированных углеродным волокном IM7, приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Механические свойства однонаправленных ПКМ из ФН и ПМР-15, армированных углеродными волокнами IM7 [95]

Параметр	ФН/IM7	ПМР-15/ IM7
$\sigma_0^\circ$ (МПа)	2000	2500
$E_0^\circ$ (ГПа)	183	146
Удлинение $0^\circ$ , $\varepsilon$ (%)	1,0	1,6
$\sigma_{90^\circ}$ (МПа)	41	29
$E_{90^\circ}$ (ГПа)	10	9
Удлинение $90^\circ$ , $\varepsilon$ (%)	0,4	0,5
Прочность на изгиб (МПа)	2350	1530
Модуль при изгибе (ГПа)	174	122
Удлинение при изгибе (%)	1,3	1,3
Межслоевой сдвиг (МПа)	85	105

Из таблицы 7 видно, что некоторые параметры, характеризующие механические свойства, для фталонитрильных композитов выше, а другие параметры сопоставимы по сравнению с композитами на основе ПМР-15.

Прочность при растяжении перпендикулярно направлению волокон  $\sigma_{90^\circ}$  у ПКМ на основе фталонитрильной матрицы на 40% выше, чем у ПКМ на основе ПМР-15. Данный показатель наилучшим образом характеризует преимущество ФН по отношению к полиимидным матрицам, так как растяжение  $90^\circ$  в ПКМ зависит только от связующего и влияние волокна на этот показатель практически отсутствует. Кроме того, прочность при изгибе для ПКМ на основе ФН на 53% выше, чем у ПКМ на основе ПМР-15, что также косвенно свидетельствует о более высокой прочности при сжатии, так как изгиб характеризует одновременную нагрузку образца в режиме растяжения и сжатия. Несколько меньшая прочность при растяжении, видимо, обусловлена меньшей предельной деформацией ФН матрицы, что приводит к неполной реализации прочности волокон при растяжении [95].

Также были исследованы механические свойства ПКМ на основе фталонитрилов при двух различных условиях постотверждения (таблица 8).

Таблица 8 – Влияние условий пост-отверждения на механические свойства ПКМ на основе фталонитрила [95]

Параметр	ФН/ИМ7 условия постотверждения: 8ч-350°C, 8ч-375°C	ФН/ ИМ7 условия постотверждения: 8ч-325°C
$\sigma_0^\circ$ (МПа)	2000	2100
$E_0^\circ$ (ГПа)	183	172
Удлинение $0^\circ$ , $\varepsilon$ (%)	1,00	1,14
$\sigma_{90^\circ}$ (МПа)	41	33
$E_{90^\circ}$ (ГПа)	10	10
Удлинение $90^\circ$ , $\varepsilon$ (%)	0,4	0,33
Прочность на изгиб $0^\circ$ (МПа)	2350	2380
Модуль при изгибе $0^\circ$ (ГПа)	174	183
Удлинение при изгибе $0^\circ$ (%)	1,3	1,3
Прочность на изгиб $90^\circ$ (МПа)	80	79
Модуль при изгибе $90^\circ$ (ГПа)	11	10
Удлинение при изгибе $90^\circ$ (%)	0,6	0,5
Межслоевой сдвиг (МПа)	85	80

Механические характеристики ПКМ, подвергнутых постотверждению при 325°C в течение 8 часов, почти сопоставимы с характеристиками полимерных композиционных материалов, постотвержденными при повышенных температурах: при 350°C в течение 8 часов и 375°C в течение 8 часов. На основании полученных данных было предложено, что для улучшения термических и механических свойств ПКМ достаточно короткого периода постотверждения 2-8 часов при 375°C [95].

Начиная с 2010 года стали появляться патенты компаний, работающих в области производства или применения ФН связующих. Так, в патенте китайского университета [96] описывается метод получения исходных компонентов для фталонитрильных матриц. Компания Raytheon (США) в 2010 году сначала запатентовала метод получения композиционных материалов на основе фталонитрилов [97], а затем [98] в патенте на изготовление обтекателя для ракеты из композиционных материалов в качестве высокотемпературного связующего, в том числе, были названы фталонитрилы. Компания Maverick, специализирующаяся на полиимидных связующих, запатентовала состав на

основе фталонитрилов MVK-3 [99], коммерчески доступный в виде связующего для RTM (resin transfer molding – пропитка под давлением в форме) у Maverick Corp.; в виде препрегов у Renegade Materials и TenCate Advanced Composites; в виде исходных компонентов у JFC Technologies Inc [100]. Eikos Inc. (США) коммерциализировала фталонитрильные мономеры, разработанные их партнером JFC Technologies Inc (США) [101]. Свойства коммерчески доступных ФН связующих не приводятся производителями в открытом доступе. Таким образом, стало возможным создавать на базе фталонитрильных связующих композиционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками [46]. Компания GKN Westland Aerospace Inc. (США) использовала фталонитрильные связующие для производства частей авиационного двигателя из углеродной ткани путем пропитки под давлением в форме (RTM) [101]. Связующие на основе фталонитрилов в таких областях, как авиационная, космическая, а также производство субмарин [101], могут заменить детали из титана, полиимидные и другие высокотемпературные связующие.

## **1.7 Выводы к обзору литературы**

1. Проведенный анализ современной научно-технической и патентной литературы показал перспективность фталонитрильных соединений для изготовления высокотеплостойких связующих и ПКМ на их основе для применения в различных областях (авиационной, космической и др.).
2. Разработанные на сегодняшний день фталонитрильные связующие обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, высокими механическими свойствами, низким влагопоглощением и высокой пожароустойчивостью. Отверждение фталонитрильных связующих характеризуется низким экзотермическим эффектом и не приводит к образованию низкомолекулярных летучих продуктов, что позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, а также формовать толстостенные изделия. По уровню механических характеристик ПКМ на основе фталонитрильных связующих превосходят традиционные теплостойкие связующие на основе полиимидов.
3. Недостатком существующих на сегодняшний день фталонитрильных связующих является высокая температура плавления мономеров, что обуславливает низкую технологичность таких связующих и ограничивает их применение для получения ПКМ на их основе. Нахождение фталонитрильных мономеров при нормальной температуре в твердом состоянии не позволяет использовать их для получения препрегов.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез мономеров

Все синтетические эксперименты с участием чувствительных к следам влаги соединений выполняли в атмосфере аргона, используя стандартную технику Шленка.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  регистрировались на спектрометре Bruker Avance III с рабочими частотами 600, 150, 120 и 160 МГц, соответственно.

Растворители очищали по стандартным методикам. Тетрагидрофуран выдерживали над гидроксидом калия, а затем перегоняли над металлическим натрием в присутствии бензофенона. Хлористый метилен перегоняли над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

Диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан и фенилметилдихлорсилан очищали методом перегонки над хинолином и хранили в шкафу с инертной атмосферой.

Все реагенты, если это специально не указано, использовались без дополнительной очистки. В работе использовали метанол с содержанием воды менее 0,05%.

Для ТСХ использовали хроматографические пластинки Silica gel 60  $\text{F}^{254}$  фирмы Merk, в качестве элюента для ТСХ всех веществ использовали ДХМ:метанол 29:1.

При снятии ЯМР спектров мономера  $\text{RSiMePhPN}$  ампулы были прокалены в шкафу при  $300^\circ\text{C}$ , а растворитель  $\text{DMCO-d}_6$  высушен над гидридом кальция.

Температуры стеклования мономеров определяли методом ДСК в соответствии с ГОСТ Р 55135 с применением дифференциального сканирующего калориметра марки NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix.

Термостатирование реакционных смесей проводили с применением нагревающих термостатов марок E 4 G VLCB 0737 и P 5 VLCB 0708. Использовались магнитные мешалки MR Hei-Tec с подогревом MR Hei-Tec с датчиком температуры Pt 1000, механические мешалки Heidolph RZR 2021 и ротационный испаритель Hel-VAP Advantage ML/G3B.

Создание вакуума в реакционной системе обеспечивалось за счет применения вакуумных химических систем MZ2C NT+AK+EK и PC 3004 VARIO.

#### **Синтез 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила**

##### **I способ**

#### **Синтез 4-гидроксibenзильового спирта**

В трехгорлой круглодонной колбе на 250 мл, снабженной капельной воронкой на 100 мл, растворили 10 г 4-гидроксibenзальдегида в 85 мл тетрагидрофурана при перемешивании на магнитной мешалке. Полученный раствор охладили до  $0^\circ\text{C}$ , добавили 4,65 г раздробленного боргидрида натрия и прилили по каплям 42,5 мл метилового спирта

в течение 30 минут, не допуская сильного выделения газов. Затем оставили перемешиваться еще на 30 минут при охлаждении. Реакционную смесь вылили в 400 мл ледяного насыщенного раствора хлорида натрия и подкислили HCl до pH=3. Затем трижды проэкстрагировали диэтиловым эфиром (100, 100, 75 мл), промыли насыщенным раствором NaCl (100, 75 мл) для удаления соляной кислоты. Полученную органическую фазу оставили сушиться над б/в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на ночь. На следующий день упарили эфир на роторном испарителе при комнатной температуре. Выход 9,63г (94,78%).

<sup>1</sup>H ЯМР (DMSO): δ 9.04 (с, 1H, OH), 7.10 (д, 2H, ароматические протоны), 6.71 (д, 2H, ароматические протоны), 4.77 (с, 1H, OH), 4.37 (д, 2H, -CH<sub>2</sub>-).

#### **Синтез 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с кран-пробкой, добавили 5 г 4-гидроксиметилфенола, 5,56 г карбоната калия и 30 мл диметилформамида при перемешивании на магнитной мешалке. Реакционную смесь охладили до 0°C, добавили 6,97 г 4-нитрофталонитрила и оставили перемешиваться на сутки. На следующий день реакционную смесь грели при температуре 70°C в течение 6 часов, затем охладили до комнатной температуры и вылили в 500 мл холодной воды. Выпавший осадок коричневого цвета отфильтровали, растворили в хлористом метиле и трижды проэкстрагировали водой. Нижнюю фракцию слили в стакан и упарили хлористый метил на роторном испарителе. Выход 5,32г (49,63%).

<sup>1</sup>H ЯМР (DMSO): δ 7.75 (д, 1H, ароматический протон), 7.50 (д, 2H, ароматические протоны), 7.28 (м, 2H, ароматические протоны), 7.10 (д, 2H, ароматические протоны), 4.77 (д, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.06 (т, 1H, OH).

<sup>13</sup>C ЯМР (DMSO): δ 161.86, 152.88, 140.1, 139.13, 135.44, 129.25, 121.46, 120.73, 117.64, 115.40, 114.96, 108.81, 64.41.

#### **II способ**

#### **Синтез 4-[4-формилфенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила**

##### *Методика А*

В трехгорлую колбу на 2 л, снабженную обратным холодильником с кран-пробкой и механической мешалкой, добавили 200 г (1,64 моль) 4-гидроксибензальдегида и 240 г (1,74 моль) безводного K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Установку продули аргоном и в противотоке прилили 800 мл ДМФА. Затем при перемешивании в противотоке аргона добавили 143 г (0.83 моль) 4-нитрофталонитрила. При этом раствор становится коричневым. Вначале реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, а затем нагревали на масляной бане при 80 °C до израсходования исходных реагентов примерно 5 ч (ТСХ-контроль). Реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в

5 л емкость с водой. При этом выпал белый осадок, который отфильтровали и промыли 4 раза 500 мл воды. Уровень исходного 4-гидроксibenзальдегида в промываемом веществе контролировали по ТСХ, при необходимости включали дополнительную промывку водой 1-2 раза по 500 мл. Следы 4-гидроксibenзальдегида легко удаляются на следующей стадии. Вещество разложили тонким слоем и сушили на воздухе сутки. Чистоту продукта проверяли методом ГХМС. Выход составил 184,5-194,7 г (90-95%).  $T_{пл}$  продукта составила 150°C.

#### *Методика Б*

Синтез проводили аналогично методике А. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры отфильтровывали неорганические соли, смывая с них вещество 4×50 мл ДМФА. Объединенные маточник и смывы упаривали до кашеобразной консистенции. Приливали к остатку 1 л горячей воды (60-70°C), тщательно растирали, отфильтровывали продукт. Вещество промывали на фильтре 2×500 мл водой. Продукт разложили тонким слоем и сушили на воздухе 1 сут. Чистоту продукта проверяли методом ГХМС. Выход составил 88-93%.  $T_{пл}$  продукта составила 150°C.

$^1\text{H}$  ЯМР (DMSO):  $\delta$  7.23–7.22 (м, 2H, ArH), 7.35–7.33 (дд, 1H, ArH), 7.40 (д, 1H, ArH), 7.81–7.80 (д, 1H, ArH), 8.01–8.00 (м, 2H, ArH), 10.03 (с, 1H, CHO).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (DMSO):  $\delta$  114.60, 115.01, 118.01, 120.31, 122.59, 122.76, 132.35, 133.88, 135.65, 158.84, 160.07, 190.31.

#### **Синтез 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила**

##### *Методика В*

В трехгорлую колбу на 2 л, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой добавили 200,1 г (0,8 моль) 4-(4-формилфенокси)фталонитрила и 650 мл абсолютного ТГФ. При перемешивании в течение 1 ч наблюдали образование белой густой суспензии, которую охладили до -10°C и добавили 46 г (1,5 экв, 1,2 моль) NaBH<sub>4</sub>. Было показано, что использование гранулированного NaBH<sub>4</sub> предпочтительнее растертого в порошок, поскольку в данном случае легче контролировать температуру реакции. При этом не должны происходить какие-либо изменения в реакционной смеси. При содержании воды в ТГФ раствор приобретает коричневый цвет. Затем к реакционной смеси медленно в течение 1,5 ч прикапывали 400 мл метанола, не допуская повышения температуры выше 0°C. Перемешивали смесь без охлаждения до тех пор, пока ее температура не достигнет 10°C (~1 ч). После окончания реакции реакционная смесь имеет бледно-желтый цвет. Реакционную смесь вылили поровну в три 2-х литровых стакана, содержащих по 1100 мл воды, при перемешивании на магнитной мешалке. Затем



медленно по каплям добавляли концентрированную соляную кислоту при интенсивном перемешивании до pH ~7 по лакмусной бумаге. Трижды экстрагировали ДХМ по 500 мл.<sup>2</sup> Органический слой промыли 500 мл воды и сушили над безводным сульфатом натрия (100 г). Смывали вещество с осушителя 3×50 мл ДХМ. ДХМ упаривали на роторном испарителе и сушили на масляном насосе. Полученное твердое вещество имеет желтоватую или бледно-розовую окраску. Выход продукта составил 151,2-161,4 г (75-80%) продукта в виде порошка. Чистоту продукта определяли с помощью ГХМС и ЯМР <sup>1</sup>H. T<sub>пл</sub> продукта составила 89°C.

#### *Методика Г*

В высушенной в течение 2 ч при 110°C в вакууме 0,5 мм рт. ст. трехгорлой колбе объемом 2 л, снабженной термометром, механической мешалкой и пробкой на третьем горле, к охлажденному до минус 10÷15 °С абсолютному тетрагидрофурану объемом 650 мл, быстро поменяв пробку на воронку, прибавили в один прием 200,1 г (0,806 моль) альдегида, высушенного в течение 2 ч при 60°C в вакууме 0,5 мм рт. ст. Включили мешалку на 300 об/мин и быстро прибавили 46 г (1,5 экв, 1,21 моль) гранулированного NaBH<sub>4</sub>, воронку заменили капельной воронкой объемом 500 мл с трубкой компенсации давления, содержащей 400 мл метанола. Перемешивали суспензию в течение 10 мин при -10÷15°C, затем прибавили метанол по каплям в течение 20÷25 минут при перемешивании. Наблюдали изменение окраски реакционной массы от розоватой до светло-коричневой, одновременно происходило разжижение смеси. После добавления метанола перемешивали реакционную смесь при температуре -2÷5°C в течение 15÷20 минут (ТСХ-контроль). Снова охладили реакционную массу до -10÷15°C. Прибавили по каплям смесь 76 г ледяной уксусной кислоты и 23 мл воды: сначала медленно примерно до 15 мл (в течение 15÷17 мин), т.к. смесь интенсивно пенится; затем быстрее (остаток приливали за 7÷10 мин), увеличив скорость вращения мешалки до 400÷500 об/мин, т.к. пена приобретает тенденцию плохо оседать и плохо разбиваться, поднимаясь вверх по колбе. Перемешивали до полного растворения NaBH<sub>4</sub>. Стоит отметить, что стадия нейтрализации сильно экзотермична, но нельзя допускать повышения температуры во время нейтрализации выше 0°C, т.к. в противном случае образуются нерастворимые твердые побочные вещества, которые загрязняют продукт. После добавления разбавленной

---

<sup>2</sup> ДХМ рекомендуется предварительно отмыть от следов хлороводорода водой (до нейтральной pH промывных вод) и использовать сразу, но сушить его не нужно; следы хлороводорода приводят к окрашиванию продукта в цвета от грязно-розового до грязно-малинового. Впрочем, окрашенные продукты – минорны, их не видно в ЯМР <sup>1</sup>H спектре.

Оказалось, что после проведения реакции выделение вещества желательно проводить в тот же день, не оставляя вещество в растворе: ухудшается цветность (вплоть до темно-малинового цвета) и незначительно падает выход (на 0.5-1%).

уксусной кислоты перемешивали реакционную смесь при температуре  $-2\div 5^{\circ}\text{C}$  в течение  $15\div 20$  мин, добавив в конце этого процесса за один прием 20 мл воды и затем  $\sim 0,7$  мл уксусной кислоты до  $\text{pH} \sim 6-6,5$  по лакмусной бумаге. Смесь перенесли в колбу объемом 500 мл, смыв остатки с реакционной колбы метанолом ( $\sim 15-20$  мл). Упаривали смесь на роторном испарителе при температуре  $30^{\circ}\text{C}$ , т.к. происходит дегазация и вспенивание, потом при  $45^{\circ}\text{C}$  до кашеобразной консистенции. К остатку добавили 200 мл воды, тщательно растирали, затем перемешивали на роторном испарителе без нагревания в течение  $\sim 1$  ч, внесли затравку (0,05-0,07 г), перемешивали еще  $\sim 1$  ч и оставили на ночь при температуре от  $0\div -5^{\circ}\text{C}^3$ . Кристаллическое вещество растерли, отфильтровали, промыли дважды 10 мл воды, тщательно растирая на фильтре. Вещество во влажном состоянии слеживается, трудно растирается, прилипает к стеклу. В сухом виде вещество электризуется. Сушили на фильтре на воздухе. Остатки воды удаляли при  $50^{\circ}\text{C}$  на роторном испарителе за 3 часа. Выход продукта (светло-коричневый порошок) составил 19.1 г (94.7%), чистоту вещества проверяли методами ТСХ и ЯМР  $^1\text{H}$ .  $T_{\text{пл}}$  продукта составила  $89^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР (DMSO):  $\delta$  2.06 (т, 1H, OH), 4.77 (д, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7.10 (д, 2H, ArH), 7.28 (м, 2H, ArH), 7.50 (д, 2H, ArH), 7.75 (д, 1H, ArH).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (DMSO):  $\delta$  64.41, 108.81, 114.96, 115.40, 117.64, 120.73, 121.46, 129.25, 135.44, 139.13, 140.1, 152.88, 161.86.

**Синтез 4,4'-((((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(метилен)) бис(4,1-фенилен))бис(окси)дифталонитрила (мономер p-SiPh<sub>2</sub>PN)**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и кран-пробкой, поместили 3,62 г 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила, затем подсоединили прибор, содержащий ТГФ(абсолютный). Из прибора, содержащего ТГФ, добавили 35 мл растворителя и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения. Затем сменили стеклянную пробку на резиновую и добавили 4,04 мл триэтиламина. Далее прибор охладили до  $0^{\circ}\text{C}$ , добавили 1,83 г дифенилдихлорсилана и оставили перемешиваться на ночь. На основании результатов ТСХ, сделанного на следующий день, было видно, что в растворе находится частично исходник, поэтому добавили еще 0,18 г дифенилдихлорсилана и нагревали при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов. На следующий день ТСХ показала, что исходник также присутствует, поэтому снова добавили 0,18 г дифенилдихлорсилана и оставили перемешиваться при  $70^{\circ}$  на

---

<sup>3</sup> Нельзя отфильтровывать вещество сразу, т.к. для его полного осаждения и солидификации требуется время и пониженная температура.

сутки. Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли 100 мл ТГФ, упарили раствор на масляном насосе при 100°C и растворили полученное вещество в хлористом метиле. С помощью колоночной хроматографии выделили продукт в растворе, в качестве элюента использовали смесь гексан-хлористый метиле. Раствор упарили на роторном испарителе. Выход 4,46г (90,65%).

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 8.08-8.07 (д, 2H, ArH), 7.73 (д, 2H, ArH), 7.68-7.67 (м, 4H, ArH), 7.52-7.50 (м, 2H, ArH), 7.47-7.43 (м, 8H, ArH), 7.34-7.32 (дд, 2H, ArH), 7.17-7.15 (м, 4H, ArH), 4.91 (с, 4H, -CH<sub>2</sub>-).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 161.07, 152.74, 137.49, 136.24, 134.46, 131.83, 130.78, 128.55, 128.17, 121.79, 121.47, 120.24, 116.86, 115.86, 115.34, 108.08, 63.88.

<sup>29</sup>Si ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): -29.80.

**Синтез 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис (окси))бис(метилен)) бис(4,1-фенилен))бис(окси))дифталонитрила (мономер p-SiMePhPN)**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и кран-пробкой, поместили 5 г 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила, затем подсоединили прибор, содержащий ТГФ(абсолютный). Из прибора, содержащего ТГФ, добавили 100 мл растворителя и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения. Затем сменили стеклянную пробку на резиновую и добавили 5,57 мл триэтиламина. Далее прибор охладили до 0°C, добавили 1,91 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на ночь. На следующий день ТСХ показала, что в растворе находится частично исходник, поэтому добавили еще 0,19 г фенилметилдихлорсилана и выдерживали при температуре 70°C в течение суток. На следующий день ТСХ показала, что исходник также присутствует, поэтому снова добавили 0,19 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на сутки. Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли 100 мл ТГФ, упарили раствор на масляном насосе при 100°C и растворили полученное вещество в хлористом метиле. С помощью колоночной хроматографии выделили продукт в растворе, в качестве элюента использовали смесь гексан-хлористый метиле. Раствор упарили на роторном испарителе, выход составил 4,17г (67,42%).

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 8.07 (д, 2H, ArH), 7.74 (д, 2H, ArH), 7.67 (м, 2H, ArH), 7.43 (м, 7H, ArH), 7.34 (дд, 2H, ArH), 7.17(д, 4H, ArH), 4.86 (м, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.46 (с, 3H, Me).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 161.09, 152.69, 137.78, 136.24, 133.75, 130.40, 128.62, 128.00, 122.45, 121.76, 120.20, 116.64, 115.84, 115.33, 108.05, 63.53, -4.44.

**Обработка методики синтеза 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси)) бис(метилен))бис(4,1-фенилен))бис(окси))дифталонитрил (мономер p-SiMePhPN)**

*Методика Д* (загрузка 0,040 моль)

Трехгорлая колба объемом 250 мл была высушена при 170°C в течение 2 ч в вакууме 0,5 мм рт. ст. Приемная колба и фильтр для силикагеля не сушили. Исходный 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрил был высушен при 60°C в течение 2 ч в вакууме 0,5 мм рт. ст.

К 10 г (0,04 моль) исходного вещества в колбе с термометром и системой продувания аргоном прилили 60 мл пиридина. Перемешивали на магнитной мешалке до растворения спирта. Охладили раствор до -10 °С и добавили из шприца через септу 4,1 г (0,02 моль, 0,531 экв.) метилфенилдихлорсилана. При этом наблюдали рост температуры, которую контролировали, не допуская увеличения выше 0°C. Реакционную смесь оставили перемешиваться под аргоном на 20 часов, затем прилили 450 мл толуола и перемешивали 5-7 минут. Смесь профильтровали через 60 мл силикагеля с размером зерна 0,040-0,065 мм, взмученного предварительно в 60 мл толуола. Смывали остатки вещества с силикагеля 3×20 мл толуолом. Объединенные фильтраты упарили на роторном испарителе при 35°C до ¼ объема, затем при 45°C до состояния масла; сушили при 50°C в течение 1 ч; вещество стеклуется (имеет грязно-розовый цвет). Далее сушили в течение 2 ч в вакууме 0,5 мм рт. ст. при 80°C (весь толуол и пиридин при этом не отходят). Выход продукта составил 12,04 г (97,3%). Согласно ЯМР <sup>1</sup>H продукт содержит остатки растворителей до 5%, примесь исходного реагента < 5% и циклические силоксаны (Ph(Me)SiO)<sub>3</sub> и (Ph(Me)SiO)<sub>4</sub> < 5% в сумме.

*Методика Е* (загрузка до 0.4 моль)

Трехгорлая колба объемом 2 л для реакции и приемная колба объемом 2 л были высушены при 170°C в течение 2 ч в вакууме 0,5 мм рт. ст. Фильтр для силикагеля не сушили. Исходное вещество сушили при 60°C в течение 2 ч в вакууме 0,5 мм рт. ст.

100,1 г (0,400 моль) исходного вещества 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила сушили в 2-х литровой трехгорлой колбе в течение 2 ч при 60 °С под вакуумом масляного насоса при 0,5 мм рт. ст. Затем прилили в атмосфере сухого аргона 500 мл пиридина. Раствор охладили до -10°C при перемешивании на магнитной мешалке. Затем прилили к раствору через септу из шприца 40,6 г (0,21 моль) метилфенилдихлорсилана в течение 10-15 минут. Перемешивали реакционную смесь в течение 22 часов без охлаждения. Добавили 2,4 г (0,013 моль) метилфенилдихлорсилана за один прием и нагревали при перемешивании 5 ч при 75°C. Смесь темнеет. Охладили

смесь до комнатной температуры, отфильтровали раствор от выпавшего гидрохлорида пиридина в 2-х литровую приемную колбу, смыв с последнего остатки вещества 2×50 мл сухого пиридина. Упарили пиридин при 35°C на роторном испарителе. Прилили к темному остатку 800 мл толуола, растворили остаток при перемешивании на роторе (180 об/мин, ~0,5 ч при 35°C), профильтровали раствор через 300 мл силикагеля с зерном 0,04-0,065 мм, взмученного предварительно в 300 мл толуола, смыв остатки вещества с силикагеля 2×100 мл толуола. Упарили осветленный раствор в 2-х литровой колбе (колбу дополнительно не сушили) при 35°C, остатки толуола и следы пиридина удаляли на роторном испарителе при 80°C в течение 2.5 ч. Полученное вещество имеет вид темного масла, выход составил 111,0 г (89.7%), чистого по ТСХ и ЯМР <sup>1</sup>H. Вещество при охлаждении стеклуется. Согласно ЯМР <sup>1</sup>H продукт содержит остатки растворителей до 5%, примесь исходного бензилового спирта < 5% и циклические силоксаны (Ph(Me)SiO)<sub>3</sub> и (Ph(Me)SiO)<sub>4</sub> < 5% в сумме.

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 0.46 (с, 3H, Si-Me), 4.86 (м, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 7.17(д, 4H, ArH), 7.34 (дд, 2H, ArH), 7.43 (м, 7H, ArH), 7.67 (м, 2H, ArH), 7.74 (д, 2H, ArH), 8.07 (д, 2H, ArH).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 4.44, 63.53, 108.05, 115.33, 115.84, 116.64, 120.20, 121.76, 122.45, 128.00, 128.62, 130.40, 133.75, 136.24, 137.78, 152.69, 161.09.

<sup>29</sup>Si ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): -14.89.

**Синтез 4,4'-((((диметилсиландиил)бис(окси))бис (метилен))бис(4,1-фенилен))бис(окси)дифталонитрила (мономер p-SiMe<sub>2</sub>PN)**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и кран-пробкой, поместили 5 г 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила, затем подсоединили прибор, содержащий ТГФ(абсолютный). Из прибора, содержащего ТГФ, добавили 50мл растворителя и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения. Затем сменили стеклянную пробку на резиновую и добавили 5,57 мл триэтиламина. Далее прибор охладили до 0°C, добавили 1,29 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на ночь. На следующий день ТСХ показала, что в растворе находится частично исходник, поэтому добавили еще 0,13 г фенилметилдихлорсилана и грели при 70°C в течение суток. На следующий день ТСХ показала, что исходник также присутствует, поэтому снова добавили 0,13 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на сутки. Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли 100 мл ТГФ, упарили раствор на масляном насосе при 100°C и растворили полученное вещество в хлористом метиле. С помощью колоночной хроматографии выделили продукт в растворе, в качестве элюента использовали смесь гексан-хлористый метилен. Раствор упарили на роторном испарителе, выход составил 3,51 г (62,98%).

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 8.08 (д, 2H, ArH), 7.74 (д, 2H, ArH), 7.43 (м, 4H, ArH), 7.34-7.33 (дд, 2H, ArH), 7.17-7.16 (д, 4H, ArH), 4.86 (м, 4H, -CH<sub>2</sub>-), 0.33 (с, 6H, Me).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 161.03, 152.54, 137.85, 136.22, 130.76, 122.45, 121.49, 120.22, 116.56, 115.84, 115.32, 108.04, 62.75, -4.56.

#### **Синтез 4-(3-формилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрила**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с кран-пробкой, добавили 5 г 3-гидроксибензальдегида, 5,65г карбоната калия и 30 мл диметилформамида при перемешивании на магнитной мешалке. Реакционную смесь охладили до 0°C, добавили 7,08г 4-нитрофтalonитрила и оставили перемешиваться на сутки. На следующий день реакционную смесь выдерживали при температуре 70°C в течение 6 часов, затем охладили до комнатной температуры и вылили в 500 мл холодной воды. Выпавший осадок коричневого цвета отфильтровали, растворили в хлористом метиле и трижды проэкстрагировали водой. Нижнюю фракцию слили в стакан и упарили хлористый метил на роторном испарителе. Выход 10,02 г (98,72%).

<sup>1</sup>H ЯМР (DMSO): δ 10.02 (с, 1H, CHO), 8.15 (д, 1H, ароматический протон), 7.89 (м, 1H, ароматический протон), 7.86 (м, 1H, ароматический протон), 7.73 (т, 1H, ароматический протон), 7.68 (м, 1H, ароматический протон), 7.56 (м, 1H, ароматический протон), 7.50 (дд, 1H, ароматический протон).

<sup>13</sup>C ЯМР (DMSO): δ 192.88, 160.88, 155.12, 138.86, 136.86, 132.09, 127.06, 126.74, 123.67, 123.19, 120.90, 117.31, 116.33, 115.83, 109.35.

#### **Синтез 4-[3-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила**

В трехгорлой круглодонной колбе на 500 мл, снабженной капельной воронкой на 100 мл, растворили 10 г 4-(3-формилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрила в 40 мл ТГФ при перемешивании на магнитной мешалке. Полученный раствор охладили до 0°C, добавили 2.29г раздробленного боргидрида натрия и по каплям добавили 20 мл метилового спирта в течение 30 минут, не допуская сильного выделения газов, затем оставили перемешиваться еще на 30 минут при охлаждении. Реакционную смесь вылили в 400 мл холодной воды с образованием черного засмоленного вещества и отфильтровали. В результате получили осадок розово-фиолетового цвета. На следующий день половину осадка попытались растворить в хлористом метиле и отфильтровать. Фильтрат розового цвета упарили на роторном испарителе, осадок остался розово-фиолетового цвета. ТСХ показала, что помимо целевого продукта присутствует примесь исходного вещества. Поэтому снова растворили осадок в хлористом метиле, выделили вещество в растворе с помощью

колоночной хроматографии и упарили раствор на роторном испарителе, получился белый кристаллический осадок.

Вторую половину осадка растворили в толуоле и выдерживали при 100°C, на дне образовалось смолянистое вещество. С помощью колоночной хроматографии выделили продукт в растворе, в качестве элюента использовали смесь гексан-хлористый метилен, получился прозрачный фильтрат. Далее раствор упарили на роторном испарителе с образованием белого кристаллического вещества. Перенесли вещество из двух колб в одну. Выход 2,87 г (28,42%).

Аналогичным образом была поставлена реакция снова. После того, как боргидрид натрия полностью растворился, реакционную смесь вылили в 400 мл ледяного насыщенного раствора и подкислили HCl до pH=3. Затем трижды проэкстрагировали диэтиловым эфиром (100, 100, 75 мл), промыли насыщенным раствором NaCl (100, 75 мл) для удаления соляной кислоты, полученную органическую фазу оставили сушиться над б/в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на ночь. На следующий день упарили эфир на роторном испарителе при комнатной температуре. Выход 7,81 г (77,33%).

<sup>1</sup>H ЯМР (DMSO): δ 8.10 (д, 1H, ароматический протон), 7.77 (д, 1H, ароматический протон), 7.45 (т, 1H, ароматический протон), 7.36 (дд, 1H, ароматический протон), 7.26 (д, 1H, ароматический протон), 7.11 (с, 1H, ароматический протон), 7.06 (дд, 1H, ароматический протон), 5.32 (т, 1H, OH), 4.53 (д, 2H, -CH<sub>2</sub>-).

<sup>13</sup>C ЯМР (DMSO): δ 161.58, 154.20, 146.29, 136.78, 130.80, 124.07, 123.13, 122.40, 118.93, 118.35, 117.16, 116.34, 115.90, 108.56, 62.67.

**Синтез 4,4'-((((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(метилен)) бис(3,1-фенилен))бис(окси)дифталонитрила (мономер m-SiPh<sub>2</sub>PN)**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и кран-пробкой, поместили 5 4-[3-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила, затем подсоединили прибор, содержащий ТГФ(абсолютный). Из прибора, содержащего ТГФ, добавили 50 мл растворителя и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения. Затем сменили стеклянную пробку на резиновую и добавили 4,04 мл триэтиламина. Далее прибор охладили до 0°C, добавили 2,532 г дифенилдихлорсилана и оставили перемешиваться на ночь. На следующий день ТСХ показала, что в растворе находится частично исходник, поэтому добавили еще 0,25 г дифенилдихлорсилана и выдерживали при 70°C в течение суток. На следующий день ТСХ показала, что исходник также присутствует, поэтому снова добавили 0,25 г дифенилдихлорсилана и оставили перемешиваться на сутки. Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли 100 мл ТГФ, упарили раствор на масляном насосе при 100°C и растворили полученное вещество

в хлористом метиле. С помощью колоночной хроматографии выделили продукт в растворе, в качестве элюента использовали смесь гексан-хлористый метилен. Раствор упарили на роторном испарителе, выход составил 2,89г (42,46%).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.71-7.70 (м, 2H, ароматические протоны (ArH)), 7.68-7.67 (дд, 4H, ArH), 7.50-7.47 (м, 2H, ArH), 7.42-7.38 (м, 6H, ArH), 7.24-7.21 (м, 6H, ArH), 7.05 (м, 2H, ArH), 6.97-6.95 (дд, 2H, ArH), 4.88 (с, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$  161.62, 153.68, 143.45, 135.33, 134.80, 134.50, 131.30, 130.86, 128.08, 123.92, 121.51, 121.38, 119.24, 118.27, 117.25, 115.34, 114.91, 108.79, 64.21.

**Синтез 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси)) бис(метилен)) бис(3,1-фенилен))бис(окси)дифталонитрила ( мономер m-SiMePhPN )**

В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником и кран-пробкой, поместили 10 г 4-[3-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила, затем подсоединили прибор, содержащий ТГФ(абсолютный). Из прибора, содержащего ТГФ, добавили 100 мл растворителя и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения. Затем сменили стеклянную пробку на резиновую и добавили 9,107 мл триэтиламина. Далее прибор охладили до  $0^\circ\text{C}$ , добавили 3,82 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на ночь. На следующий день ТСХ показала, что в растворе находится частично исходник, поэтому добавили еще 0,38г фенилметилдихлорсилана и выдерживали при  $70^\circ\text{C}$  в течение суток. На следующий день ТСХ показала, что исходник также присутствует, поэтому снова добавили 0,38 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на сутки. Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли 100 мл ТГФ, упарили раствор на масляном насосе при  $100^\circ\text{C}$  и растворили полученное вещество в хлористом метиле. С помощью колоночной хроматографии выделили продукт в растворе, в качестве элюента использовали смесь гексан-хлористый метилен. Раствор упарили на роторном испарителе. Выход 7,42 г (59,79%).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.75-7.73 (м, 2H, ArH), 7.68-7.67 (дд, 2H, ArH), 7.51-7.49 (м, 2H, ArH), 7.46-7.43 (м, 3H, ArH), 7.27-7.26 (м, 6H, ArH), 7.09 (м, 2H, ArH), 7.00-6.96 (дд, 2H, ArH), 4.88 (м, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.50 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $\delta$  161.95, 153.68, 143.58, 135.35, 133.92, 133.58, 133.21, 130.66, 130.54, 128.11, 123.93, 121.51, 121.34, 119.27, 118.32, 117.57, 114.92, 108.80, 63.97, 0.99.



**Синтез 4,4'-((((диметилсиландиил)бис(окси)) бис(метилен))бис(3,1-фенилен))бис(окси)дифталонитрила (мономер  $m\text{-SiMe}_2\text{PN}$ )**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и кран-пробкой, поместили 5 г 4-[3-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила, затем подсоединили прибор, содержащий ТГФ(абсолютный). Из прибора, содержащего ТГФ, добавили 50 мл растворителя и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения. Затем сменили стеклянную пробку на резиновую и добавили 5.57 мл триэтиламина. Далее прибор охладили до 0°C, добавили 1,29 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на ночь. На следующий день ТСХ показала, что в растворе находится частично исходник, поэтому добавили еще 0,13 г фенилметилдихлорсилана и выдерживали при 70°C в течение суток. На следующий день ТСХ показала, что исходник также присутствует, поэтому снова добавили 0,13 г фенилметилдихлорсилана и оставили перемешиваться на сутки. Реакционную смесь профильтровали, осадок промыли 100 мл ТГФ, упарили раствор на масляном насосе при 100°C и растворили полученное вещество в хлористом метиле. С помощью колоночной хроматографии выделили продукт в растворе, в качестве элюента использовали смесь гексан-хлористый метилен. Раствор упарили на роторном испарителе, выход составил 2,41 г (43,30%).

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.77-7.75 (м, 2H, ArH), 7.48-7.46 (м, 2H, ArH), 7.30-7.28 (м, 6H, ArH), 7.11 (м, 2H, ArH), 7.00-6.69 (дд, 2H, ArH), 4.85 (с, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.28 (с, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 161.69, 153.67, 143.78, 135.36, 130.55, 123.92, 121.49, 121.31, 119.26, 118.34, 117.57, 115.35, 114.92, 108.78, 63.61, -3.15

**Синтез 1,3-бис (3,4-дицианофенокси)бензола**

В трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником с кран-пробкой, добавили 5,51 г резорцина, 15,18 г карбоната калия и 60 мл диметилформамида при перемешивании на магнитной мешалке. Реакционную смесь охладили до 0°C, добавили 17,33 г 4-нитрофталонитрила и оставили перемешиваться на сутки. На следующий день реакционную смесь термостатировали при 70°C в течение 6 часов, затем охладили до комнатной температуры и вылили в 500 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровали, растворили в хлористом метиле и трижды проэкстрагировали водой. Нижнюю фракцию слили в стакан и упарили хлористый метилен на роторном испарителе. Выход 17,74 г (98%).

**Синтез 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрила**

Соединение получали в соответствии с методикой, описанной в работе [102]. Выход продукта составил 95 %.  $T_{\text{пл}}$  продукта составила 163°C.

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 6.32 (дд, 1H, ArH), 6.36 (т, 1H, ArH), 6.59 (дд, 1H, ArH), 7.01-7.14 (м, 3H, ArH), 7.56 (д, 1H, ArH), 9.18 (с, 1H, OH).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 110.65, 111.43, 113.81, 116.34, 118.76, 119.28, 120.02, 125.31, 126.03, 134.43, 139.62, 158.08, 162.66, 164.39.

**Синтез 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси)) бис(3,1-фенилен))бис(окси)) дифталонитрила (мономер RSiMePhPN)**

Метилфенилдихлорсилан перегоняли, собирая фракцию, кипящую при 79-81°C (10 мм рт. ст.). 4-(3-Гидроксифеноксифталонитрил высушивали в вакууме (0,3 мм рт. ст.) при 120°C в течение часа для удаления остаточной влажности.

В круглодонной двухгорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной магнитным перемешивающим элементом, обратным холодильником и капельной воронкой растворили 4,56 г (0,019 моль) 4-(3-гидроксифеноксифталонитрила в 25 мл ТГФ. К раствору прибавили 1,85 г (0,0096 моль) метилфенилдихлорсилана. К полученной смеси добавили 1,95 г (0,0193 моль) триэтиламина в течение 5 мин при комнатной температуре. За время добавления реакционная смесь нагревается до ~45-50°C и наблюдается образование осадка гидрохлорида триэтиламина, нерастворимого в ТГФ. По окончании прибавления смесь кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Полученную суспензию профильтровали на стеклянном пористом фильтре, осадок на фильтре промыли 2×10 мл ТГФ. Фильтрат упарили. Остаток после упаривания сушили в вакууме масляного насоса при 0,5 мм рт. ст. в течение 1 ч при 100°C. Получили 5,47 г (96,0%) продукта в виде темно-желтого масла, которое при комнатной температуре затвердело. Продукт неустойчив к влаге воздуха в растворе, в твердом виде разлагается медленно.

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 0.6 (с, 3H, Si-Me), 6.72 (т, 2H, ArH), 6.83 (дд, 2H, ArH), 6.90 (дд, 2H, ArH), 7.31 (дд, 2H, ArH), 7.36 (т, 3H, ArH), 7.43 (т, 2H, ArH), 7.51 (т, 1H, ArH), 7.69-7.73 (м, 4H, ArH), 8.07 (д, 2H, ArH).

**Синтез 4,4'-((((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(3,1-фенилен)) бис(окси)) дифталонитрила (мономер RSiPh<sub>2</sub>PN).**

Методика синтеза мономера RSiPh<sub>2</sub>PN аналогична предыдущей. Соединение синтезировали из 4-(3-гидроксифеноксифталонитрила и дифенилдихлорсилана. Выход составил 97%.

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 6.75 (т, 2 H), 6.81 (дд, 2 H), 6.92 (дд, 2 H), 7.25 (дд, 2 H), 7.34 (т, 2 H), 7.45 (т, 4 H), 7.53 (т, 3 H), 7.66 (д, 2 H), 7.73 (д, 4 H), 8.06 (д, 2 H)

$^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО,  $\delta$ , м.д.): 108.5, 111.7, 114.3, 115.3, 115.8, 116.7, 116.8, 122.2, 122.9, 128.4, 129.6, 131.5, 131.5, 134.6, 136.2, 154.7, 154.8, 160.4.

### **Синтез бис(3-(3,4-дицианофенокси)фенил) фенилфосфата (мономер RPPHPN)**

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 9,44 г (0,04 моль) 4-(3-Гидроксифенокси)фталонитрила. Колбу с порошком вакуумировали до 0,5 мм рт. ст. и выдерживали при 60°C в течение 1 ч. Затем колбу заполнили сухим аргоном, через воронку прилили 60 мл сухого толуола и нагревали до 90°C при перемешивании на магнитной мешалке до растворения сухого вещества (~30 минут). В реакционную смесь по каплям добавляли 4,48 г (0,02 ммоль) дихлорфенилфосфата, после чего довели раствор до кипения. Реакционную смесь кипятили 24 ч, контролируя прохождения реакции по ТСХ (элюэнт – ДХМ:метанол:уксусная кислота 70:1:1.5). После того, как на ТСХ не наблюдается пятна исходного 4-(3-Гидроксифенокси)фталонитрила, смесь охладили до комнатной температуры, перенесли в делительную воронку и промыли 3×30 мл водой. Органический слой сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (~5 г), отфильтровали осушитель, смывая с него вещество 2×10 мл толуола, и удалили растворитель на ротонном испарителе при 35°C. Сушили при 80°C в течение 2 ч. Получили целевое вещество в виде стеклообразной массы с чистотой 95%. Выход составил 11 г (90%). Для получения чистого продукта (99%) вещество очищали хроматографией на силикагеле (50 мл SiO<sub>2</sub>, элюэнт – ДХМ). T<sub>ст</sub> 22°C.

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО, δ, м.д): δ 7.08-7.15 (м, 4H, ArH), 7.22-7.31 (м, 5H, ArH), 7.40-7.47 (м, 4H, ArH), 7.55 (т, 2H, ArH), 7.83 (д, 2H, ArH), 8.10 (д, 2H, ArH).

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО, δ, м.д.): 160.17 (с), 154.96 (с), 150.78 (с), 149.55 (с), 136.31 (с), 131.92 (с), 130.27 (с), 126.10 (с), 123.21 (с), 122.65 (с), 119.90 (с), 117.63 (с), 117.05 (с), 116.77 (с), 115.75 (с), 115.25 (с), 112.31 (с), 108.92 (с)

<sup>31</sup>P ЯМР (ДМСО, δ, м.д): δ -18.16.

### **Синтез бис(4-(3,4-дицианофенокси)фенил) фенилфосфата (мономер HQPPhPN)**

Методика синтеза мономера HQPPhPN аналогична синтезу мономера RPPHPN. Выход продукта составил 95%.

<sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО, δ, м.д), 8.07 - 8.12 (д, 2 H), 7.80 (д, 2 H), 7.44 - 7.50 (т, 2 H), 7.36 - 7.44 (м, 6 H), 7.26 - 7.35 (м, 7 H)

<sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО, δ, м.д) 161.33 (с), 151.67 (с), 150.25 (д), 147.50 (д), 136.78 (с), 130.79 (с), 126.58 (с), 123.13 (с), 122.64 (с), 122.57 (с), 122.53 (д), 120.41 (д), 117.20 (с), 116.32 (с), 115.81 (с), 108.89 (с).

## 2.2 Обработка методов отверждения фталонитрильных связующих

Для проведения полимеризации была сконструирована нагревательная система, позволяющая проводить полимеризацию в инертной атмосфере при высоких температурах, которая показана на рисунке 41.

### *Метод А*

Навески 1 г мономера с 4% масс. инициатора диамина-Р (м-АФБ) вакуумировали при 120°C в течение 15 мин в стеклянных виалах. Систему заполняли аргоном. Отверждение проводили при скорости нагрева 5°C/мин по следующему режиму: нагрев до 250°C и термостатирование в течение 8 ч, нагрев до 315°C и термостатирование в течение 6 ч, нагрев до 375°C и термостатирование в течение 6 ч. Виалы охлаждали в инертной атмосфере и извлекали образцы отвержденного связующего. Образцы, полученные данным методом, использовали для определения теплостойкости, термической и термоокислительной стабильности связующих.



Рисунок 41 – Система для проведения отверждения фталонитрильных связующих в инертной атмосфере

### *Метод Б*

Связующее, состоящее из 250 г мономера и 10 г инициатора, помещали в стеклянный реактор объемом 2 л, вакуумировали (1 мм рт. ст.), после чего нагревали до 120°C и выдерживали при перемешивании под вакуумом в течение 30 минут для удаления растворенных газов и остатков растворителей. После этого температуру повышали до

150°C и выдерживали при перемешивании 30 минут. Затем связующее выливали в металлические формы, предназначенные для формования пластин, пригодных для испытаний прочности при растяжении в соответствии со стандартом ASTM D638 и трещиностойкости в соответствии со стандартом ASTM D5045. Пластины помещали в термошкаф и выдерживали в течение 8 часов при 250°C, затем 6 часов при 315°C и 8 часов при 375°C. Скорость нагрева во всех случаях составляет 5°C/мин.

### 2.3 Получение ПКМ методом вакуумной инфузии

Вырезали необходимое количество слоев углеродной ткани с саржевым переплетением 2x2 на основе углеродных волокон HTA40 Toho Tenax размером 30x30 см и выкладывали их в соответствии с необходимым типом испытаний.

Получение ФН связующих и ПКМ проводили по схеме (рисунок 42).

Дозирование и загрузку компонентов связующего в смеситель проводили вручную. Отобранные навески компонентов последовательно помещали в смеситель.

Приготовление связующего в смесителе проводили под вакуумом при температуре 150-160°C и скорости перемешивания 80-250 об/мин. Значение давления в смесителе составляло не более 2 мм.рт.ст. (0.27 кПа). В смеситель сначала помещали фталонитрильные мономеры и перемешивали при заданной температуре в течение не менее 15 мин. до получения гомогенной смеси. Затем к полученной смеси добавляли инициатор отверждения и перемешивали полученную смесь под вакуумом при температуре 150-160°C в течение 30 минут.

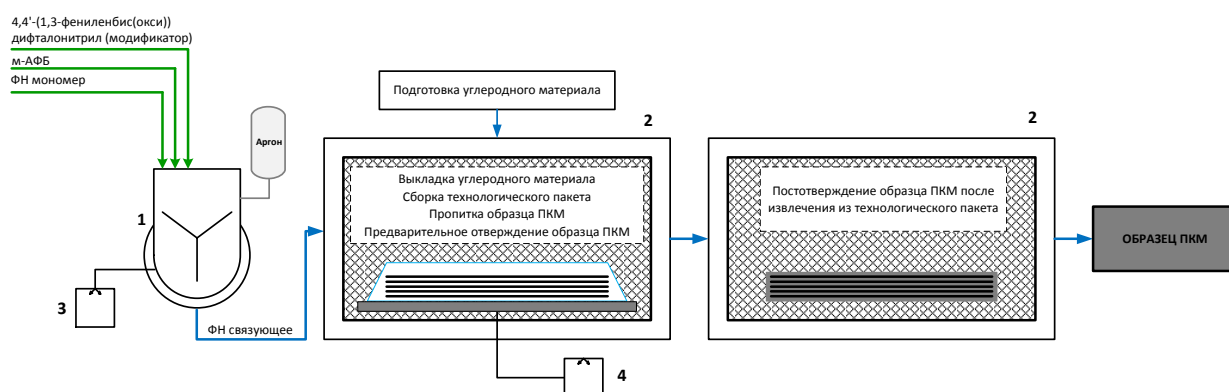


Рисунок 42 – Технологическая схема изготовления ПКМ на основе фталонитрильных связующих методом вакуумной инфузии: 1 – реактор-смеситель; 2 – шкаф сушильный; 3,4 – вакуум-насосы

После смешения связующее помещали в специальную емкость, подсоединенную к оснастке. Устанавливали температуру в шкафу 160-170°C и выдерживали форму в течение не менее 1 часа до полного прогрева преформы и связующего. Проводили периодический контроль давления внутри технологических пакетов. Значение давления должно

составлять не более 2 мм.рт.ст. (0,27 кПа). После смешения связующего его переливали в металлический стакан, помещали в стакан трубку подачи связующего в технологический пакет. Открывали линию подачи связующего и поддерживая температуру 150-180°C проводили процесс пропитки. Проводили периодический контроль давления внутри технологических пакетов. Значение давления должно составлять не более 2 мм.рт.ст. (0,27 кПа). Окончание пропитки контролировали визуально по выходу связующего в вакуумную линию. По окончании пропитки перекрывали линию подачи связующего с помощью зажима и отсоединяли смеситель. Выдерживали в течение не менее 30 мин для удаления избытка связующего и перекрывали вакуумную линию внутреннего пакета и выключали насос.

#### *Предварительное отверждение образца ПКМ*

Проводили предварительное отверждение образца ПКМ по следующему технологическому режиму:

- нагрев до 200°C со скоростью 2°/мин и выдержка в течение 24 ч;
- охлаждение до не менее чем 50°C со скоростью не более 5°C/мин
- охлаждение до комнатной температуры.

Технологический пакет вынимали из термошкафа, проводили его разборку и извлечение образца ПКМ.

#### *Постотверждение образца ПКМ*

Постотверждение образца ПКМ проводили в термошкафу по следующему технологическому режиму:

- нагрев до 250°C со скоростью 2°C/мин и выдержка в течение не менее 8 часов;
- нагрев до 300°C со скоростью 10°C/мин и выдержка в течение не менее 6 часов;
- нагрев до 375°C со скоростью 10°C/мин и выдержка в течение не менее 8 часов;
- охлаждение до комнатной температуры со скоростью не более 5°C/мин.

Полученный образец передавали для проведения физико-механических испытаний.

## **2.4 Аппаратура и методики измерений**

### *Определение теплостойкости методом ТМА*

Определение теплостойкости методом трехточечного изгиба проводили на термомеханическом анализаторе NETZSCH TMA 402. Из отвержденного связующего вырезали образец толщиной около 1 мм, шириной около 2 мм и длиной около 8 мм.

Образец помещали на упоры, расположенные на расстоянии 6 мм, а на центр образца устанавливали полукруглый кварцевый зонд прибора с радиусом кривизны 1 мм. Зонд нагружали, причем масса нагрузки зависела от толщины и ширины образца.

Массу нагрузки вычисляли по формуле:

$$m = \frac{2 \cdot S \cdot b \cdot d^2}{3 \cdot L \cdot g \cdot 1000}, \text{ где}$$

m – масса, г

S = 1.82 МПа – давление на образец

b – ширина образца, мм

d – толщина образца, мм

L = 6 мм – расстояние между упорами

g = 9,81 м/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения

Затем образец помещали в печь и нагревали в интервале температур 40-500°C со скоростью 2°C/мин. Теплостойкость определяли как точку пересечения касательных к двум ветвям термомеханических кривых до и после перегиба.

#### *Определение температуры стеклования мономеров методом ДСК*

ДСК – исследования проводили на приборе NETZSCH DSC 204 Phoenix. Для проведения измерения навеску образца (10-20 мг) в алюминиевом тигле помещали в прибор. Точность взвешивания – 10<sup>-5</sup> г. Измерение проводили относительно пустого тигля в атмосфере аргона, объемная скорость потока газа – 150 мл/мин. Измерение проводили в интервале температур от -60 до 100°C. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Температуру стеклования определяли как точку перегиба при изменении теплоемкости на кривой ДСК. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения «NETZSCH Proteus».

#### *Определение коксового остатка, термической и термоокислительной стабильности методом ТГА*

ТГА – исследования проводили на приборе NETZSCH TG 209 F3 Tarsus. Для проведения измерения в атмосфере аргона навеску образца (4-10 мг) в золотом тигле помещали в прибор. Точность взвешивания – 10<sup>-5</sup> г. Измерение проводили относительно базовой линии для пустого тигля в атмосфере аргона, объемная скорость потока газа – 150 мл/мин. Измерение проводили в интервале температур от 40 до 900°C. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. При измерении в атмосфере воздуха использовали тигель из оксида алюминия. Измерение проводили в интервале температур от 40 до 1000°C.

Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения «NETZSCH Proteus».

*Методика определения прочностных характеристик связующих при растяжении*

Метод состоит в кратковременном испытании образцов из отвержденного связующего на растяжение с постоянной скоростью деформирования, при котором определяют: 1) предел прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ), отношение максимальной нагрузки  $F_{max}$  предшествующей разрушению образца, к начальной площади его поперечного сечения, МПа; 2) модуль упругости ( $E$ ), отношение напряжения к соответствующей относительной деформации при нагружении материала в пределах начального линейного участка диаграммы деформирования, ГПа.

Для проведения измерений использовали универсальную электромеханическую испытательную машину, снабженную приборами для измерения силы и удлинения, Hounsfield H5KS с тензометрическим датчиком до 5 кН, или оборудование другого типа, удовлетворяющее следующим требованиям:

- тензометрический датчик, обеспечивающий определение разрывной нагрузки с точностью 1%;
- рабочий диапазон перемещений подвижной части разрывной машины от 0.001 до 5 мм с шагом 0.001мм;
- скорость перемещения подвижной части разрывной машины от 4 до 6 мм/мин с точностью 0,5%;
- зажимы должны обеспечивать надежное крепление и точное центрирование образца (продольная ось образца должна совпадать с направлением действия растягивающей нагрузки). Для надежного крепления образца рекомендуется применять пневматические захваты с насечкой на рабочих поверхностях под углом  $\pm 45^\circ$  с шагом 1–2 мм на длине не менее 50 мм и возможность регулировать давление до 7 бар. Для проведения испытаний применяли зажимы производства компании WYOMING TEST FIXTURES INC.).
- экстензометр, соединенный с непрерывно считывающим устройством, автоматически записывающим изменение длины рабочей части образца в процессе измерения. Экстензометр должен иметь отклонение от линейности не более, чем 0,1% в диапазоне измеряемых удлинений. Экстензометр должен быть достаточно легкий, чтобы в образце не возникали значительные напряжения, приводящие к его преждевременному разрушению.



Время от окончания изготовления формованных образцов связующих до испытания образцов, включая кондиционирование, составляло не менее 16 ч.

Для испытаний отвержденных термореактивных связующих рекомендуемая форма образцов представлена на рисунке 43.

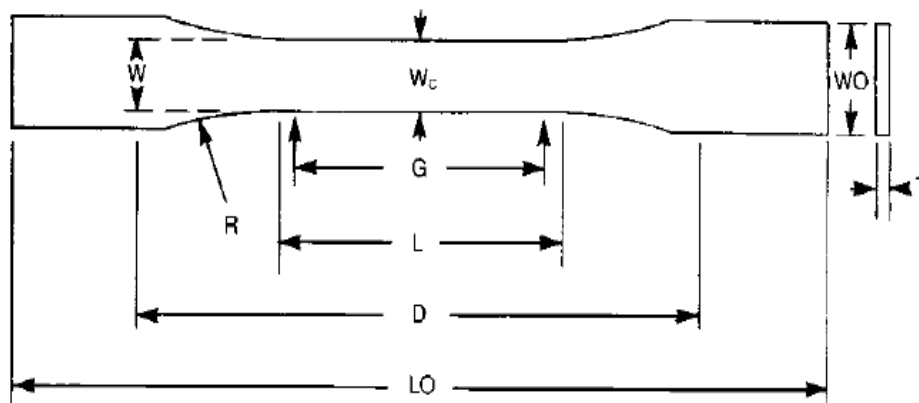


Рисунок 43 – Геометрические размеры образцов

Образцы вырезали из плоских листов отвержденного связующего толщиной 2-3 мм. Отклонение образцов от номинальных размеров по ширине и толщине рабочей зоны не превышало 0,05 мм.

Перед испытанием измеряли толщину и ширину рабочей части образца в трех местах: по краям и в середине. По средним значениям толщины и ширины образца с точностью до двух значащих цифр определяли площадь поперечного сечения образца.

Устанавливали образец в захватах испытательной машины так, чтобы их продольные оси совпали с прямой, соединяющей точки крепления захватов в испытательной машине. При использовании пневматических захватов прижимное давление устанавливали 2-5 бар.

При измерении модуля упругости монтировали экстензометр на образец. Устанавливали скорость перемещения активного захвата 5 мм/мин. Нагружение образца для определения модуля упругости проводили в диапазоне деформаций 0,001 – 0,003. В процессе испытания записывали изменение продольной деформации образца в зависимости от нагрузки.

После измерения модуля экстензометр демонтировали и проводили нагружение образца до разрушения со скоростью перемещения активного захвата машины 5 мм/мин. При использовании автоматического экстензометра при достижении деформации 0,003 отсоединяли в автоматическом режиме без остановки нагружения образца.

Равномерно повышали нагрузку на образец с заданной скоростью вплоть до его разрушения и фиксировали максимальную нагрузку  $F_{max}$ , предшествующую разрушению образца.

Предел прочности при растяжении,  $\sigma_p$ , в МПа, определяли по формуле:

$$\sigma_p = \frac{F_{max}}{b \cdot h},$$

где  $F_{max}$ , Н, – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца;  
 $b$  и  $h$ , мм – ширина и толщина образца, соответственно.

Модуль упругости при растяжении,  $E$  в ГПа, определяли по формуле:

$$E = \left( \frac{F_2 - F_1}{bh} \right) \left( \frac{l_2 - l_1}{l_0} \right),$$

где  $F_1$  – нагрузка в Н на образец при относительном удлинении  $\varepsilon=0,1\%$ ;

$F_2$  – нагрузка в Н на образец при относительном удлинении  $\varepsilon=0,3\%$ ;

$l_1$  – удлинение образца в мм при  $\varepsilon=0,1\%$ ;

$l_2$  – удлинение образца в мм при  $\varepsilon=0,3\%$ ;

$l_0$  – рабочая зона экстензометра или другого измерителя деформации, мм.

Результат испытаний вычисляли как среднее арифметическое не менее 5-ти измерений  $\langle \sigma_p \rangle$  и  $\langle E \rangle$  по формулам:

$$\langle \sigma_p \rangle = \frac{\sum \sigma_p}{n} \quad \text{и} \quad \langle E \rangle = \frac{\sum E}{n},$$

где  $\sum \sigma_p$  и  $\sum E$  – суммы первичных результатов измерений по определению предела прочности и модуля упругости при растяжении;  $n$  – общее число измерений.

Среднее квадратичное отклонение (s) вычисляли по формулам:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\sigma_p - \langle \sigma_p \rangle)^2}{n-1}} \quad \text{или} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (E - \langle E \rangle)^2}{n-1}}.$$

*Методика определения показателей трещиностойкости отвержденных связующих*

Трещиностойкость связующих оценивали по двум параметрам: коэффициент критического напряжения  $K_{Ic}$ , а также значение вязкости разрушения - параметр энергии разрушения на единице поверхности  $G_{Ic}$ .

Метод состоит в подаче напряжений посредством изгиба на образец с искусственно созданным дефектом до полного его разрушения. Нагрузка, соответствующая увеличению удлинения при разрушении на 2,5%, принимается за отклонение от линейности. Значение фактора  $K_{Ic}$  вычисляли из значения этой нагрузки. Значение энергетического параметра

$G_{lc}$  вычисляли путем интегрирования кривой зависимости смещения точек подачи напряжения (с учетом поправок на сжатие образца и параметры испытательной системы) от подаваемой нагрузки.

Для проведения измерений использовали разрывную машину Hounsfield H5KS с тензометрическим датчиком, работающим от 0,1 до 100Н. Характеристики оборудования:

- тензометрический датчик, обеспечивающий определение нагрузки с точность 1%;
- рабочий диапазон перемещений подвижной части разрывной машины от 0,001 до 5 мм с шагом 0,001 мм;
- скорость перемещения подвижной части разрывной машины от 1 до 20 мм/мин с точностью 0,5%.

Образец вырезали из отобранного листа отвержденного связующего толщиной  $4 \pm 0,1$  мм на фрезерном станке торцевой фрезой диаметром 2 мм.

Размеры образцов представлены на рисунке 44. Ширина образца,  $W$ , должна удовлетворять соотношению  $W=2B$ . Вне зависимости от типа геометрии образца длина дефекта должна удовлетворять соотношению  $0,45 < a/W < 0,55$ .

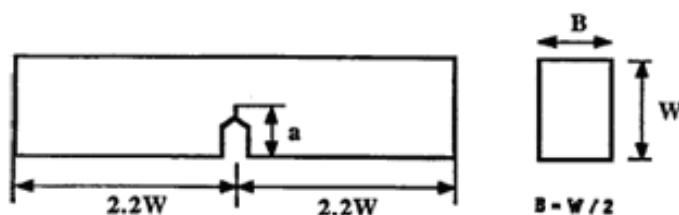


Рисунок 44 – Геометрические размеры образцов для определения параметров трещиностойкости

На первом этапе работы делали предварительный зазор (углубление) посредством соответствующей механообработки. Рекомендуется для этого использовать станок с ЧПУ и фрезу диаметром до 2 мм. Далее, используя бритвенное лезвие, создавали искусственную трещину внутри углубления. Для этого лезвием «прокалывали» область внутри зазора. Если трещину не удастся создать прокалыванием, ее можно пропилить лезвием. Глубина трещины должна быть, по крайней мере, в 2 раза больше радиуса закругления предварительного зазора, создаваемого механообработкой.

Необходимо, чтобы для всех параметров выполнялось следующее соотношение (1):

$$B, a, (W - a) > 2.5(K_Q / \sigma_y)^2$$

$K_Q$  = опытное или условное значение  $K_{Ic}$ ;

$\sigma_y$  = предел прочности при растяжении;

При расчете значений критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  и вязкости разрушения  $G_{Ic}$  использовали значение длины нанесенного дефекта  $a$ .

Значение длины трещины определяли для каждого образца при помощи 3 измерений в оптическом микроскопе. Измерение длины трещины следует проводить с точностью до 0,5% в трех точках: в середине внешней части трещины, а также на концах внешней части (двух сторон образца).

Кондиционирование образцов проводили в соответствии с техническими условиями или стандартами на материал. Если в документации не указаны условия кондиционирования, то перед испытанием образцы кондиционировали при одной из стандартных атмосфер по ГОСТ 12423–66.

Перед испытанием измеряли толщину и ширину образца в трех местах.

Образец устанавливали в оснастку разрывной машины таким образом, чтобы образец находился на нагружающей оси разрывной машины.

Значение скорости поперечного перемещения подвижного захвата разрывной машины становили 10 мм/мин.

Нагружали образец до резкого падения значения силы.

В реальном времени регистрировали зависимость подаваемой на образец нагрузки от величины смещения точки подачи напряжения (деформации). В идеальном случае данная зависимость прямолинейна, а в момент начала роста трещины значение напряжения падает до нуля, при этом величина  $K_Q$  может быть найдена из значения максимальной нагрузки. Способ расчета параметра описан ниже.

Для установления достоверного значения  $K_{Ic}$  прежде всего необходимо по данным графика напряжение-деформация вычислить значение  $K_Q$  с последующей его проверкой на удовлетворение критерию.

Значение параметра  $K_Q$  ( $МПа \cdot м^{1/2}$ ) вычисляется в соответствии с формулой:

$$K_Q = \left( \frac{P_{\max}}{BW^{1/2}} \right) f(x)$$

где  $P_{\max}$  - нагрузка, определенная в, кН;

$B$  - толщина образца, см;

$W$  – ширина образца, см;

$a$  – длина дефекта, см;

$x = a/W$ ;

$$f(x) = 6\sqrt{x} \frac{1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x - 2,7x^2)}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad \text{при } (0 < x < 1).$$

Найденное значение  $K_Q$  необходимо проверить на достоверность посредством критерия (1): если геометрические параметры образца ( $a$ ,  $B$ ,  $W-a$ ) больше, чем величина  $2.5(K_Q/\sigma_y)^2$ , то найденное значение  $K_Q$  соответствует  $K_{Ic}$ , в противном случае – полученное значение некорректно.

Для установления достоверного значения параметра  $G_{Ic}$  использовали метод расчета вязкости разрушения из значения энергии  $U$ , получаемой путем интегрирования кривой нагрузка-деформация после проведения механических испытаний.

При условии получения линейной зависимости, расчет энергии может проводиться по уравнению

$$U = 1/2 P_Q * u_Q$$

Значение энергетического параметра  $G_Q$  после нахождения величины энергии разрушения  $U$  вычисляли по формуле:

$$G_Q = U / BW\phi$$

Калибровочный энергетический параметр  $\phi$  вычисляли по уравнению:

$$\phi = \frac{A + 18.64}{dA/dx},$$

где

$$A = [16x^2/(1-x)^2] * [8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5] \text{ и}$$

$$dA/dx = [16x^2/(1-x)^2] [-33.717 + 159.232x - 338.856x^2 + 339.26x^3 - 128.36x^4] + 16[8.9 - 33.717x + 79.616x^2 - 112.952x^3 + 84.815x^4 - 25.672x^5] \{ [2x(1-x) + 2x^2]/(1-x)^3 \}$$

За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое 10-ти измерений.

Среднее арифметическое результатов измерений  $\langle K_{Ic} \rangle$  и  $\langle G_{Ic} \rangle$  вычисляли по формулам:

$$\langle K_{Ic} \rangle = \frac{\sum K_{Ic}}{n} \text{ и } \langle G_{Ic} \rangle = \frac{\sum G_{Ic}}{n},$$

где  $\sum K_{Ic}$  и  $\sum G_{Ic}$  - суммы первичных результатов измерений;  $n$  – общее число измерений.

Средние квадратичные отклонения ( $s$ ) вычисляли по формулам:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (K_{Ic} - \langle K_{Ic} \rangle)^2}{n-1}} \text{ и } s = \sqrt{\frac{\sum (G_{Ic} - \langle G_{Ic} \rangle)^2}{n-1}}$$

### *Методика определения предела прочности при растяжении ПКМ*

Значение предела прочности при растяжении углепластиков на основе ФН связующих определяли в соответствии с АС.1.1.ASTM D3039 с применением испытательных машины Hounsfield H100KS и Instron 598, снабженных термокамерами для проведения измерений при повышенной температуре.

Для испытаний из образца ПКМ размером 300x300 вырезали не менее пяти элементарных образцов в виде полос прямоугольной формы длиной  $250 \pm 1$  мм и шириной  $25 \pm 0,1$  мм каждый без накладок. Расположение слоев наполнителя должно быть симметрично относительно срединной плоскости образца, проходящей через его ось и параллельной плоскости укладки арматуры.

Перед началом испытаний измеряли толщину и ширину рабочей части каждого элементарного образца в трех местах: по краям и в середине. По средним значениям толщины и ширины образца с точностью до двух значащих цифр определяли площадь его поперечного сечения.

Образец устанавливали в захваты разрывной машины так, чтобы его продольная ось совпала с прямой, соединяющей точки крепления захватов в испытательной машине. Расстояние между захватами выставляли равным 130 мм. Для зажатия образца в захватах использовали губки с абразивным напылением. Усилие зажатия должно исключать проскальзывание образца.

Образец нагружали до разрушения с постоянной скоростью 2 мм/мин, фиксируя максимальное значение нагрузки до разрушения и отмечали характер разрушения образца.

Образцы с разрушением в захватах отбраковывали.

Предел прочности при растяжении ( $\sigma^+$ ), МПа, определяли по формуле:

$$\sigma^+ = \frac{F_{\max}}{b \cdot h},$$

где  $F_{\max}$  – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н;

$b$  и  $h$  – ширина и толщина образца, соответственно, мм.

За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое всех результатов измерений  $\langle \sigma_p \rangle$ , вычисляемое по формуле:

$$\langle \sigma_p \rangle = \frac{\sum \sigma_p}{n},$$

где  $\sum \sigma_p$  – сумма первичных результатов измерений по определению предела прочности при растяжении;  $n$  – общее число измерений.

### *Методика определения предела прочности при сжатии*

Значение предела прочности при сжатии углепластиков на основе ФН связующих определяли в соответствии с АС.1.1.ASTM D6641 с применением испытательных машины Hounsfield H100KS и Instron 598, снабженных термокамерой для проведения измерений при повышенной температуре.

Метод состоит в кратковременном испытании образцов из ПКМ на сжатие с постоянной скоростью деформирования, при котором определяют предел прочности при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ) как отношение максимальной нагрузки  $F_{max}$  предшествующей разрушению образца, к начальной площади его поперечного сечения, МПа.

Испытания проводили на разрывных и универсальных испытательных машинах, обеспечивающих сжатие образца с заданной постоянной скоростью перемещения нагружающей плиты и измерение нагрузки с погрешностью не более 1% от измеряемой величины. Испытательная машина должна быть оборудована двумя плоскопараллельными площадками (плитами), а также оснасткой для проведения испытаний на сжатие с приложением комбинированной нагрузки на образец. Испытания проводили при относительной влажности воздуха – 50-70% и температуре воздуха – 20-30°C.

Для испытаний изготавливали образцы в виде полос прямоугольной формы с длиной  $140 \pm 0,3$  мм и шириной  $12 \pm 0,1$  мм без накладок. Расположение слоев наполнителя должно быть симметрично относительно срединной плоскости образца, проходящей через его ось и параллельной плоскости укладки арматуры.

Перед испытанием измеряли толщину и ширину рабочей части образца в трех местах: по краям и в середине. По средним значениям толщины и ширины образца с точностью до двух значащих цифр определяли площадь поперечного сечения образца.

Образец устанавливали в оснастку для проведения испытаний на сжатие с приложением комбинированной нагрузки. Затем оснастку с образцом помещали между плитами разрывной машины так, чтобы продольная ось образца совпадала с прямой, соединяющей центры плит в испытательной машине. Усилие зажатие образца в оснастке подбирали так, чтобы не происходило его проскальзывания.

Образец нагружали до разрушения с постоянной скоростью  $1,3 \pm 0,1$  мм/мин., и фиксировали максимальное значение нагрузки до разрушения, отмечали характер разрушения образца. Проводили не менее 5 измерений, образцы с разрушением в захватах отбраковывали.

Предел прочности при сжатии,  $\sigma_{сж}$ , МПа, определяли по формуле:

$$\sigma_{сж} = F_{max} / bh, \text{ где:}$$

$F_{max}$  – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н;

$b$  – ширина образца, мм;

$h$  – толщина образца, мм.

За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов не менее 5-ти измерений. Среднее арифметическое результатов измерений  $\langle \sigma_{сж} \rangle$  вычисляли по формуле:

$$\langle \sigma_{сж} \rangle = \frac{\sum \sigma_{сж}}{n},$$

где  $\sum \sigma_{сж}$  - сумма первичных результатов измерений по определению предела прочности при сжатии;  $n$  – общее число измерений.

Среднее квадратичное отклонение (s) вычисляли по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\sigma_{сж} - \langle \sigma_{сж} \rangle)^2}{n-1}}$$

*Методика определения предела прочности при межслоевом сдвиге*

Значение предела прочности при межслоевом сдвиге углепластиков на основе ФН связующих определяли в соответствии с ОСТ 1 90199 с применением испытательных машины Hounsfield H100KS и Instron 598, снабженных термокамерами для проведения измерений при повышенной температуре.

Для проведения испытаний использовали разрывную машину, позволяющую осуществлять сжатие образца с заданной скоростью движения активного захвата и измерять величину нагрузки с точностью до 1%. Испытательная машина должна быть оборудована приспособлением для испытаний на статический изгиб, позволяющим менять расстояние между опорами от 25 до 50 мм. Края опор приспособления должны быть закруглены радиусом ( $R_2$ ) ( $3 \pm 0,1$ ) мм. Нагружающий нож должен иметь радиус ( $R_1$ ) ( $5 \pm 0,1$ ) мм.

Для испытаний из образца углепластика размером 150x150 с отступом от края не менее 20 мм вырезали элементарные образцы в количестве не менее 5 шт., представляющие собой бруски прямоугольного сечения шириной ( $b$ )  $6 \pm 0,1$  мм и толщиной ( $h$ )  $6,5 \pm 0,5$  мм.

Длину образца ( $L$ ), мм, рассчитывали по формуле:

$$L = \ell + 2h,$$

где  $\ell$  - расстояние между опорами, равное  $5 \cdot h$ , мм.

Перед началом испытаний измеряли толщину и ширину рабочей части каждого образца в трех местах: по краям и в середине. Выставляли расстояние между опорами,



которое равнялось  $5 \cdot h$  с точностью  $\pm 0,5$  мм. Нагружающая часть должна находиться на одинаковом расстоянии от опор с точностью 0,5 мм. Испытываемый образец устанавливали между опорами так, чтобы ось, направленная вдоль длины образца, была перпендикулярно нагружающей части и опорам. Устанавливали скорость поперечного перемещения подвижной части разрывной машины равной 1 мм/мин. В процессе испытания фиксировали нагрузку, при которой произошло разрушение (сдвиг) образца. Предел прочности при межслоевом сдвиге ( $\tau_{13}$ ), МПа, вычисляли по формуле:

$$\tau_{13} = 0,75 \frac{F_{\max}}{b \cdot h},$$

где  $\tau_{13}$  – предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа;

$F_{\max}$  – максимальная нагрузка на образец, регистрируемая в процессе измерения, Н;

$h$  – толщина образца, мм;

$b$  – ширина образца, мм.

За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов всех измерений,  $\langle \tau_{13np} \rangle$ , вычисляемое по формуле:

$$\langle \tau_{13np} \rangle = \frac{\sum \tau_{13np}}{n},$$

где  $\sum \tau_{13np}$  – сумма первичных результатов измерений по определению предела прочности;

$n$  – общее число измерений.

#### *Методика определения предела прочности при сдвиге в плоскости*

Значение предела прочности при сдвиге в плоскости углепластиков на основе ФН связующих определяется в соответствии с ASTM D3518 с применением испытательных машины Hounsfield H100KS и Instron 598, снабженных термокамерами для проведения измерений при повышенной температуре.

Метод состоит в кратковременном испытании образцов из ПКМ на растяжение с постоянной скоростью перемещения, при котором определяют предел прочности при сдвиге в плоскости листа  $\tau_{12}$  образцов ПКМ.

Испытания проводили на разрывных и универсальных испытательных машинах, обеспечивающих растяжение образца с заданной постоянной скоростью перемещения активного захвата и измерение нагрузки с погрешностью не более 1% от измеряемой величины. Испытания проводили при относительной влажности воздуха – 50-70% и температуре воздуха – 20-30°C.

Выкладка ПКМ должна быть симметричной и состоящей из слоев с ориентацией только  $\pm 45^\circ$ . Для испытаний изготавливали образцы в виде полос прямоугольной формы с длиной  $250 \pm 1$  мм и шириной  $25 \pm 0.1$  мм.

Перед испытанием измеряли толщину и ширину рабочей части образца в трех местах: по краям и в середине. По средним значениям толщины и ширины образца с точностью до двух значащих цифр определяли площадь поперечного сечения образца.

Образец устанавливали в захваты разрывной машины так, чтобы его продольная ось совпала с прямой, соединяющей точки крепления захватов в испытательной машине. Для испытаний образцов использовали губки с абразивным напылением на рабочих поверхностях. Усилие зажатие образца подбирали так, чтобы не происходило его проскальзывания. Расстояние между захватами выставляли равным 130 мм.

Образец нагружали до разрушения с постоянной скоростью 2 мм/мин. и фиксировали максимальное значение нагрузки до разрушения, отмечали характер разрушения образца. Проводили не менее 5 измерений, образцы с разрушением в захватах отбраковывали.

Предел прочности при сдвиге в плоскости листа в  $\tau_{12}$ , МПа, определяли по формуле:

$$\tau_{12} = \frac{F_{\max}}{2bh}, \text{ где:}$$

$F_{\max}$  – максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н;

$b$  и  $h$  – ширина и толщина образца соответственно, мм.

За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов не менее 5-ти измерений. Среднее арифметическое результатов измерений  $\langle \tau_{12} \rangle$  вычисляли по формуле:

$$\langle \tau_{12} \rangle = \frac{\sum \tau_{12}}{n},$$

где  $\sum \tau_{12}$  – сумма первичных результатов измерений по определению предела прочности при растяжении;  $n$  – общее число измерений.

Среднее квадратичное отклонение ( $s$ ) вычисляли по формуле:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\tau_{12} - \langle \tau_{12} \rangle)^2}{n-1}}$$

*Определение реологических характеристик связующих на вискозиметре Брукфильда типа «конус-плита»*

Методика выполнения измерений предназначена для определения вязкости полимеров в диапазоне от 50 до 25000 сПз, а также получения кривых зависимости вязкости полимера от температуры при постоянной или переменной скорости нагрева.

Сущность метода состоит в регистрации момента сопротивления вращению конуса вискозиметра с испытуемым материалом при одинаковой скорости вращения конуса и при различных температурах.

Вискозиметр Брукфильда с системой конус-плита позволяет определять вязкость малой пробы продукта при определенном усилии сдвига. Малый размер образца обеспечивает быстрое достижение образцом заданной температуры. Вискозиметр CAP 2000+H имеет встроенный нагревательный элемент, что позволяет быстро устанавливать и поддерживать нужную температуру в диапазоне от +50°C до +235°C. Данная геометрия оптимально подходит для изучения реологических характеристик неньютоновских жидкостей.

Измерения вязкости проводили при постоянной скорости вращения конуса в диапазоне от 5 об/мин до 1000 об/мин. Для возможности записи данных и измерения вязкости полимеров по определенным программам-заданием к вискозиметру подключали с помощью COM-порта компьютера программу Capcalc V3.0 Build 20-1.

Образцы связующего взвешивали и определяли  $m_1$  с точностью  $10^{-4}$ . В измерительный блок вставляли конус заданного диаметра. Вискозиметр включали в сеть и задавали температуру нагрева столика и скорость вращения конуса. Образец связующего, отобранный для анализа, помещали на нагревательный столик вискозиметра, опускали измерительную систему «конус-плита» и перемешивали 1 мин. В ходе эксперимента наблюдали за изменением вязкости: вначале при нагревании происходит снижение вязкости до точки минимальной вязкости, а в конце эксперимента наблюдается увеличение вязкости, свидетельствующее о процессах гелеобразования в связующем. По окончании измерений поднимали измерительную систему «конус-плита» и выключали вискозиметр. Полученные данные обрабатывали в программе Capcalc V3.0 Build 20-1.

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Обоснование выбора структуры мономеров

В рамках настоящей работы был предложен новый подход к уменьшению температуры стеклования фталонитрильных мономеров за счет введения силоксановой -O-SiR<sub>2</sub>-O- и фосфатной -O-P(=O)(-OR)-O- групп. Использование гибкого связывающего фрагмента существенно увеличивает подвижность молекулы. Силоксановые группы являются, как правило, термически стабильными. Использование связи C-O-Si при получении новых полимеров в настоящее время ограничено в связи с ее низкой гидролитической стабильностью [103]. Работа [104] посвящена изучению гидролитической стабильности связи C-O-Si. Было показано, что в составе полимера гидролиза не происходит в связи с экранированием данных групп цепью полимера, а также гидрофобностью силоксанового фрагмента. Описанные результаты обусловили выбор силоксановой группы в качестве мостика, обеспечивающего понижение температуры стеклования фталонитрильного мономера. Мономер может частично гидролизаться, но в составе отвержденного полимера должен быть устойчив к гидролизу. Так, неотвержденные связующие на основе циановых эфиров очень чувствительны к влаге и образуют карбаматы, которые при нагревании разлагаются с выделением диоксида углерода, что может приводить к образованию пор в ПКМ [105]. Для работы со связующими на основе циановых эфиров используют помещения с контролируемой пониженной влажностью. Таким образом, в промышленности допустимо использование связующих чувствительных к влаге, которые после отверждения становятся устойчивыми к гидролизу.

Таким образом, неотвержденные фталонитрильные связующие, содержащие C-O-Si связи могут проявлять склонность к гидролизу, но, в силу описанных выше сведений, в отвержденном полимере должны быть устойчивы к влажности.

Отвержденные мономеры, не содержащие гибких фрагментов, как описано в литературном обзоре [10, 18, 46], проявляют чрезвычайно высокую теплостойкость, т.е. не расстекловываются до 400-450°C и начинают разлагаться только выше 500°C, и являются с этой точки зрения очень привлекательными для использования в качестве связующих для ПКМ. Их существенным недостатком является сложность в переработке, которая связана с их высокой температурой плавления.

Аналогичная ситуация характерна и для других классов связующих. Так, бисмалеимиды, широко используемые в настоящий момент для получения ПКМ, эксплуатируемых до 230°C, представляют собой твердые порошкообразные вещества,

которые могут быть переработаны только из растворов. Разработка вспомогательных диаллил-замещенных сомономеров позволила получать связующие, которые представляют собой полутвердые вещества уже при комнатной температуре [106]. Для эпоксидных смол также используются так называемые «активные разбавители», которые представляют собой, как правило, диглицидиловые эфиры алифатических диолов. Использование таких алифатических эпоксидных мономеров позволяет существенно снизить вязкость и температуру переработки эпоксидных связующих.

Получение фталонитрильных мономеров, содержащих гибкий связывающий фрагмент и обладающих низкой температурой размягчения, позволит использовать их не только в чистом виде, но и в комбинации с фталонитрилами на основе резорцина или других дигидроксил-содержащих ароматических фрагментов, а также применять в качестве «активного разбавителя».

Для получения ФН мономеров, содержащих силоксановый связывающий фрагмент, была выбрана следующая стратегия получения мономера. В качестве исходного компонента использовали 4-нитрофталонитрил, который легко вступает в реакции нуклеофильного замещения с высоким выходом с ароматическими спиртами, содержащими две гидроксильные группы. Затем замещенный фталонитрил обрабатывали дихлордиалкил- или дихлорарил-алкилсиланом с целью получения молекулы, содержащей два фталонитрильных фрагмента, обуславливающих возможность образования термостабильной трехмерной сетки полимера, а также центральный гибкий фрагмент, отвечающий за низкую температуру стеклования мономера. Предложенный подход, подразумевающий использование гидроксибензилового спирта, обеспечивает получение гидроксил-содержащего фталонитрила с высоким выходом, так как исходный гидроксибензиловый спирт содержит в своем составе два гидроксила с существенно отличающейся реакционной способностью. В связи с этим при проведении реакции отсутствуют конкурирующие процессы образования дизамещенного продукта, как, например, при реакции 4-нитрофталонитрила с резорцином.

Исходя из описанных предпосылок, были выбраны следующие структуры мономеров, содержащие силоксановый связывающий фрагмент (таблица 9), для получения в рамках данной работы (*m*-SiMe<sub>2</sub>PN, *p*-SiMe<sub>2</sub>PN, *m*-SiMePhPN, *p*-SiMePhPN, *m*-SiPh<sub>2</sub>PN, *p*-SiPh<sub>2</sub>PN).

Введение в структуру полимера фосфора приводит к существенному увеличению стойкости полимера к окислительной среде при нагревании, а также уменьшает его пожароопасность. Как было описано в работе [9], введение фосфинового фрагмента приводило к увеличению стойкости отвержденной ФН матрицы к длительному нагреву.

Также введение в структуру эпоксидных смол фосфорных эфиров в работах [107, 108] приводило к существенному увеличению стойкости к горению (содержание фосфора выше 2% приводит к мгновенному самозатуханию эпоксидной матрицы). Исходя из приведенных данных, нами были выбраны мономеры, содержащие фосфор RPhPN и HQPhPN (таблица 9).

Таблица 9 – Матрица мономеров

Формула мономера	Сокращенное наименование
	m-SiMe <sub>2</sub> PN
	p-SiMe <sub>2</sub> PN
	m-SiMePhPN
	p-SiMePhPN
	m-SiPh <sub>2</sub> PN
	p-SiPh <sub>2</sub> PN
	RSiPh <sub>2</sub> PN
	RSiMePhPN
	RPhPN
	HQPhPN

Синтезированные мономеры были охарактеризованы методами ДСК, структуры подтверждены методом ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si, <sup>31</sup>P.

## 3.2 Синтез мономеров на основе 4-нитрофталонитрила с широким спектром связывающих фрагментов

### 3.2.1 Синтез кремнийсодержащих мономеров.

При планировании эксперимента нам казалась перспективной схема синтеза, приведенная на рисунке 45, где связь с кремнием образует гидроксил, вводимый различными бисфенолами. Описанные в работах [109, 110] методики реакций 4-нитрофталонитрила с такими бисфенолами, как резорцин, пирокатехин, бисфенол А, приводят к выходу продукта не более 55%, а для некоторых бисфенолов выход составляет 25%.

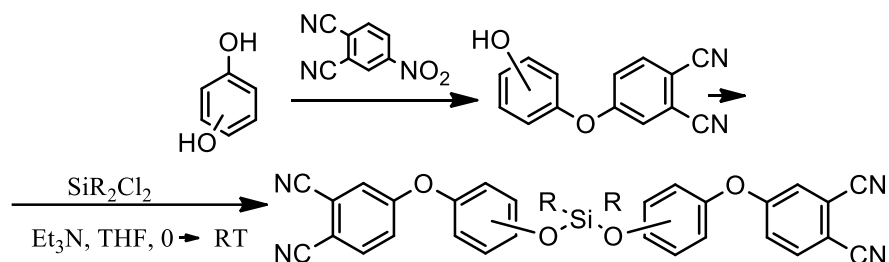


Рисунок 45 – Схема синтеза  $\text{SiR}_2$ , содержащих фталонитрилы, с использованием бисфенолов

По данной схеме был выполнен синтез мономера  $\text{RSiMePhPN}$ , представленный на рисунках 46 и 47.

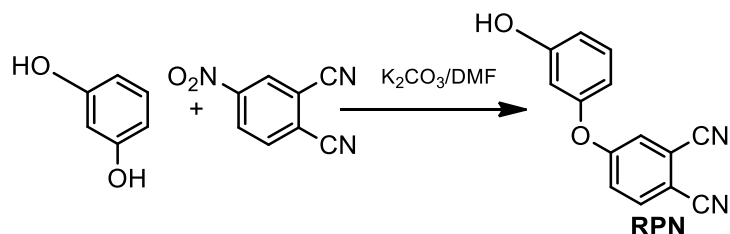


Рисунок 46 – Синтез 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрила

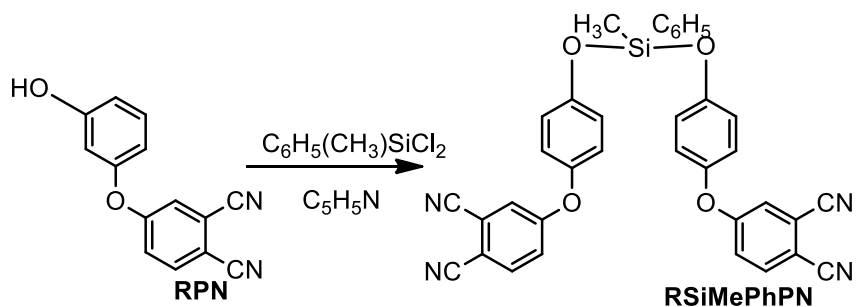


Рисунок 47 – Синтез мономера  $\text{RSiMePhPN}$

На первой стадии при взаимодействии резорцина с 4-нитрофталонитрилом по реакции конденсации получали 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил (RPN), который при

последующем взаимодействии с метилфенилдихлорсиланом дает целевой продукт мономер RSiMePhPN.

Условия конденсации резорцина с 4-нитрофталодинитрилом почти повторяют условия с 4-гидроксибензальдегидом. Выход в реакции составляет 96,0% при загрузке 0,0193 моль.

Синтез мономера RSiMePhPN, как было установлено, следует вести не только в среде абсолютного растворителя, но и исключить контакт реакционной массы с влагой воздуха на стадии фильтрования и упаривания. В растворе ТГФ или толуола вещество нестойко и быстро гидролизуется. В твердом состоянии мономер более устойчив, но требует хранения в хорошо закрытой таре в сухой атмосфере аргона. При хранении вне инертной атмосферы под действием влаги воздуха продукт разлагается, образуя смесь исходного (RPN) и различных трудно идентифицируемых силоксанов переменного состава.

Первоначально была проверена возможность получения мономера RSiMePhPN в среде абсолютного пиридина. На стадии разбавления реакционной массы абсолютным толуолом и фильтрования через силикагель, по-видимому, происходит частичный гидролиз продукта. С выходом около 93% была получена смесь, содержащая до 20% исходного (RPN). Согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$  параллельно образуются циклические силоксаны  $(\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO})_3$  и  $(\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO})_4$ . К такому же результату приводит применение в качестве растворителя ДХМ, ТГФ или толуола (также показана возможность осуществления фосфорилирования (RPN) при кипячении в толуоле без применения основания, см. раздел 2.1); во всех трех случаях в качестве основания используется триэтиламин, катализатора – пиридин. В последних трех случаях содержание исходного (RPN) в продукте было выше, чем в пиридине. Проведение синтеза без основания при кипячении исходного фенола и силилирующего агента в толуоле в течение 13 ч с катализом  $\text{Ph}_3\text{PS}$ , предполагая, что образующийся хлористый водород в толуоле не растворим и будет покидать зону реакции, не дало результата. Фенол в описанных условиях не реагирует и происходит осмоление. Предварительное получение фенолята натрия из исходного фенола и метилата натрия и использование его раствора в ТГФ в реакции силилирования привело к сложной смеси продуктов.

Приемлемые результаты удалось получить при проведении реакции в абсолютном ТГФ с триэтиламином в качестве основания без катализа пиридином, полностью исключив контакт с влагой воздуха.



Для того чтобы «обойти» стадии абсолютирования растворителей и основания триэтиламина, были предприняты попытки оптимизировать методику синтеза, исключив растворители. Реакции проводили с разными временами экспозиции.

Во всех экспериментах без растворителя мономер RSiMePhPN всегда является не основным продуктом реакции, уступая по количеству олигомерам три- и тетрамерные силоксаны  $(\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO})_3$  и  $(\text{Ph}(\text{Me})\text{SiO})_4$ . На рисунке 48 приведен ЯМР-спектр продуктов синтеза, из которого видно, что при 0.49 м.д. присутствуют два синглетных сигнала с примерно одинаковой интенсивностью, что указывает на наличие в смеси как минимум двух соединений геометрических изомеров положения метильной группы.

При температуре 150°C и времени реакции 1 ч был получен максимально полученный выход мономера около 25% без растворителей.

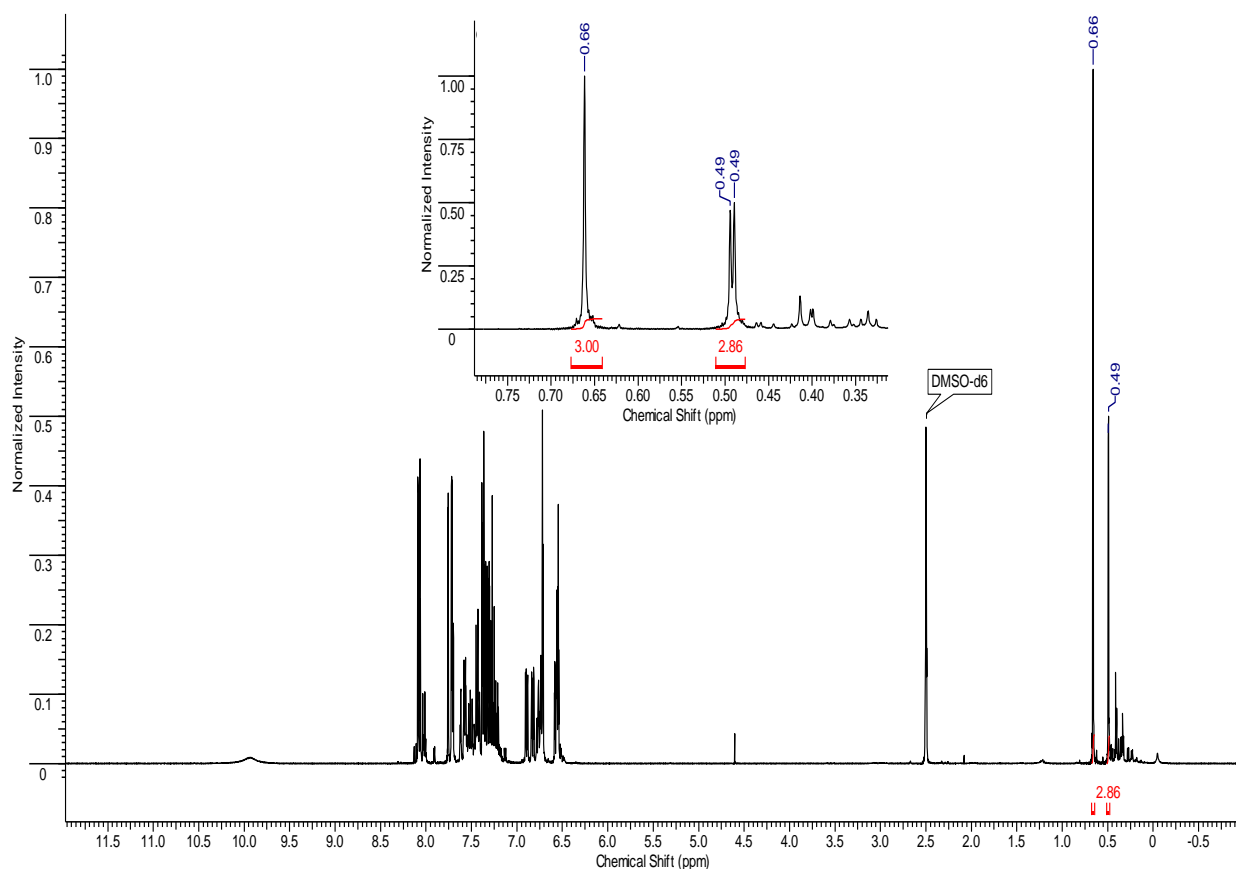


Рисунок 48 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектр мономера RSiMePhPN с примесями полисилоксанов

Для приблизительной оценки стабильности продукта на воздухе было проведено несколько испытаний. Получено, что при выдержке на воздухе в растворе даже незначительное время продукт полностью разлагается до исходного (RPN). В твердом виде образцы можно хранить на воздухе в течение нескольких дней. Через пять дней хранения сухого образца на воздухе повторно регистрировали спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (рисунок 49). Характерным является сигнал при 9.92 м.д., который относится к гидросильной группе (RPN).

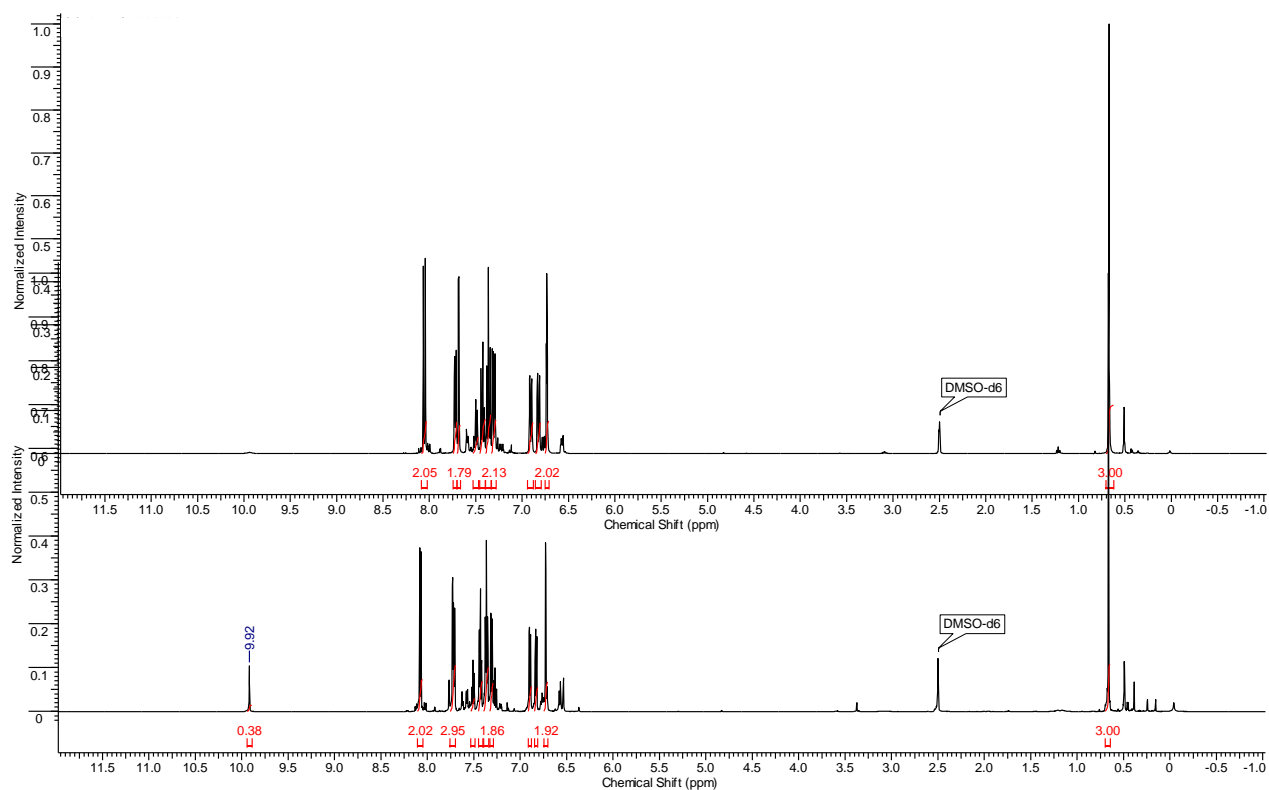


Рисунок 49 – ЯМР  $^1\text{H}$  спектр мономера RSiMePhPN после гидролиза влагой воздуха

Было высказано предположение, что использование хлорсилана со стерически затрудненным атомом кремния приведет к увеличению гидролитической стабильности целевого мономера. Нами был синтезирован мономер состава 4,4'-(((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(3,1-фенилен)) бис(окси)) дифталонитрил (RSiPh<sub>2</sub>PN). Проведенные исследования показали, что данный мономер также неустойчив на воздухе, как и RSiMePhPN.

Таким образом, мы выбрали оксибензиловые спирты в качестве исходных соединений, приводящих к появлению гидроксильной группы для реакции с дихлорсиланами. С другой стороны, различная реакционная способность гидроксильных групп в оксибензиловых спиртах, приводит к тому, что при реакции с 4-нитрофталонитрилом в качестве нуклеофила выступает только фенольная гидроксильная группа.

Для введения силоксановой группы  $-\text{O}-\text{SiR}_2-\text{O}-$  была выбрана схема синтеза, приведенная на рисунке 50.

На первой стадии проводили восстановление 4-гидроксибензальдегида боргидридом натрия, в качестве растворителя использовали тетрагидрофуран. Следует отметить, что оксибензиловые спирты являются термически нестабильными веществами и осмоляются при нагревании, образуя фенол-формальдегидные смолы, особенно, в присутствии следов

кислоты. Поэтому получение спиртов проводили непосредственно перед их дальнейшим использованием.

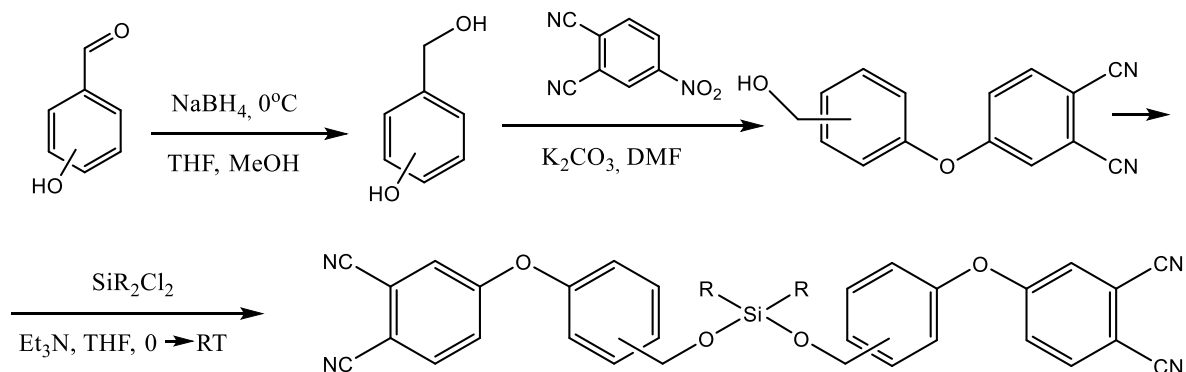


Рисунок 50 – Общая схема синтеза фталонитрильных мономеров

Использование гидроксibenзиловых спиртов позволяет получать реакцией с 4-нитрофталонитрилом исходные вещества для введения силоксановой группы с достаточно высоким выходом 70-90%.

Схема получения 4,4'-((((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(метилен))бис(4,1-фенилен))бис(окси))-дифталонитрила (*p*-SiPh<sub>2</sub>PN, **3**) приведена на рисунке 51. В скобках приведены выходы веществ в результате соответствующей реакции.

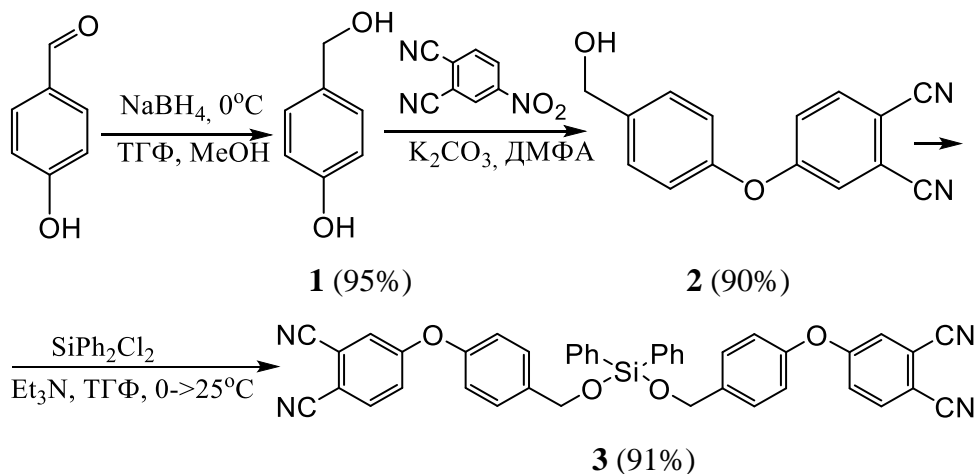


Рисунок 51 – Схема синтеза *p*-SiPh<sub>2</sub>PN (**3**)

На следующей стадии мы проводили нуклеофильное замещение нитро группы 4-нитрофталонитрила взаимодействием с 4-гидроксibenзиловым спиртом в присутствии карбоната калия, в качестве растворителя использовали ДМФА, причем 4-нитрофталонитрил добавляли в предварительно охлажденную до 0°C реакционную смесь и затем постепенно поднимали температуру до комнатной. Стоит отметить, что подобранные нами условия несколько отличаются от описанных в литературе [46, 87, 91], но данные условия позволяют получать целевые продукты с более высокими выходами. Повышение выхода продуктов, по-видимому, связано с увеличением селективности,

обусловленным пониженной температурой и отсутствием протекания побочных реакций, таких как образование в основной среде из 4-нитрофталонитрила 4,4'-дифталонитрилоксида. Полученный продукт 4-[4-(гидроксиметил)-фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрил (**2**) выделяли экстракцией хлористым метиленом из разбавленной водой реакционной массы.

Синтез *p*-SiPh<sub>2</sub>PN проводили в инертной атмосфере, в качестве растворителя использовали ТГФ, в качестве основания использовали триэтиламин. Окончание реакции определяли при помощи ТСХ.

Выделение вещества проводили следующим образом. Реакционную смесь профильтровали и отделили гидрохлорид триэтиламина. Исходное вещество отделяли колоночной хроматографией. Выход продукта **3** составил 91%, также было выделено исходное вещество **2** в количестве 10%, что свидетельствует об отсутствии побочных реакций, и что в описанных условиях, конверсия исходного вещества составляет 90%. Применение колоночной хроматографии вызвано необходимостью выделения чистого вещества без дополнительных примесей для его характеристики. Для применения данного мономера в качестве компонента связующего дополнительная очистка может не требоваться. Для выделения мономера достаточно отфильтровать гидрохлорид триэтиламина и упарить растворитель. Из гидрохлорида триэтиламина можно регенерировать триэтиламин, тетрагидрофуран может быть повторно использован после осушки.

Для фталонитрильных мономеров на основе 3-гидроксibenзилового спирта мы решили изменить схему синтеза, поменяв первую стадию со второй местами для увеличения общего выхода веществ (рисунок 52).

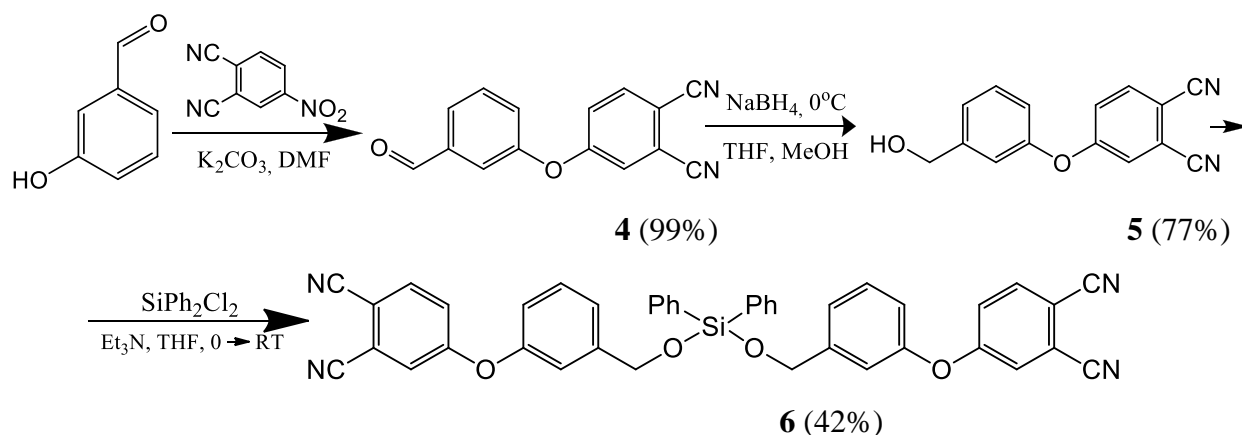


Рисунок 52 – Схема синтеза *m*-SiPh<sub>2</sub>PN (**6**)

Таким образом, в качестве исходного соединения мы использовали 3-гидроксibenзальдегид. Восстановление соединения **4** (4-(3-формилфенокси)бензол-1,2-

дикарбонитрила) проводили так же при помощи боргидрида натрия. При получении вещества **4**, по типовой отработанной нами методике, описанной выше для вещества **2**, удалось добиться выхода 99%. При восстановлении 4-(3-формилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрила реакционная смесь осмолалась при повышении температуры. При поддержании в течение всей реакции отрицательной температуры выход составил 77%.

Синтез *m*-SiPh<sub>2</sub>PN (**6**) проводили по аналогичной описанной для вещества *p*-SiPh<sub>2</sub>PN (**3**) методике.

После того, как были успешно получены вещества *p*-SiPh<sub>2</sub>PN (**3**) и *m*-SiPh<sub>2</sub>PN (**6**) провели наработку исходных соединений **2** и **5** для синтеза фталонитрилов, содержащих SiMe<sub>2</sub> и SiPhMe группы. Введение SiMe<sub>2</sub> и SiPhMe групп проводили аналогичным SiPh<sub>2</sub> образом. Таким образом, нами были синтезированы приведенные рисунке 53 вещества.

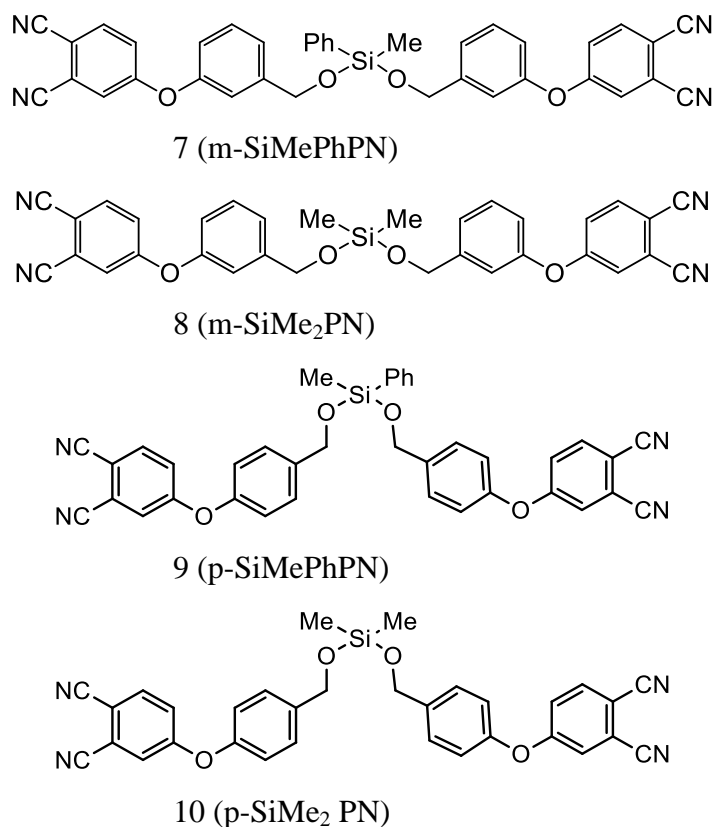


Рисунок 53 – Мономеры *m*-SiMePhPN, *m*-SiMe<sub>2</sub>PN, *p*-SiMePhPN и *p*-SiMe<sub>2</sub>PN

Полученные фталонитрильные мономеры, содержащие SiPh<sub>2</sub> и SiPhMe (соединения **3**, **6**, **7**, **9**), проявляют устойчивость к гидролизу, так как при проведении колоночной хроматографии удавалось выделить целевые продукты, несмотря на большое количество достаточно кислых гидроксильных групп на поверхности силикагеля. Также <sup>1</sup>H ЯМР анализ для данных веществ во влажном ДМСО показал отсутствие изменения спектра и увеличения количества исходного соединения при стоянии в течение одного дня.

Мономеры, содержащие  $\text{SiMe}_2$  группы, при хранении на воздухе постепенно гидролизуются.

Мономеры **8** (m- $\text{SiMe}_2\text{PN}$ ) и **10** (p- $\text{SiMe}_2\text{PN}$ ), содержащие  $\text{SiMe}_2$  группу, представляют собой при комнатной температуре вязкие жидкости, при охлаждении вещества стеклуются, температура стеклования, полученная методом ДСК, составляет -1 и 2°C соответственно.

Мономеры **7** (m- $\text{SiMePhPN}$ ) и **9** (p- $\text{SiMePhPN}$ ), содержащие  $\text{SiMePh}$  группу, представляют собой при комнатной температуре очень вязкие жидкости, при охлаждении вещества стеклуются, температура стеклования составляет 11 и 12°C, соответственно. Увеличение температуры стеклования обусловлено уменьшением подвижности звена  $\text{SiMePh}$  по сравнению с  $\text{SiMe}_2$ .

$\text{SiPh}_2$ , содержащие мономеры **6** (m- $\text{SiPh}_2\text{PN}$ ) и **3** (p- $\text{SiPh}_2\text{PN}$ ), представляют собой при комнатной температуре полустеклообразные массы, температура стеклования составляет 21 и 26°C, соответственно. Увеличение температуры стеклования полностью согласуется с изменением структуры молекул и уменьшенной подвижностью звена  $\text{SiPh}_2$ . Обобщенные данные по синтезированным мономерам приведены в таблице 11.

Из вышеизложенного можно заключить, что расположение групп в пара- или мета-положении не влияет на свойства исходных мономеров и отвержденных матриц, хотя для мета-замещенных мономеров наблюдается небольшое снижение температур стеклования из-за более низкой симметрии молекул. В то же время, можно сделать вывод, что в ряду групп  $\text{SiMe}_2 - \text{SiMePh} - \text{SiPh}_2$  температура стеклования исходного мономера возрастает от -1 до 26°C ввиду уменьшения подвижности силоксанового фрагмента из-за увеличения размера заместителей. Мономеры  $\text{RSiPh}_2\text{PN}$  и  $\text{RSiPhMePN}$  на основе оксарильного фталонитрила, не содержащие метиленовый мостик в структуре, продемонстрировали более высокие значения  $T_{\text{ст}} - 29^\circ\text{C}$  независимо от заместителей при кремнии. Это показывает, что длина связи  $\text{Si-O-C}$ , по-видимому, играет ключевую роль для температуры стеклования мономера. В случае производных оксарила эта связь короче, в результате чего подвижность фрагмента  $\text{O-Si-O}$  ограничена по сравнению с производными бензилового спирта, за счет чего уменьшение объема углеводородных заместителей при кремнии не приводит к появлению дополнительных степеней свободы.

### 3.2.2 Синтез фосфорсодержащих мономеров

Результаты, полученные при синтезе кремнийсодержащих ФН, подтвердили гипотезу о снижении температуры стеклования мономера при введении гибкого мостика. Однако неустойчивость мономеров  $\text{RSiMePhPN}$  и  $\text{RSiPh}_2\text{PN}$  не позволила использовать

более короткую схему синтеза, предполагающую использование RPN в качестве прекурсора. В связи с этим, а также исходя из литературных данных о том, что введение фосфора увеличивает окислительную стабильность термореактивных полимеров [111, 112], было предложено получить мономер RPPhPN. Первая стадия синтеза аналогична получению мономера RSiMePhPN, на второй стадии путем взаимодействия 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрила (RPN) с фенилдихлор-фосфатом получают целевой продукт.

При попытке провести реакцию в тех же условиях, что и для описанных выше силоксановых производных, а именно в ТГФ в присутствии триэтиламина, не удалось достичь высокой конверсии исходного спирта RPN, по ТСХ было зафиксировано образование побочных продуктов. В связи с этим была предложена методика, заключающаяся в кипячении RPN с дихлорангидридом фенилфосфорной кислоты в толуоле. Схема синтеза мономера RPPhPN приведена на рисунке 54.

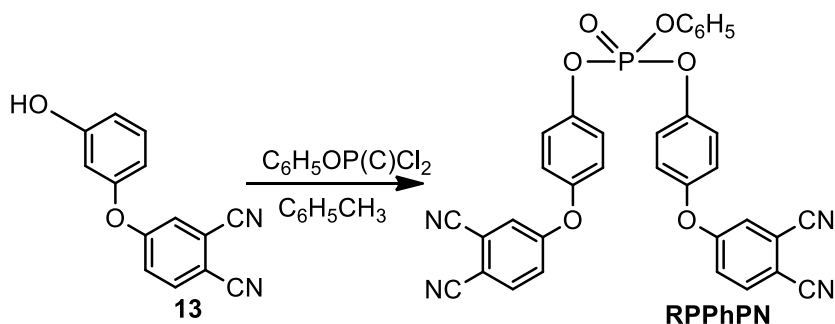


Рисунок 54 – Синтез мономера RPPhPN

В синтезе использовали небольшой избыток (1.05 экв) дихлорангидрида, в связи с чем мономер RPPhPN очищали путем промывки реакционной смеси водой от фосфорсодержащих соединений. Мономер в виде желтовато-белой стеклообразной массы был получен с высоким выходом (90%) после удаления толуола на роторном испарителе.  $T_{ст}$  составила  $22^{\circ}C$ , и, таким образом, было показано, что введение фосфатного мостика эффективно снижает температуру стеклования фталонитрильных мономеров.

В связи с тем, что для полного удаления кислых производных фосфора требовалась многократная промывка водой, было предложено использовать слабощелочные растворы, например, 1%  $K_2CO_3$ , однако в этом случае был выделен исходный спирт RPN. Предположили, что происходит быстрый гидролиз продукта RPPhPN в щелочной среде, что характерно для органических фосфатов [113, 114], в связи с чем была исследована гидролитическая стабильность мономера.

Для проведения гидролиза готовили серию растворов мономера RPPhPN концентрацией 1 мг/мл в смеси ацетонитрил/буферный раствор суммарным объемом 2 мл.

Гидролиз изучали при pH 4, 7 и 10 выдерживая растворы при температурах 25, 50 и 80°C, после чего хроматографически определяли концентрации продуктов реакции. Было предположено, что гидролиз протекает по одной ступени (рисунок 55), а концентрация воды значительно превышает концентрацию субстрата, поэтому реакцию описывали уравнениями первого порядка.

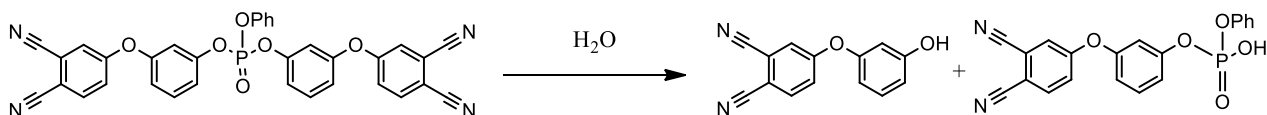


Рисунок 55 – Схема гидролиза бис(3-(3,4-дицианофенокси)фенил)фенилфосфоната (RPPhPN)

Возможная побочная реакция гидролиза (отщепление фенола), не наблюдалась, что было подтверждено хроматографически. Было обнаружено, что реакция при pH 4 не идет, конверсия исходного RPPhPN даже при 80°C через 48 часов составляла 0,24% (таблица 10), в связи с чем расчеты кинетических параметров не проводились. Эти данные позволили далее использовать подкисление для остановки гидролиза при более высоких значениях pH. Так, образцы при pH 7 и 10 после извлечения из термостата сразу же подкислялись и отправлялись на хроматографический анализ. Как видно из таблицы 10, конверсия во всех экспериментах, начиная с pH 7 (50°C) оказывалась достаточно высокой, чтобы предположить протекание гидролиза по второй стадии.

Таблица 10 – Константы скорости и конверсия гидролиза RPPhPN при различных pH

pH	T, °C	k, с <sup>-1</sup>	Конверсия через 48 часов, %	E <sub>a</sub> , ккал/моль	A, с <sup>-1</sup>
4	25	–	0,18		
	50	–	0,22		
	80	–	0,24		
7	25	4,14×10 <sup>-7</sup>	4,86	16,41	4,54×10 <sup>5</sup>
	50	4,05×10 <sup>-6</sup>	49,55		
	80	3,04×10 <sup>-5</sup>	100 (после 24 ч)		
10	25	2,41×10 <sup>-4</sup>	100 (после 24 ч)	10,54	1,03×10 <sup>4</sup>
	50	7,21×10 <sup>-4</sup>	100 (после 3 ч)		
	80	3,21×10 <sup>-3</sup>	100 (после 1 ч)		

Однако хроматографически было показано, что концентрация продукта гидролиза – RPN не превышает изначальной мольной концентрации субстрата (когда как при протекании гидролиза по второй ступени концентрация RPN повышалась бы). Помимо этого при помощи <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии было установлено, что даже при высокой



конверсии RPhPN (более 90%) в системе находится только одно фосфорсодержащее соединение с химсдвигом -12.25 м.д. (рисунок 56).

PN-hydrolysis\_041001r

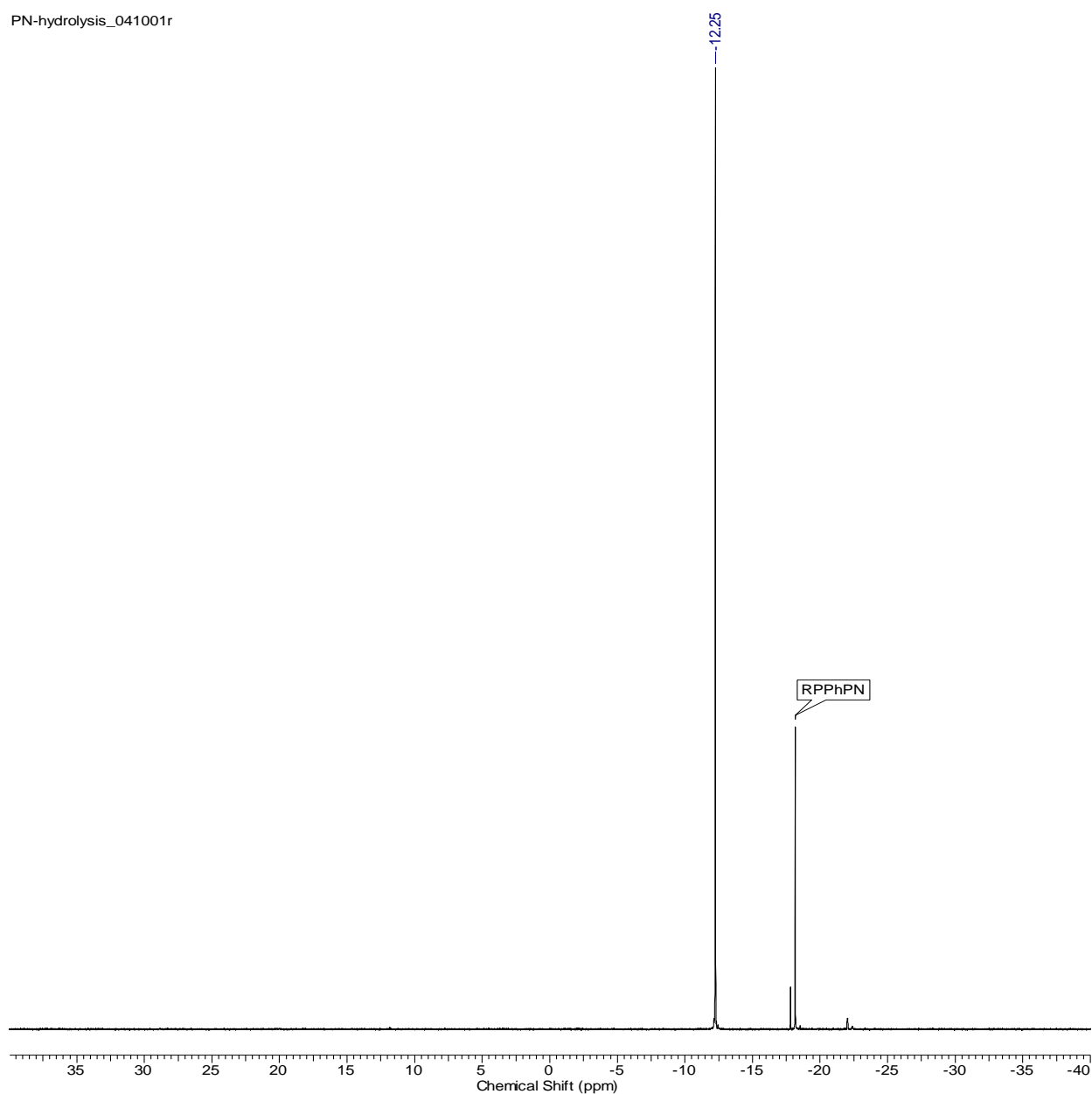


Рисунок 56 –  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектр RPhPN в ДМСО- $d_6$ , при конверсии выше 90%

Было показано, что скорость гидролиза при возрастании pH увеличивается, константы скорости растут на 2-3 порядка в зависимости от температуры, что согласуется с литературными данными [113,114]. При помощи уравнения Аррениуса были вычислены параметры активации реакции гидролиза. Для различных арилфосфатов, таких как трифенилфосфат, тритолилфосфат, нитрофенилфосфат и др., энергия активации выше (~30 ккал/моль), что согласуется с тем, что в RPhPN гидролиз в первую очередь протекает с образованием RPN.

После отработки методики синтеза мономера RPhPN аналогично был синтезирован мономер HQPhPN (таблица 9), исходным веществом для которого

послужил продукт реакции между гидрохиноном и 4-нитрофталонитрилом [115]. Мономер HQPPhPN продемонстрировал температуру стеклования 50°C, что выше, чем для *мета*-замещенного аналога RPPhPN, что объясняется более высокой симметричностью молекулы HQPPhPN. Интересно, что для пар кремнийзамещенных мономеров влияние *мета*- и *пара*-замещения в исходных ароматических спиртах не так существенно (*p*-SiMePhPN с  $T_{ст}$  12°C и *m*-SiMePhPN с  $T_{ст}$  11°C) по всей видимости из-за большей подвижности молекулы за счет бензильной группы. В результате влияние положения заместителей нивелируется.

Таким образом, впервые был получен ряд низкоплавких кремний- и фосфорсодержащих фталонитрильных мономеров. В таблице 11 приведены данные о температуре стеклования синтезированных мономеров. Для описанных ранее в литературе олигомеров, даже для которых пытались максимально понизить температуру стеклования, данное значение лежало не ниже 40°C и, как правило, составляло 60-80°C. Большинство полученных в нашей работе мономеров имеют температуру стеклования от -1 до 26°C и обладают существенным технологическим преимуществом по сравнению с описанными ранее олигомерными и мономерными фталонитрильными связующими.

Таблица 11 – Температуры стеклования полученных мономеров

Мономер	Температура стеклования, °C	Устойчивость к гидролизу
<i>m</i> -SiMe <sub>2</sub> PN	-1	Стабилен
<i>p</i> -SiMe <sub>2</sub> PN	2	Стабилен
<i>m</i> -SiMePhPN	11	Стабилен
<i>p</i> -SiMePhPN	12	Стабилен
<i>m</i> -SiPh <sub>2</sub> PN	21	Стабилен
<i>p</i> -SiPh <sub>2</sub> PN	26	Стабилен
RPPhPN	22	Стабилен
HQPPhPN	50	Стабилен
RSiMePhPN	29	Нестабилен
RSiPh <sub>2</sub> PN	29	Нестабилен

### 3.3 Обработка и оптимизация методов синтеза мономеров на основе 4-нитрофталонитрила со связывающими фрагментами 4-оксибензил и 3-оксиарил

По результатам проведенного литературного анализа и предварительных работ по синтезу фталонитрильных мономеров, по совокупности физико-химических и технико-экономических факторов для дальнейшей обработки были выбраны три структуры наиболее перспективных фталонитрильных мономеров. В качестве мономера с силоксановым связывающим фрагментом выбран мономер *p*-SiMePhPN с 4-оксибензильным фрагментом. В качестве фосфор содержащего мономера выбран RPhPhPN с фенилфосфатным фрагментом, обладающий наряду с преимуществами первых двух мономеров потенциально лучшей стойкостью к окислению и свойствами антипирена.

#### 3.3.1 Обработка методики синтеза фталонитрильного мономера *p*-SiMePhPN с 4-оксибензильным связывающим фрагментом

Синтез мономера *p*-SiMePhPN проводили в три стадии, включающие конденсацию, восстановление и силилирование. Схемы синтеза мономера по стадиям представлены на рисунках 57, 58 и 59.

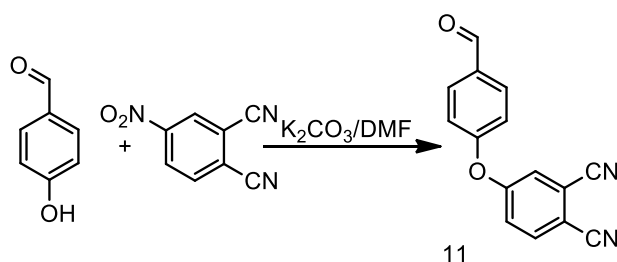


Рисунок 57 – Синтез 4-(4-формилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрила

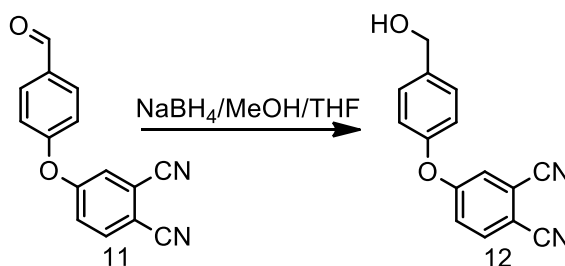


Рисунок 58 – Синтез 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила

На первой стадии из 4-гидроксибензальдегида по реакции конденсации получали 4-(4-формилфенокси)бензол-1,2-дикарбонитрил (**11**), на второй восстановлением (**11**) получали 4-[4-(гидроксиметил)фенокси]бензол-1,2-дикарбонитрила (**12**). На третьей стадии при взаимодействии (**12**) с метилфенилдихлорсиланом получали целевой продукт мономер *p*-SiMePhPN.

Согласно первоначальному подходу к синтезу (12) его осуществляли путем восстановления 4-гидроксибензальдегида с помощью  $\text{NaBH}_4$ , а полученный 4-гидроксибензиловый спирт далее конденсировали по фенольной гидроксильной группе с 4-нитрофталонитрилом [116]. Несмотря на очень хорошие выходы на обеих стадиях, такой подход не лишен определенных недостатков. Во-первых, 4-гидроксибензиловый спирт требует хранения при отрицательной температуре, во-вторых, он очень хорошо растворим в воде и лабилен в кислых и щелочных средах (что ограничивает спектр возможных методик его выделения из реакционной смеси); в-третьих, в ходе работ необходимо использование существенных объемов вредного хлористого метилена (ДХМ), а также пожароопасного диэтилового эфира. Вследствие вышеперечисленных факторов было принято решение об изменении последовательности стадий. Сначала коммерчески доступный и стабильный 4-гидроксибензальдегид конденсируют с 4-нитрофталонитрилом (рисунок 57) [117], затем полученный стабильный и легко выделяемый (11) восстанавливается в (12) (рисунок 58) [117]. При разработке методики удалось исключить из синтеза использование хлористого метилена.

Для проведения конденсации 4-гидроксибензальдегида с 4-нитрофталонитрилом были разработаны две методики, использующие 6-и эквивалентный избыток резорцина и отличающиеся друг от друга методом выделения продукта (методики А и Б, раздел 2.1). В первом случае реакционную массу сразу выливали в воду, во втором – предварительно отфильтровывали неорганические вещества, упаривали растворитель (ДМФА), а затем остаток обрабатывали водой.

Методика Б имеет преимущество перед методикой А в части использования значительно меньшего количества воды для промывания продуктов и содержания меньшего количества органических соединений в использованной воде. При этом методика Б сложнее технологически в основном из-за подогрева воды, дополнительного фильтрования, упаривания растворителя и тщательного растирания реакционной массы с водой, а также дает немного меньший выход целевого продукта. В случае ее использования отогнанный ДМФА может быть рекуперирован и после осушки использован повторно. Дополнительное сравнение двух методик приведено в таблице 12.

Таблица 12 – Сопоставление методик синтеза бензилового альдегида (11)

Реагент/растворитель, расход в ед. на г продукта (при среднем выходе)	Методика А	Методика Б
4-Гидроксibenзальдегид, г/г	1,05	1,08
4-Нитрофталонитрил, г/г	0,76	0,77
ДМФА, мл/г	4,22	4,31
Поташ, г/г	1,27	1,29
Вода, мл/г	36,90	10,78
Средний выход, %	92,5	90,5
Предполагаемая рекуперация ДМФА, %	0	80-90

Для восстановления (11) до (12) были разработаны две методики, отличающиеся друг от друга методом выделения продукта (методики В и Г, раздел 2.1). В первом случае гашение избытка восстановителя производили соляной кислотой, требуются использование большого количества воды, необходима экстракция ДХМ и получается меньше выход целевого продукта. Во второй методике используется, соответственно, меньшее количество воды, нет необходимости использовать ДХМ при соблюдении температурного режима, и она обеспечивает получение более высокого выхода продукта, но при этом требуется примерно в 2 раза большее количество хладогента. В методике Г также отсутствует применение осушителя сульфата натрия. Методика Г масштабируема как минимум до загрузок в 0,806 моль с незначительно меньшим выходом, чем в методике В. При загрузке в 0,081 моль выход по методике Г составил 94,7%. При возрастании загрузки на порядок падение выхода составило, таким образом, 2,6%. Дополнительное сравнение методик приведено в таблице 13.

Таблица 13 – Сопоставление методик по синтезу (12)

Реагент/растворитель, расход в ед. на г продукта (при среднем выходе)	Методика В	Методика Г
Соединение 11, г/г	1,28	1,08
Боргидрид натрия, г/г	0,23	0,25
ТГФ, мл/г	4,17	3,51
Метанол, мл/г	2,57	2,16
ДХМ, мл/г	19,24	–

Реагент/растворитель, расход в ед. на г продукта (при среднем выходе)	Методика В	Методика Г
Соляная кислота (конц.), мл/г	0,44	–
Уксусная кислота ( $\geq 97\%$ ), мл/г	–	0,45
Вода, мл/г	24,37	2,16
Средний выход, %	77,5	92,1

Была предпринята попытка провести восстановление (**11**) в присутствии переходного металла (никель). Предварительное изучение литературы [118] показало, что восстановление водородом на никеле Ренея приводит к превращению циано-групп в метиламинные группы, такой же эффект дает восстановление сплавом Ренея в щелочной среде. В щелочной среде сплав Ренея восстанавливает альдегидную группу в бензольном кольце до метильной группы. В кислых средах сплав Ренея восстанавливает нитрильную группу до альдегидной. Эти факторы ограничивают выбор возможных способов восстановления ароматической альдегидной группы с участием никеля при одновременном наличии циано-групп в молекуле (**11**). Была проверена возможность восстановления (**11**) с помощью 1,1 экв. сплава Ренея в смеси диоксан-вода (2:1) в присутствии 1,1 экв.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\times 2\text{H}_2\text{O}$ . Было получено, что ни при комнатной температуре (4 ч), ни при  $70^\circ\text{C}$  (2,5 суток) согласно ТСХ ожидаемый бензиловый спирт в реакционной среде не образуется; при этом не исчезает и пятно исходного альдегида. Однако рН реакционной среды изменялся от 4,5-5 в начале опыта до 6 к концу опыта, а смесь окрашивалась в малиновый цвет ( $70^\circ\text{C}$ ). Полагали, что альдегид выступит в роли окислителя, алюминий в сплаве Ренея – в качестве восстановителя, никель в сплаве Ренея – в качестве переходного металла-катализатора, а  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\times 2\text{H}_2\text{O}$  – в качестве комплексообразователя для ионов окисляющегося алюминия из сплава Ренея. Проведенный эксперимент не подтвердил выдвинутые предположения.

Полученный (**12**) далее подвергали силилированию метилфенилдихлорсиланом в сухом пиридине по выбранному температурному режиму согласно методикам Д и Е (раздел 2.1).

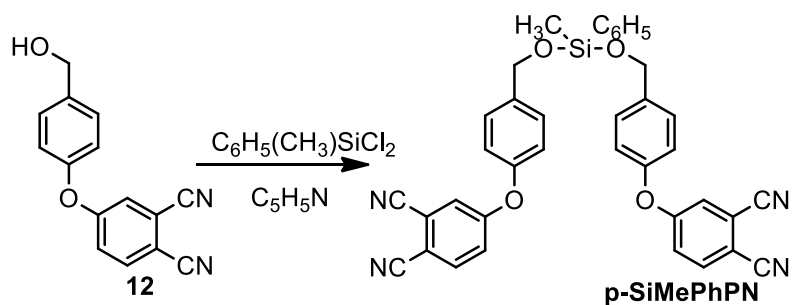


Рисунок 59 – Синтез мономера p-SiMePhPN

Схема синтеза мономера p-SiMePhPN приведена на рисунке 59. Синтез мономера p-SiMePhPN был переработан по сравнению с ранее разработанным нами способом [116], что обусловлено необходимостью повышения конверсии исходного (**12**) в ходе реакции. Из методики было исключено использование триэтиламина и ТГФ. В качестве основания и растворителя был использован пиридин (4,98-5,41 мл на г продукта). Было установлено, что при больших загрузках (от 0,4 моль) требуется нагревание реакционной массы, при этом триэтиламин как более сильное основание вызывает заметное осмоление. Кроме того, известно, что пиридин способен давать промежуточные активные ионы  $\text{Py}^+\text{-Si}$ , поэтому его иногда используют как катализатор при силилировании спиртов и фенолов, а триэтиламин не дает аналогичных ионов  $\text{Et}_3\text{N}^+\text{-Si}$ .

Дополнительно в синтезе были использованы толуол (9,97-11,71 мл на г продукта) и силикагель с размером зерна 0,04-0,065 мм (2,70-4,98 мл на г продукта). Это позволило достичь выхода в 89,7% при загрузке 0,4 моль с практически полной конверсией исходного вещества. При этом пиридин может быть частично регенерирован после данной стадии примерно на 80-90%. Толуол после очистки от пиридина также может быть частично регенерирован. При отгонке возвращается 80-90% толуола с небольшим количеством пиридина. Силикагель, по-видимому, последующей регенерации не подлежит. Метилфенилдихлорсилан применяется с небольшим избытком по отношению к стехиометрии от 0,531 до 0,562 эквивалента на 1 эквивалент исходного (**12**) согласно методикам Д и Е, соответственно.

Использование в аналогичных условиях согласно методике Е системы триэтиламин/ТГФ/пиридин<sup>4</sup> привело при загрузке 0.4 моль к сильно осмоленной смеси, которую растворяли в толуоле и дважды пропускали через силикагель. Выход мономера p-SiMePhPN составил 44,9%. Хотя согласно данным ТСХ и ЯМР <sup>1</sup>H был получен чистый продукт, из-за низкого выхода и трудностей в обработке смеси данный подход был

<sup>4</sup> Катализатор, 2% мольн.

признан неудовлетворительным. При применении условий методики Д в системе триэтиламин/ТГФ не наблюдали должной конверсии исходного вещества, независимо от дополнительного введения пиридина [116]. При переходе от методики Д на малых загрузках (0,04 моль) на наработку укрупненных партий (0,4 моль) по методике Е выход падает с 97,3% до 89,7%. Хотя он выше ранее нами достигнутого в 67,4% [116]. Формально наблюдается падение выхода на 8,6% при увеличении загрузки на порядок при переходе от методики Д без нагрева к методике Е с дополнительным нагревом.

### 3.3.2 *Отработка методики синтеза фталонитрильного мономера RPPhPN с 3-оксиарильным связывающим фрагментом*

С ввиду того, что синтез мономера RPPhPN в толуоле при отсутствии основания протекал при кипячении в течение 24 часов, для сокращения времени реакции были проверены две методики с привлечением ДМАА и пиридина в качестве растворителей. От ДМАА отказались по причине образования побочных продуктов (по данным ТСХ), вызванным, по-видимому, сложностями с его осушением. Помимо этого, из-за высокой температуры кипения ДМАА сложно полностью удалять из продукта. Использование пиридина приводит к тому, что при операции промывки реакционной смеси водой продукт гидролизует, что согласуется с данными изучения гидролитической стабильности RPPhPN.

В результате были опробованы методики синтеза в толуоле с добавлением эквимольных количеств оснований – триэтиламина или пиридина. При работе с триэтиламином образовывались побочные продукты, но более весомый аргумент против его использования заключался в том, что даже после удаления гидрохлорида триэтиламмония (фильтрованием), во время промывки смеси водой проходил гидролиз продукта. При использовании пиридина в качестве основания синтез в толуоле проходит с образованием единственного продукта за 6 часов при 70°C, за счет чего также удается избавиться от побочных продуктов. При промывке водой гидролиза не наблюдалось и продукт выделяли с выходом 95%.

## **3.4 Подбор состава связующих на основе полученных мономеров**

Разработка составов фталонитрильных связующих включала подбор инициатора или катализатора полимеризации и отработку условий проведения процессов смешения и отверждения связующих.

В качестве инициаторов полимеризации были изучены диаминодифенилсульфон (ДДС) и диамин Р (м-АФБ). В качестве катализатора полимеризации был изучен октоат никеля II (NiOct). Структурные формулы инициаторов с данными по температуре



плавления представлены в таблице 1. Образцы для полимеризаций изготавливали аналогично описанному в экспериментальной части (раздел 2.2) *методу А*, варьируя тип и количество отвердителя. Полимеризацию образцов проводили заданное время (от 1 до 6 часов), поэтапно выдерживая при температурах 200 и 250°C и 300°C, после чего извлекали из нагревателя и анализировали полимер методами ДСК и ТМА. Причем определить температуру стеклования выше 90°C при помощи ДСК не удалось, т.к. на кривой ДСК не наблюдается характерных перегибов соответствующих температуре стеклования. Температуру стеклования выше 90°C косвенно оценивали методом ТМА в режиме пенетрации, определяя температуру размягчения.

Подробно зависимость температуры размягчения от времени выдержки связующего при разных температурах изучали на двух мономерах – p-SiMePhPN и RPPhPN. Мономер RSiPhMePN был исключен из эксперимента из-за неустойчивости к влаге воздуха и невозможности получить из него полимер, что будет подробнее описано ниже.

Было показано, что использование октоата никеля при 200°C не приводит к существенному росту температуры стеклования смеси в случае обоих рассмотренных мономеров даже через 6 часов выдержки при концентрации катализатора 5% (таблица 14).

Таблица 14 – Температуры размягчения для рассмотренных смесей связующих после выдерживания 6 ч при 200°C и полного цикла полимеризации.

Мономер	p-SiMePhPN		RPPhPN	
Инициатор/ Катализатор	T <sub>HD</sub> , °C			
	6 ч при 200 °C	Полный цикл	6 ч при 200°C	Полный цикл
ДДС, 3%	132	434	136	444
м-АФБ, 4%	131	424	129	455
NiOct, 5%	88	–	70	457

Меньшие количества катализатора (0,1% и 1%) не проявили активности при 200°C. Несмотря на ускорение реакции при 250°C, наблюдалось порообразование в матрице, вызванное тем, что коммерчески доступный катализатор представляет собой раствор соли никеля в этилгексановой кислоте (78%), имеющей температуру кипения 224°C, то есть ниже температуры отверждения. В связи с этим при отверждении таких образцов этилгексановая кислота испаряется, в результате чего образуются поры. Удаление этилгексановой кислоты происходит в вакууме при нагревании, но требует продолжительного времени из-за вязкости среды. Таким образом, для получения качественных образцов с октоатом никеля требуется дополнительная технологическая манипуляция, и по этой причине было принято решение отказаться от использования

этого катализатора. По результатам предварительных экспериментов было предложено не использовать октоат никеля в качестве катализатора, и изучить только аминные инициаторы 3,3'-ДДС и м-АФБ.

В таблицах 14, 15, 16, 17 представлены данные по теплостойкости систем на основе p-SiMePhPN и RPPhPN с различными инициаторами отверждения после выдержки при различных температурах. При сопоставлении данных можно сделать вывод о том, что при температуре 200°C полимеризация связующих независимо от мономера и инициатора или катализатора протекает слишком медленно. Значения теплостойкости во всех случаях даже после 6 часов прогрева не превышали 140 °C.

При отверждении мономеров при 250°C было обнаружено, что в случае p-SiMePhPN максимальная температура размягчения оказалась равной 290°C, а для RPPhPN, что, вероятнее всего, связано с большей подвижностью молекулы мономера. Тот же эффект наблюдается и при 300°C – температура размягчения кремнийсодержащего мономера растет быстрее, чем фосфорсодержащего.

Концентрация инициатора непосредственно влияет на скорость роста температуры размягчения. Стоит отметить, что полностью отвержденные образцы имеют одинаковую температуру размягчения вне зависимости от количества инициатора. При этом увеличение количества инициатора до 10% приводит к вспениванию образцов из-за образования большого количества центров полимеризации, а, следовательно, коротких звеньев, по-видимому, не связанных между собой.

Таблица 15 – Температуры размягчения системы p-SiMePhPN + ДДС после выдержки при различных температурах

Конц. ДДС	Время при 250 °C, ч			Время при 300 °C, ч		
	1	3	6	1	3	6
	T <sub>c</sub> , °C					
1%	132	180	238	287	303	331
2%	143	–	297	–	–	365
3%	241	265	290	301	–	370

Таблица 16 – Температуры размягчения системы RPPhPN + ДДС после выдержки при различных температурах

Конц. ДДС	Время при 200 °C, ч		Время при 250 °C, ч			Время при 300 °C, ч		
	6		1	3	6	1	3	6
	T <sub>c</sub> , °C							
2%	101		147	197	196	196	202	217
3%	136		–	199	207	205	225	250

Таблица 17 – Температуры размягчения системы RPPhPN + м-АФБ после выдержки при различных температурах

Конц. м-АФБ	Время при 200 °С, ч	Время при 250 °С, ч			Время при 300 °С, ч		
	6	1	3	6	1	3	6
	$T_c, ^\circ\text{C}$						
1.5%	93	–	192	188	215	210	240
2.5%	118	141	183	190	217	227	251
4%	129	–	187	196	224	240	259

На основании проделанной работы был сделан вывод о том, что природа инициатора отверждения в случае м-АФБ и ДДС не влияет существенным образом на температуру размягчения конечного материала. Для дальнейших экспериментов был выбран 4% м-АФБ в качестве инициатора.

Полимеризация связующих на основе мономера RSiMePhPN проходила с образованием пористого полимера при температурах выше 250°C, например, в стандартном режиме отверждения, включающем ступенчатый нагрев до 375°C (Метод А, раздел 2.2). Предварительное длительное отверждение образцов при более низкой температуре (200°C) приводило к образованию сплошных образцов, однако даже через 72 ч.  $T_c$  связующего составляла 207°C (рисунок 60). Таким образом, при повышении температуры до 250°C происходил переход связующего в высокоэластичное состояние, в результате чего становилось возможным вспенивание образца.

Механизм газовыделения, приводящего к вспениванию, установить не удалось. Образец мономера RSiMePhPN с 4% м-АФБ, предотвержденный 24 часа при 200°C, исследовали методом СТА (синхронный термический анализ, рисунок 61) в динамическом режиме (10°C/мин) с непрерывной регистрацией ИК-спектров выделяющихся газов.

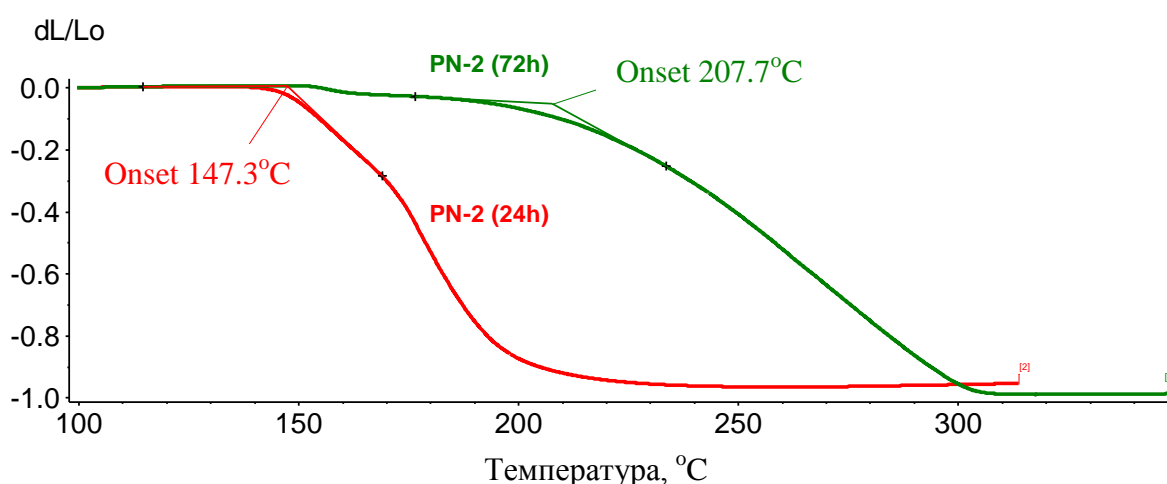


Рисунок 60 – Кривые ТМА (метод пенетрации) образцов системы PN-2b выдержанные при 200°C в течение 24 ч (красный) и 72 ч (зеленый)

Было показано, что потеря массы начинается выше 400°C (рисунок 61, зеленая кривая), а форма кривой ДСК соответствует непрерывному процессу потери тепла. Природу выделяющихся при этом газов установить по ИК-спектрам не удалось.

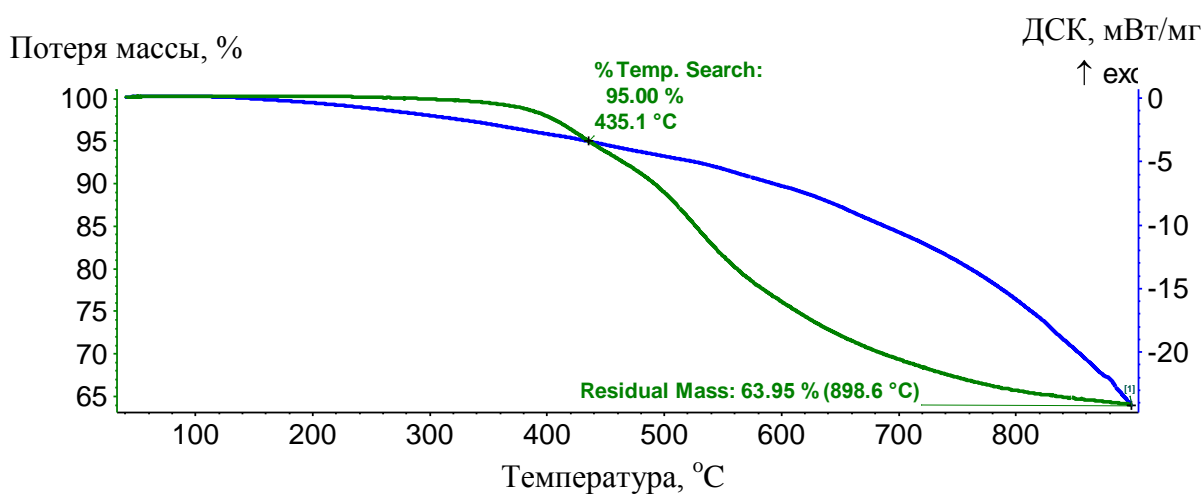


Рисунок 61 – Кривые СТА образца системы PN-2, выдержанного при 200°C в течение 24 ч. Синий – кривая ДСК, зеленый – ТГА.

Было принято решение отказаться от работы с мономером RSiMePhPN в виду его низкой устойчивости на воздухе, а также сложностей с полимеризацией связующего на его основе.

### 3.5 Полимеризация фталонитрильных мономеров

Согласно литературным данным, полимеризация фталонитрилов инициируется нуклеофильными агентами и происходит с образованием различных гетероциклических соединений (рисунок 62). На первых стадиях (200-250°C) происходит образование изоиндолинов, после повышения температуры до 300-375°C формируются триазиновые и фталоцианиновые фрагменты, вносящие максимальный вклад в термостойкость матрицы за счет образования сшитой трехмерной матрицы [21, 39].

Для изучения строения полимеров и установления конверсии мономера на основании литературных данных был выбран метод ИК-спектроскопии с целью определения образования фталоцианиновых и триазиновых фрагментов. Отверждение фталонитрильных мономеров проводили в присутствии 4 масс. % м-АФБ (таблица 1), стеклянной вials в инертной атмосфере.

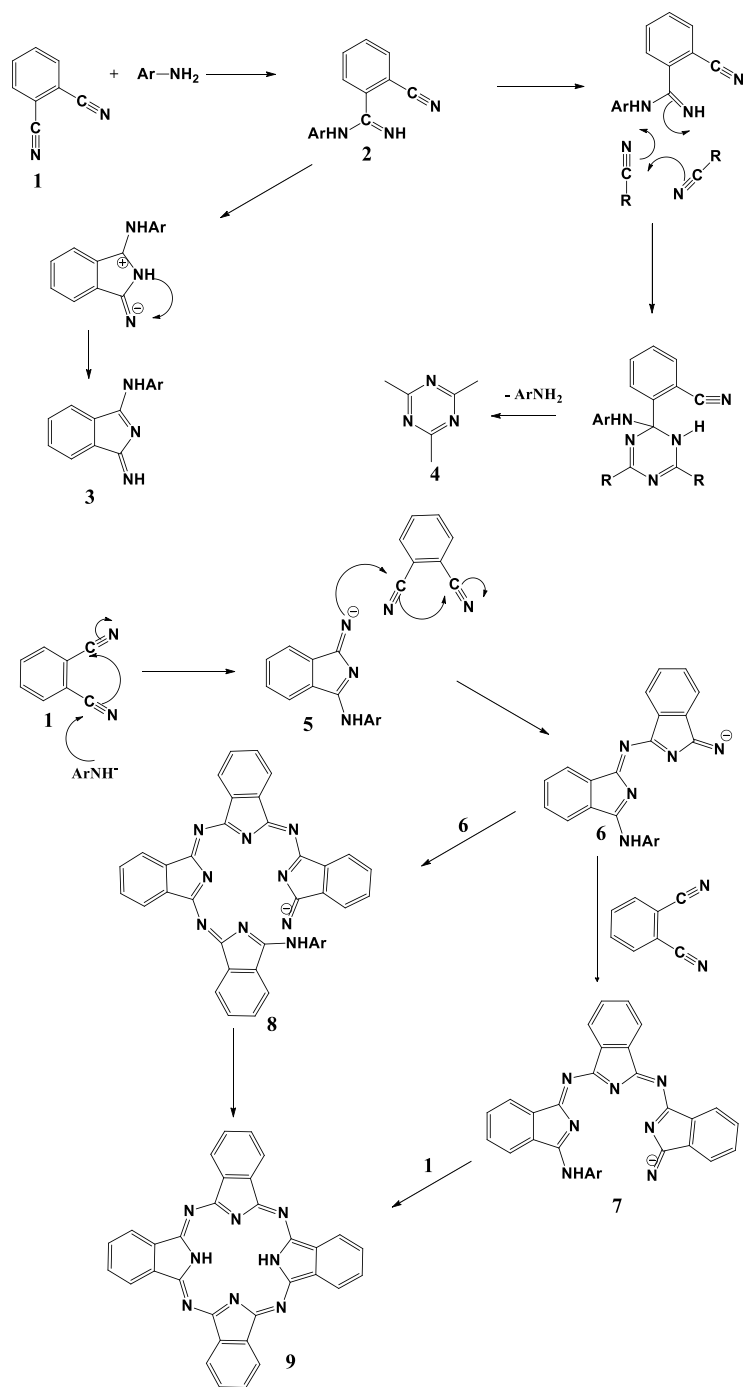


Рисунок 62 – Предполагаемые механизмы полимеризации фталонитрилов под действием нуклеофильных агентов.

Для изучения процесса отверждения выдерживали смесь при различных температурах в течение определенного времени. В результате был получен большой ряд ИК-спектров, соответствующих различным степеням отверждения фталонитрильных связующих. На рисунке 63 приведены типичные ИК-спектры для мономера RPPhPN + м-АФБ. Синим цветом обозначен спектр, соответствующий исходному мономеру; зеленым – соответствующий отвержденному при 250°C в течение 3-х часов; черным – при 350°C в течение 3-х часов.

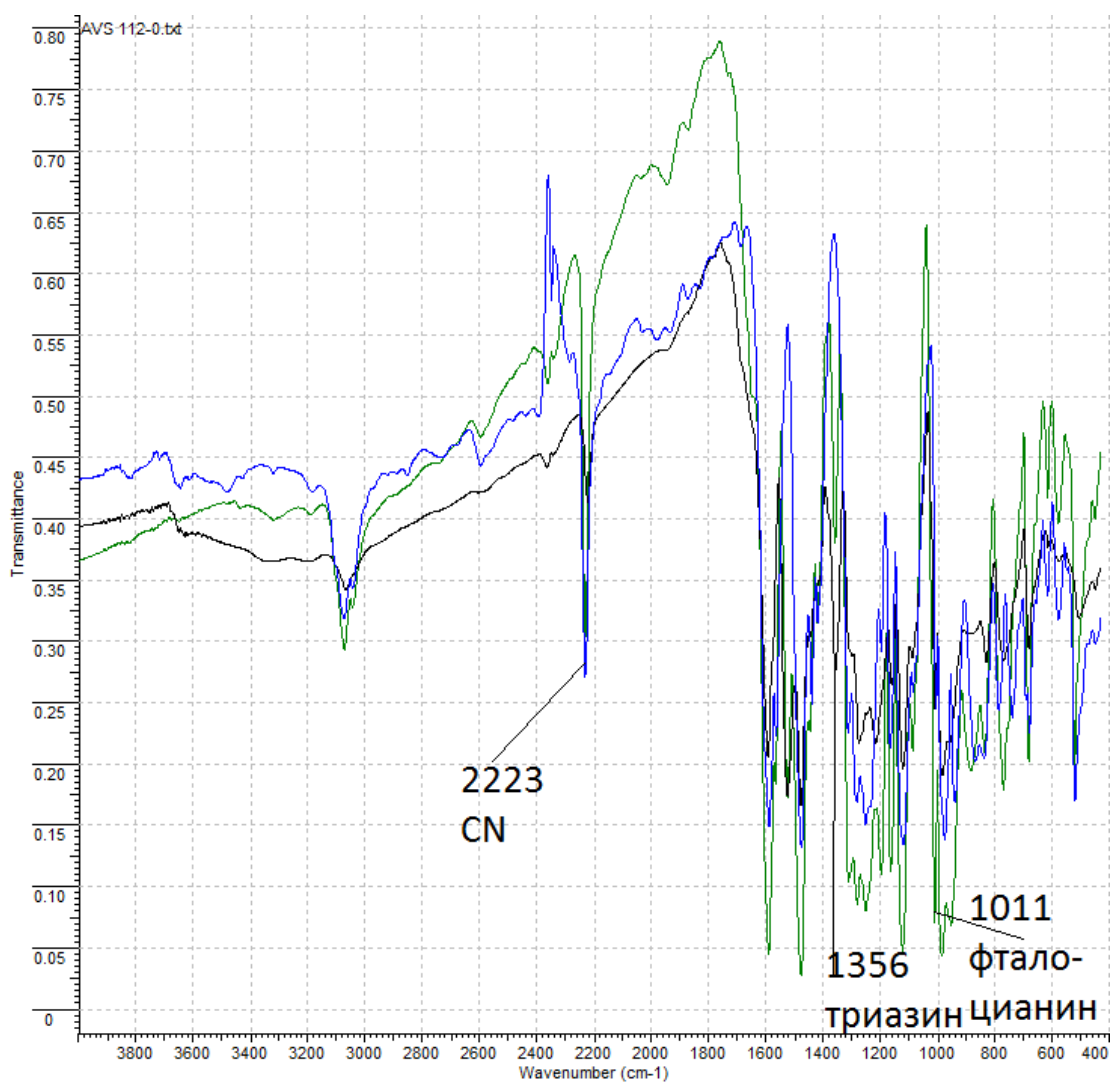


Рисунок 63 – типичные ИК-спектры фталонитрильных связующих

Из полученных спектров следует, что в исходном мономере отсутствуют триазиновые и фталоцианиновые фрагменты. Данные фрагменты присутствуют в связующих как на начальных, так и на конечных стадиях отверждения. Нитрильные группы остаются в образце до конечных стадий отверждения. Полученные результаты соответствуют литературным данным [27, 28, 119, 120], но они не могут быть использованы для количественной оценки конверсии мономеров. Таким образом, для изучения процесса полимеризации был использован метод определения температуры стеклования или размягчения в зависимости от степени отверждения.

На основании мономеров p-SiMePhPN, RPhPhPN были получены полимеры, которые были охарактеризованы методом твердотельного  $^{13}\text{C}$  ЯМР (рисунки 64, 65).

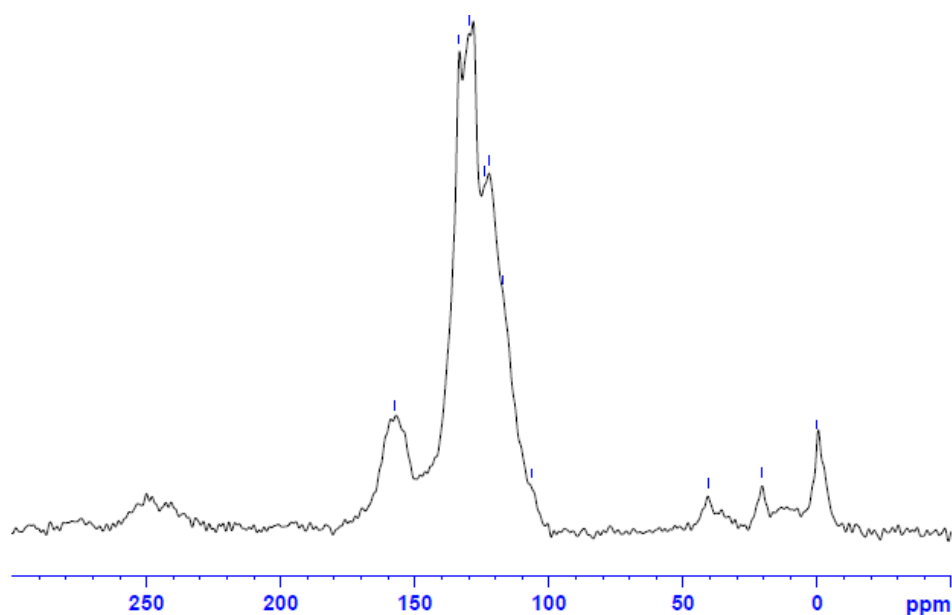


Рисунок 64 – Твердотельный  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр полимера на основе p-SiMePhPN

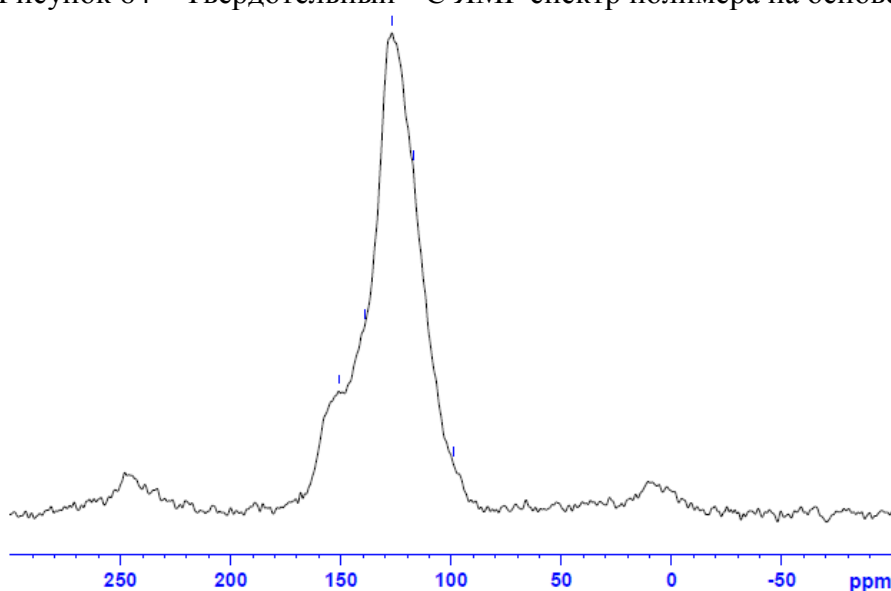


Рисунок 65 – Твердотельный  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр полимера на основе RPPhPN

В твердотельных спектрах обоих полимеров присутствуют сигналы в ароматической области, наиболее информативными из которых являются сигналы при 157 м.д. для кремнийсодержащего полимера и 152 м.д. для фосфорсодержащего. Эти сигналы относятся к сигналам внутренних атомов углерода во фталоцианиновом цикле [121]. Из сравнения ширины сигналов можно сделать вывод, что кремнийсодержащий полимер имеет более гибкую матрицу, чем фосфорсодержащий, что согласуется со всеми ранее полученными данными.

На основании результатов исследования и в соответствии с литературными данными для отверждения мономеров был выбран следующий режим для получения непористых образцов, необходимых для ТМА анализа. Смесь мономера и инициатора дегазировали

при встряхивании при 120-180°C. Затем постепенно увеличивали температуру до 250°C и оставляли отверждаться при 250°C на ночь в атмосфере аргона. На следующий день увеличивали температуру до 315°C, через 5 часов поднимали температуру до 375°C и продолжали нагревание в течение 8 часов. На каждом из этапов отбирали пробы и определяли температуру размягчения.

### 3.6 Термические свойства отвержденных мономеров

#### 3.6.1 Теплостойкость

Для сопоставления получаемых свойств новых фталонитрильных связующих нами был синтезирован типовой мономер, описанный в работах [46, 122] на основе резорцина в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 66. MPN был получен с выходом 98%.

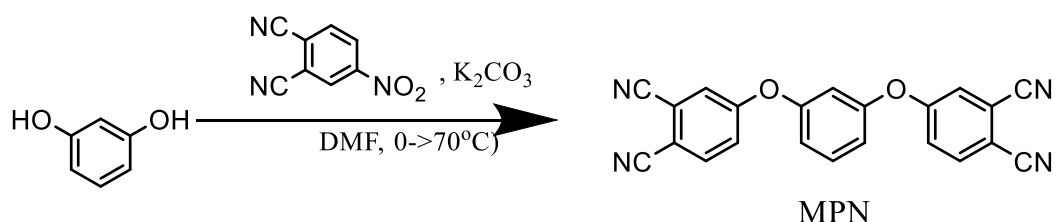


Рисунок 66 – Схема синтеза 1,3-бис (3,4-дицианофенокси)бензола (MPN)

На первом этапе нами был проведен термомеханический анализ (ТМА) полимеров для определения теплостойкости и оценки температуры стеклования полученных образцов. В описанных в литературном обзоре работах для определения температуры стеклования авторы использовали метод ДМА, который, без сомнения, позволяет получить более полную картину изменения модуля упругости при нагревании образца. Однако пробоподготовка образцов для ДМА требует больших количеств вещества, а в рамках данного этапа работы не представлялось возможным наработать конечные соединения в больших количествах. Метод ТМА в режиме трехточечного изгиба позволяет увидеть, при какой температуре происходит начало деформации образца при воздействии давления 1,82 МПа, которое соответствует ASTM E 2092 [123]. Для сопоставления с литературными данными нами был проведен ТМА анализ отвержденного связующего на основе MPN мономера. Начало деформации при нагрузке 1,82 МПа, в общем случае, не соответствует расстекловыванию образца, но характеризует существенную потерю жесткости (модуля упругости), что, как правило, и ограничивает эксплуатацию материалов.

На рисунке 67 показаны кривые деформации образцов отвержденных фталонитрильных связующих при нагревании с нагрузкой 1,82 МПа. При определенной температуре происходит начало быстрой деформации. Далее мы будем называть эту температуру теплостойкостью (таблица 18). Из представленных в таблице данных видно,



что теплостойкость синтезированных связующих лежит в интервале 413-435°C, тогда как для MPN связующего она составляет 441°C. В литературных источниках для обозначенной системы (MPN/м-АФБ) [46] приведены результаты ДМА, из которых видно, что выше 400°C начинает возрастать модуль потерь, и стремительно падать модуль упругости, но до 450°C окончательное расстекловывание не происходит. Таким образом, наши результаты по теплостойкости достаточно хорошо оценивают термическую стабильность матрицы и согласуются с литературными данными.

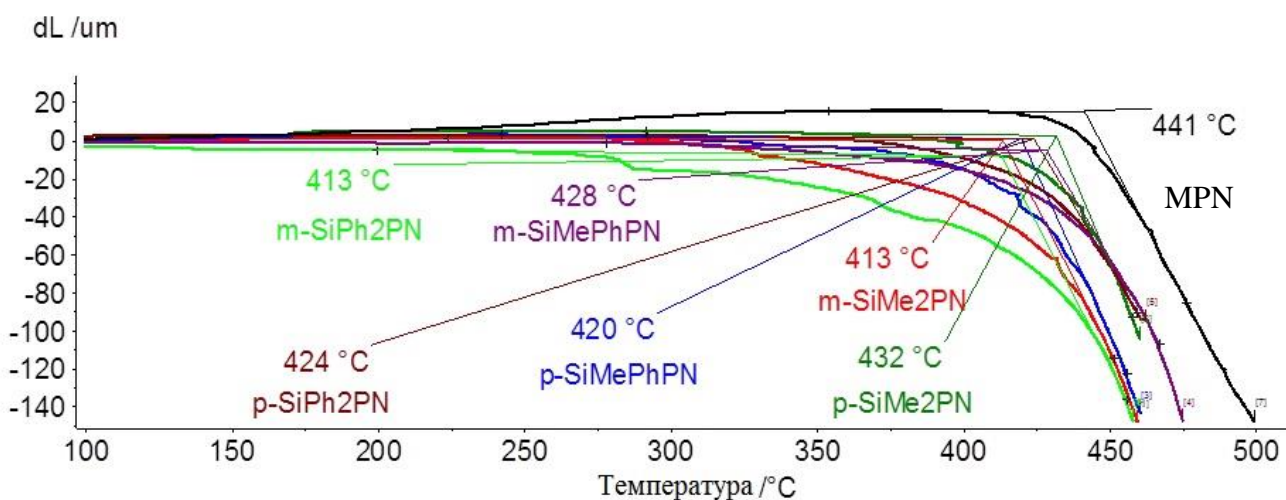


Рисунок 67 – Кривые ТМА образцов p-SiPh<sub>2</sub>PN, m-SiPh<sub>2</sub>PN, p-SiMe<sub>2</sub>PN, m-SiMe<sub>2</sub>PN, p-SiMePhPN, m-SiMePhPN и MPN

Таблица 18 – Теплостойкость по ТМА отвержденных образцов

Мономер	Теплостойкость по ТМА, °C
m-SiMe <sub>2</sub> PN	413
p-SiMe <sub>2</sub> PN	432
m-SiMePhPN	428
p-SiMePhPN	420
m-SiPh <sub>2</sub> PN	413
p-SiPh <sub>2</sub> PN	424
RPPhPN	455
HQPPhPN	457
MPN	441

На основании данных таблицы 18 можно заключить, что наибольшее значение теплостойкости показывает связующее на основе фосфорсодержащих мономеров RPPhPN и HQPPhPN. Небольшое падение теплостойкости для синтезированных нами новых связующих, видимо, обусловлено наличием гибкой силоксановой и метиленовой групп в

отвержденном полимере. В случае с неотвержденными мономерами наличие этих групп улучшает свойства связующих, но при отверждении приводит к несущественному падению теплостойкости.

### 3.6.2 *Термическая и термоокислительная стабильность*

Для анализа термической стабильности и термоокислительных свойств был проведен ТГА всех полученных нами связующих. Измерения проводили в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 °С мин. Все изученные образцы кремнийсодержащих полимеров продемонстрировали высокую термическую стабильность. Разложение во всех случаях начиналось выше 500 °С, причем начало разложения в аргоне и на воздухе практически совпадало (рисунки 68– 74), что говорит о том, что термическая деструкция полимерной сетки происходит раньше окисления.

Из представленных ниже данных видно, что коксовый остаток в атмосфере аргона составляет во всех случаях составляет 75-82%, причем значение 82% зафиксировано для мономера с диметил-замещенным атомом кремния p-SiMe<sub>2</sub>PN (таблица 19). Этот показатель является максимально высоким значением как в ряду полученных нами полимеров.

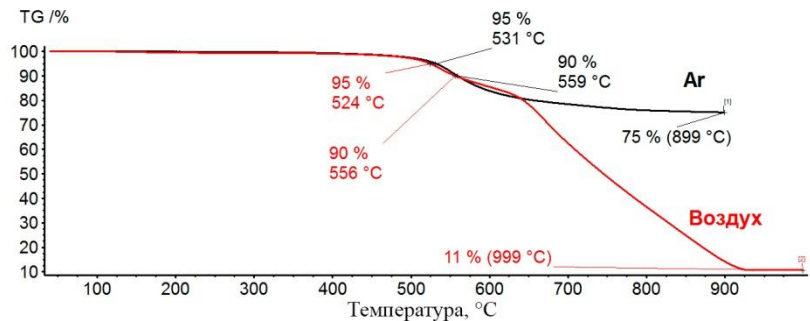


Рисунок 68 – ТГА в атмосфере воздуха и аргона для *m*-SiPh<sub>2</sub>PN

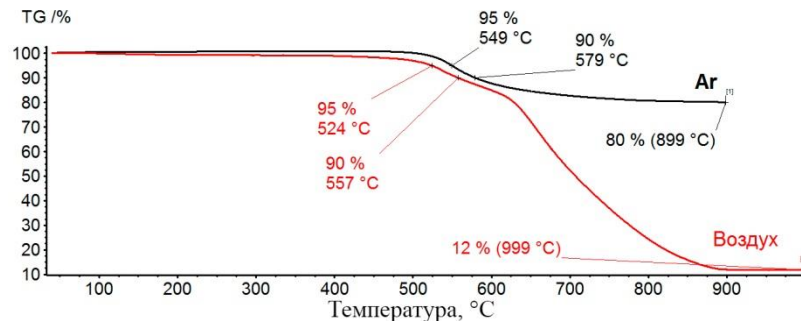


Рисунок 69 – ТГА в атмосфере воздуха и аргона для *m*-SiMePhPN

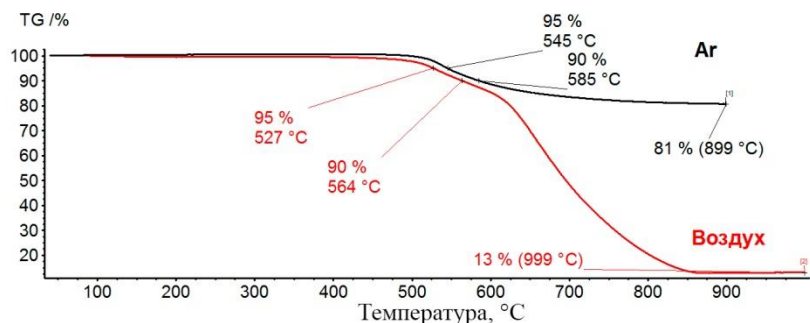


Рисунок 70 – ТГА в атмосфере воздуха и аргона для *m*-SiMe<sub>2</sub>PN

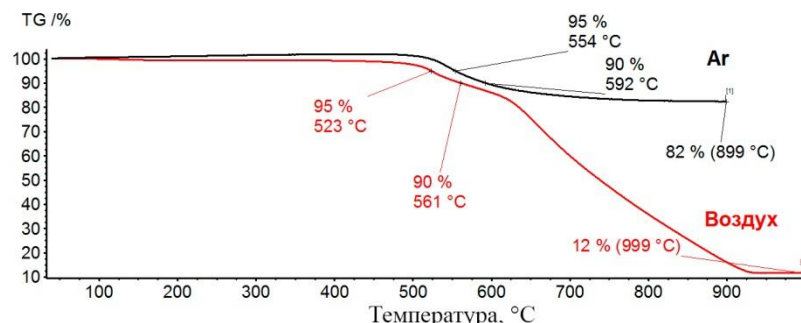


Рисунок 71 – ТГА в атмосфере воздуха и аргона для *p*-SiMe<sub>2</sub>PN

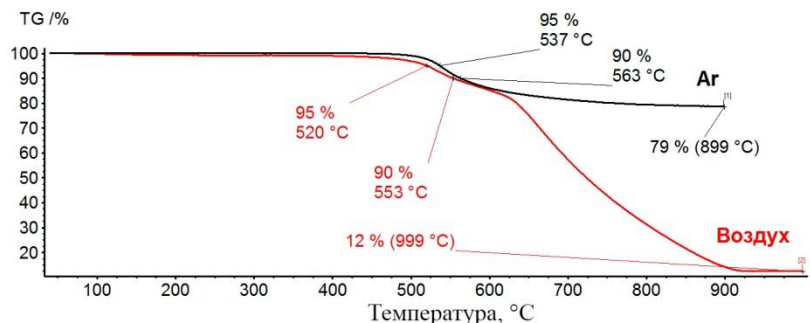


Рисунок 72 – ТГА в атмосфере воздуха и аргона для *p*-SiMePhPN

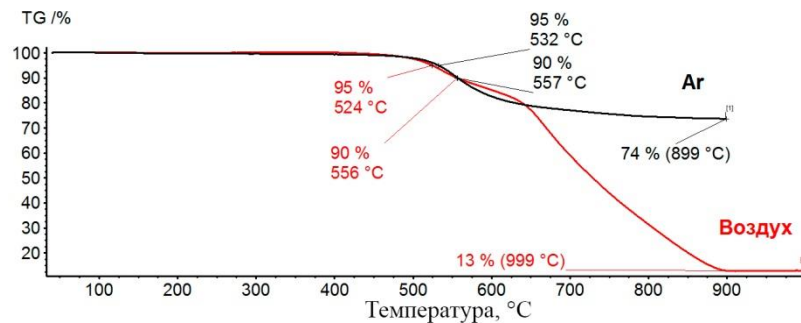


Рисунок 73 – ТГА в атмосфере воздуха и аргона для *p*-SiPh<sub>2</sub>PN

Для описанного в работе [46] ФН на основе резорцина, нами также был проведен ТГА на воздухе и в инертной атмосфере, для сравнения с литературными данными.

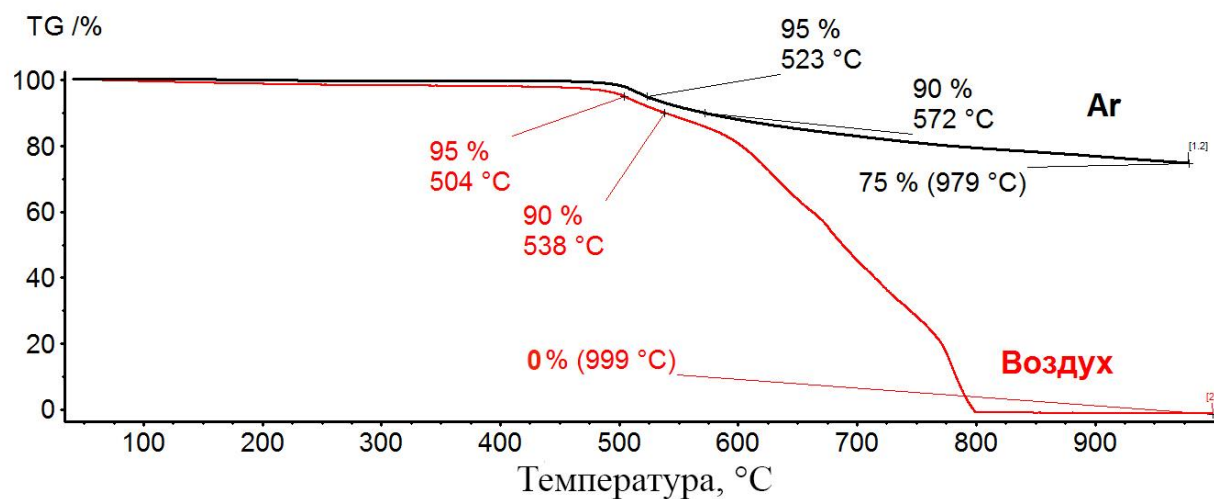


Рисунок 74 – ТГА в атмосфере воздуха и аргона для МРН

Как и в случае с ТМА, для МРН были получены несколько более высокие значения термической и термоокислительной устойчивости. Выход коксового остатка в инертной атмосфере составил 75 % против 70 %, описанных в литературе. Небольшие расхождения с литературными данными могут быть вызваны различным содержанием инициатора полимеризации. В работе [46] м-АФБ использовали в количестве 2,4 %, тогда как мы при отверждении использовали 4 %.

Таблица 19 – Термические и термоокислительные свойства отвержденных ФН связующих

Мономер	КО, 900°C, %	ЗО, 1000°C, %	ЗО, теор., %	T <sub>5%</sub> / Ar, °C	T <sub>10%</sub> / Ar, °C	T <sub>5%</sub> / воздух, °C	T <sub>10%</sub> / воздух, °C
m-SiMe <sub>2</sub> PN	81	13	10,8	545	585	527	564
p-SiMe <sub>2</sub> PN	82	12	10,8	554	592	523	561
m-SiMePhPN	80	12	9,7	549	579	524	557
p-SiMePhPN	79	12	9,7	537	563	520	553
m-SiPh <sub>2</sub> PN	75	11	8,9	531	559	524	556
p-SiPh <sub>2</sub> PN	75	13	8,9	532	557	524	556
RPPhPN	80	29	0	523	582	523	559
HQPPhPN	78	37	0	514	611	501	576
MPN	75	0	0	523	572	504	538

Фосфорсодержащие полимеры, как и предполагалось, продемонстрировали повышенную термоокислительную стабильность по сравнению другими фталонитрилами (рисунок 75). Так, несмотря на присутствие негоряемого остатка SiO<sub>2</sub> в кремнийсодержащем полимере, в условиях эксперимента зольный остаток фосфорсодержащего полимеров оказывается выше из-за более медленного окисления (рисунок 75).

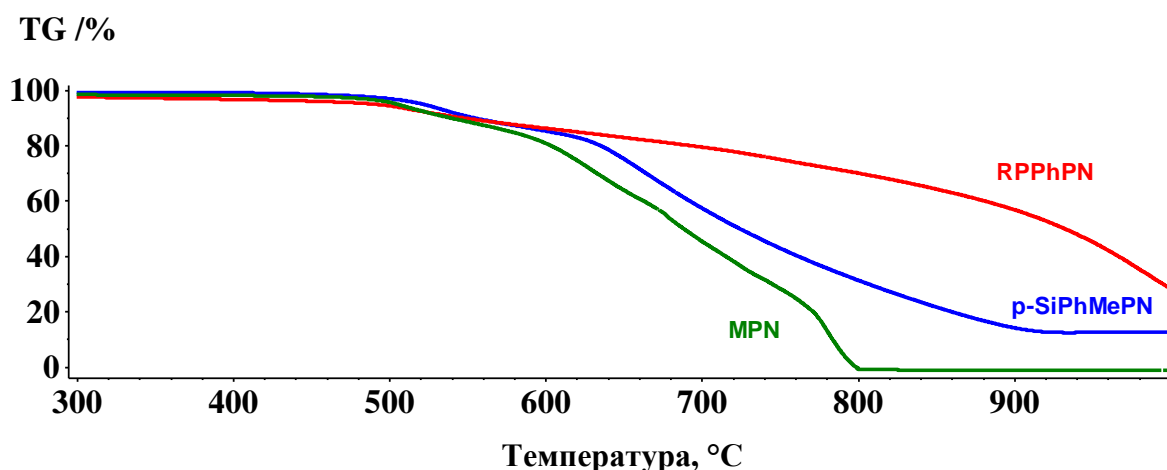


Рисунок 75 – Кривые ТГА на воздухе полимеров на основе RPhPN (красная линия), p-SiPhMePN (синяя линия) и MPN (зеленая линия).

На основании проведенных экспериментальных исследований по разработке методов синтеза и результатов определения характеристик фталонитрильных мономеров и связующих на их основе, а также анализа научно-технической литературы для дальнейших исследований по разработке составов связующих для ПКМ были выбраны следующие мономеры:

- 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси))бис(метилен))бис(4,1-фенилен))бис(окси))дифталонитрил (**SiMePhPN**).

Данный мономер не проявляет склонность к кристаллизации, а также устойчив к гидролизу. Температура стеклования мономера составляет 12°C и уже при комнатной температуре он представляет собой вязкую жидкость, что, вероятно, позволит использовать его при изготовлении препрегов, которые можно выкладывать на оснастку при комнатной температуре.

- Бис(3-(3,4-дицианофеноксифенил)фенил)фенил фосфат (**RPhPN**)

Мономер, содержащий фосфатный фрагмент, по сравнению с SiMePhPN и RSiMePhPN обладает повышенным потенциалом по устойчивости к окислению. Кроме того, он может быть использован в качестве компонента, обеспечивающего повышенную

устойчивость к горению. Простой метод синтеза данного мономера может обеспечить его наименьшую стоимость среди рассмотренных мономеров.

### 3.7 Физико-химические и механические свойства связующих для ПКМ

Для изготовления углепластиков были разработаны и исследованы составы связующих на основе полученных в работе мономеров. Помимо кремний- и фосфорсодержащих фталонитрилов в смесях присутствовал фталонитрил MPN. При этом основным критерием отбора связующих была вязкость расплава, которая должна была быть ниже 1000 мПа·с для того, чтобы можно было применять связующие в инъекционных методах. Для отвержденных смесей были определены показатели теплостойкости, термической и термоокислительной стабильности с применением методов дифференциально-сканирующей калориметрии, термомеханического и термогравиметрического анализа. Исследованы реологические свойства связующих с определением вязкости и времени жизнеспособности при температуре 150°C. Сводные результаты проведенных исследований представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Физико-химические свойства фталонитрильных связующих

Связующее	Состав*	Исходная смесь	Отвержденная матрица*				
		$\eta, 150^\circ\text{C},$ мПа·с	$T_{HD},$ °C	$T_{Ar}^{5\%},$ °C	КО, %	$T_{Ar}^{5\%},$ °C	ЗО, %
<b>PN-1</b>	p-SiMePhPN	210	424	537	79	520	12
<b>PN-1m</b>	p-SiMePhPN/MPN 30/70	–	437	527	75	524	8
<b>PN-3</b>	RPhPhPN	400	455	523	79	523	29
<b>PN-3m</b>	RPhPhPN/MPN 30/70	–	479	513	78	516	12
<b>PN-3m50</b>	RPhPhPN/MPN 50/50	600	460	502	76	490	18

\*Во всех смесях присутствовало 4 % м-АФБ в качестве инициатора полимеризации.

#### 3.7.1 Теплостойкость связующих

Было проведено исследование теплостойкости отвержденных связующих на основе полученных мономеров. Было испытано несколько составов на основе мономеров p-SiMePhPN и RPhPhPN (таблица 20). Теплостойкость всех исследованных систем оказалась

выше 400°C, причем добавка сомомера MPN увеличивала теплостойкость, что связано с большей теплостойкостью матрицы на основе чистого мономера MPN по сравнению с матрицей на основе предложенных мономеров. Теплостойкость связующих на основе фосфорсодержащего мономера RPPhPN оказалась выше теплостойкости связующих на основе кремнийсодержащего мономера p-SiMePhPN. Это может быть связано не только с природой гетероатомного моста, но и с разницей в строении фталонитрильного фрагмента. В случае кремнийсодержащего мономера связь ароматического ядра с гетероатомом осуществляется через подвижную метильную группу (Ar-CH<sub>2</sub>-O-Si), тогда как фосфат связан напрямую с ароматическим кольцом (Ar-O-P), что придает больше жесткости структуре. Косвенно это подтверждается также более высокой температурой стеклования фосфатного мономера RPPhPN по сравнению с кремний-содержащими.

### 3.7.2 *Термическая и термоокислительная стабильность связующих*

Термическая стабильность связующих на основе фосфорсодержащего мономера RPPhPN представлена в таблице 20. Данные показывают, что разложение всех связующих начинается выше 500°C, а коксовый остаток составляет около 80%. При этом существенного влияния состава связующего на термостабильность не замечено. Введение сомомера MPN незначительно снижает термостабильность матрицы, но, как было отмечено ранее, приводит к увеличению теплостойкости, а также к снижению стоимости связующего.

Термоокислительная стабильность полученных связующих была исследована методом ТГА в потоке воздуха. На основании формы кривых и точке начала разложения был сделан вывод о том, что термическое разложение образцов происходит до начала окисления.

Сравнивая термоокислительную стабильность связующего PN-1 и связующего PN-1m с связующими содержащими сомономер MPN (таблица 20), можно заключить, что различия наблюдаются только в величине зольного остатка, что объясняется снижением доли кремнийсодержащего компонента в связующем. В то же время можно заключить, что присутствие фосфорсодержащего мономера RPPhPN значительно увеличивает термоокислительную стабильность связующих

### 3.7.3 *Реологические свойства связующих*

Для связующих PN-1 и PN-1m была исследована вязкость и жизнестойкость при 150 °C.

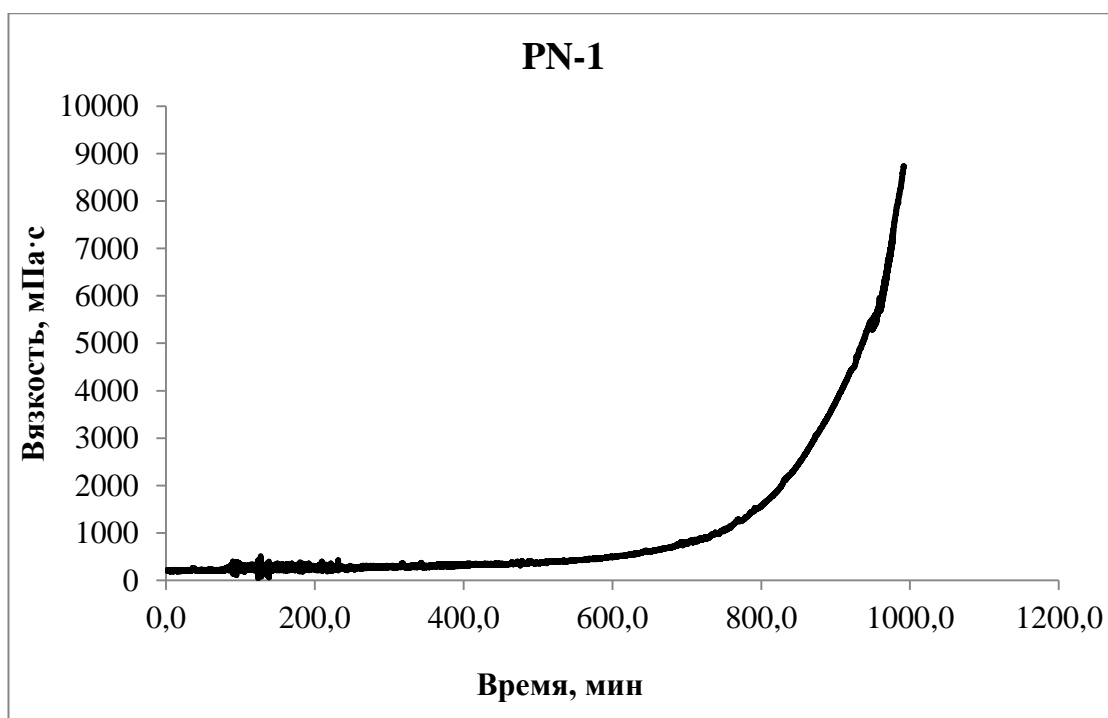


Рисунок 76 – Изотермическая кривая вязкости связующего PN-1 при 150 °С

Значение вязкости для связующего PN-1 составило 210 мПа·с (150 °С), причем рост вязкости начинался после 10 часов выдержки при 150°С, то есть жизнестойкость связующего находится на очень высоком уровне (рисунок 76). Для образца PN-1m измерить вязкость корректно не удалось из-за кристаллизации сомономера при трении между конусом и плитой вискозиметра. В результате (рисунок 77) наблюдается рост вязкости не связанный с полимеризацией. После 80 минут измерение вязкости становится некорректным ввиду перехода связующего в кристаллическое состояние.

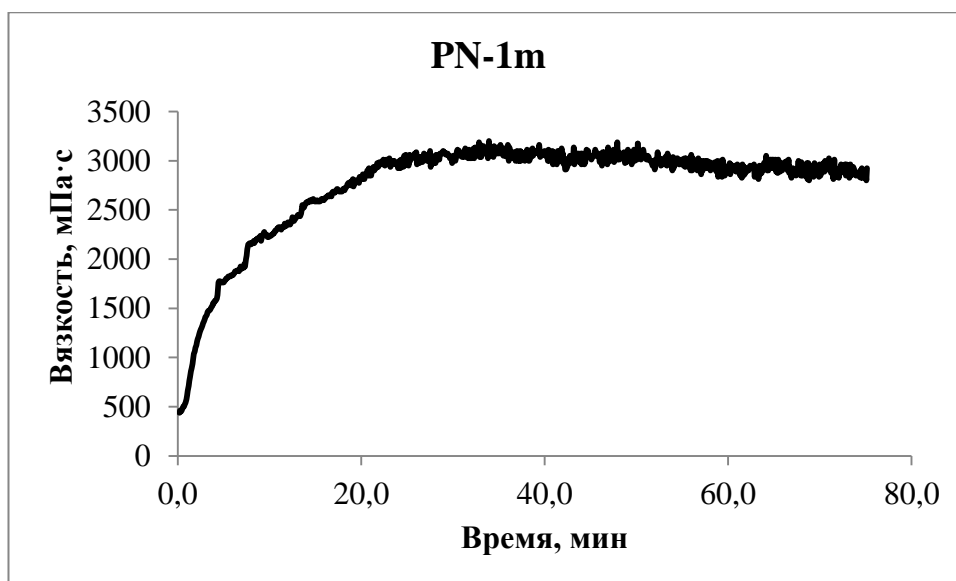


Рисунок 77 – Изотермическая кривая вязкости связующего PN-1m при 150 °С



Связующие PN-3 и PN-3m также кристаллизуются на вискозиметре при измерении вязкости (рисунки 78, 79). При этом в обоих случаях наблюдается тенденция увеличения вязкости связующих, содержащих сомономер MPN. Для таких связующих (PN-1m и PM-3m) кристаллизация на вискозиметре наблюдается ввиду кристалличности сомономера. Для связующего PN-3, в отличие от PN-1, кристаллизация происходит по причине большей степени симметричности структуры мономера RPhPPN по сравнению с кремнийсодержащим мономером SiMePhPN. Тем не менее, при повышении температуры кристаллизации можно избежать.

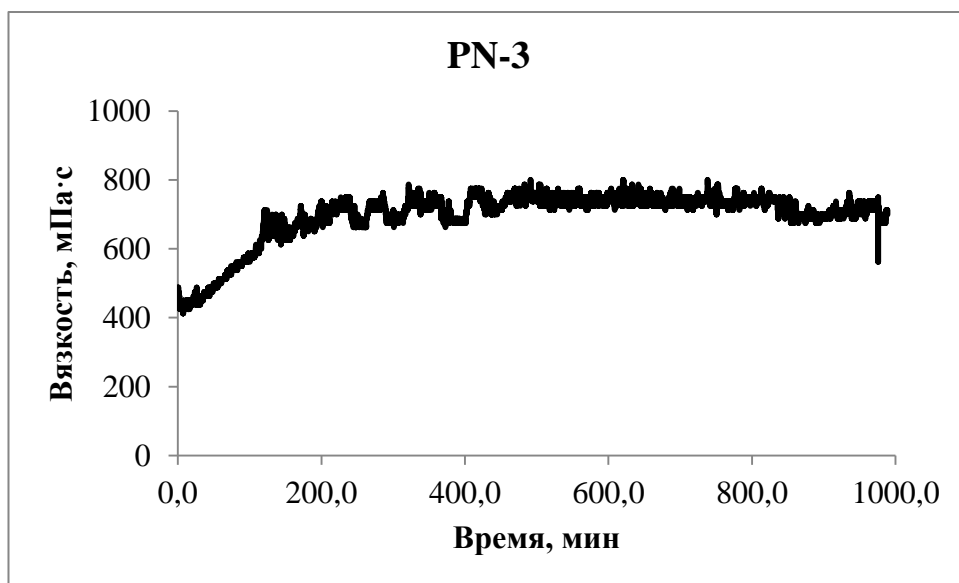


Рисунок 78 – Изотермическая кривая вязкости связующего PN-3 при 150°C

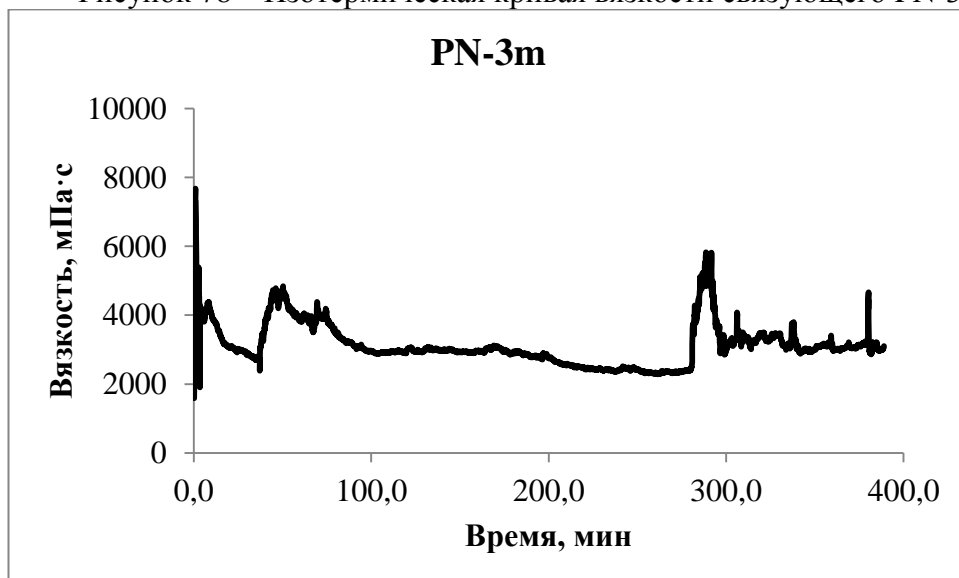


Рисунок 79 – Изотермическая кривая вязкости связующего PN-3m при 150°C

Для снижения вязкости было предложено использовать также связующее PN-3m50, состоящее из тех же мономеров, что и PN-3m, но с более низким содержанием сомономера MPN, за счет чего удалось избежать кристаллизации связующего, которое

происходило в случае связующего PN-3m. Несмотря на отсутствие кристаллизации связующего, на изотерме вязкости наблюдался линейный рост, однако значения вязкости остаются на приемлемом для инфузии уровне более 10 часов, что означает пригодность связующего для формования углепластика (рисунок 80). Термическая и теплостойкость связующего также находится на уровне, соответствующем требованиям к материалу (таблица 20).

Можно заключить, что связующие не содержащие сомономера MPN в виду низких значений вязкости могут быть использованы для инфузионной технологии формования композитов при более низких температурах; связующие, содержащие сомономер MPN, могут быть использованы для формования композитов по другим технологиям (литье, прессование).

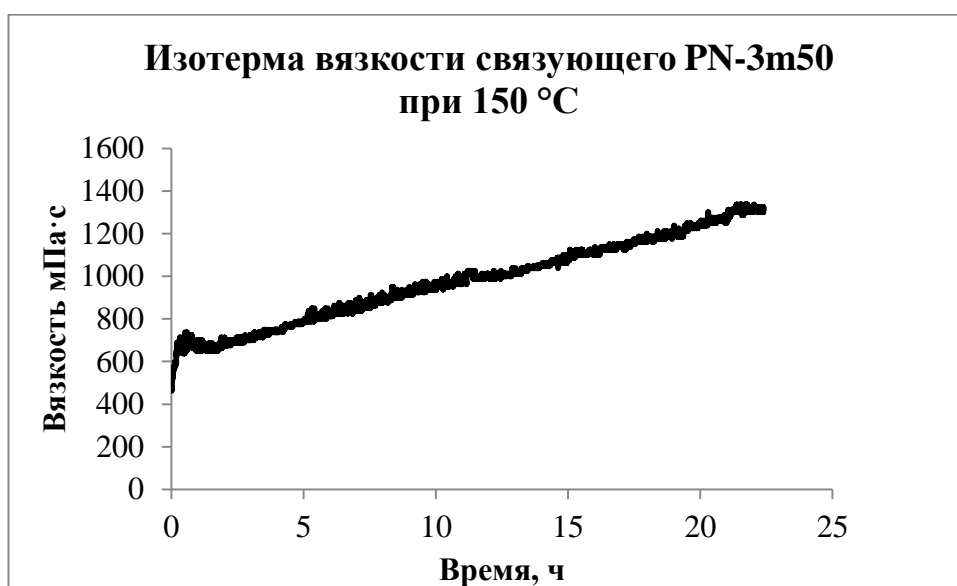


Рисунок 80 – Изотермическая кривая вязкости связующего PN-3m50 при 150°C

#### 3.7.4 Параметры влагопоглощения связующих

Для полученных связующих было исследовано влагопоглощение. Пластинки отвержденных связующих (75×25×2 мм) выдерживали в кипящей воде продолжительное время и смотрели прирост массы. Для связующего PN-1 влагопоглощение составило 2% за 55 часов (рисунок 81), что является более низким значением, чем присущие классу фталонитрилов. Добавление сомономера MPN в состав связующего увеличивает влагопоглощение на 1%. Влагопоглощение на уровне 3% является очень низким значением, так как для стандартных высокотемпературных полиимидных связующих водопоглощение обычно составляет более 3%.

Водопоглощение вызывает падение температуры стеклования и набухание. Большое водопоглощение материала является препятствием для использования, например, в космических аппаратах, так как после вывода на орбиту материал будет терять влагу и

изменять свои размеры, а для высокоточных космических аппаратах изменение размера даже в 20 мкм на 1 метр может привести к потере функциональности аппарата.

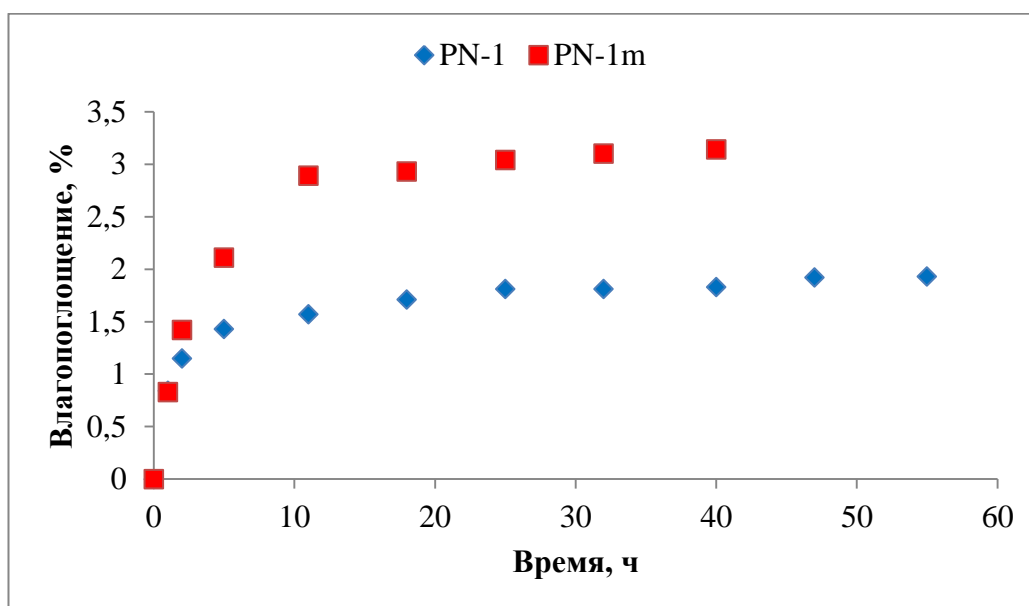


Рисунок 81 – Влагопоглощение связующих PN-1 и PN-1m

### 3.7.5 Механические свойства фталонитрильных связующих

Для определения механических свойств ФН связующих были изготовлены соответствующие образцы и проведены испытания в соответствии с разделом 2.4. Для исследования были выбраны связующие PN-1, PN-1m, PN-3m и PN-3m50, как наиболее перспективные для дальнейшей работы. Из связующих отливали пластины толщиной 2 мм, которые отверждали при ступенчатом нагревании с конечной температурой 375°C. В соответствии с методикой испытаний из пластин нарезали элементарные образцы. Данные представлены в таблице 21. Из таблицы видно, что добавление сомономера MPN приводит к улучшению прочностных характеристик отвержденного связующего. Особенно важно увеличение модуля упругости полимера после добавления сомономера.

Таблица 21 – Прочностные свойства связующих

Связующее	Прочность при изгибе $\sigma$ , МПа	E, ГПа
PN-1	69±9	2,6±0,1
PN-1m	77±7	4,0±0,1
PN-3m	75±9	4,6±0,2
PN-3m50	70±10	5,7±0,2

Параметры трещиностойкости, а именно коэффициент интенсивности напряжений  $K_{IC}$  и критическая скорость высвобождения энергии деформации при росте трещины  $G_{IC}$ , приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Показатели трещиностойкости связующих

Связующее	$K_{IC}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$G_{IC}, \text{Дж/м}^2$
PN-1	0,490±0,054	231±42
PN-1m	0,562±0,079	145±30
PN-3m	0,597±0,103	152±39
PN-3m50	0,637±0,109	173±38

Увеличение прочности и модуля упругости связующего PN-1m по сравнению с PN-1 сопровождается небольшим падением параметров трещиностойкости (таблица 22).

Для терморективных полимерных матриц с высокой температурой стеклования критическая скорость высвобождения энергии деформации при росте трещины  $G_{IC}$  обычно не превышает 100 Дж/м<sup>2</sup> и для наиболее распространенной полиимидной матрицы ПМР-15 составляет 87 Дж/м<sup>2</sup>[48]. Таким образом, даже значение  $G_{IC}$  на уровне 145 Дж/м<sup>2</sup> является высоким значением для сшитых высокотемпературных полимеров.

### 3.8 ПКМ на основе фталонитрильных связующих

Состав связующего для определения был выбран на основании полученных данных в результате изучения свойств отвержденных ФН связующих. Так как связующее PN-1 обладает минимальной вязкостью и высокой трещиностойкостью, то оно могло бы обеспечить высокую технологичность и хорошие эксплуатационные характеристики, но низкий модуль упругости не может обеспечить в ПКМ высокие значения сдвигов, таким образом, для получения ПКМ методом вакуумной инфузии было выбрано связующее PN-3m50. Данное связующее обладает высоким модулем упругости и достаточной трещиностойкостью.

Формование композитов методом вакуумной инфузии (рисунок 82) проводили со вспомогательными материалами (лента распределительная, сетка, герметизирующий жгут), предназначенными для эксплуатации при температурах не выше 200°C.

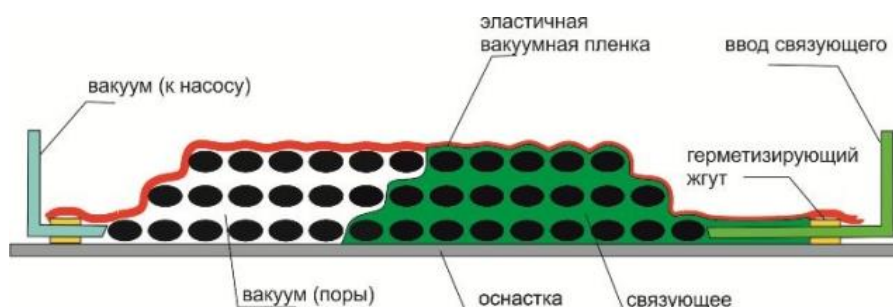


Рисунок 82 – Схематичное изображение пакета для вакуумной инфузии

Сборка пакета с применением многослойной выкладки распределительной сетки позволила сформовать углепластик методом вакуумной инфузии.

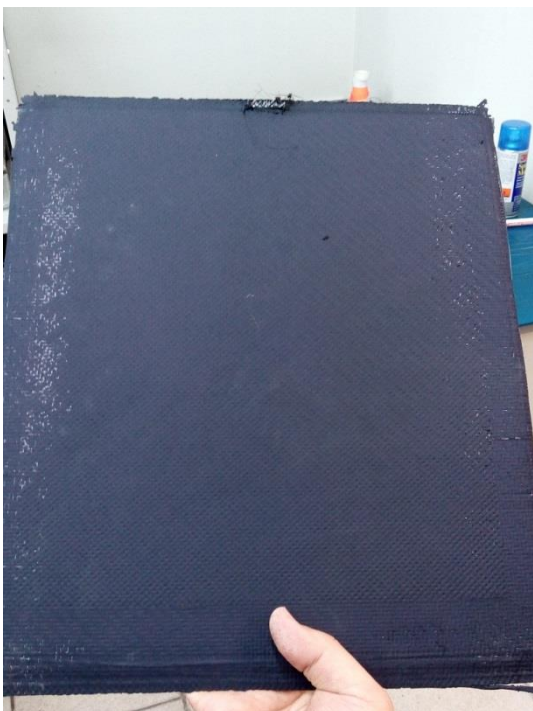
Пропитку вели при 160°C в термошкафу и при 150-155°C в вакуумном пакете (рисунок 83).



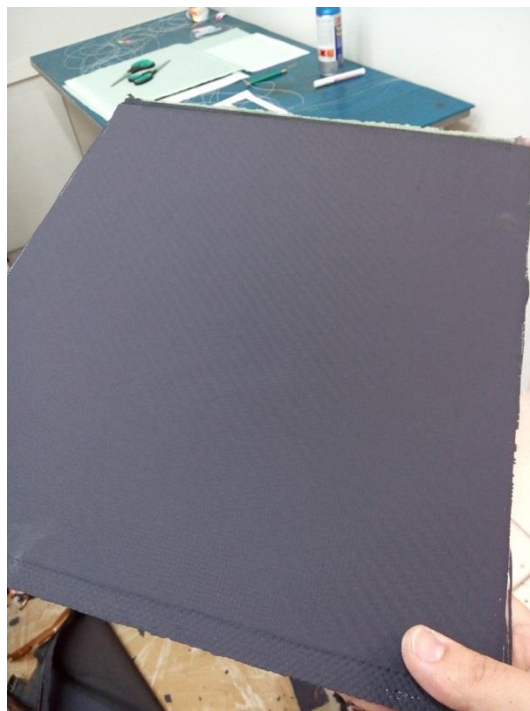
1



2



3



4

Рисунок 83 – Формование углепластика I-PN-3mp методом вакуумной инфузии: 1 - Вакуумный пакет после пропитки и предварительного отверждения; 2 - Вскрытый пакет с образцом; 3 - Образец углепластика после формования и предварительного отверждения; 4 - Постотвержденный образец углепластика

После окончания пропитки пакет закрывали зажимами и нагревали в течение 24 часов при 200°C. За это время температура стеклования образца повышалась до 228 °С. Относительно низкая температура предотверждения, а следовательно, и большое время выдержки связаны со термостойкостью вспомогательных материалов. Таким образом, как показал эксперимент, использование обычных вспомогательных материалов позволяет получить образцы углепластиков методом вакуумной инфузии. Однако из-за их низкой термостойкости цикл отверждения занимает долгое время.

Предотвержденный углепластик, извлеченный из пакета, постотверждали по ступенчатой программе (раздел 2.2). В ходе экспериментов были сформированы углепластик I-PN-3m50 на основе связующего PN-3m50. Массовая доля связующего оказалась несколько выше, чем предполагалось, и составила 33%. Постотвержденный образцы углепластиков испытывали на прочность при комнатной и повышенной температурах (300°C).

В результате были получены следующие данные механических характеристик ПКМ, представленные в таблице 23 ( $\sigma_{11}^+$  – прочность при растяжении,  $\sigma_{11}^-$  – прочность при сжатии,  $\tau_{13}$  – прочность при межслоевом сдвиге,  $\tau_{12}$  – прочность при сдвиге в плоскости листа). Для сравнения в таблице приведены литературные данные, полученные для ПКМ на основе ФН. Следует отметить, что приведенные литературные данные соответствуют ПКМ, армированному углеродными волокнами IM7 только в одном направлении, полученному из препрега по автоклавной технологии. Прочность волокон IM7 составляет 5,5 ГПа, тогда как ПКМ в рамках данной работы был получен методом вакуумной инфузии из армирующего наполнителя на основе равноплотной углеродной ткани из волокон HTA40 с прочностью 4 ГПа. Таким образом, полученный нами образец обладает практически равной прочностью в обоих направлениях, лежащих в плоскости образца, тогда как пример из литературы обладает только высокой прочностью вдоль одного направления. Поэтому корректно можно сравнивать не абсолютные значения прочности, а изменение свойств в ПКМ ( $\Delta$ , %) при нагревании до 300°C. Из данных таблицы 23 видно, что при нагревании до 300°C полученный ПКМ теряет не более 8% прочности.

Таким образом, впервые в мировой практике благодаря разработке нового мономера был получен образец ПКМ на основе фталонитрилов методом вакуумной инфузии и описаны его свойства.

Таблица 23 – Механические характеристики ПКМ на основе ФН

Образец	температура	$\sigma_{11}^+$ , МПа	$\sigma_{11}^-$ , МПа	$\tau_{13}$ , МПа	$\tau_{12}$ , МПа
PN-3m50	25 °С	487±17	341±36	31±2	66,3±1,7
	300 °С	535±19	315±24	30±2	64,5±1,8
	$\Delta$ , %	+9,8	-7,7	-3,3	-2,7
PN препрег[48]	25 °С	2000±20		85,0±1,7	
	300 °С	2100±42		80,0±2,4	
	$\Delta$ , %	+5		-5,9	

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена разработке новых типов полимерных матриц с высокой теплостойкостью на основе новых легкоплавких фталонитрильных мономеров, содержащих в своем составе гибкие связывающие фрагменты O-Si-O или O-P-O и получению на их основе полимерных композиционных материалов, устойчивых к температурам до 400°С. Большое внимание в работе уделялось характеристике синтезированных фталонитрилов, систематическому исследованию физико-химических и механических свойств разработанных связующих и ПКМ на их основе.

Анализ литературных данных показывает, что к моменту постановки задач работы область применения фталонитрилов для получения ПКМ была ограничена в связи с их высокой температурой плавления, что обуславливало высокую температуру отверждения ПКМ и их низкую технологичность.

Открытым оставался вопрос об установлении закономерностей влияния химической природы связывающего фрагмента на температуру стеклования мономера. Ранее не проводилось комплексного исследования механических свойств (модуль упругости при изгибе, предел прочности при изгибе, параметры трещиностойкости ( $G_{IC}$ ,  $K_{IC}$ )) связующих и ПКМ на их основе, исследователи ограничивались измерением выборочных параметров, что не давало полной картины о возможностях использования конечного материала.

Настоящая работа построена в виде последовательного решения задач от синтеза фталонитрильных мономеров с последующим отверждением и подбором состава новых связующих на их основе до получения конечного материала. На каждом этапе работы решались как фундаментальные вопросы по поиску новых подходов и закономерностей для получения мономеров с заданными свойствами, способам их отверждения и

формования, так и вопросы практического применения отработанных методик и материалов.

Анализ литературы позволил нам сформулировать требования к структуре мономеров, априори прогнозируя их низкую температуру стеклования. Исходя из этого и на основании результатов тестовых испытаний, нами были выбраны следующие структуры мономеров: *m*-SiMe<sub>2</sub>PN, *p*-SiMe<sub>2</sub>PN, *m*-SiMePhPN, *p*-SiMePhPN, *m*-SiPh<sub>2</sub>PN, *p*-SiPh<sub>2</sub>PN, RSiPh<sub>2</sub>PN, RSiMePhPN, RPPhPN, HQPPhPN.

При варьировании условий и поэтапной отработке схемы синтеза нам удалось получить ряд низкоплавких кремний- и фосфорсодержащих фталонитрильных мономеров. Для описанных ранее в литературе олигомеров, даже для которых пытались максимально понизить температуру стеклования, данное значение лежало не ниже 40°C и, как правило, составляло 60-80°C. Большинство полученных в нашей работе мономеров имеют температуру стеклования от -1 до 26°C и обладают существенным технологическим преимуществом по сравнению с описанными ранее олигомерными и мономерными фталонитрильными связующими. Исследование термического поведения синтезированных мономеров позволило заключить, что расположение групп в пара- или мета- положении не влияет на свойства исходных мономеров и отвержденных связующих, хотя для мета-замещенных мономеров наблюдается небольшое снижение температур стеклования из-за более низкой симметрии молекул. В то же время, можно сделать вывод, что в ряду групп SiMe<sub>2</sub> – SiMePh - SiPh<sub>2</sub> температура стеклования исходного мономера возрастает от -1 до 26°C ввиду уменьшения подвижности силоксанового фрагмента из-за увеличения размера заместителей. Мономеры RSiPh<sub>2</sub>PN и RSiPhMePN на основе оксарильного фталонитрила, не содержащие метиленовый мостик в структуре, продемонстрировали более высокие значения  $T_{ст}$  – 29 °C независимо от заместителей при кремнии. В случае фосфорсодержащих мономеров HQPPhPN продемонстрировал температуру стеклования 50°C, что выше, чем для *мета*-замещенного аналога RPPhPN, что объясняется более высокой симметричностью молекулы HQPPhPN.

На следующем этапе работы были разработаны составовы фталонитрильных связующих, включая подбор инициатора или катализатора полимеризации и отработку условий проведения процессов смешения и полимеризации связующих. Был сделан вывод о том, что природа инициатора полимеризации не влияет существенным образом на теплостойкость конечного материала. Нами было установлено, что структура мономера влияет на скорость отверждения ФН связующих. Скорость отверждения мономера, содержащего более гибкий силоксаново-метиленовый связывающий фрагмент выше скорости отверждения мономера, содержащего более жесткий фосфатный фрагмент.



Режим отверждения отработывался таким образом, чтобы обеспечивать образование ФН матрицы с максимальной температурой стеклования, при этом начальная температура отверждения не должна лежать выше  $200^{\circ}\text{C}$ , так как этой температурой ограничено применение различных стандартных вспомогательных материалов, используемых при формовании ПКМ. На основании полученных результатов и в соответствии с литературными данными для отверждения мономеров был выбран режим, оптимизированный для получения непористых образцов. Термогравиметрический анализ кремнийсодержащих полимеров показал их высокую термическую и термоокислительную стабильность. Потеря массы во всех случаях начиналось выше  $500^{\circ}\text{C}$ , причем температуры начала разложения в аргоне и на воздухе практически совпадали. Коксовый остаток в атмосфере аргона составляет во всех случаях 75-82%. Этот показатель является максимально высоким значением как в ряду полученных нами полимеров, так и среди известных полимеров различных классов. Фосфорсодержащие полимеры, как и предполагалось, продемонстрировали повышенную термоокислительную стабильность по сравнению другими фталонитрилами. Несмотря на присутствие несгораемого остатка  $\text{SiO}_2$  в кремнийсодержащем полимере, в условиях эксперимента зольный остаток фосфорсодержащего полимеров оказывается выше из-за более медленного окисления.

Для изготовления углепластиков нами были разработаны и исследованы пять составов связующих на основе полученных в работе мономеров. Теплостойкость всех исследованных систем оказалась выше  $400^{\circ}\text{C}$ , причем теплостойкость связующих на основе фосфорсодержащего мономера RPPhPN оказалась выше теплостойкости связующих на основе кремнийсодержащего мономера p-SiMePhPN. Термогравиметрический анализ в потоке воздуха позволил сделать вывод о том, что термическое разложение образцов происходит до начала окисления. Отдельным пунктом наших исследований было комплексное изучение механические свойства отвержденных ФН связующих: модуля упругости при изгибе, предела прочности при изгибе, параметров трещиностойкости ( $G_{IC}$ ,  $K_{IC}$ ). Показано, что отвержденное связующее на основе мономера RPPhPN обладает чрезвычайно высоким значением модуля упругости 5,6 ГПа.

Состав связующего для изготовления образцов ПКМ был выбран на основании полученных данных в результате изучения свойств отвержденных ФН связующих. В рамках настоящей работы методом вакуумной инфузии были получены образцы ПКМ на основе разработанного нами связующего и армирующего наполнителя (ткань из углеродных волокон НТА40 с прочностью 4 ГПа). Полученные в работе образцы ПКМ обладают практически равной прочностью в обоих направлениях, лежащих в плоскости

образца, высокие значения прочностных свойств при различных характерах нагружения сохраняются на 90% в диапазоне температур до 300°C

Разработанные полимерные матрицы позволяют существенно упростить технологию изготовления высокотемпературных композитных изделий, расширить область применения ПКМ до температур, при которых эксплуатация стандартных авиационных сплавов на основе алюминия затруднена, и расширяют возможности конструкторов авиакосмической отрасли по созданию новых образцов техники с уникальными техническими характеристиками.

**Рекомендации.** В рамках настоящей работы процесс полимеризации мономеров изучался косвенно, так как типовые методы анализа, такие как ДСК и ИК-спектроскопия, оказались неинформативными. Нами было показано, что твердотельный ЯМР позволяет получить более точную картину процесса полимеризации, но в настоящий момент это исследование не доведено до конца.

**Перспективы дальнейшей разработки данной тематики:**

- разработка новых оптимальных многокомпонентных составов фталонитрильных связующих для получения ПКМ на их основе;
- отработка технологии производства ПКМ сложной формы на основе разработанных фталонитрильных связующих.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза и впервые получены фталонитрильные (ФН) мономеры с температурами стеклования от минус 1 до 26°C за счет введения в их структуру гибких силоксановых и фосфатных связывающих фрагментов с выходом до 90%.
2. Показано, что строение мономера влияет на скорость отверждения ФН связующих. Скорость отверждения мономера, содержащего более гибкий силоксаново-метиленовый фрагмент, выше скорости отверждения мономера, содержащего более жесткий фосфатный фрагмент.
3. Получены новые полимерные матрицы на основе синтезированных ФН мономеров и определены термические свойства отвержденных индивидуальных мономеров и их смесей. Показано, что разработанные ФН полимерные матрицы обладают теплостойкостью до 450°C, а также устойчивостью к разложению и окислению до 500°C и существенно превосходят полиимидные матрицы.
4. Комплексно изучены механические свойства отвержденных ФН связующих: модуль упругости при изгибе, предел прочности при изгибе, параметры стойкости к образованию трещин. Показано, что отвержденное связующее на основе RPPhPN обладает чрезвычайно высоким модулем упругости (~5,6 ГПа).
5. Разработанные ФН связующие с уникальным комплексом свойств позволили впервые изготовить высокотемпературные полимерные композиционные материалы на основе углеродных волокон инъекционным методом. Полученные образцы обладают высокой прочностью при различных характерах нагружения, сохраняющейся на 90% в диапазоне температур до 300°C. Разработанные полимерные матрицы позволяют принципиально расширить область применения ПКМ в высокотемпературных условиях.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

### *Общие обозначения*

ФН-фталонитрилы

ПКМ – полимерный композиционный материал

### *Растворители и реагенты*

MeOH – метиловый спирт

ТГФ (THF) – тетрагидрофуран

Et<sub>3</sub>N – триэтиламин

DMФА (DMF) – диметилформамид

DMCO (DMSO)-диметилсульфоксид

ДХМ – дихлорметан

DMAA – диметилацетамид

### *Инструментальные методы*

ТГА – термогравиметрический анализ

DMA – динамический механический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТМА – термический механический анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СТА – синхронный термический анализ

ГХ-МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия

ТСХ – тонкослойная хроматография

РИМ – метод вакуумной инфузии

### *Инициаторы*

m-АФБ – 1,3-бис(3-аминофеноксид)бензол

p-БАФС Бис[4(4-аминофеноксид)фенил]сульфон

ДДС – диаминодифенилсульфон

### *Синтезированные мономеры*

m-SiMe<sub>2</sub>PN – 4,4'-((((диметилсиландиол)бис(окси))бис(метилен))бис(3,1-фенилен))  
бис(окси))дифталонитрил

p-SiMe<sub>2</sub>PN – 4,4'-((((диметилсиландиил)бис(окси))бис(метилен))бис(4,1-фенилен)) бис(окси))дифталонитрил

m-SiMePhPN – 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси))бис(метилен))бис(3,1-фенилен)) бис(окси))дифталонитрил

p-SiMePhPN – 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси))бис(метилен))бис(4,1-фенилен)) бис(окси))дифталонитрил

m-SiPh<sub>2</sub>PN – 4,4'-((((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(метилен))бис(3,1-фенилен)) бис(окси)) дифталонитрил

p-SiPh<sub>2</sub>PN – 4,4'-((((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(метилен))бис(4,1-фенилен)) бис(окси)) дифталонитрил

RSiMePhPN – 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси))бис(3,1-фенилен)) бис(окси))дифталонитрил

RSiPh<sub>2</sub>PN – 4,4'-((((дифенилсиландиил)бис(окси))бис(3,1-фенилен)) бис(окси))дифталонитрил

RPPhPN – бис(3-(3,4-дицианофеноксифенил) фенил)фосфат

HQPPhPN – бис(4-(3,4-дицианофеноксифенил) фенил)фосфат

MPN – 1,3-бис (3,4-дицианофеноксифенил)бензола

#### *Физико-химические характеристики*

T<sub>пл.</sub> – температура плавления

T<sub>ст.</sub> – температура стеклования

T<sub>отв.</sub> – температура отверждения

G<sub>тс</sub> – трещиностойкость

K<sub>тс</sub> – коэффициент критического напряжения

K<sub>о</sub> – опытное или условное значение K<sub>тс</sub>

σ<sub>у</sub> – предел прочности при растяжении

σ<sub>сж</sub> – предел прочности при сжатии

τ<sub>13</sub> – предел прочности при межслоевом сдвиге

T<sub>5%/Ar</sub>, °C – температура, при которой происходит потеря 5% массы в атмосфере аргона

КО – коксовый остаток (остаточная масса в атмосфере аргона)

ЗО – зольный остаток (остаточная масса в атмосфере воздуха)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. Новые термостойкие гетероциклические связующие и экологически безопасные технологии получения композиционных материалов // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. №1.
2. Dent C.E., Linstead R.P. Copper Phthalocyanines. Part IV // J. Chem. Soc. 1934. P. 1027–1031.
3. Marvel C.S., Martin M. M. Polymeric Phthalocyanines // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1197–1199.
4. Keller T.M., Griffith J.R. Polyphthalocyanine resins // US Patent 4234712. 1980.
5. Sastri S.B., Greenbelt M.D., Keller T.M. Fiber-reinforced phthalonitrile composite cured with low-reactivity aromatic amine curing agent // US 6001926. 1999.
6. Keller T.M. Imide-containing phthalonitrile resin // Polymer. 1993. V.34. P. 953-955.
7. Achar B.N., Fohlen G.M., Parker J.A. Studies on heat-resistant thermosetting phthalocyanine polymers // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 1984. V. 29. P. 353-359.
8. Liu C., Wang J.Y., Lin E.C., Zong L.H., Jian X.G. // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. P. 460-468.
9. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Synthesis and properties of aromatic ether phosphine oxide containing oligomeric phthalonitrile resins with improved oxidative stability // Polymer. 2007. V. 48. P. 6234-6240.
10. Keller T.M. Synthesis and Polymerization of Multiple Aromatic Ether Phthalonitriles // Chemistry and Materials. 1994. V. 6. P. 302.
11. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Synthesis and Properties of a Bisphenol A Based Phthalonitrile Resin // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 4136–4143.
12. Peng X., Sheng H., Guo H., Naito K., Yu X., Ding H., Qu X., Zhang Q. Synthesis and properties of a novel high-temperature diphenyl sulfone-based phthalonitrile polymer // High Perform. Polym. 2014. V. 26. №7. P. 837-845.
13. Keller T.M., Price T.R., Foranski C.F. Characterization of the Cure of Diether-Linked Phthalonitrile Resins // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 26. P.337-350.

14. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Tang C., Qu X., Zhang Q. Synthesis and thermal properties of a novel high temperature alkyl-center-trisphenolic-based phthalonitrile polymer // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 142. P. 740-747.
15. Yu X., Kimiyoshi N., Kang C., Qu X., Zhang Q. Synthesis and Properties of a High-Temperature Naphthyl-Based Phthalonitrile Polymer // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. P. 361–369.
16. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile Polymers: Cure Behavior and Properties // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999. V. 37. P. 2105–2111.
17. Keller T.M. Phthalonitrile-based High Temperature Resin // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1988. V. 26. P. 3199-3212.
18. Keller T.M., Price T.R. Amine-Cured Bisphenol-Linked Phthalonitrile Resins // *J. Macromol Sci. Chem.* 1982. V. 18. P. 931–937.
19. Sumner M.J., Sankarapandian M., McGrath J.E. Flame retardant novolac–bisphthalonitrile structural thermosets // *Polymer*.2002. V. 43. P. 5069.
20. Augustine D., Mathew D., Reghunadhn N. End-functionalized thermoplastic-toughened phthalonitrile composites: influence on cure reaction and mechanical and thermal properties // *Polym. Int.* 2014. V. 64. P. 146-153.
21. Augustine D., Mathew D., Reghunadhan N. Phenol-containing phthalonitrile polymers –synthesis, cure characteristics and laminate properties // *Polym. Int.* 2013. V. 62. P. 1068–1076.
22. Keller T.M., Price T.R., Alexandria Va. Pyrolyzed amine cured polymer of dithioether-linked phthalonitrile monomer // US 5202414. 1993.
23. Keller T.M. Strong organic acid cured phthalonitrile resins for high temperature applications.// *Polym. Prepr.* 1992. V. 33. P. 422.
24. Burchill P.J. On the formation and propertie of a high-temperature resin from a bisphthalonitrile // *J. Polym Sci Part A Polym Chem.* 1994. V. 32. P. 1.
25. Woehrl D., Schulte B . Polymeric phthalocyanines and their precursors, 15. Syntheses of alkylendioxy bridged polymeric phthalocyanines and their absorption capacities for organic solvents in comparison to other phthalocyanines. // *Macromol. Chem.* 1994. V. 189. P. 1229.
26. Zhou S., Hong H., Zeng K., Miao P., Zhou H., Wang Y., Liu T., Zhao C., Xu G., Yang G. Synthesis, characterization and self-promoted cure behaviors of a new phthalonitrile

derivative 4-(4-(3, 5-diaminobenzoyl) phenoxy) phthalonitrile // *Polym. Bull.* 2009. V. 62. P. 581–591.

27. Gujadhur R.K., Venkataraman D. Synthesis of diaryl ethers using an easy-to-prepare, air-stable, soluble copper (I) catalyst // *Synth. Commun.* 2001. V. 31. P. 2865.

28. Laskoski M., Neal A., Keller T.M., Dominguez D., Klug C.A., Saab A.P. Improved Synthesis of Oligomeric Phthalonitriles and Studies Designed for Low Temperature Cure // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 1162-1168.

29. Keller T.M., Griffith J.R. The Synthesis of a New Class of Polyphthalocyanine Resins // *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 1980. V.132. P. 25-34.

30. Walton T.R., Griffith J.R., O'Rear J.G. Phthalocyanine resins-new class of thermally stable resins for adhesives, Coatings, and plastics // *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr.* 1974. V. 34. P. 446–453.

31. Griffith J.R., O'Rear J.G., Walton T.R. Phthalonitrile Resins // *Adv. Chem. Ser.* 1975. V. 142. P. 458–464.

32. Keller T.M., Griffith J.R. Polymeric phthalocyanines and their precursors // *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr.* 1978. V. 39. P. 546–548.

33. Keller T.M., Griffith J.R. Fluorinated phthalonitriles// *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. Resins Aerospace* 1980. V. 132. P. 25–34.

34. McKeown N. B. Phthalocyanine-containing polymers // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 197-1995.

35. Snow A.W., Griffith J.R. Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 1614–1624.

36. Keller T.M. Phenolic-cured phthalonitrile resins// US Patent 4410676 A. 1983.

37. Chen Z., Yang X., Xu M., Liu X. Preparation and properties of bisphenol A-based bisphthalonitrile polymers // *High Perform. Polym.* 2014. V. 26. P. 3–11.

38. Jia K., Zhao R., Zhong J., Liu X. Preparation and characterization of iron phthalocyanine polymer magnetic materials // *Mater. Sci: Mater Electron.* 2010. V. 21. P. 708–712.



39. D'Ascanio A.M. A Study of solvent and metal effects on the formation of phthalocyanines at room temperature. магистр.дисс. 1999.
40. Li W.T., Zuo F., Jia K., Liu X.B. Study of catalytic effect of ammonium molybdate on the bisphthalonitrile resins curing reaction with aromatic amine // *Chin. Chem. Lett.* 2009. V. 20. P. 348–351.
41. Laskoski M., Neal A., Keller T.M., Dominguez D., Klug C.A., Saab A. P. Improved Synthesis of Oligomeric Phthalonitriles and Studies Designed for Low Temperature Cure // *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry.* 2014. V. 52. P. 1662.
42. Keller T.M., Price T.R., Griffith J.R. Polymerization studies on aromatic bis (phthalonitrile) monomers // *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr.* 1980. V. 43. P. 804–807.
43. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* 1998. V. 36. P. 1885–1890.
44. Sastri B., Greenbelt Md., Keller T.M., Alexandria. Va.// US Patent 6001926. 1999.
45. Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M. The Effect of Curing Additive on the Mechanical Properties of Phthalonitrile-Carbon Fiber Composites // *Polym. Compos.* 2004. V. 25. P. 554-561.
46. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 4614–4618.
47. Hinkley J.A. Network structure in bisphthalonitrile polymers // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984. V. 29. P. 3339–3347.
48. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. // *Polym. Comp.* 1996. V. 17. P. 816.
49. Siegl W.O. Metal ion activation of nitriles. Syntheses of 1, 3-bis (arylimino) isoindolines // *J. Org. Chem.* 1977. V. 42. P. 1872–1878.
50. Elvidge J.A., Linstead R.P. A New Type of Cross-conjugated Macrocyclic, related to the Azaporhins // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 5000–5007.
51. Yu G., Liu C., Li X., Wang J., Jian X., Panb C. Highly thermostable rigid-rod networks constructed from an unsymmetrical bisphthalonitrile bearing phthalazinone moieties // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. P. 1024.

52. Keller T.M., Sastri S.B. Phthalonitrile polymers: cure behavior and properties // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1999 V. 37. P. 2105–2111.
53. Warzel M.L., Keller T.M. Tensile and fracture properties of a phthalonitrile polymer // Polymer. 1993. V.34. P. 663-666.
54. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1998. V. 39. P. 420–421.
55. Selvakumar P., Sarojadevi M., Sundararajan P. Eco-friendly Synthesis of Phthalonitrile Polymers // Recent Advances in Materials Science. V. 1. P. 41-52.
56. Selvakumar P., Sarojadevi M., Sundararajan P. Synthesis, characterization and microwave-enhanced polymerization of a phthalonitrile resin // Mater. Sci. Eng., B. 2010. V. 168. P. 214–218.
57. Keller T.M., Sastri S.B. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 1885–1890.
58. Keller T.M. Synthesis and Polymerization of Multiple Aromatic Ether Phthalonitriles // Chem. Mater. 1994. V. 6(3). P. 302–305.
59. Frazer H., Wallenberger F. T. Poly(1,3,4-oxadiazoles): A new class of polymers by cyclodehydration of polyhydrazides // J. Polym. Sci. Part A. V. 2. P. 1157-1169.
60. Hergenrother P. M. The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: an Overview // High Perform. Polym. 2003. V. 15. P. 3.
61. Mittal K.L. Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications // VSP, Utrecht. 2005.
62. Zhao F., Liu R., Kang C., Yu X., Kimiyoshi N., Qu X., Zhan Q. A Novel High-Temperature Naphthyl-Based Phthalonitrile Polymer: Synthesis and Properties // RSC Adv., 2014.
63. Krevelen D.W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials // Polymer. 1975. V. 16. P. 615–620.
64. Lin C.H., Wang C.S. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties // Polymer. 2001. V. 42. № 5. P. 1869-1978.

65. Keller T.M., Griffith J.R. Polyphenylether-bridged polyphthalocyanine // US Patent 4259471. 1981.
66. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Processable Phthalonitrile Resins with High-Thermal and Oxidative Stability // ACS Symposium Series; American Chemical Society. 2005. Washington. DC.
67. Wu D., Zhao Y., Zeng K., Yang G. A Novel Benzimidazole-Containing Phthalonitrile Monomer With Unique Polymerization Behavior // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2012. V.50. P. 4977-4982.
68. Badshah A., Kessler M.R, Heng., Hasan A. Synthesis and Characterization of Self-Catalyzed Imide-Containing Phthalonitrile Resins // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 5916–5920.
69. Selvakumar P., Padmini K., Sarojadevi M., Leelavathy M. F.. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Imide-Containing Phthalonitrile Polymers // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2010 V. 47. P. 76-88.
70. Badshah A., Kessler M.R, Heng Z., Hasan A. Synthesis and characterization of phthalonitrile resins from ortho-linked aromatic and heterocyclic monomers // Polym. Int. 2014. V. 63. P. 465–469.
71. Zeng K., Zhou K., Tang W.R., Tang Y., Zhou H. F., Liu T., Wang Y.P., Zhou H.B., G.Yang. Synthesis and curing of a novel amino-containing phthalonitrile derivative // Chin. Chem. Lett. 2007. V. 18. P. 523–526.
72. Xiong X.H., Ren R., Chen P., et al. Preparation and properties of modified bismaleimide resins based on phthalide-containing monomer // J Appl Polym Sci. 2013. V. 130. P. 1084–1091.
73. Ghosh M.K., Mittal K.L. Polyimides: fundamentals, and applications. New york: Marcel dekker, 1996.
74. Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W. // Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials. 1983. Plenum Press. New York.
75. Keller T.M. Phthalonitrile monomers containing imide and/or phenoxy linkages, and polymers thereof // US patent 5,132,396. 1992.
76. Keller T.M. Polymer from diimido-di-phthalonitrile // US patent 5,262,514. 1993.

77. Keller T.M., Moonay D.J. SA MPE Symp. 1989. V. 34. P. 941.
78. Dominguez D.D., Keller T.M. Low-melting Phthalonitrile Oligomers: Preparation, Polymerization and Polymer Properties // High Perform. Polym. 2006. V.18. P. 283.
79. F. Ullmann. Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenylathersalicylsäure // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1904. V. 37, P. 853–854.
80. Lindley J. Copper assisted nucleophilic substitution of aryl halogen // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 1433–1456.
81. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Alkyne-Containing Phthalonitrile Resins: Controlling Mechanical Properties by Selective Curing // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 4774–4778.
82. Du R., Li W., Liu X. Synthesis and thermal properties of bisphthalonitriles containing aromatic ether nitrile linkages // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 2178–2183.
83. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. ACS symposium series: fire and polymers IV. V. 922. 2006. P. 378-388.
84. Tagle, Luish, Claudio A.T. Leonardo I.P. Silicon-containing aromatic poly(esters) derived from bis(4-carboxyphenyl)methyl-r-silane and bis(4-(hydroxymethyl) phenyl)methyl-r-silane: synthesis, characterization and thermal studies // J. Chil. Chem. Soc. 2012. V. 57. P. 1166-1169.
85. Sava I., Hamciuc E. SiliconContaining Aromatic Poly(AmideImide)s // Rev. Roum. Chim. 2007. V. 52. P. 127-133.
86. Zhang Z., Li Z., Zhou H., Lin X., Zhao T., Zhang M., Xu C. Self-Catalyzed Silicon-Containing Phthalonitrile Resins with Low Melting Point, Excellent Solubility and Thermal Stability // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40919.
87. Cao G.P., Chen W.J., Wei J.J., Li W.T., Liu X.B. Synthesis and characterization of a novel bisphthalonitrile containing benzoxazine // eXPRESS Polymer Letters. 2007. V.1. № 8. P. 512–518.
88. Badshah A., Kessler M., Heng Z., Zaidi J.H., Hameed S., Hasan A. An efficient approach to prepare ether and amide-based self-catalyzed phthalonitrile resins // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 3617.

89. Xu M., Liu M., Dong S., Liu X. Design of low temperature self-cured phthalonitrile-based polymers for advanced glass fiber composite laminates // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 8108–8116.
90. Shenga H., Penga X., Guoa H., Yua X., Naitob K., Qua X., Zhanga Q. Synthesis of high performance bisphthalonitrile resins cured with self-catalyzed 4-aminophenoxy phthalonitrile // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 577. P. 17– 24.
91. Zhou H., Badashah A., Luo Z., Liu F., Zhao T. Preparation and property comparison of ortho,meta, and para autocatalytic phthalonitrile compounds with amino group // *Polym. Adv. Technol.* 2011. V.22. P. 1459–1465.
92. Fang X.M., Rogers D.F., Scola D.A. A study of the thermal cure of a phenylethynyl-terminated imide model-compound and a phenylethynyl-terminated imide oligomer (peti-5) // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 3. P. 461–470.
93. Hergenrother P.M. The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview// *High. Perform. Polym.* 2003. V. 15. P. 375–394.
94. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-Carbon Fiber Composites // 40-th Int. SAMPE Proc. 1995. V.40. P. 307-315.
95. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Flame Resistant Phthalonitrile Composites // International Fire and Cabin Safety Research Conference, 1998.
96. Yang G. Poly-o-phthalonitrile resin and its preparing process. CN101143928. 2008.
97. Fowler G.E. Phthalonitrile composites // US 7,642,336 B2. 2010.
98. Facciano A.B. Composite missile nose cone // US 7681834 B2. 2010
99. Trevet F.W. System and methods for modified resin and composite material // US 20080176987 A1. 2008
100. McConnell V.P. Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles// *High-Performance Composites* 18.08.2009, p. 49.
101. Black S. Are high-temp thermosets ready to go commercial?// *High-Performance Composites* 01.11.2004.
102. Lyubimtsev A., Vagin S., Syrbu S., Hanack M. Synthesis of novel covalently linked dimeric phthalocyanines // *Eur. J. Org. Chem.* 2007. V. 12. P. 2000–2005.

103. Noshay A., Matzner M., Williams T.C. Silylamine-Hydroxyl Reaction in the Synthesis of Organo-Siloxane Block Copolymers // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1973. V. 12. P. 268-277.
104. Noshay A., Matzner M. Hydrolytic Stability of the Si-O-C Linkage in Organo-Siloxane Block Copolymers // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 1974. V.37. P. 215-218.
105. Shimp D.A., Ising S.J. // 35th International SAMPE Symposium, 2–5 April 1990. P. 1045–1056.
106. Chandra R., Rajabi L. Recent Advances in Bismaleimides and Epoxy-Imide/Bismaleimide Formulations and Composites // *Polymer Reviews*. 1997. V. 37. № 1. P. 61-96.
107. Wang X., Zhang Q. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance// *Eur. Polymer. J.* 2004. V. 40. P. 385–395.
108. Lin C.H., Wang C.S. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 1869–1878.
109. Zeng K., Zhou K., Zhou S., Hong H., Zhou H., Miao Y.W.P., Yang G. Studies on self-promoted cure behaviors of hydroxy-containing phthalonitrile model compounds // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 1328–1335.
110. Liu X.-Q., Jikei M., Kakimoto M.-A. Synthesis and Properties of AB-Type Semicrystalline Polyimides Prepared from Polyamic Acid Ethyl Ester Precursors // *Macromolecules*. 2001. V.34. P. 3146-3154.
111. Qin Y., Xu G., Wang Y., Hu J. Preparation of phosphorus-containing epoxy emulsion and flame retardancy of its thermoset // *High Perform. Polym.* 2014. 26(5). 526-531.
112. Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., Lu H. Preparation, flame retardancy, and thermal degradation of epoxy thermosets modified with phosphorous/nitrogen-containing glycidyl derivative. *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23(2). P. 190-197.
113. Barnard W.C., Bunton C.A. Reactions of Organic Phosphates. Part VI. The Hydrolysis of Aryl Phosphates // *Phys. Org.* 1966. P.227-235.
114. Bunton C.A., Barnard W.C., Kellerman D., Mhala M.M., Silver, B., Vernon C.A. // *J. Chem.Soc., Sec. B. Physical Organic Chemistry*. 1966. P. 227-235.

115. Tsaryova O., Semioshkin A., Wöhrle D., Bregadze V.I. Synthesis of new carboran-based phthalocyanines and study of their activities in the photooxidation of citronellol // *J. Porphyr Phthalocyanines* 2005. V. 9(4). 268-274.
116. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B., Bogolyubov A. A., Sulimov A.V., Kepman A.V., Kolyagin Yu G., Guseva D.V., Rudyak V.Yu, and Chertovich A.V. Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 84. P. 205-217.
117. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. Low-melting siloxane-bridged phthalonitriles for heat-resistant matrices // *Eur. Polymer. J.* 2015. V. 66. P. 452-457.
118. Staskun B. and Es T. The reduction of nitriles to aldehydes: applications of Raney nickel/sodium hypophosphite monohydrate, of Raney nickel/formic acid, or Raney (Ni/Al) alloy/formic acid, respectively // *S. Afr. J. Chem.* 2008. V. 61. P. 144-156.
119. Csonka R., Szávuly M.I., Giorgi M., Speier G., Kaizer J. 1,3-Bis(51 -methyl-41 -phenyl-21 -thiazolylimino)isoindoline // *Molbank.* 2016. V. 2016(1). doi:10.3390
120. Csonka R., Speier G., Kaizer J. Isoindoline-derived ligands and applications // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 18401–18419.
121. Enokida T., Hirohashi R. Temperature Dependences of <sup>13</sup>C-NMR Spectra and Conductivities with Metal-Free Phthalocyanines Dispersed in Bisphenol-A-Polycarbonate. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30(4B). P. 768.
122. Zhou H., Liu F., Li Y., Zhao T. Thermal and mechanical properties of several phthalonitrile resin system. // *The 18<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials.* Korea. August 21-26, 2011.
123. Standard Test Method for Distortion Temperature in Three-Point Bending by Thermomechanical Analysis ASTM E 2092-03.