

На правах рукописи

Колесников Тимофей Игоревич

Новые реакционные олигоимиды с пропаргильными группами

1.4.7 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Лаборатории термостойких термопластов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук» (ИСПМ РАН)

Научный руководитель:

Кузнецов Александр Алексеевич

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией термостойких термопластов ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты:

Хотина Ирина Анатольевна

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории стереохимии сорбционных процессов ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), г. Москва

Кепман Алексей Валерьевич

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией химии и технологии композиционных материалов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МГУ), г. Москва

Ведущая организация:

ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), г. Санкт-Петербург

Защита состоится «___» _____ 2022г. в ___ часов: на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук

Борщев О.В.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

В последние годы использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) в областях, где требуются материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, постоянно растет. ПКМ широко используются в авиационной и аэрокосмической промышленности, в ветровой энергетике, в судостроении, в железнодорожной отрасли, в автомобильной промышленности и высокотехнологичной гражданской продукции (спортивная экипировка, инвентарь, детали бытовых приборов и т.д.). Широкое использование ПКМ обусловлено их выдающимися эксплуатационными характеристиками такими, как малый вес, высокая удельная прочность, жесткость и износостойкость. Разработка новых полимерных материалов, которые можно использовать в качестве связующих для ПКМ, обладающих хорошими технологическими свойствами, высокой температурой стеклования в отвержденном состоянии, высокой термической стабильностью и хорошими механическими характеристиками, представляет существенный научный интерес.

Ароматические полиимиды (ПИ) — известный класс конструкционных полимеров, которые широко используются в различных отраслях промышленности в качестве полимерных матриц для ПКМ, мембран для газоразделения, адгезивов, электроизоляционных пленок, материалов для газопроводов и емкостей для хранения нефти. Такое разнообразие применений определяется уникальным комплексом свойств ПИ, а именно отличной термической и химической стойкостью в сочетании с хорошими механическими свойствами. При использовании ПИ в качестве матрицы для ПКМ применяют известный способ пропитки армирующего наполнителя раствором полиимидного прекурсора – полиамидокислоты (ПАК). Данный метод включает в себя последующее удаление растворителя и имидизацию ПАК при повышенных температурах. Однако, вышеописанный способ имеет существенный недостаток, связанный с тем, что в ходе имидизации ПАК происходит выделение воды в качестве побочного продукта, что приводит к образованию дефектов в полимерной матрице и ухудшению механических свойств конечного ПКМ. Более перспективным подходом является использование низкомолекулярных олигоимидов (ОИ), содержащих реакционные группы, которые способны при нагревании образовывать трехмерную сетку без выделения побочных продуктов. Однако, существующие на сегодняшний день олигоимидные связующие обладают определенными недостатками. Олигоимиды содержащие фенилэтильные группы требуют использования дорогих, труднодоступных катализаторов, а отверждение

протекает при высоких температурах (350 °С) [1]. Ацетиленовые группы напротив сшиваются при низких температурах и у таких связующих отсутствует температурное «технологическое окно» [2]. В ходе сшивки норборненовых групп происходит выделение газообразного циклопентадиена приводящего к образованию пор в сшитом материале [3]. Малеимидные [4], бензоксазиновые [5], бензоциклобутеновые [6] связующие обладают недостаточной термической стабильностью. Для отверждения олигоимидов с фталонитрильными группами необходимо использование отверждающих добавок и высокотемпературная обработка [7]. Поэтому актуальной является задача по разработке новых связующих, способных к сшивке при умеренных температурах, полученных из недорогих, коммерчески доступных реагентов, обладающих широким технологическим окном и высокой термической стабильностью после отверждения.

Связующие с термореактивными пропаргильными группами перспективны для использования в качестве полимерной матрицы поскольку они обладают высокой адгезией, высокой термической стабильностью, хорошими механическими свойствами и способны сшиваться без выделения побочных продуктов. В литературе встречаются лишь несколько работ, посвященных олигоимидам с пропаргильными группами, однако конечные свойства сшитых полимеров не до конца изучены. К основным недостаткам смол, содержащих пропаргильные группы относят большую теплоту реакции отверждения (до 1140 Дж/г). Согласно расчетам, Б. Булгакова и коллег, количество тепла выделяемого в ходе отверждения не должно превышать 660 Дж/г для быстрой и безопасной переработки [8]. Дальнейшая разработка олигоимидов с термореактивными пропаргильными группами может привести к перспективному классу материалов для использования в качестве матрицы для ПКМ.

Цель и задачи работы: Синтез новых олигоимидов, содержащих пропаргильные группы, с потенциалом использования в качестве полимерной матрицы для ПКМ. Разработанные пре-полимеры должны обладать хорошей растворимостью в органических растворителях, термопластичностью, низкой вязкостью расплава, широким температурным «технологическим окном» и способностью к термической сшивке без выделения побочных продуктов. Сшитый полимер должен иметь высокую термическую и химическую стабильность, хорошие механические свойства.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

- Синтезировали серию олигоимидов с боковыми пропаргильными группами, оценили термическую стабильность сшитых полимеров.

- Изучили особенности совместной сшивки олигомеров, содержащих пропаргильные и фталонитрильные группы в одной молекуле.
- Разработали новые терморезактивные диимиды с пропаргильными группами для использования в качестве матрицы для ПКМ.

Научная новизна полученных результатов.

Впервые был получен новый бифункциональный мономер – 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин (ДАП). На основе нового мономера была синтезирована серия олигоимидов, содержащих пропаргильные группы, распределенные внутри цепи. После термической сшивки по пропаргильным группам полимеры обладали высокой термической стабильностью ($T_{10\%} = 525$ °C).

Также с использованием нового мономера ДАП, впервые был синтезирован термопластичный олигоимид, содержащий в своей структуре как пропаргильные, так и фталонитрильные группы. Введение пропаргильных групп позволяет ускорить процесс сшивки фталонитрильных групп, который обычно требует отверждающих добавок. Методами ДСК и ИК-спектроскопии было показано ускорение реакции сшивки фталонитрильных групп в присутствии пропаргильных. Был проведен кинетический анализ двух стадий отверждения. Данный олигомер обладает хорошей растворимостью в легколетучих органических растворителях и низкой вязкостью расплава. После термической сшивки конечные полиимиды демонстрируют высокую температуру стеклования и термическую стабильность.

Впервые был синтезирован ряд ароматических диимидов с концевыми пропаргильными группами для использования в качестве связующих для ПКМ. Для целей введения концевой пропаргильной группы был синтезирован 4-аминофенилпропаргильный эфир (4-АПП). Полученные диимиды также демонстрируют отличную перерабатываемость и высокую термическую стабильность. Все разработанные в данной работе реактопласты имеют потенциал использования в качестве матрицы для ПКМ.

Практическая значимость работы: Разработка новых термостойких связующих для ПКМ является актуальной задачей в областях, где требуются материалы с высокими эксплуатационными характеристиками и малым удельным весом. Разработанные в данной работе олигоимиды с пропаргильными группами имеют потенциал использования в качестве матриц для ПКМ.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке плана работы, постановке экспериментов по синтезу мономеров и полимеров, их

характеризации методами ДМА, ДСК, ТМА и в интерпретации результатов ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, ГПХ, СЭМ, исследовании реологических и механических свойств. Автор готовил опытные образцы ПКМ методом горячего прессования, занимался оформлением работы для публикации и корреспонденции с издательством, докладывал результаты работы на профильных конференциях.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует формуле специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения. Результаты проведенного исследования соответствуют пунктам 2, 3, 6, 7 и 9 паспорта специальности.

Степень достоверности результатов работы: Достоверность результатов настоящей работы основывается на использовании современных инструментальных методов. Результаты, полученные в данной работе, не находятся в противоречии с какими-либо литературным данным по разрабатываемой тематике. Материалы, представленные в данной работе, прошли реферирование в ведущих российских и зарубежных изданиях и опубликованы и были опубликованы журналах, входящих в перечень Web of Science.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в тезисах 13 докладов и представлены на российских и международных научных конференциях: XII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017» (Черноголовка, 16-21 октября 2017 г.); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2018» (Москва, 9 – 13 апреля 2018 г.); VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Москва, 7 – 12 октября 2018 г.); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 27–30 ноября 2018 г.); III Международная научная конференция «Наука будущего» (Сочи, 14 – 17 мая 2019 г.), XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород 21 – 23 апреля 2020 г.); Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» (Москва, 9-13 ноября 2020 г.); VIII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Москва, 21 – 22 декабря 2020 г.); II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, 25 – 26 февраля 2021 г.); XVII Международная научно - практическая конференция "Новые полимерные композиционные материалы Микитаевские чтения"

(Нальчик, 5 – 10 июля 2021 г.), XII International conference on chemistry for Young Scientists "MENDELEEV 2021" (Санкт-Петербург, 6 – 10 сентября 2021 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2022» (Москва, 11 – 22 апреля 2022 г.), XLVIII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения» (Москва, 12 – 15 апреля 2022 г.).

Публикации. Основные результаты научно-исследовательской работы по теме диссертации опубликованы в виде 4 статей в журналах, индексируемых в базах данных «Scopus» и «Web of Science».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 139 страницах печатного текста, включает 82 рисунка, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 100 наименований.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Синтезирован новый мономер, 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин, использование которого позволяет вводить боковые пропаргильные группы в полиимидную цепь.
2. Продемонстрирована возможность замены реагентов, содержащих аминогруппы, на их предшественников – БОК-производные, минуя предварительную стадию снятия защиты, при получении олигоимидов с пропаргильной группой в каталитически активной среде
3. Синтезирована серия новых олигоимидов с боковыми пропаргильными группами; термически сшитые полимеры обладают высокой термостабильностью согласно ТГА.
4. Впервые синтезирована серия олигоимидов содержащих в молекуле пропаргильные и фталонитрильные группы. Методами ДСК и ИК-спектроскопии была показана возможность отверждения олигомеров по фталонитрильным группам без использования отверждающих добавок.
5. Рассчитана эффективная энергия активации двух стадий полимеризации олигоимида с пропаргильными и фталонитрильными группами. Полученные результаты подтверждают механизм ускорения реакции сшивки фталонитрильных групп, вызванного образованием фенольных интермедиатов, образующихся в ходе полимеризации пропаргильных групп, что согласуется с литературными данными.
6. Впервые была синтезирована серия реакционных диимидов с концевыми пропаргильными группами. Разработанные диимиды демонстрируют хорошую

растворимость в легколетучих органических растворителях и низкую вязкость расплава, а после отверждения образцы имеют высокую термическую стабильность и хорошие механические свойства.

7. Показана возможность использования соединений с пропаргильными группами, полученных в данной работе, в качестве связующих для ПКМ. Получены лабораторные образцы ПКМ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи, определена практическая значимость работы. **Литературный обзор**, включает в себя описание термореактивных связующих с различными функциональными группами, рассматриваются преимущества и недостатки существующих вариантов термостойких, термореактивных связующих для использования в качестве связующих для ПКМ. Проанализированы основные методы исследования термореактивных связующих и механизм термического отверждения. В **экспериментальной части** приводится описание всех исходных реагентов и растворителей, описаны методики синтеза мономеров и олигоимидов с термореактивными группами, а также всех промежуточных соединений, представленных в работе. Описаны использованные в диссертационной работе физико-химические методы исследований, а также методы изготовления лабораторных образцов ПКМ. В главе **обсуждение результатов**, состоящей из трех основных разделов, изложены основные результаты диссертации. Первый раздел, посвящен синтезу новых олигоимидов с боковыми пропаргильными группами и исследованию термической и термо-окислительной стабильности сшитых полимеров. Второй раздел посвящен получению олигоимидов, содержащих в одной молекуле пропаргильные и фталонитрильные группы. Введение пропаргильной группы в структуру олигоимида с фталонитрильными группами позволяет избавиться от необходимости в использовании отверждающих добавок. Двойное отверждение олигоимида с пропаргильными и фталонитрильными группами было исследовано методами ДСК и ИК-спектроскопии. В третьем разделе были разработаны новые термореактивные диимиды с пропаргильными группами. Была проанализирована растворимость диимидов, а также исследована зависимость комплексной вязкости от температуры для оценки возможности их переработки. На основе данных диимидов были получены лабораторные образцы ПКМ с температурой стеклования в диапазоне 310 – 370 °С и высокой термической стойкостью.

1. Олигоимиды с боковыми пропаргильными группами

Целью данного этапа работы было получение олигоимидов на основе нового мономера – 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамина (ДАП), который является 1,3,5 замещенным ароматическим амином, содержащий пропаргильную группу. Использование данного мономера позволяет вводить боковые пропаргильные группы в полиимидную цепь и независимо регулировать как молекулярную массу олигомера, так и число шивок. С использованием данного мономера, диангирида 2,2-бис-[(3,4-ди-карбоксифеноксифенил)пропана (Диангидрид А), 2,2-пропилиден-дифенилоксидаанилина (Диамин А) и фталевого ангидрида (ФА) была синтезирована серия олигоимидов с разной молекулярной массой. Молекулярную массу регулировали путем изменения мольного соотношения мономеров. Синтез полимеров осуществляли разработанным ранее в ИСПМ РАН методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве бензойной кислоты. Данный метод является экологически чистым и позволяет получать полиимиды в одну стадию. Соотношения мономеров приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Мольные соотношения мономеров, используемых в ходе синтеза ПИ.

Название	Диангидрид А	Диамин А	ДАП	ФА
ОИ 4-5	5	4	2	2
ОИ 9-10	10	9	2	2
ПИ 9-10	10	9	1	-

С помощью метода ИК-спектроскопии было показано, что полученные соединения являются полностью имидизованными и содержат пропаргильные группы. Было продемонстрировано, что, изменяя соотношение мономеров, можно регулировать молекулярную массу макромолекул. Молекулярную массу охарактеризовали методами ГПХ и методом капиллярной вискозиметрии. Все синтезированные соединения обладали растворимостью в органических растворителях, таких как хлороформ, ТГФ, ДМСО, ДМФА и др. Химическая структура синтезированных макромолекул приведена на рисунке 1.

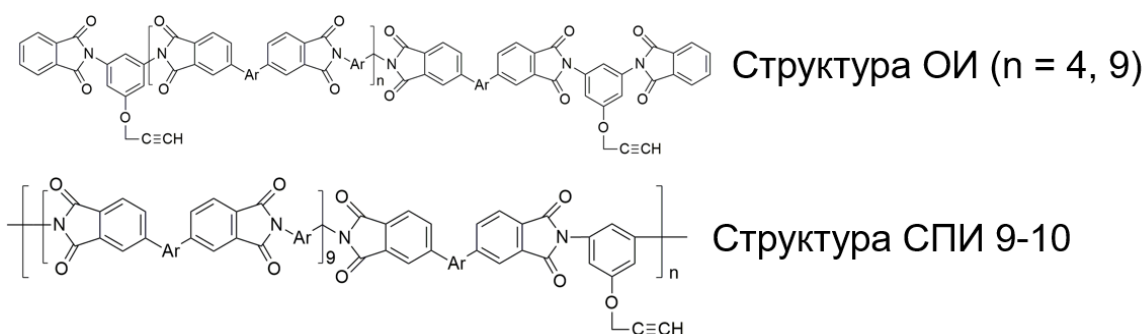


Рисунок 1 – Химические структуры синтезированных макромолекул

На рисунке 2 приведены кривые ДСК для олигоимидов с разной молекулярной массой ОИ 4-5, ОИ 9-10 и для полиимида ПИ 9-10. На термограммах всех продуктов присутствует скачок теплоемкости в области 190 – 200 °С, соответствующий переходу вещества из застеклованного в высокоэластическое состояние, причем температура стеклования практически не зависит от степени полимеризации. В более высокотемпературной области от 220 до 330 °С на термограммах наблюдается широкий экзотермический эффект, соответствующий процессу сшивки по пропаргильным группам.

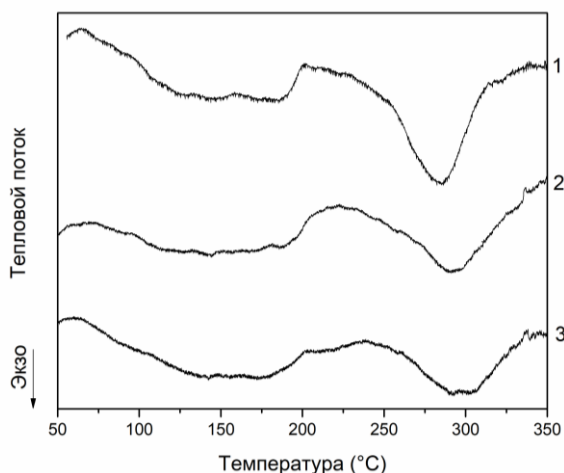


Рисунок 2 – Термограммы ДСК ОИ 4-5 (1), ОИ 9-10 (2), ПИ 9-10 (3)

За протеканием термической сшивки можно наблюдать с помощью метода ИК-спектроскопии. Поскольку после проведения сшивки у полимеров пропадает растворимость в органических растворителях, то исследование таких образцов растворными методами становится невозможным. На рисунке 3 приведены ИК-спектры исходного ПИ 9-10 и обработанного в термопрессе в течение 1 часа при 300 °С. По изменению интенсивности полосы поглощения в области 3288 см^{-1} , соответствующей колебаниям С – Н связи при третичном атоме углерода, следили за полнотой протекания сшивки. Как видно по рисунку 3, в ИК-спектре сшитого ПИ 9-10 отсутствуют полосы поглощения в области 3288 см^{-1} в сравнении с исходным полимером, так как после термической обработки в выбранном температурном режиме сшивка протекает до глубоких степеней конверсий. Таким образом было показано что пропаргильные группы полностью сшиваются в течение 1 часа при 300 °С.

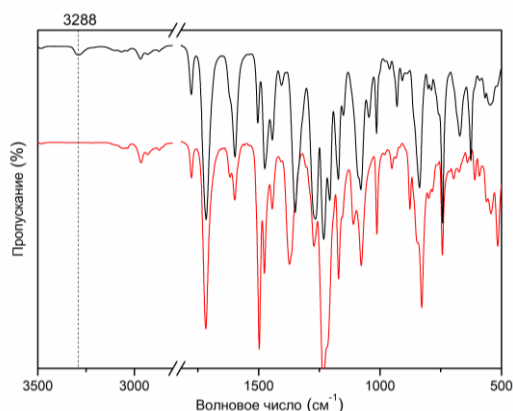


Рисунок 3 – ИК-спектры исходного ПИ 9-10 (1), и обработанного в термопрессе (2)

Из исходного полимера были получены сшитые пленки. Для изготовления пленки раствор полимера в хлороформе отливали на целлофане. Полученную пленку сушили под вакуумом от растворителя, а затем термически сшивали по пропаргильным группам при 300 °С в течение 1 часа. Сшитые пленки демонстрируют значения удлинения при разрыве в диапазоне 6 – 9 %. Типичные кривые механических испытаний приведены на рисунке 4А. Термически сшитые по пропаргильным группам полиимиды также были исследованы методом термогравиметрического анализа в атмосфере инертного газа и на воздухе. Типичные термограммы ТГА для ОИ 9-10 приведены на рисунке 4Б. Все сшитые полимеры обладают отличной стойкостью к термической и термо-окислительной деструкции. Температура 10%-ой потери массы ($T_{10\%}$) для сшитых полиимидов составляет 515 – 523 °С и 520 – 527 °С в атмосфере инертного газа и на воздухе, соответственно. Значения коксового остатка составляют 50 – 53 % (700°С). Таким образом на данном этапе работы было показано, что ОИ и ПИ, термически сшитые по пропаргильным группам, обладают высокой термической и термо-окислительной стабильностью, высокой химической стойкостью и хорошими механическими свойствами

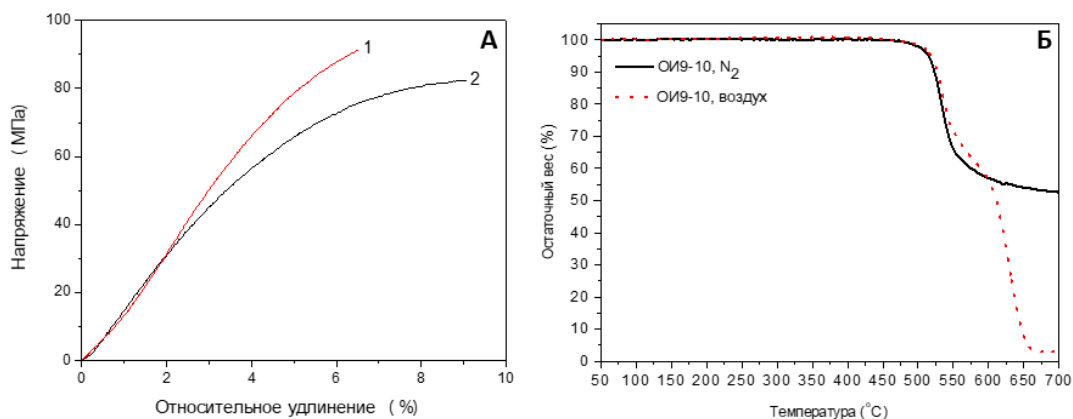


Рисунок 4 – А - Кривые растяжение – удлинение сшитых ОИ 9-10 (1) и ПИ 9-10 (2); Б – Термограммы ТГА ОИ 9-10 в атмосфере N₂ и на воздухе

2. Олигоимиды с пропаргильными и фталонитрильными группами

Фталонитрильные связующие (ФН) являются полимерами с рекордными показателями по теплостойкости, огнестойкости и термической стабильности и широко используются в качестве матриц для ПКМ. Однако, главным недостатком ФН смол является необходимость в длительной и высокотемпературной обработке для получения отвержденной матрицы. Кроме того, при отверждении ФН смол необходимо использование добавок, инициирующих реакцию отверждения – низкомолекулярных ароматических аминов или спиртов. Такие низкомолекулярные добавки в ходе высокотемпературной сшивки могут окисляться и/или переходить в газообразное состояние, что чревато образованием пустот в матрице и ухудшением механических свойств ПКМ. Поэтому одной из задач данной работы было исследование процесса совместной сшивки пропаргильных и фталонитрильных групп, находящихся в одной молекуле олигоимида. Обзор литературы на эту тематику показывает возможность проведения совместной сшивки этих групп в одной молекуле, что позволит ускорить полимеризацию фталонитрильных групп без использования отверждающих добавок.

Для этого была синтезирована серия олигоимидов, содержащих только боковые пропаргильные группы (ОИ-ПР), только концевые фталонитрильные группы (ОИ-ФН) и содержащих обе функциональные группы в одной молекуле (ОИ-ПР-ФН). Для введения боковой пропаргильной группы использовали мономер ДАП. Для обеспечения хорошей растворимости и низкой температуры стеклования исходных олигоимидов был выбран диангидрид А, в структуре которого имеются гибкие эфирные связи, за счет которых могут обеспечиваться указанные свойства. Химическая структура синтезированных соединений приведена на рисунке 5.

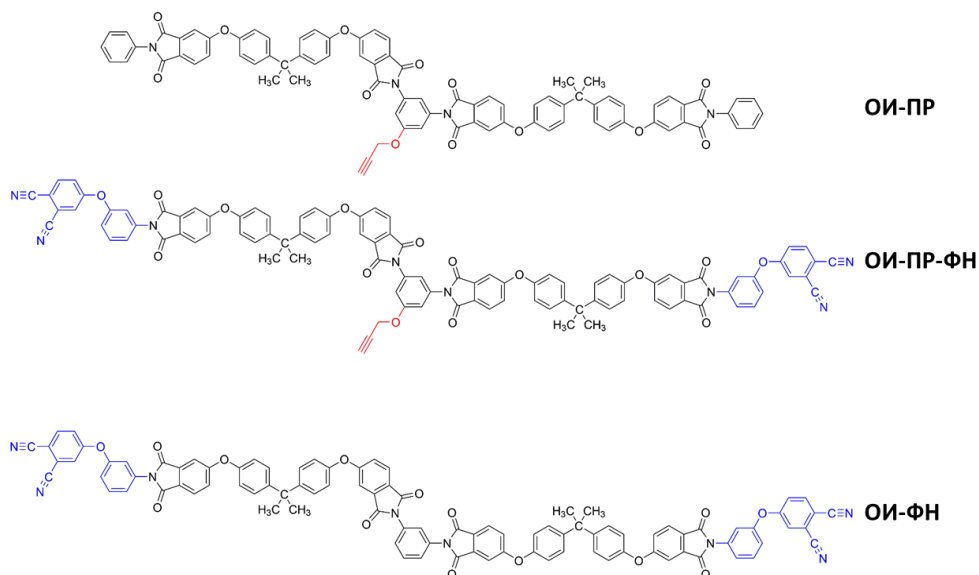


Рисунок 5 – Химические структуры синтезированных олигоимидов

Олигоимиды получали без использования токсичных растворителей в расплаве бензойной кислоты. Синтез вели в две стадии, сначала получая олигоимид с концевыми ангидридными группами, а затем, без выделения из системы, обрабатывали избытком монофункционального амина. Непрореагировавший амин экстрагировали диэтиловым эфиром. Структуру олигоимидов подтверждали методами ЯМР-, ИК- спектроскопии и ГПХ. По данным ^1H ЯМР– спектров была подтверждена химическая структура и степень полимеризации олигоимидов. Методом ИК-спектроскопии было показано наличие пропаргильных и фталонитрильных групп. Все образцы обладают узким молекулярно-массовым распределением ($\text{PDI}=1.13 - 1.18$) согласно результатам ГПХ.

Синтезированные олигоимиды исследовали методом ДСК. Термограммы приведены на рисунке 6. На всех термограммах присутствует эндотермический эффект в виде скачка теплоемкости, соответствующий расстекловыванию олигомера при температуре в диапазоне 126 – 154 °С. На термограмме олигоида, содержащего только фталонитрильные группы (ОИ-ФН), отсутствует экзотермический эффект, так как фталонитрильные группы не способны сшиваться без отверждающих добавок. На кривой ДСК ОИ-ПР присутствует экзотермический эффект с максимумом при 272 °С, соответствующий процессу отверждения по пропаргильной группе. На термограмме ОИ-ПР-ФН имеется экзотермический эффект с двумя максимумами, при 271 °С и 323 °С. Если сравнивать термограмму ОИ-ПР и ОИ-ПР-ФН, то можно заметить, что первый эффект полностью совпадает и соответствует процессу отверждения по пропаргильной группе.

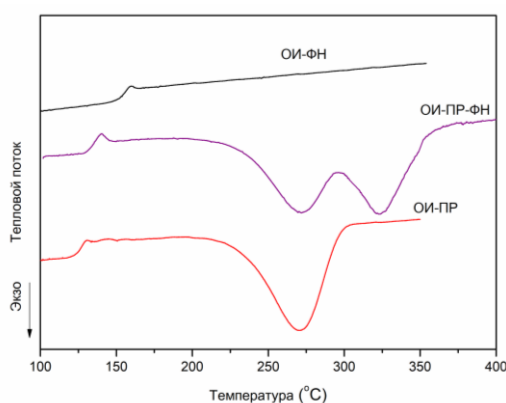


Рисунок 6 – Термограммы ДСК синтезированных олигоимидов

Отверждение ОИ-ПР-ФН было исследовано при разных скоростях нагрева. По данным ДСК, обработанным по методам Киссинджера и Озавы, была рассчитана эффективная энергия активации первой и второй стадии реакции с использованием упрощенной модели, в которой обе стадии рассматриваются как независимые друг от друга. Эффективная энергия активации второй стадии, рассчитанная двумя методами,

имеет схожие значения и близка к энергии активации сшивки фталонитрильных групп в присутствии гидроксильных групп. Таким образом, можно предположить, что второй экзотермический эффект в области 323 °С соответствует процессу сшивки фталонитрильных групп.

За протеканием сшивки по фталонитрильным группам следили методом ИК-спектроскопии. Были получены образцы ОИ-ПР-ФН, отвержденного в разных температурных режимах, до 300 °С, 350 °С и 380 °С. Так как полосы поглощения некоторых образующихся в ходе сшивки структур находятся в той же области, что и полосы поглощения имидного цикла, об их появлении можно судить по увеличению интенсивности. ИК-спектры были нормированы по полосе поглощения 1480 см⁻¹, выбранной в качестве внутреннего стандарта и соответствующей колебанию ароматической С – С связи, которая остается неизменной в ходе сшивки. По ИК-спектрам видно, что с увеличением времени и температуры отверждения происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения нитрильной связи (2235 см⁻¹) и увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для триазиновых (1325 см⁻¹), фталоцианиновых (1110 см⁻¹) и изоиндолиновых (1600 см⁻¹) структур.

После термической сшивки у ОИ-ПР-ФН пропадает растворимость в органических растворителях, таких как хлороформ, ДМФА, ДМСО и N-МП. ОИ-ПР-ФН был исследован методом ТМА в режиме пенетрации штока до и после отверждения. Исходный полимер хорошо течет при температурах, выше температуры стеклования, а отвержденный полимер не деформируется вплоть до 400 °С (верхняя температурная граница измерения прибора). Отвержденный полимер был исследован методом ДМА. Образец демонстрирует модуль 4.2 ГПа при 50 °С, который снижается при повышении температуры.

Было исследовано реологическое поведение ОИ-ПР-ФН в зависимости от температуры. На рисунке 7А приведены значения комплексной вязкости расплава в зависимости от температуры, а на рисунке 7Б зависимость комплексной вязкости от времени при разных значениях температуры. Как видно по рисунку 7А, ОИ-ПР-ФН обладает широким температурным «технологическим окном» – разницей между температурой размягчения, когда образец имеет низкие значения вязкости, и температурой начала процесса отверждения. Температурный интервал, «технологического окна», в котором образец сохраняет вязкость ниже 20 Па*с, составляет 55 °С. Результаты исследования стабильности расплава при разных температурах приведены на рисунке 7Б. По реологическим кривым видно, что при 200 °С и 220 °С, ОИ-ПР-ФН сохраняет низкие значения вязкости в течение 1 часа. При 240 °С и 260 °С вязкость начинает возрастать

спустя 30 минут и 10 минут, соответственно. Таким образом, из этих данных можно сделать вывод о возможности переработки ОИ-ПР-ФН через расплав.

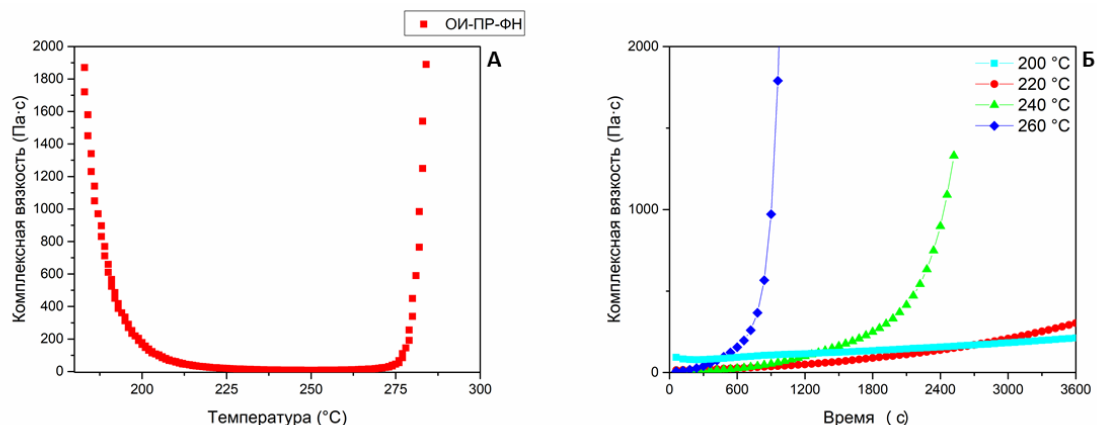


Рисунок 7 – А – Зависимость комплексной вязкости от температуры; Б – зависимость комплексной вязкости от времени при разных значениях температуры

Была исследована стойкость к термической и к термо-окислительной деструкции сшитых полимеров методом ТГА. Значения температуры 5% и 10% потери массы в атмосфере азота и на воздухе приведены в таблице 2. По данным таблицы видно, что увеличение температуры отверждения от 300 °С до 380 °С для ОИ-ПР-ФН приводит к увеличению термической и термо-окислительной стабильности. При сравнении термической стабильности отвержденного ОИ-ПР-ФН и ОИ-ПР, видно, что первый обладает заметно более высокими значениями температуры 5% потери массы и коксового остатка. По нашему мнению, это связано с образованием гетероароматических фрагментов, образующихся в ходе сшивки фталонитрильных групп, а также с более высокой плотностью сшивки ОИ-ПР-ФН по сравнению с ОИ-ПР. Все исследуемые отвержденные полимеры обладают высокой термической и термо-окислительной стабильностью.

Таблица 2 – Результаты ТГА отвержденных полимеров

Образец	Азот			Воздух	
	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	C ₇₀₀ (%)	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)
ОИ-ПР-ФН-300 °С	457	484	64	471	502
ОИ-ПР-ФН-350 °С	465	490	67	477	505
ОИ-ПР-ФН-380 °С	469	496	69	477	510
ОИ-ПР-300 °С	430	450	46	419	445

Для исследования морфологии отвержденного полимера был получен скол образца ОИ-ПР-ФН, отвержденного при 380 °С. Поверхность скола исследовали с помощью метода СЭМ. Микрофотография приведена на рисунке 8. Как видно из рисунка, поверхность скола является гладкой, на ней отсутствуют поры, пустоты, каверны. Это свидетельствует о том, что в ходе термической сшивки не происходит выделения газообразных побочных продуктов, которые могли бы приводить к образованию пустот в сшитом полимере.

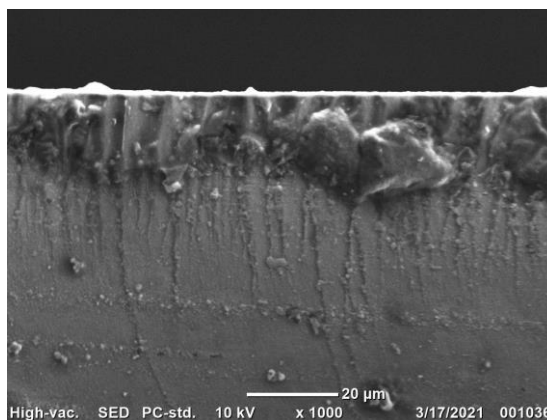


Рисунок 8 – Микрофотография СЭМ поверхности скола сшитого ОИ-ПР-ФН

По результатам данной части работы можно сделать вывод о том, был получен новый олигоимид, содержащий в своей структуре пропаргильные и фталонитрильные группы. Показано что фталонитрильные группы способны сшиваться без отверждающих добавок в присутствии пропаргильных групп. Совместная сшивка была изучена с помощью методов ДСК и ИК-спектроскопии. Исходный ОИ-ПР-ФН демонстрирует хорошую растворимость в легколетучих органических растворителях и широкое температурное «технологическое окно» переработки. После отверждения, полимер имеет высокую термическую и химическую стойкость. Таким образом, ОИ-ПР-ФН является перспективным кандидатом, для использования в качестве матрицы для ПКМ.

3. Диимиды с концевыми пропаргильными группами

На третьем этапе работы для получения диимидов с концевой пропаргильной группой был синтезирован 4-аминофенилпропаргильный эфир (4-АПР). Синтез 4-АПР проводили в три стадии из п-аминофенола и тозилата пропаргильного спирта. Данный мономер позволяет вводить концевую пропаргильную группу, сопряженную с ароматическим циклом, в имидный фрагмент. Диимиды с концевыми пропаргильными группами на основе 4-АПР не были ранее описаны в литературе, и они могут являться перспективными материалами для использования в качестве связующих для ПКМ.

Мономер 4-АПР был синтезирован в три стадии. На первой стадии проводили реакцию защиты аминогруппы п-аминофенола с использованием БОК. На второй стадии замещали гидроксильную группу реакцией БОК-п-аминофенола с тозилатом пропаргилового спирта. На последней стадии синтеза проводили снятие БОК-защиты с использованием трифторуксусной кислоты. Все промежуточные продукты были охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C – ЯМР и ИК – спектроскопии.

С использованием 4-АПР в сочетании с такими диангидами, как диангидрид А, 4,4'-(4,4'-гексафторизопропилидендифенокси)дифталевый ангидрид (диангидрид 6OF), диангидрид 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталевой кислоты (диангидрид МР), диангидрид 3,3,4,4 -тетракарбоксидифенилоксида (диангидрид ДФО) и 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид (диангидрид 6F), были синтезированы новые диимиды. Схема синтеза приведена на рисунке 9. Синтез не фторированных диимидов вели в расплаве бензойной кислоты (ДАН-ПР, МР-ПР, ДФО-ПР), а диимидов 6F-ПР и 6OF-ПР - в уксусной кислоте, поскольку фторсодержащие диимиды имели схожую растворимость с бензойной кислотой и возникали трудности при их разделении. Диимиды ДАН-ПР, 6F-ПР и 6OF-ПР имеют отличную растворимость в хлороформе, ДМФА, ДМСО, ТГФ, дихлорметане, эфире, толуоле, ацетоне и др. Диимиды 6F-ПР и 6OF-ПР в том числе растворяются в этаноле и гексане. Бензойная и уксусная кислоты являются экологичными растворителями и позволяют проводить реакцию синтеза амидокислоты и последующую имидизацию в одну стадию.

Дополнительно, была показана возможность использования аминов с БОК-защитой в качестве реагентов для синтеза диимидов. Диимид на основе диангида А и 4-АПР (ДАН-ПР) был синтезирован из БОК-АПР как в уксусной, так и в бензойной кислоте с получением целевого продукта (рисунок 9). Это подтверждает возможность совмещения реакции снятия БОК-защиты и реакции конденсации с образованием диимида в среде карбоновых кислот таких, как уксусная и бензойная. Преимуществом использования БОК-защищенного амина в качестве мономера является его более высокая стабильность при хранении, в сравнении с амином в свободной форме, который склонен к окислению; также это позволяет уменьшить количество стадий синтеза мономера и упростить методику. Все продукты были охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C – ЯМР и ИК – спектроскопии.

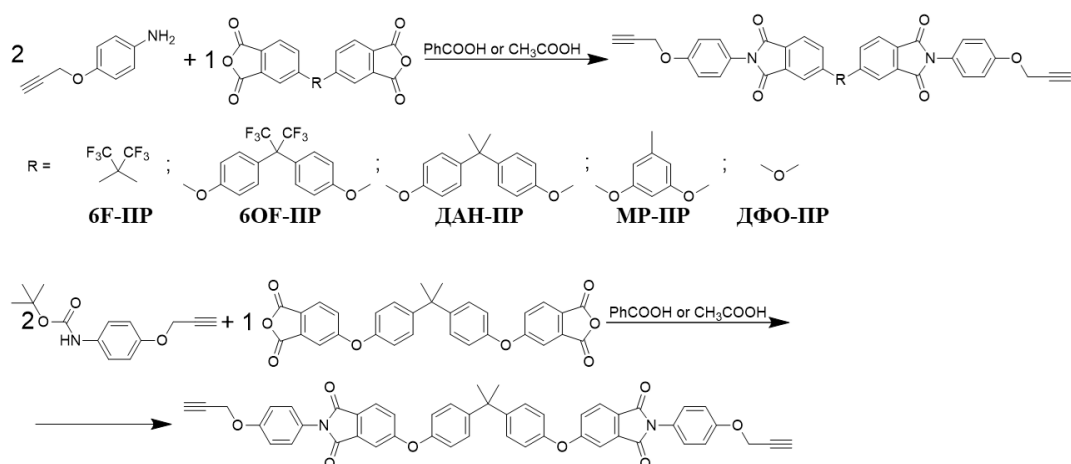


Рисунок 9 – Схема синтеза серии диимидов с концевыми пропаргильными группами.

В ходе данной работы был использован новый, синтезированный для целей этой работы метил-резорциновый диангидрид (МР). На его основе, а также на основе более жесткого диангидрида ДФО были синтезированы диимиды с концевыми пропаргильными группами. Однако, в связи с высокой жесткостью структуры, данные продукты продемонстрировали отсутствие растворимости в легколетучих растворителях и, по данным ДСК, имели узкое температурное «технологическое окно» ($< 10^\circ\text{C}$), поэтому их дальнейший анализ не проводили.

Диимиды ДАН-PP, 6F-PP, 6OF-PP также исследовали методом ДСК, термограммы первого прохода приведены на рисунке 10-А. На термограммах всех диимидов присутствует экзотермический эффект в области $220 - 310^\circ\text{C}$, соответствующий реакциям сшивки пропаргильных групп. Величина теплового эффекта зависит от молекулярной массы и для диимидов ДАН-PP, 6F-PP и 6OF-PP составляет -394 Дж/г, -416 Дж/г и -335 Дж/г, соответственно. Энтальпия полимеризации всех исследуемых диимидов составляет 299 ± 5 кДж/моль. По термограммам видно, что диимид ДАН-PP является закристаллизованным с температурой плавления 158°C . Введение объемных фторированных заместителей приводит к аморфизации и появлению температуры стеклования на термограммах 6F-PP и 6OF-PP при температурах 87°C и 83°C , соответственно. На кривой ДСК для 6F-PP присутствует холодная кристаллизация и плавление при температуре 179°C . Энтальпия кристаллизации и плавления имеют одинаковую величину и составляют 7 Дж/г. Также был исследован второй проход для всех образцов, нагретых до 200°C и охлажденных до 50°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рисунок 10-Б). На термограммах второго прохода отсутствуют фазовые переходы первого рода и на всех кривых имеются эндотермические эффекты, соответствующие температуре стеклования в области $79 - 84^\circ\text{C}$. Отсутствие фазовых переходов первого рода может быть связано с началом протекания частичной сшивки при 200°C , которая мешает

образованию кристаллитов. Таким образом, диимиды ДАН-ПР и 6F-ПР являются частично-кристаллическими, а 6OF-ПР – аморфным. После протекания термической сшивки, на термограммах образцов невозможно идентифицировать какие-либо эффекты.

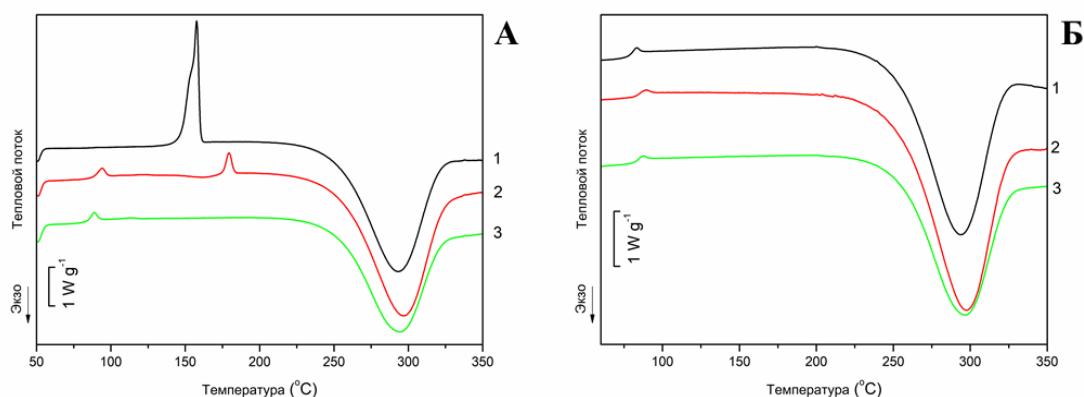


Рисунок 10 – Термограммы ДСК первого (А) и второго прохода с нагревом до 200 °С (Б):

1 – ДАН-ПР, 2 – 6F-ПР, 3 – 6OF-ПР

Диимиды были исследованы методом широкоуголового рентгеновского рассеяния (ШУРР). Исходный образец ДАН-ПР имеет кристаллическую структуру, 6F-ПР и 6OF-ПР являются аморфными, и на дифрактограмме отсутствуют явные рефлексы кристаллической фазы. Это согласуется с результатами ДСК, так как 6F-ПР кристаллизуется в ходе анализа ДСК и величина эффекта кристаллизации и плавления равны. Чтобы убедиться, что 6F-ПР способен к образованию кристаллической фазы, его закристаллизовали в течение одного часа при 155 °С. Полученный таким способом образец демонстрировал наличие кристаллической фазы с четкими рефлексами на дифрактограмме ШУРР.

За протеканием сшивки по пропаргильным группам следили с помощью ИК-спектроскопии, поскольку у отвержденных полимеров отсутствует растворимость в органических растворителях. На рисунке 11 приведены ИК-спектры исходного ДАН-ПР и отвержденного при 300 °С в течение 1 часа. Видно, что после термической сшивки, полностью исчезают полосы поглощения, характерные для колебаний $C\equiv C$ при 2115 см^{-1} и $\equiv C-H$ при 3288 см^{-1} . Таким образом сшивка по пропаргильным группам протекает до полных конверсий в выбранном температурном режиме. Также в спектре отвержденного диимида наблюдается появление новых полос поглощения, характерных для колебаний связей хроменого цикла в областях: 1619 см^{-1} ($C=C$ хроменовой группы), 1504 см^{-1} (колебания мета- и пара-замещенного ароматического кольца), 1100 см^{-1} ($O-CH_2$ группа циклического эфира), 887 см^{-1} ($C-H$ тризамещенного ароматического кольца). Таким образом был подтвержден механизм термической сшивки пропаргильной группы.

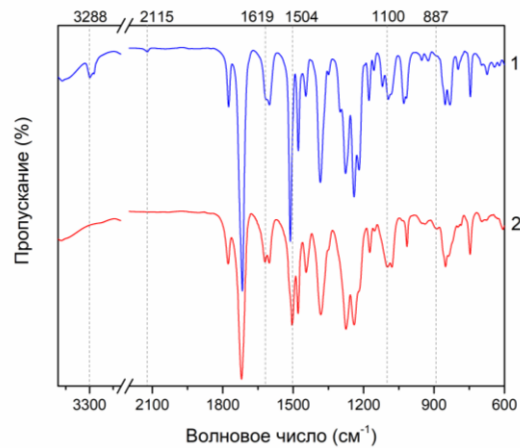


Рисунок 11 – ИК-спектры: 1 – исходного ДАН-ПР, 2 – отвержденного ДАН-ПР

Была исследована зависимость комплексной вязкости диимидов от температуры. Как видно по рисунку 12, образец 6OF-ПР демонстрирует постепенное снижение комплексной вязкости при температурах, выше температуры стеклования. Диимиды 6F-ПР и ДАН-ПР, напротив, имеют резкое падение вязкости при температуре, соответствующей температуре плавления, 160 °С и 180 °С, соответственно. Затем значения комплексной вязкости образцов выходят на плато и сохраняются с повышением температуры. После достижения 260 °С вязкость начинает постепенно возрастать. Это связано с отверждением диимидов по пропаргильным группам по мере повышения температуры. Все исследованные образцы демонстрируют широкое температурное «технологическое окно», когда образцы сохраняют низкие значения вязкости, не превышающие 10 Па*с. Величина температурного «технологического окна» находится в диапазоне от 80 °С до 130 °С. Таким образом было показано, что все диимиды можно перерабатывать через расплав.

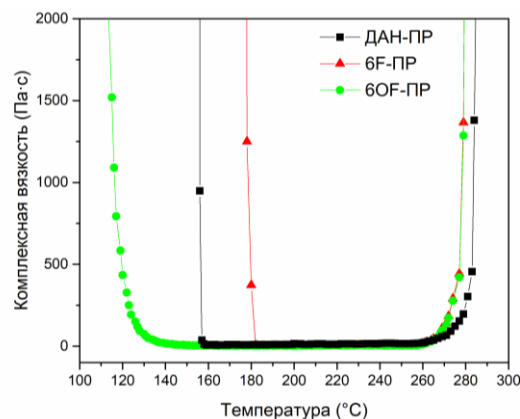


Рисунок 12 – Зависимость комплексной вязкости от температуры диимидов

Отвержденные диимиды исследовали методом ТГА в атмосфере инертного газа и на воздухе. Результаты термогравиметрического анализа для диимидов приведены в

таблице 3. Значения температуры 10% потери массы находятся в диапазоне 492 – 499 °С в атмосфере азота и в диапазоне 503 – 510 °С на воздухе. Образцы демонстрируют высокую стойкость к термической и термо-окислительной деструкции. Образцы, содержащие в своей структуре фторированные заместители обладают большей термической стабильностью по сравнению с образцом ДАН-ПП.

Таблица 3 – Результаты ТГА отвержденных диимидов.

Образец	Азот		Воздух
	T _{10%} (°C)	C ₇₀₀ (%)	T _{10%} (°C)
6OF-ПП	492	57	515
ДАН-ПП	484	55	503
6F-ПП	499	56	510

С использованием синтезированных диимидов методом горячего прессования были получены образцы углепластика. Лабораторные образцы ПКМ исследованы методом ДМА. Температурная зависимость модуля потерь и тангенса δ приведены на рисунке 13. Содержание полимера в композите составляло 30%. Композит на основе 6F-ПП демонстрировал наибольшее значение модуля при 50 °С и температуру стеклования при 370 °С из-за наибольшей плотности сшивок в сравнении с другими диимидами, в структуре которых имеются гибкие эфирные фрагменты. Также на кривых тангенса δ 6OF-ПП и 6F-ПП имеются β -переходы при температурах 180 °С – 220 °С и 280 °С – 300 °С. Эти переходы, вероятно, соответствуют размораживанию подвижности связей и вращению сегмента -CF₃ в полимерной сетке. Был получен скол полимерного композита 6F-ПП при температуре жидкого азота и исследован методом СЭМ. Поверхность скола является гладкой, на ней отсутствуют пустоты и каверны. Таким образом было показано, что в ходе отверждения не происходит выделения побочных, газообразных продуктов.

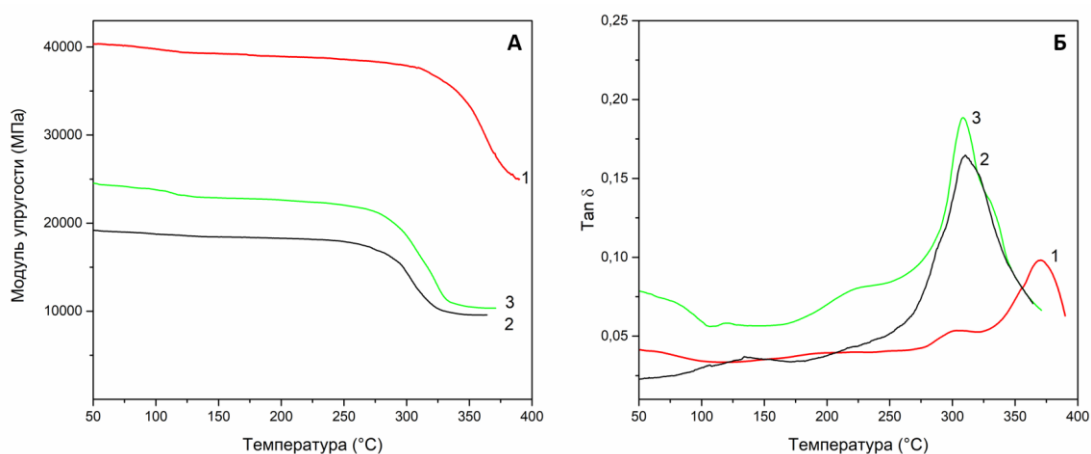


Рисунок 13 – Зависимость модуля упругости и тангенса δ от температуры для: 1 – 6F-ПП, 2 – ДАН-ПП, 3 – 6OF-ПП

По итогам данного блока работы была получена серия новых диимидов с концевыми пропаргильными группами. Показана возможность совмещения реакции удаления БОК-защиты и синтеза диимидов при использовании бензойной кислоты и уксусной кислоты. Механизм сшивки был подтвержден с методом ИК-спектроскопии. Исходные диимиды демонстрируют хорошую растворимость в легколетучих органических растворителях и широкое температурное «технологическое окно» переработки. Отвержденные диимиды демонстрируют высокую термическую и химическую стойкость. Были получены лабораторные образцы углепластика на основе синтезированных диимидов и испытаны методом ДМА. Таким образом, диимиды являются перспективными кандидатами, для использования в качестве матриц для ПКМ.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован новый мономер, 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин, использование которого позволяет вводить боковые пропаргильные группы в полиимидную цепь.
2. При получении олигоимидов с пропаргильной группой в каталитически активной среде продемонстрирована возможность замены реагентов, содержащих аминогруппы, на их предшественников – БОК-производные, минуя предварительную стадию снятия защиты.
3. Синтезирована серия новых олигоимидов с боковыми пропаргильными группами; термически сшитые полимеры обладают высокой термической стабильностью согласно ТГА ($T_{10\%} = 515-525$ °C).
4. Впервые синтезирована серия олигоимидов, содержащих пропаргильные и фталонитрильные группы в одной молекуле. Методами ДСК и ИК-спектроскопии была показана возможность отверждения данных олигомеров по фталонитрильным группам без использования отверждающих добавок.
5. Рассчитана эффективная энергия активации двух стадий отверждения олигоимида с пропаргильными и фталонитрильными группами. Полученные результаты подтверждают механизм ускорения реакции сшивки фталонитрильных групп, вызванного образованием фенольных интермедиатов, образующихся в ходе сшивки пропаргильных групп, что согласуется с литературными данными.
6. Впервые была синтезирована серия реакционных диимидов с концевыми пропаргильными группами. Разработанные диимиды демонстрируют хорошую растворимость в легколетучих органических растворителях и низкую вязкость расплава, а

после отверждения образцы имеют высокую термическую стабильность и хорошие механические свойства.

7. Показана возможность использования соединений с пропаргильными группами, полученных в данной работе, в качестве связующих для ПКМ. Методом горячего прессования получены лабораторные образцы ПКМ, которые исследовали методами ДМА и СЭМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе была предложена серия новых, перспективных для использования в качестве связующих для ПКМ, термостойких, термореактивных олигоимидов различного строения, содержащих пропаргильные группы. В первом блоке работы было показано, что олигоимиды, сшитые по боковым пропаргильным группам, могут образовывать термостойкие полимеры с температурой 10%-ой потери массы более 500 °С. Во втором блоке работы показали, что сочетание пропаргильных и фталонитрильных групп в одной молекуле олигоимида приводит к ускорению сшивки фталонитрильных групп, позволяя получать связующие, способные к отверждению без отверждающих добавок. В третьем блоке работы впервые синтезировали диимиды с концевыми пропаргильными группами с использованием бензойной или уксусной кислот в качестве реакционной среды, которая, в том числе, позволяет совмещать реакции снятия БОК-защиты и реакции образования имидного цикла. Ряд диимидов из синтезированной серии продемонстрировал хорошую растворимость в органических растворителях и широкое температурное «технологическое окно» (80 – 130°C), а после отверждения высокую термо-окислительную стабильность ($T_{10\%} > 500^\circ\text{C}$), что делает их перспективными кандидатами для использования в качестве термостойких связующих для ПКМ. Показана возможность формирования ПКМ на их основе методом горячего прессования, получены лабораторные образцы.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hergenrother P. M. Phenylethynyl containing imide oligomers / P. M. Hergenrother, J. W. Connell, J. G. Smith // *Polymer*. – 2000. – Т. 41. – № 13. – С. 5073-5081.
2. Thermal curing mechanism of acetylene-terminated polyimides: A combination of density functional theory computation and microkinetic analysis / Z. Chen, L. Wang, J. Lin, L. Du // *Polymer*. – 2021. – Т. 218. – С. 123529.
3. Wilson D. PMR- 15 processing, properties and problems - a review / D. Wilson // *British Polymer Journal*. – 1988. – Т. 20. – № 5. – С. 405-416.

4. Iredale R. J. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides / R. J. Iredale, C. Ward, I. Hamerton // Progress in Polymer Science – 2017. – Т. 69. – С. 1-21.
5. El-Mahdy A. F. M. Direct synthesis of poly(benzoxazine imide) from an: Ortho - benzoxazine: Its thermal conversion to highly cross-linked polybenzoxazole and blending with poly(4-vinylphenol) / A. F. M. El-Mahdy, S. W. Kuo // Polymer Chemistry. – 2018. – Т. 9. – № 14. – С. 1815-1826.
6. Que X. Synthesis and characterization of benzocyclobutene-terminated imides with high organosolubility / X. Que, Y. Yan, Z. Qiu // European Polymer Journal. – 2018. – Т. 103. – С. 410-420.
7. Keller T. M. Imide-containing phthalonitrile resin / T. M. Keller // Polymer. – 1993. – Т. 34. – № 5. – С. 952-955.
8. Propargylated novolac resins for fibre-reinforced plastics: Processing aspects / B. Bulgakov, D. Kalugin, A. Babkin [и др.] // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2016. – Т. 94. – № 1. – С. 46 - 52.

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях

1. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high temperature composite application / **T. I. Kolesnikov**, A. M. Orlova, F. V. Drozdov [и др.] // Polymer. – 2022. – Т. 254. – С. 125038. (**IF = 4.432**).
2. Novel Polyetherimides Based on 5-Methyl-1,3-phenylene-bis-4-oxophthalic Acid Dianhydride: Synthesis and Physicochemical Properties / A. M. Orlova, A. Y. Tsegelskaya, **T. I. Kolesnikov** [и др.] // Polymer Science - Series B. – 2022. – Т. 64. – № 1. – С. 17-25. (**IF = 1.023**).
3. Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior / **T. I. Kolesnikov**, A. M. Orlova, A. Y. Tsegelskaya [и др.] // European Polymer Journal. – 2021. – Т. 161. – С. 110865. (**IF = 5.546**).
4. Synthesis and study of the properties of thermoset oligoimides with propargyl fragment / **T. I. Kolesnikov**, A. Y. Tsegelskaya, M. D. Dutov [и др.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – С. 012022. (**WoS**).