

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ им. Н. С.
ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

Колесников Тимофей Игоревич

**Новые реакционные олигоимиды с пропаргильными
группами**

1.4.7 – высокомолекулярные соединения

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН

Кузнецов А.А.

Москва – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Фталонитрильные связующие.....	13
1.2. Пропаргильные связующие.....	22
1.3. Полиимидные связующие	29
1.4. Олигоимиды с фталонитрильными группами.....	33
1.5. Олигоимиды с тройной связью углерод-углерод.....	41
1.5.1. Олигоимиды с ацетиленовыми фрагментами	41
1.5.2. Олигоимиды с фенилэтинильными фрагментами	48
1.5.3. Олигоимиды с пропаргильными фрагментами.....	56
1.6. «Автокаталитические» связующие с пропаргильными и фталонитрильными фрагментами.....	59
Выводы из литературного обзора	68
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	70
2.1 Реагенты и методы исследования	70
2.2 Методика синтеза 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3-динитрила (ДНП).....	72
2.3 Методика синтеза 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3-диамин (ДАП)	72
2.4 Методика синтеза N-Бок-4-гидроксианилина (БОК-АФ)	73
2.5 Методика синтеза N-БОК-4-аминофенил-1-пропаргильного эфира (БОК-АПР) 74	74
2.6 Методика синтеза 4-аминофенилпропаргильного эфира (4-АПР).....	74
2.7 Методика синтеза реакционного олигоимида с пропаргильными и фталонитрильными группами (ОИ-ПР-ФН)	75
2.8 Методика синтеза реакционного олигоимида с пропаргильными группами (ОИ-ПР)	76

2.9	Методика синтеза реакционного олигоимида с фталонитрильными группами (ОИ-ФН)	77
2.10	Методика синтеза модельного диимида с пропаргильной группой	78
2.11	Методика синтеза диимида на основе диангирида А (ДАН-ПР)	78
2.12	Методика синтеза диимида на основе диангирида 6F (6F-ПР)	79
2.13	Методика синтеза диимида на основе диангирида 6OF (6OF-ПР)	80
2.14	Методика синтеза диимида на основе диангирида ДФО (ДФО-ПР)	81
2.15	Методика синтеза диимида на основе диангирида МРДА (МРДА-ПР)	81
2.16	Методика синтеза ДАН-ПР из БОК-АПР в БК	82
2.18	Методика синтеза полиимида с боковыми пропаргильными группами (ПИ 9-10) 83	
2.19	Методика синтеза олигоимидов с боковыми пропаргильными группами (ОИ 4-5, ОИ 9-10)	83
2.20	Методика получения образцов углепластика на основе диимидов с пропаргильными группами	84
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	85
3.1	Олигоимиды с боковыми пропаргильными группами	85
3.1.1.	Синтез и характеристика 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамина	85
3.1.2.	Синтез и характеристика олигоимидов с пропаргильными группами	92
3.2.	Олигоимиды с пропаргильными и фталонитрильными группами	97
3.3.	Диимиды с пропаргильными группами	110
3.3.1.	Синтез и характеристика 4-аминофенилпропаргильного эфира	110
3.3.2.	Синтез и характеристика диимидов	112
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
	ВЫВОДЫ	126
	БЛАГОДАРНОСТИ	128
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	129

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

3-АПЕ – 3-(проп-2-инилокси)анилин

3-АФА – 3-ацетиленфеноламин

3-АФФН – 4-(3-аминофенокси)фталонитрил

4-АФФН – 4-(4-аминофенокси)фталонитрил

3-ФЭА – 3-(фенилэтинил)анилин

4-АПЕ – 4-(проп-2-инилокси)анилин

4-АПР – 4-аминофенилпропаргильный эфир

6F - 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид

6F-ПР – диимид на основе диангирида 6F с концевыми пропаргильными группами

6OF - 4,4'-(4,4'-гексафторизопропилидендифенокси)дифталевый ангидрид

6OF-ПР – диимид на основе диангирида 6OF с концевыми пропаргильными группами

АПБ – 1,3-бис(3-аминофенокси)бензол

БОК-АПР – N-БОК-4-аминофенил-1-пропаргильного эфира

БОК-АФ – N-БОК-4-гидроксианилина

БЗФ – бензофенонететракарбонный диангидрид

а-БФТК – 2,3,3,4-бифенилтетракарбонный диангидрид

БФТК – 3,3',4,4'-бифенилтетракарбонный диангидрид

ВЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ДАН – диангидрид 2,2-бис-[(3,4-ди-карбоксофенокси)фенил]пропана

ДАМ – 2,2-бис-[(4-аминофенокси)фенил]пропан

ДАН-ПР – диимид на основе диангирида А с концевыми пропаргильными группами

ДАП – 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3 диамин

ДАФС – бис-[4(4-аминофенокси)фенил]сульфон

ДАФЭ - 4,4-диаминодифениловый эфир

ДМА – N, N-диметилацетамид

ДМА – динамический механический анализ

ДМАА – диметилацетамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – N,N-диметилформаид

ДНП - 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3-динитрила

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДФО – диангидрид 3,3,4,4 -тетракарбоксидифенилоксида

ДФО-ПР– диимид на основе диангидрида ДФО с концевыми пропаргильными группами

ДХМ – дихлорметан

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

МР - диангидрид 5-метил-1,3-фенилен-бис-4-оксифталево́й кислоты

МР-ПР– диимид на основе метил-резорцинового диангидрида с пропаргильными группами

МФД – *m*-фенилендиамин

ОДА – 3,4'-оксидианилин

ОДФА – 4,4'-оксидифталевый ангидрид

ОИ – олигоимид

ОИ-АЦ – олигоимид с концевыми ацетиленовыми группами

ОИ-ПЕПА – олигоимид с концевыми фенилэтинильными группами

ОИ-ПР – олигоимид с пропаргильными группами

ОИ-ФН – олигоимид с фталонитрильными группами

ПИ – Ароматические полиимиды

ПАК- полиамидокислота

ПК – поликонденсация

ПКМ – полимерные композиционные материалы

ПКС – связующие с концевыми пропаргильными группами

СЭМ- сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ТМА – термомеханический анализ

ТМС – триметилсилан

ТНБ – 1,3,5-тринитробензол

ФН – фталонитрильные

ФА – фталевый ангидрид

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

M_w – средневесовая молекулярная масса

M_n – среднечисловая молекулярная масса

N-МП – N-метил-2-пирролидон

T_g – температура стеклования

ВВЕДЕНИЕ

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.) [1–3]. 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) [4]. Ацетиленовые группы напротив сшиваются при низких температурах и у таких связующих отсутствует температурное “технологическое окно” [5]. В ходе сшивки норборненовых групп происходит выделение газообразного циклопентадиена приводящего к образованию пор в шитом материале [6]. Малеимидные [7], бензоксазиновые [8], бензоциклобутеновые [9] связующие обладают недостаточной термической стабильностью. Для отверждения олигоимидов с фталонитрильными группами необходимо использование отверждающих добавок и высокотемпературная обработка [10]. 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 [11]. В литературе встречаются лишь несколько работ, посвященных олигоимидам с пропаргильными группами, однако конечные свойства шитых полимеров не до конца изучены [12,13]. 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 [14]. Дальнейшая разработка олигоимидов с термореактивными пропаргильными группами может привести к перспективному классу материалов для использования в качестве матрицы для ПКМ.

Цель и задачи диссертационной 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 отверждению без выделения побочных продуктов. Отвержденный полимер должен иметь высокую термическую и химическую стабильность, хорошие механические свойства.

Для достижения вышеописанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Синтезировать серию олигоимидов с боковыми пропаргильными группами, оценить термическую стабильность сшитых полимеров.
- Изучить особенности отверждения олигомеров, содержащих пропаргильные и фталонитрильные группы в одной молекуле.
- Разработать новые термореактивные 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 ($T_{10\%} = 525\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Также с использованием нового мономера, впервые был синтезирован термопластичный олигоимид, содержащий в своей структуре как пропаргильные, так

и фталонитрильные группы. Введение пропаргильных групп позволяет ускорить процесс сшивки фталонитрильных групп, которые обычно требуют 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 демонстрирует 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-АПР). 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.

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. 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 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.

Личный вклад автора: Автор принимал непосредственное участие в разработке плана работы, постановке экспериментов по синтезу мономеров и полимеров, их характеристике 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 в журналах, входящих в перечень базы данных «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.).

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

1. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high temperature composite application / **T. I. Kolesnikov**, A. M. Orlova, F. V. Drozdov [et al.] // Polymer. – 2022. – Т. 254. – С. 125038. (**WoS**, 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** [et al.] // Polymer Science - Series B. – 2022. – Т. 64. – № 1. – С. 17-25. (**WoS**, 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 [et al.] // European Polymer Journal. – 2021. – Т. 161. – С. 110865. (**WoS**, 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 [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – С. 012022. (**WoS**).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Фталонитрильные связующие

Терморезактивные смолы, содержащие фталонитрильные (ФН) группы, относятся к классу перспективных термоотверждаемых связующих для получения термостойких и огнестойких полимерных матриц для ПКМ. ФН связующие представляют собой порошки, расплавы которых имеют низкую вязкость. Низкая вязкость расплава ФН связующих позволяет применять различные технологии для приготовления ПКМ такие, как пропитка под давлением, пропитка пленочным связующим и инфузионная пропитка под вакуумом [10,15–19].

ФН являются реактопластами, и для получения полимера на их основе требуется длительное отверждение при повышенных температурах (350 – 380 °С). Полученный таким образом отвержденный полимер представляет собой трехмерную сетку и уже не может повторно перерабатываться, так как у него отсутствует растворимость в органических растворителях, а температура стеклования зачастую превышает 400 °С. В общем случае мономеры для получения фталонитрильной матрицы можно представить структурой, приведенной на рисунке 1.

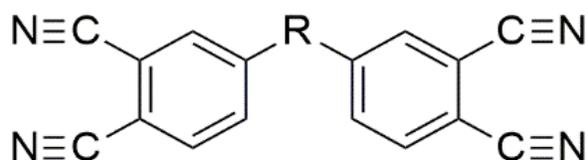


Рисунок 1 - Структурная формула мономеров ФН

Бис-фталонитрилы относятся к классу смол с высокими эксплуатационными характеристиками, а именно, к смолам с хорошими механическими свойствами, высокой химической стойкостью, отличной термической стойкостью, огнестойкостью и низким влагопоглощением [20]. Фталонитрильные связующие позволяют создавать изделия с температурой эксплуатации до 450 °С. Одним из важных преимуществ фталонитрильных связующих является то, что во время

полимеризации не образуется летучих веществ. Этот факт позволяет получить плотно сшитые сетчатые полимеры, свободные от пустот и дефектов [18].

ФН широко применяются в авиационном двигателестроении (лопатки компрессора и турбины газотурбинного двигателя), в космических аппаратах, в деталях самолетов и вертолетов, расположенных в непосредственной близости от двигателей, а также, в элементах электротехнических изделий, для которых необходимыми являются свойства негорючести и термостойкости.

Полимеры на основе ФН получают из мономеров, содержащих фталонитрильные группы. На сегодняшний день уже синтезированы и полимеризованы мономеры на основе ФН, содержащие различные по химической структуре фрагменты: простые ароматические эфиры [17,18,21,22], имидные [10,23–26], сульфоновые [27,28], амидные [29], на основе природных соединений [30] и ароматическими аминами, включенными между концевыми фталонитрильными звеньями [31,32].

Наиболее распространенной из ФН смол является смола на основе резорцина 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензола разработанная Келлером с коллегами [18]. Синтез ФН смол проводят с использованием реакции нуклеофильного замещения с использованием в качестве мономера 4-нитрофталонитрила в апротонном растворителе (рисунок 2). Данная смола отверждается при повышении температуры с образованием высокосшитой сетки. Для ускорения реакции полимеризации необходимо использование отверждающих добавок – ароматических аминов [33] и фенолов [34]. Вязкость системы можно контролировать с помощью концентрации отверждающих добавок и температурного режима.

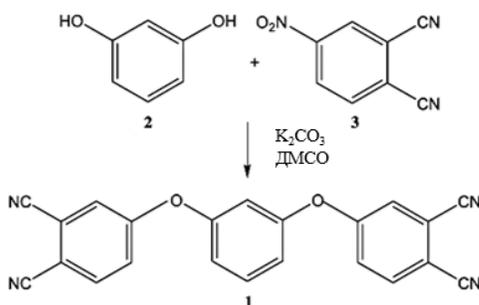


Рисунок 2 – Схема синтеза ФН мономера на основе резорцина

На рисунке 3 приведены термограммы ДСК 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензола в присутствии различных аминов, используемых в роли отверждающих добавок. Наиболее распространенными добавками для отверждения ФН смол являются 1,3-бис(3-аминофенокси)бензол (АПБ) и бис-[4(4-аминофенокси)фенил]сульфон (ДАФС) [33]. Для приготовления препрега к расплаву ФН смолы в инертной атмосфере добавляют отверждающую добавку в количестве 2-5 мол.% и перемешивают до образования однородной смеси. Этот препрег можно использовать для формования деталей или пропитки наполнителя. Дальнейшее повышение температуры до температуры начала сшивки приводит к образованию полимерной сетки.

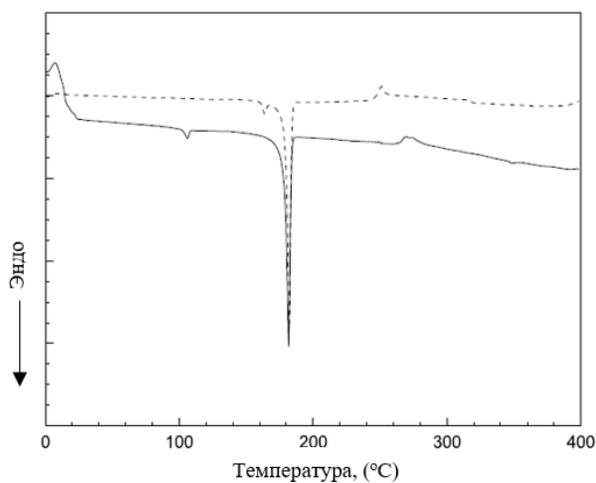


Рисунок 3 – Термограммы ДСК, 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензола в присутствии 2,4 мол.% АПБ (сплошная линия) и ДАФС (пунктирная линия)

По термограммам ДСК видно, что данные кристаллические вещества могут образовывать расплавы при температурах выше 190 °С, а реакция отверждения имеет место при температурах 280-300 °С. Таким образом, ширина температурного «технологического окна» у данных препрегов составляет ~70-100 °С.

Для достижения максимальной степени конверсии отверждение ФН смол проводят в атмосфере инертного газа в следующем температурном режиме: при 250 °С 2 ч, при 325 °С 2 ч, при 350 °С 4 ч, и при 375 °С 8 ч. В процессе отверждения нитрильные группы реагируют с образованием триазиновых структур [28]. По данным исследований методом ИК-спектроскопии, даже после выдержки до 375 °С около трети нитрильных групп остаются непрореагировавшими [35]. Образцы, отвержденные с использованием 2,4 моль% АПБ и ДАФС, имеют коксовый остаток 70 и 66 %, соответственно, при отжиге до 1000 °С в атмосфере азота (рисунок 4).

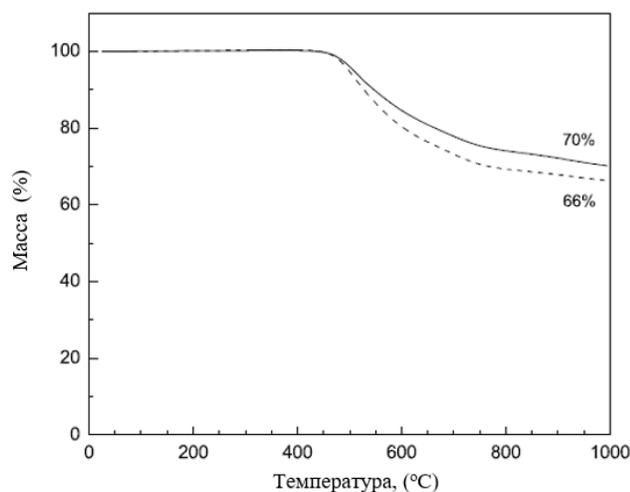


Рисунок 4 - Термостабильность ФН-образцов, отвержденных с 2,4 мол.% АПБ (сплошная линия) и 2,4 мол.% ДАФС (пунктирная линия) в атмосфере N₂

Образец, отвержденный с добавкой АПБ, имеет больший коксовый остаток, что связано с повышенной реакционной способностью в сравнении с ДАФС. При увеличении количества отверждающих добавок АПБ и ДАФС, величина коксового остатка повышалась до 74 и 73 %, соответственно. Из этого следует, что увеличение

количества отверждающей добавки приводит к повышению плотности сшивки и к уменьшению количества непрореагировавших нитрильных групп [18].

Важной задачей в области разработки ФН смол является максимально возможное расширение величины температурного «технологического окна». Его увеличение важно для изготовления ПКМ более экономически эффективными способами переработки, такими, как пропитка под давлением, пропитка пленочным связующим и инфузионная пропитка под вакуумом. Не менее важной характеристикой для переработки ФН связующих с использованием этих технологий является вязкость расплава. Известным фактом является то, что температура плавления и вязкость расплава ФН зависят от их химической структуры. В работе [36] авторы исследуют характеристики расплавов и возможность переработки ФН полимеров в зависимости от химической структуры исходной ФН-смолы. В качестве исходных ФН-смол были предложены объекты, в структуре которых варьировали центральный бис-эфирный фрагмент: бифенильный (BPh), изопропилиденновый (BAPh) и гексафторизопропилиденновый (6FPh), структуры которых приведены на рисунке 5. В качестве отверждающей добавки во всех случаях использовали ароматический диамин – АПБ. Авторы показали, что все исходные соединения являются кристаллическими с температурами плавления равными 200 °С для BPh и 230 °С для 6FPh и BAPh.

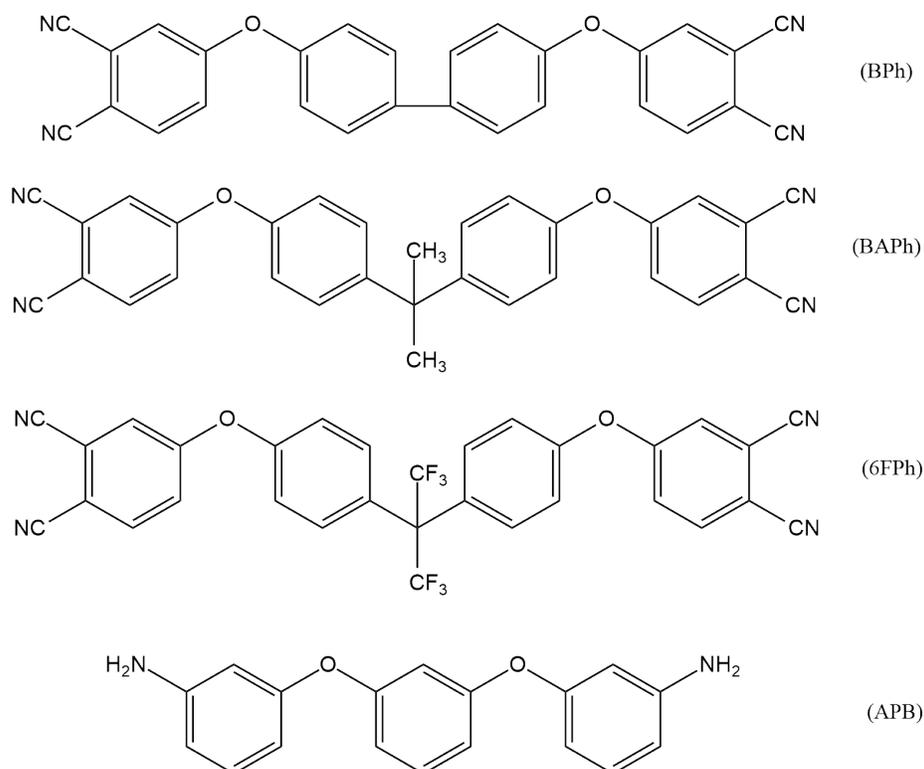


Рисунок 5 – Структуры фталонитрильных смол и отверждающей добавки АПБ

Количество отверждающей добавки напрямую влияет на скорость протекания реакции отверждения, что, как следствие, приводит к возрастанию вязкости системы. Так, например, при прогревании в течение часа ФН смолы с использованием 2,5 мол.% отверждающей добавки при 260 °С приводит к линейному возрастанию вязкости в 14 раз. При тех же температурных и временных условиях увеличение содержания отверждающей добавки до 3 % приводит к возрастанию вязкости расплава в 80 раз. Увеличение концентрации добавок приводит к экспоненциальному росту вязкости расплава по мере увеличения времени нагрева (см. рисунок 6). Также по реологическим кривым видно, что наличие электроноакцепторных мостиков между фталонитрильными группами приводит к увеличению скорости полимеризации.

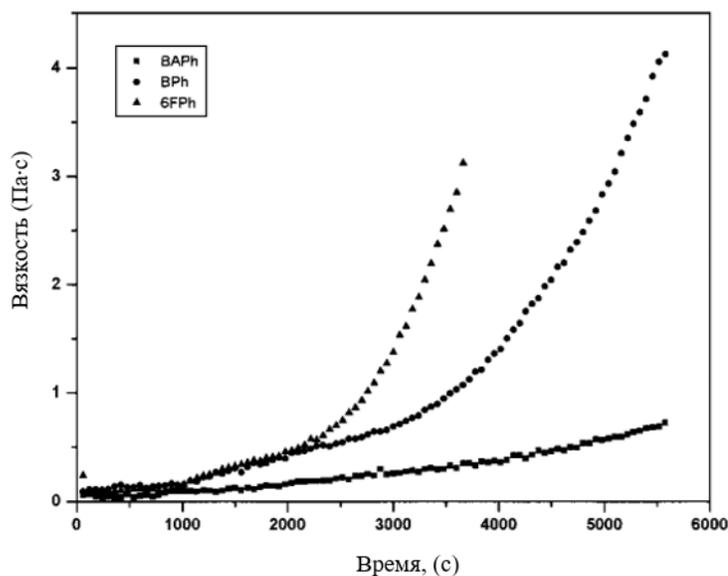


Рисунок 6 - Зависимость вязкости расплавов от времени при 260 °C для различных фталонитрилов

Температура стеклования конечного продукта увеличивается с увеличением температуры сшивки и достигает значений выше 450 °C при отверждении при температурах до 375 °C (см. рисунок 7) [20].

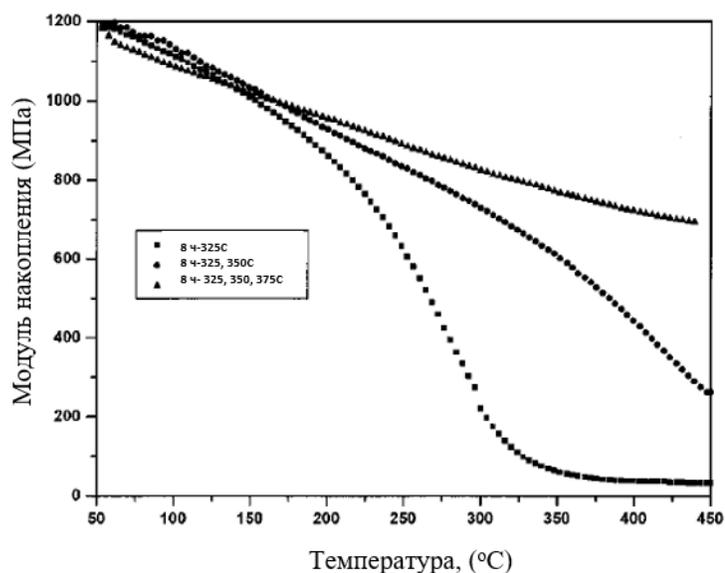


Рисунок 7 – Графики зависимости модуля накопления от температуры для образцов BPh, отвержденных в разных температурных режимах

Структура мостика между фталонитрильными группами влияет и на термо-окислительную стабильность. Так, в случае образца с изопропилиденовым фрагментом (BAPh), наблюдается наихудшая в ряду термо-окислительная стабильность, вызванная наличием в сшитой структуре алифатических связей бисфенола А. Наибольшей стабильностью, обладает полимер на основе смолы, содержащей гексафторизопропилиденовый фрагмент (6FPh), за счет наличия в структуре объемных трифторметильных групп (рисунок 8) [20].

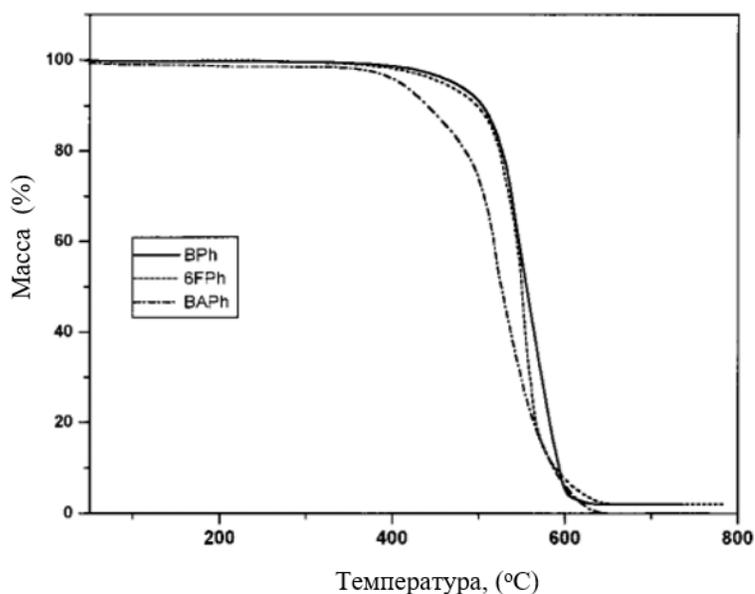


Рисунок 8 – Кривые ТГА фталонитрильных полимеров в атмосфере азота

Несмотря на то, что уже известно большое количество термостабильных ФН смол, все ещё существует потребность в разработке новых ФН с высокими температурами стеклования и деструкции для более экстремальных условий эксплуатации. Существенной проблемой ФН связующих является высокая хрупкость из-за высокой степени сшивки. Для решения этой проблемы используют ФН мономеры с увеличенной длинной цепи между фталонитрильными группами. Также для образования трехмерной сшитой сетки на основе ФН необходимо использование отверждающих добавок, которые при повышенных температурах могут окисляться и терять каталитическую способность, а также возгоняться и образовывать дефекты в

полимерной матрице [33]. Кроме этого, диамин может оставаться в отвержденной полимерной матрице в несвязанной форме, что приводит к ухудшению механических свойств конечного изделия.

Типичной стратегией повышения термостабильности полимеров является введение термически стабильного ароматического сегмента в архитектуру ФН-смол. Например, Чжан и др. описали получение ФН-мономера с нафтильной группой [36], пиридинсодержащего ФН-мономера [37], ФН-мономера на основе винилпиридина [38], ФН на основе алкил-трифенола [39] и ФН-олигомеров на основе s-триазина [40] (см. рисунок 9), что приводило к повышению термической стабильности отвержденных полимеров.

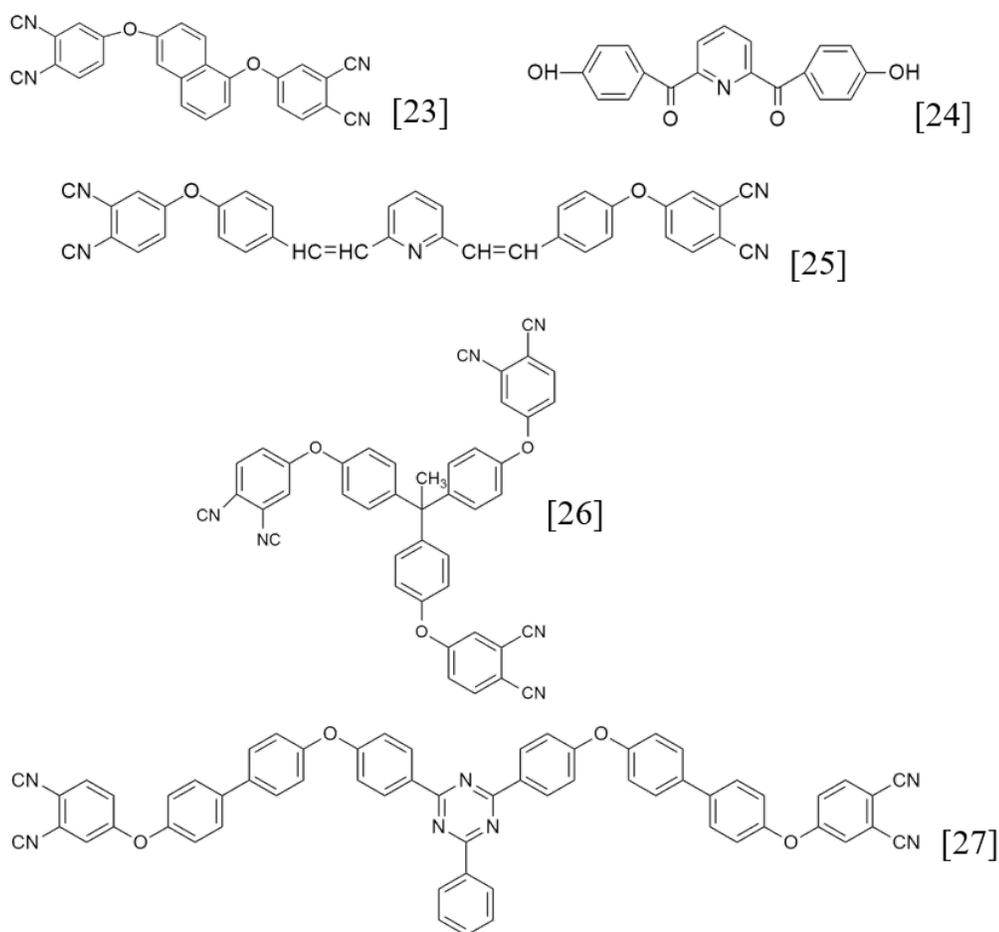


Рисунок 9 – Структуры ФН-мономеров

Другим подходом к повышению термостабильности является увеличение плотности сшивки в термореактивных полимерах, то есть уменьшение расстояния между сшитыми группами.

Также существует перспективный подход с объединением этих двух стратегий и получением разветвленного олигомера ФН, содержащего фенил-s-триазин в качестве термостабильного ядра [41] (см. рисунок 10). Сшитые полимеры на основе такого олигомера показали рекордную термо-окислительную стабильность.

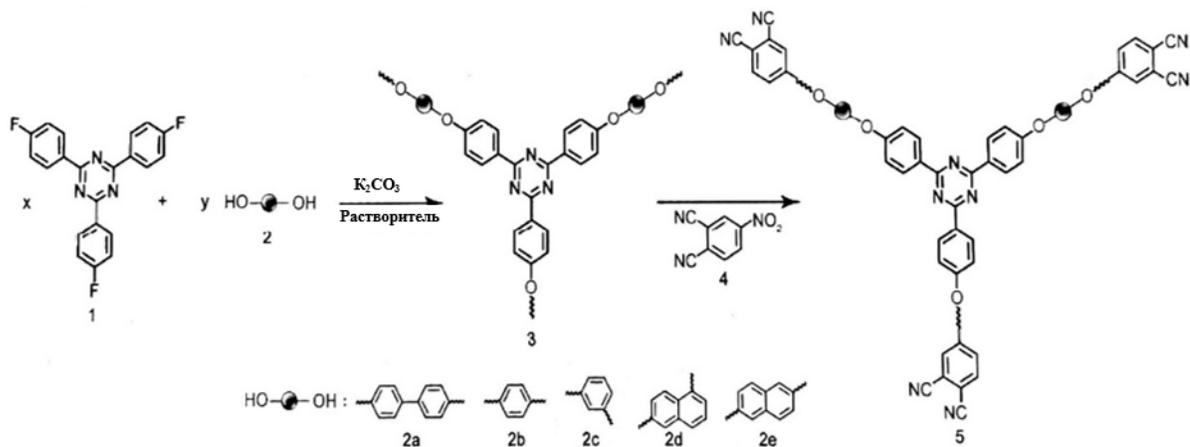


Рисунок 10 – Схема получения разветвленных ФН-олигомеров

1.2. Пропаргильные связующие

Другим перспективным классом термореактивных связующих являются смолы с концевыми пропаргильными группами. Пропаргилпроизводные бисфенолов (связующие с концевыми пропаргильными группами – ПКС) в перспективе могут заменить эпоксидные смолы в таких областях как электроника, производство клеев, покрытий и матриц для термостойких композитов. В отличие от эпоксидных смол, бисмалеимидов, изоцианатов и др. ПКС имеют низкое влагопоглощение, что позволяет их использовать при повышенных температурах в условиях высокой влажности. В общем случае ПКС мономеры можно представить структурой, изображенной на рисунке 11.

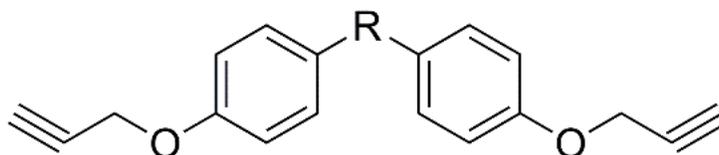


Рисунок 11 – Структурная формула мономеров ПКС

На сегодняшний день наиболее изученной ПКС является смола на основе бисфенола А, предложенная Дирликовым [11,42]. ПКС получают простым одностадийным синтезом с выходом >99 %, без образования побочных продуктов. ПКС мономеры не чувствительны к присутствию воды даже в условиях кипения при 100 °С, в отличие от эпоксидных смол бисмалеимидов, что позволяет хранить их в течение долгого времени. Наличие широкого температурного «технологического окна» (более 100 °С) позволяет перерабатывать ПКС через расплав. На рисунке 12 представлена термограмма ДСК мономера ПКС на основе бисфенола А. Как видно по рисунку 12, ПКС мономер плавится при температуре 81 °С, а размер температурного «технологического окна» составляет 160 °С.

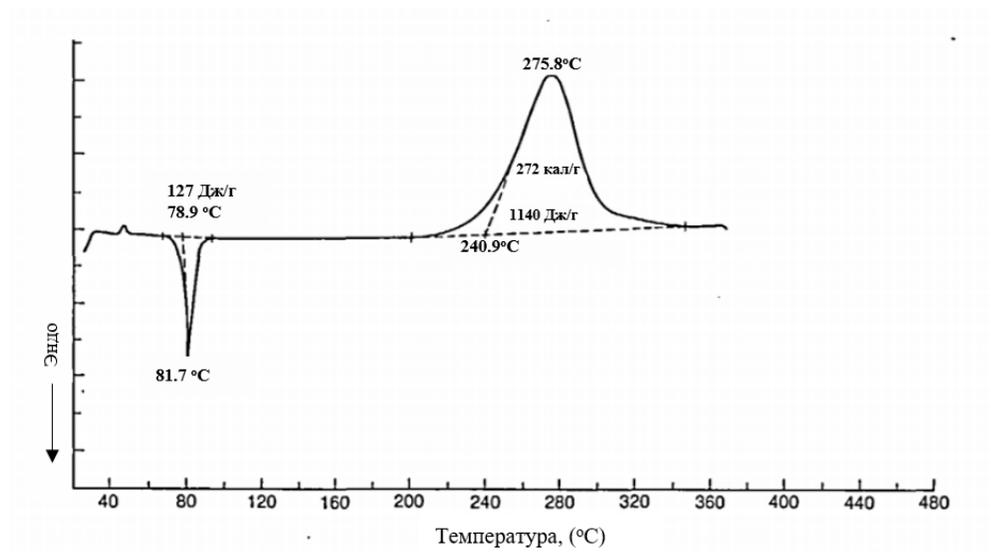
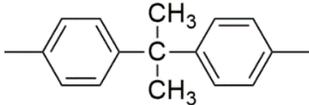
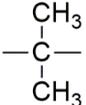
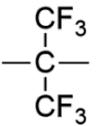
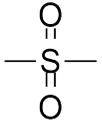


Рисунок 12 – Термограмма ДСК ПКС мономера на основе бисфенола А

В зависимости от мостика между пропаргильными группами температура плавления может варьироваться от 190 °С до комнатной. Примеры зависимости

температуры плавления от химического строения ПКС мономера приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры плавления ПКС мономеров

HC=CCH ₂ O—R—OCH ₂ C=CH		Температура плавления, °C
Где R=		
		81
		85-86
		жидкость
		85-86
—S—		жидкость
—O—		жидкость
		189-191
—		175
1,7- дигидроксинафталин		вязкая жидкость
резорцин		жидкость
новолак:	дициклопентадиен-фенол	вязкая жидкость
	фенолформальдегид	вязкая жидкость

Сшитые ПКС имеют температуру стеклования выше 300 °С и отличную изотермическую термостабильность как в атмосфере азота, так и на воздухе. Так, например, отвержденный ПКС на основе бисфенола А размягчается при температуре 360 °С. Кроме того, они обладают низким влагопоглощением, низкой диэлектрической проницаемостью и хорошими физико-механическими свойствами. Для отвержденного ПКС на основе бисфенола А предел прочности, модуль Юнга и удлинение при разрыве составляют 102 МПа, 4.5 ГПа и 1,9 %, соответственно. Сшивка пропаргильных групп протекает с перегруппировкой по Кляйзену с образованием хроменого цикла. Механизм приведен на рисунке 13 [43,44]. Полученные в результате перегруппировки хроменные группы полимеризуются с образованием полимерной сетки. Механизм полимеризации приведен на рисунке 14.

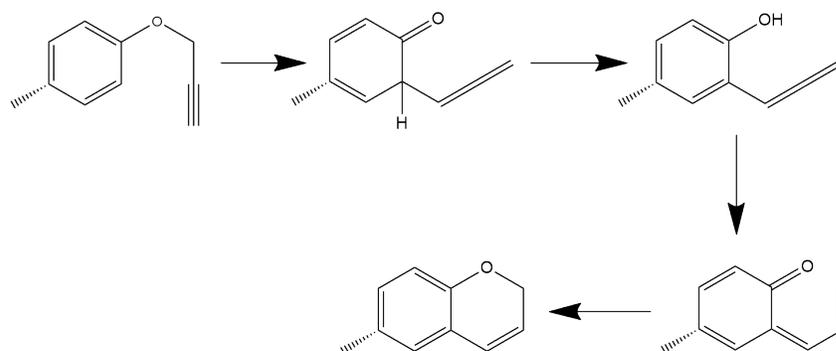


Рисунок 13 – Механизм перегруппировки пропаргильной группы по Кляйзену

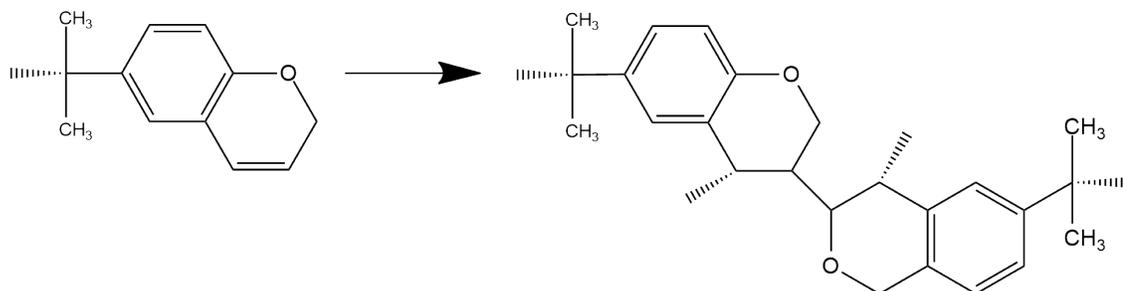


Рисунок 14 – Механизм реакции полимеризации по хроменной группе

Механизм сшивки пропаргильной группы является сложным процессом с образованием множества переходных структур. Перегруппировка, катализируемая

повышенной температурой, всегда сопровождается термической полимеризацией образующегося хроменого фрагмента. Таким образом, простые эфиры биспропаргилового спирта при некатализируемой термической полимеризации в массе дают сшитые полихромены. В присутствии определенных катализаторов пропаргиловая группа может подвергаться полимеризации через циклотримеризацию ацетиленовой группы [43,45].

Согласно исследованиям [43] в процессе реакции сшивки пропаргильной группы с образованием хроменого цикла, также протекает побочная реакция, в ходе которой образуется пара-замещенный фенол. По данным масс-спектрометрии, ГПХ и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии образование пара-замещенного фенола происходит в небольших количествах, не превышающих 3 %.

Переработка ПКС в конечное изделие, может протекать с усадкой. Для устранения этой проблемы, в работе [11] было предложено ввести дополнительную промежуточную стадию при отверждении ПКС на основе бисфенола А. Промежуточная стадия предполагает длительный прогрев ПКС при температуре выше температуры плавления и ниже температуры отверждения. Для этого авторы выдерживали ПКС смолу в течение 16-25 часов при 185 °С. В ходе этого процесса промежуточный материал усаживается на 10-12 %. После этой стадии образец сохраняет температурное «технологическое окно» и может храниться в таком состоянии. При получении изделий с использованием вышеописанной дополнительной стадии, усадка после отверждения составляет меньше 1 % [11]. Отверждение проводят при 208 °С в течение 4 часов. Пост-отверждение проводят при 260 °С в течение 6 часов.

К слабым сторонам ПКС можно отнести то, что в ходе отверждения пропаргильных групп выделяется большое количество тепла (до 1200 Дж/г), приводящее к образованию локальных перегревов [11]. Это может служить причиной перегрева конечного материала. Использование в качестве катализаторов комплексов различных переходных металлов может влиять на механизм реакции отверждения,

что позволяет регулировать количество тепла, выделяемого в ходе процесса. В работе [46] Булгаков и др. исследовали процесс отверждения ПКС, используя два типа катализаторов: на основе солей никеля (II) и меди (II). Авторы продемонстрировали, что коммерчески доступные соли переходных металлов, такие как 2-этилгексаноат никеля (II), 2-этилгексаноат меди (II) и стеарат меди (II), были активны в роли катализаторов отверждения ПКС. Действие 2-этилгексаноата никеля (II) оказалось сравнимо с действием уже известных никель-содержащих катализаторов. Катализаторы на основе меди были менее активными в процессе отверждения ПКС, что объясняется спецификой механизма катализа. Авторы показали, что изучение кинетики процесса отверждения при использовании катализаторов позволяет подобрать изотермические режимы нагрева, при которых не происходит локальных перегревов при изготовлении крупногабаритных деталей. Максимальная теплота отверждения, обеспечивающая быструю и безопасную переработку ПКС, была рассчитана с использованием математического моделирования. Авторы работы показали, что ПКС связующие в ходе отверждения должны выделять не более 660 Дж/г [14].

Механизм каталитического отверждения ацетиленовой связи в пропаргильных ацетиленовых связующих схож. В качестве примера влияния типа катализатора на процесс отверждения в таблице 2 приведены данные влияния различных катализаторов на протекание сшивки термореактивной смолы на основе бисфенола А с концевыми ацетиленовыми группами, где T_1 температура начала реакции, T_{max} температура максимума экзотермического эффекта. Концентрация катализатора составляла 0,05-0.1 мол.%. Известно, что комплексы переходных металлов катализируют реакцию ацетиленовой группы по механизму циклотримеризации, циклотетрамеризации, а также, способствуют образованию линейного полиена [47]. Как видно из таблицы, использование катализатора не только уменьшает экзотермический эффект, но также понижает температуру начала реакции.

Понижение температуры сшивки приводит к уменьшению температурного «технологического окна», что затрудняет переработку.

Таблица 2 – Влияние катализатора на параметры смолы, определяемые методом ДСК

Катализатор	T ₁ , °C	T _{max} , °C	ΔH, кДж моль ⁻¹
Без катализаторов	220	278	185
(η-Cp)Co(CO) ₂	150	193	164
(η-Cp)Co(CO) ₂ ^g	140	185	186
(Ph ₃ P) ₂ NiCl ₂	120	190	169
(η-Cp) ₂ Ni	120	168	155
(Ph ₃ P) ₃ RhCl	85	111	140
(Ph ₃ P) ₂ PdCl ₂	130	206	185

Термические и механические свойства также ухудшаются в случае использования катализатора. Так, например, использование (η-Cp)Co(CO)₂, который селективно катализирует реакцию циклотримеризации, приводит к понижению термостабильности на воздухе на 60 °C, а термостойкость ухудшается более чем на 100 °C. Данные по термостойкости сшитой ПКС на основе бисфенола А в присутствии различных катализаторов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Данные ТГА и ТМА для сшитых ПКС

Катализатор	ТГА			ТМА
	T _{2%} (°C) Воздух	T _{2%} (°C) N ₂	Коксовый остаток, %	T _c (°C)
Без катализатора	423	394	61.5	258
(η-Cp)Co(CO) ₂	366	350	61.7	149
(Ph ₃ P) ₂ NiCl ₂	350	325	68.6	170
(η-Cp) ₂ Ni	322	313	65.9	149
(Ph ₃ P) ₃ RhCl	284	298	65.7	135
(Ph ₃ P) ₂ PdCl ₂	254	228	67.2	118

Таким образом, используя катализаторы, можно уменьшить количество выделяемого тепла, однако это приводит к уменьшению термической стабильности и необходимости проведения дополнительной стадии – получения смеси «полимер – катализатор». Другим подходом по уменьшению величины экзотермического эффекта является уменьшение относительной концентрации пропаргильных групп в системе. Это может достигаться путем повышения молекулярной массы ПКС [48].

1.3. Полиимидные связующие

Первый высокомолекулярный полиимид был синтезирован в 1955 году реакцией двухстадийной поликонденсации пиромеллитового диангидрида с различными диаминами. С тех самых пор интерес к этому классу полимеров постоянно растет из-за уникальных физико-химических свойств. Полиимиды обладают превосходной стойкостью к термо-окислительной деструкции, отличными электроизоляционными свойствами, высокой стойкостью к радиации и действию растворителей, а также обладает великолепными механическими характеристиками в широком диапазоне температур. Благодаря этим свойствам полиимиды широко применяются в разных областях, в том числе, в качестве кабельной электроизоляции, газоразделительных мембранах, в полимерных композитах, пленках Ленгмюра-Блоджетта, электролюминесцентных устройствах, топливных элементах и материалах с памятью формы.

Полиимиды - полимеры, содержащие в основной или боковой цепи имидные циклы (рисунок 15), координирующиеся друг с другом в полимерной матрице, что и придает ей повышенную механическую прочность и термостойкость.

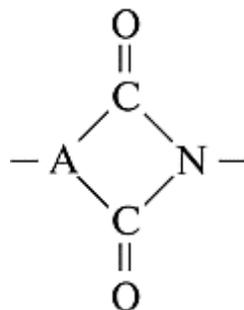


Рисунок 15 – Структура имидного цикла

Одним из перспективных вариантов получения полиимидов является метод высокотемпературной поликонденсации (ПК) - синтез в среде ароматических карбоновых кислот или смесей кислот, плавящихся в интервале температур 90-190 °С [49]. Кислоты легко отмываются органическими растворителями (ацетон, этанол), а также горячей водой. Высокомолекулярные ПИ образуются в течение 2-3 часов. В качестве среды для проведения ПК используют бензойную, о-хлорбензойную, м-нитробензойную, о-бензоилбензойную, о-метоксибензойную, 1-нафтойную, салициловую кислоты или их смеси [50]. Карбоновые кислоты являются каталитически активными растворителями: катализируют как первую стадию - реакцию ацилирования диаминов диангидами, так и вторую стадию - реакцию циклизации. Причем катализ реакции ацилирования осуществляется по бифункциональному механизму, а реакции имидизации – по общему кислотному. Карбоновые кислоты являются бифункциональными катализаторами для реакции ацилирования аминов ангидридами и галогенангидами карбоновых кислот. Бифункциональные катализаторы способны к образованию комплексов одновременно с двумя реагентами за счет водородных связей. Каталитическая активность присуща только мономерной форме катализаторов. Карбоновые кислоты за счет водородных связей образуют с реагентами ассоциаты, предшествующие циклическим переходным состояниям и близкие к ним по структуре (см. рисунок 16) и благодаря эстафетному механизму облегчают перенос протона от одного участка реакционного комплекса к другому.

Испаряющиеся продукты образуют в ПКМ пустоты, дефекты, что приводит к ухудшению механических свойств [52]. Кроме того, ПАК легко подвергается гидролизу при температурах ниже 60 °С и деполимеризации, что создает технологические трудности при ее хранении [53].

Для устранения проблем с переработкой высокотемпературных полимеров, дальнейшие усилия ученых были сосредоточены на разработке мономеров/олигомеров, содержащих непредельные группы (с двойными или тройными связями), которые способны сшиваться при температурной обработке и образовывать сшитые, сетчатые полимерные структуры без выделения побочных газообразных продуктов [54]. В этой связи, наибольший коммерческий успех получили связующие на основе ПМР-15 (polymerization of monomer reagents — синтез из низкомолекулярных реагентов). Он представляет собой концентрированный спиртовой раствор, содержащий смесь монометилового эфира эндиковой кислоты, 4,4'-метилендианилина и кислого метилового диэфира бензофенонтетракарбоновой кислоты [6]. Однако на первом этапе отверждения такого вида матриц, при имидизации, происходит выделение легколетучих продуктов (вода, спирты и др.). В результате этого процесса в матрице образуются пустоты и дефекты, которые ухудшают механические свойства ПКМ. Также было показано, что в ходе сшивки эндиковых групп происходит выделение легколетучего циклопентадиена, который затем встраивается в полимерную цепь [55]. Кроме того, диамин, входящий в состав отверждаемых композиций, при высоких температурах может окисляться. Все это приводит к необходимости в точном контроле давления и температуры для получения полимерной матрицы с объемом пор не превышающим 2% [56]. Поэтому следующим этапом развития полиимидных связующих стало получение полностью имидизованных олигомеров, содержащих термореактивные группы, способные сшиваться без выделения низкомолекулярных продуктов.

1.4. Олигоимиды с фталонитрильными группами

Одним из перспективных вариантов структуры терморезистивных олигоимидов (ОИ) являются олигоимиды с фталонитрильными группами. Фталонитрильные группы способны сшиваться при повышенной температуре без выделения побочных продуктов. Так как для пропитки будет использоваться полностью имидизованный олигомер, проблема с образованием пустот и дефектов может быть решена.

Для получения олигоимидов с концевыми фталонитрильными группами, в качестве мономера используют 4-(4-аминофенокси)фталонитрил (4-АФФН) или 4-(3-аминофенокси)фталонитрил (3-АФФН) [57]. Эти мономеры получают методом нуклеофильного замещения нитрогруппы 4-нитрофталонитрила натриевой солью амина фенола. Так же существует вариант с получением олигоимидов с фталонитрильными группами внутри цепи. Для этого используется мономер 4-(2,4-диаминофенокси)фталонитрил [58]. Структуры этих мономеров приведены на рисунке 18.

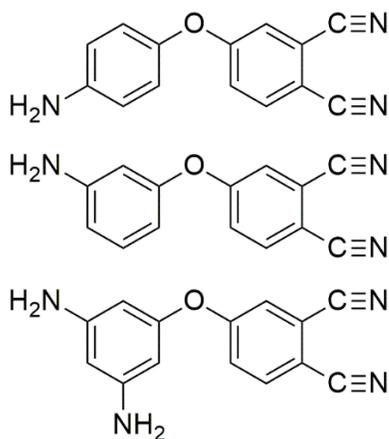
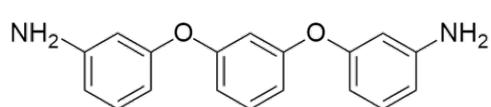


Рисунок 18 – Мономеры, используемые в синтезе олигоимидов с фталонитрильными группами

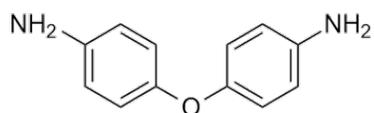
Для получения олигоимидов с фталонитрильными группами проводят поликонденсацию с использованием вышеперечисленных диаминов и различных диангидридов. Для получения ОИ с более высокой молекулярной массой используют добавки диамина, в структуре которого отсутствуют ФН группы. В этом случае

сначала получают олигоимид (или амидокислоту) с концевыми ангидридными группами, используя избыток диангирида в реакционной системе, а затем загружают ФН-содержащий амин, получая олигоимид (или амидокислоту) с концевыми ФН группами. Также известны работы, в которых получают полиимид с фталонитрильными группами на основе диамина, содержащего фталонитрильную группу [58]. В этом случае синтез проводят при эквимольном соотношении фталонитрил-содержащего диамина и выбранного диангирида. Полиимиды, полученные таким образом, имеют значение характеристической вязкости в диапазоне 0.35-0.43 дл/г в N-МП.

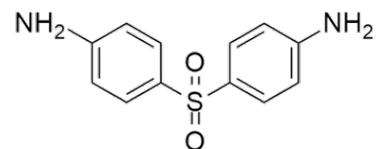
Для отверждения ОИ по ФН группам, так же, как и для ФН мономеров, в качестве катализатора используют ароматические амины в количестве 1-5 масс.%. Регулирование концентрации катализатора позволяет контролировать скорость реакции [10]. Для получения препрега необходимо приготовить смесь ОИ и катализатора через расплав. Для этого к расплаву ОИ в атмосфере инертного газа, или при пониженном давлении, добавляют катализатор и перемешивают смесь в течение нескольких часов до образования гомогенного расплава. В качестве катализаторов для сшивки ОИ с ФН группами наиболее часто используют: АПБ, ДАФС и 4,4-диаминодифениловый эфир (ДАФЭ), структуры которых приведены на рисунке 19. Также существует способ получения смеси ОИ-ФН с катализатором путем растворения всех компонентов в подходящем растворителе с последующей отгонкой растворителя [23,25].



1,3-бис(3-аминофенокси)бензол



4,4-диаминодифениловый эфир



4,4-диаминодифенилсульфон

Рисунок 19 – Структуры ароматических диаминов, используемых в качестве катализаторов отверждения

Для инициирования процесса отверждения по ФН группам необходимо выдерживать исходную смолу при высоких температурах в течение длительного промежутка времени. Отверждение проводят в атмосфере инертного газа или при пониженном давлении. Типичный режим отверждения составляет: 280 °С в течение 4 ч, 300 °С в течение 6 ч, 350 °С в течение 6 ч, 375 °С в течение 6 ч. С увеличением времени и температуры отверждения, возрастает температура стеклования и коксовый остаток сшитой смолы [59].

Для получения ОИ с ФН группами обычно используют классический двухстадийный метод синтеза. На первой стадии получают амидокислоту в апротонном растворителе, например, в ДМФА или N-МП. На второй стадии проводят имидизацию амидокислоты, путем кипячения амидокислоты с толуолом, который образует азеотроп с водой, выделяющейся в процессе имидизации, и удаляется отгонкой с образованием имидного цикла [10]. Другим вариантом имидизации является термическая имидизация амидокислоты. Для этого раствор амидокислоты наносят на инертную поверхность, формируя пленку толщиной 20-30 микрон, и затем нагревают в печи при температуре 160 °С в течение 24 часов. Также возможен вариант с химической имидизацией амидокислоты путем добавления к раствору имидизирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида и пиридина [58,59].

Известен способ синтеза ОИ с ФН группами одностадийным методом. В этом случае мономеры растворяют в м-крезоле и затем ведут синтез в присутствии изохинолина в качестве катализатора при 180 °С в течение 24 часов. В таком случае отсутствует необходимость в проведении второй стадии, так как на выходе получается имидизованный продукт [57].

Олигоимиды с ФН группами обладают широким температурным «технологическим окном» переработки. Так, например, диимид на основе 4-АФФН и диангидрида 6F размягчается при температуре 150 °С [23], при этом его отверждение

начинается при температуре выше 250 °С. В ходе отверждения ОИ способны образовывать термостабильные ароматические структуры, образуя трехмерную сетку.

Следить за протеканием сшивки ОИ-ФН можно с помощью ИК-спектроскопии, однако идентификация образующихся сшитых единиц затруднена полосами поглощения имидных фрагментов и низкой концентрацией образующихся структур относительно олигомерной цепи. В добавок к этому, полосы поглощения образующихся структур совпадают с интенсивными адсорбционными полосами исходного олигомера [58]. Обычно за ходом реакции сшивки следят по уменьшению интенсивности полосы поглощения тройной связи $C\equiv N$ в области 2230 см^{-1} . Увеличение интенсивности полос поглощения в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям связи триазинового цикла, образующегося в ходе реакции тримеризации [57]. Методом ИК-спектроскопии в режиме отражения Янгу Г. и коллегам удалось зафиксировать небольшой рост полос поглощения, характерных для образующихся в ходе отверждения ОИ-ФН, катализируемых гидроксильной группой. Они синтезировали олигоимид, содержащий боковые фталонитрильные и гидроксильные группы в соотношении 4:1. Авторы предполагают, что увеличение интенсивности в области 1540 см^{-1} соответствует образованию триазинового цикла, а в области 1650 см^{-1} характерно для изоиндолиновых структур [59]. ИК-спектры ОИ с ФН и гидроксильными группами, обработанных при 250 °С в течение 4 и 12 часов, а также ИК-спектр необработанного олигоимида приведены на рисунке 20. В статье [23] небольшой рост в области 1434 см^{-1} и 878 см^{-1} относят к образованию пиррольного кольца в сшитом полимере. Также сообщалось, что в случае образования триазиновых циклов, происходит смещение полосы поглощения нитрильной связи исходного олигомера от 2235 см^{-1} в область меньших длин волн [60].

К колебаниям имидного цикла относят полосы поглощения в области 1774 см^{-1} (асимметричный $C=O$), 1720 см^{-1} (симметричный $C=O$), 1370 см^{-1} ($C-N$), 1240 см^{-1} ($C-O-C$), 1100 и 720 см^{-1} [57]. Симметричные колебания 1720 см^{-1} используют для

нормирования спектров. Во всех работах, в которых в области $3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$ наблюдался широкая, интенсивная полоса, не приводились комментарии к данному пику. На ИК-спектрах сшитых полимеров наблюдается интенсивный, широкий бугор в области $3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$. Однако, в этих работах не дается отнесений данной полосы.

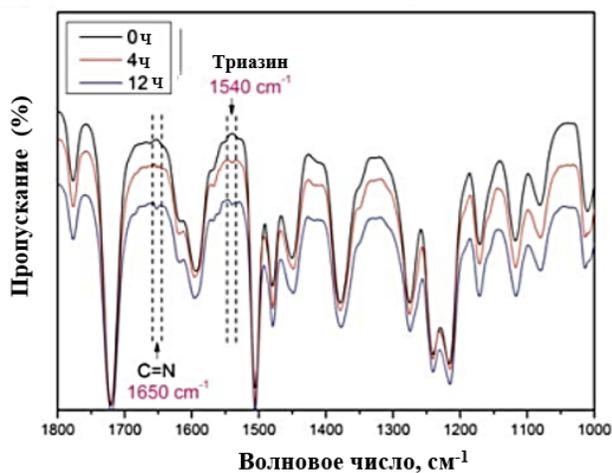


Рисунок 20 – ИК-спектры ОИ с ФН и гидроксильными группами сшитых при 250 °C

Для подбора оптимального типа катализатора и для определения величины температурного «технологического окна» используют метод ДСК. Он позволяет определять температуру стеклования или плавления ОИ и катализатора по эндотермическому эффекту, а также определить температуру, при которой начинается процесс отверждения по экзотермическому эффекту. Так, например, на рисунке 21 изображены термограммы исходного ОИ-ФН на основе 4-АФФН и диангирида 6F, и его смеси с ароматическими аминами ДАФС и ДАФЭ в качестве катализаторов отверждения.

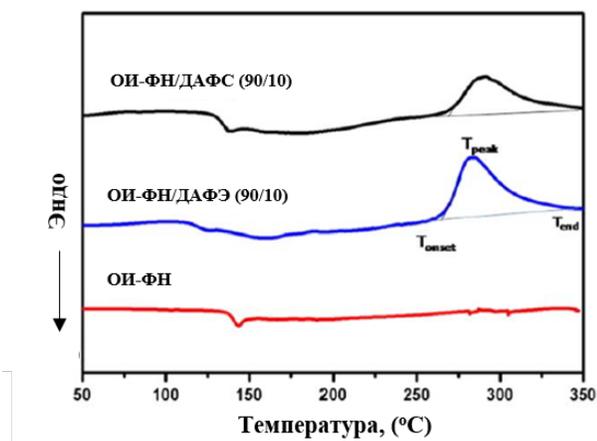


Рисунок 21 – Термограммы ДСК исходного ОИ-ФН и в присутствии отверждающих добавок (ДАФС и ДАФЭ)

После отверждения на втором сканировании ДСК пропадет экзотермический эффект и появляется температура стеклования. С увеличением времени и температуры нагрева, температура стеклования ОИ-ФН повышается. В качестве примера в таблице 4 приведены температуры стеклования, определенные методом ДСК, для ОИ на основе 4-АФФН и диангидрида 6F, отверженного в разных температурных режимах и с разными отверждающими добавками.

Таблица 4 – Температуры стеклования ОИ-ФН

Процедура отверждения и этап изотермического нагрева	Температура стеклования, °С		
	Без катализатора	ДАФС	ДАФЭ
а: 280 °С/4 ч	169	239	237
б: 280 °С/4 ч + 300 °С/6 ч	180	257	249
с: 280 °С/4 ч + 300 °С/6 ч + 350 °С/6 ч	226	283	328
д: 280 °С/4 ч + 300 °С/6 ч + 350 °С/6 ч + 375 °С/6 ч	>400	>400	>400

За ходом процесса отверждения можно следить также с использованием метода реометрии. Исходные ОИ-ФН являются низкомолекулярными и, соответственно, имеют низкую вязкость расплава. Процесс отверждения сопровождается увеличением вязкости смолы. Исследования проводят как в изотермическом режиме при

температуре начала отверждения или ниже, так и в динамическом режиме. Низкомолекулярные олигоими́ды, содержащие два имидных фрагмента, обычно имеют вязкость $< 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$. С увеличением времени происходит экспоненциальный рост вязкости. Причём скорость роста зависит от количества катализатора. Пример реологических испытаний ОИ-ФН в присутствии разного количества катализатора при $290 \text{ }^\circ\text{C}$ приведен на рисунке 22 [47].

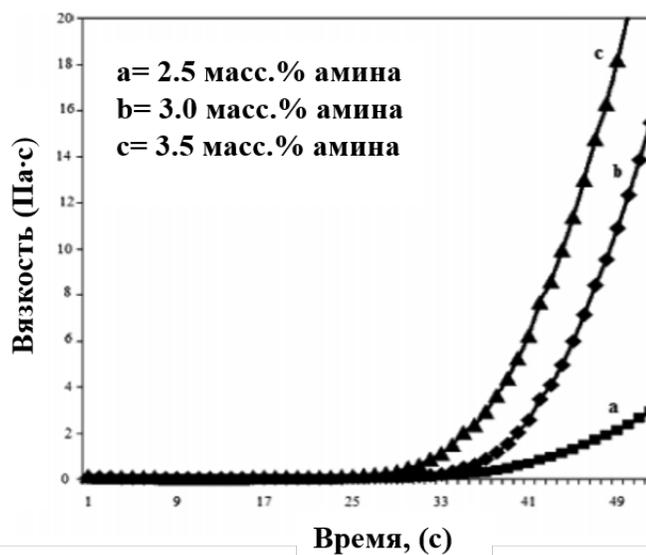


Рисунок 22 – Зависимость вязкости расплава ОИ-ФН от времени прогрева при разном содержании катализирующей добавки

Для определения термической стабильности сшитых олигоими́дов используют метод термогравиметрии (ТГА). Также как температура стеклования, устойчивость ОИ-ФН к термо- и термо-окислительной деструкции повышается с увеличением температуры и продолжительности процесса отверждения. Критерием термостойкости служит температура, при которой происходит 5% потери массы, а также масса коксового остатка в атмосфере инертного газа. На рисунке 23 изображены термограммы ТГА ОИ-ФН на основе 4-АФФН и диангирида БЗФ, сшитого при разных режимах. «Режим А»: при $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 4ч, при $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 8 ч и при $316 \text{ }^\circ\text{C}$ 16 ч; «режим В»: при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 ч; С: при $375 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 ч и «режим D»: при $375 \text{ }^\circ\text{C}$ 24 ч в атмосфере азота.

С увеличением температуры отверждения, величина коксового остатка и температуры 5 % потери массы возрастают [16]. Однако, в той же работе приводятся термограммы ТГА, в которых при увеличении температуры прогрева с 350 до 375 °С, происходит снижение температуры 5 %-ной потери массы на воздухе. Автор связывает такие изменения с низкой устойчивостью имидного цикла относительно фталонитрилов.

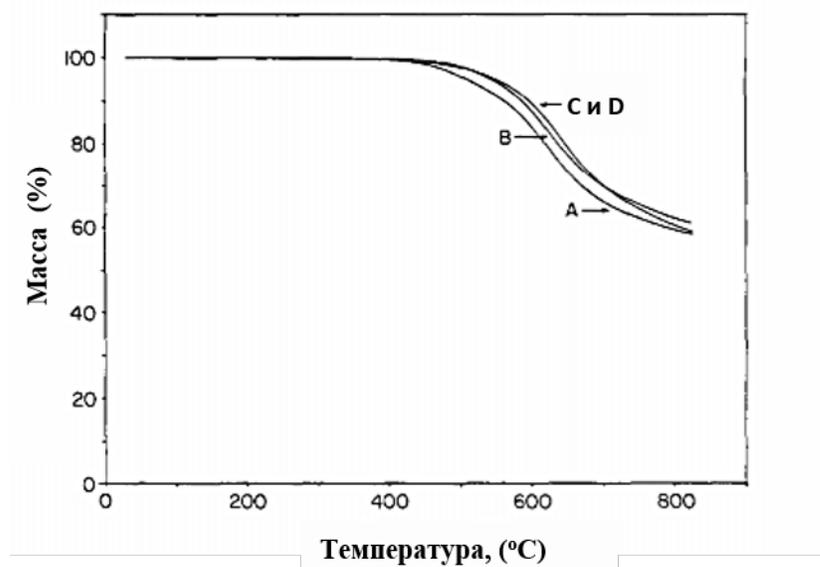


Рисунок 23 – Термограммы ОИ-ФН на основе 4-АФФН и диангида БЗФ, сшитых при разных режимах

О степени протекания отверждения можно судить по изменению растворимости. Если большинство ОИ-ФН имеют хорошую растворимость в большинстве органических растворителей, то с течением отверждения, их растворимость исчезает. Например, ОИ-ФН на основе 4-АФФН и диангида БФ, имеет превосходную растворимость и растворяется даже в ацетоне. Однако, по мере отверждения в присутствии ароматического амина его растворимость уменьшается, и после отверждения до 350 °С он полностью перестает растворяться в органических растворителях. Зависимость растворимости от температуры сшивки приведена в таблице 5.

Таблица 5 Зависимость растворимости ОИ-ФН от режима отверждения

Образец	ДМФА	Ацетон	Хлороформ	ДХМ	Этилацетат	ДМА
Исх.	++	++	+	+	++	++
a: 280°C/4 ч	++	++	+	+	++	+
b: 280 °C/4 ч + 300 °C/6 ч	+-	--	--	--	--	+-
c: 280 °C/4 ч + 300 °C/6 ч + 350 °C/6 ч	--	--	--	--	--	--
d: 280 °C/4 ч + 300 °C/6 ч + 350 °C/6 ч + 375 °C/6 ч	--	--	--	--	--	--

1.5. Олигоимиды с тройной связью углерод-углерод

1.5.1. Олигоимиды с ацетиленовыми фрагментами

Разработка олигоимидов с концевыми ацетиленовыми (ОИ-АЦ) группами началась в конце 1970-х годов. Концевые ацетиленовые группы подвергаются термически индуцированной реакции циклоприсоединения, образуя сложные сшитые сетки. Thermid 600* — это ОИ-АЦ, разработанные в компании Hughes Aircraft при финансовой поддержке военно-воздушных сил США. Они являются перспективными поскольку способны отверждаться без выделения побочных продуктов, в отличие от разработанных ОИ с эндиковыми группами [6]. Также сшитые ОИ-АЦ имеют T_g 370 °C хорошую устойчивость к термо-окислительной деструкции и хорошие механические свойства.

Мономеры для получения Thermid были подобраны таким образом, чтобы преполимер начинал течь до того, как начнется реакция полимеризации. Преполимер синтезируют из бензофенонететракарбонового диангида (БЗФ), 3-

аминофенилацетилена (3-АФА) и 1,3-бис(3-аминофенокси)бензола (АФБ). Структурные формулы мономеров приведены на рисунке 24.

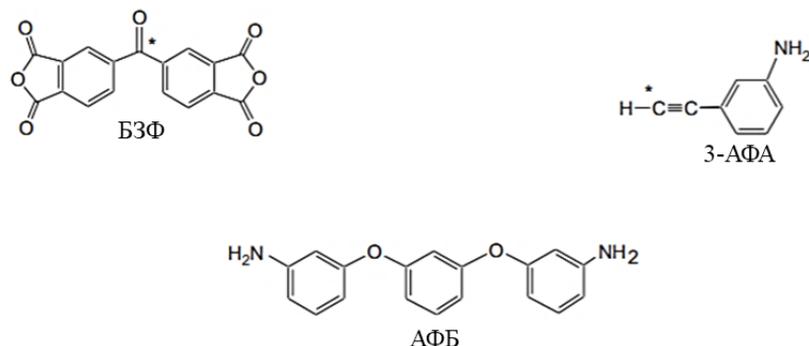


Рисунок 24 – Структурные формулы мономеров для синтеза Thermid

Структура полиимидного преполимера Thermid MC-600 приведена на рисунке 25, где $n=1$ ($M_w = 1099$ г/моль). Более высокие значения n приводят к ухудшению растворимости преполимера в таких растворителях как N-МП. Увеличение молекулярной массы также приводит к повышению температуры размягчения и соответственно к уменьшению температурного “технологического окна”. Так же коммерчески доступными являлись FA-700 на основе диангирида бФ и IP-600 в форме изоимида. Начиная с 1983 года различные варианты Thermid поставлялись компанией National Starch & Chemical Co (см. рисунок 26).

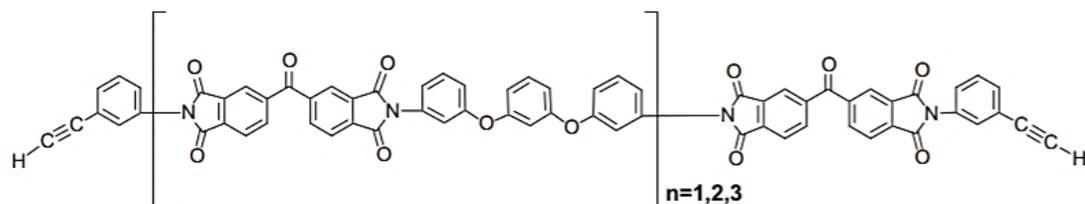
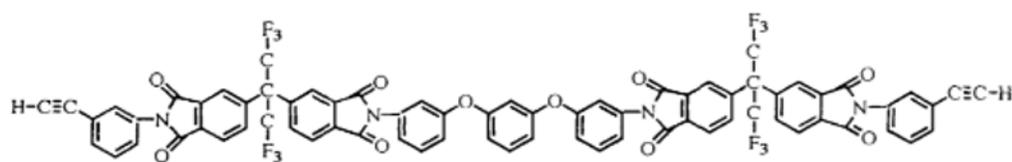
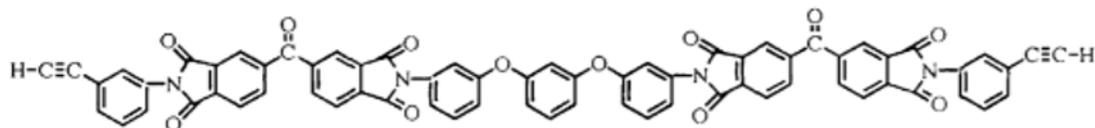


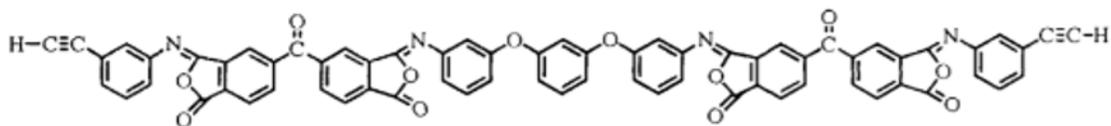
Рисунок 25 – Структура полиимидного преполимера Thermid MC-600



a. Thermid FA-700



b. Thermid MC-600



c. Thermid IP-600

Рисунок 26 – Структуры полиимидных преполимеров: Thermid FA-700, MC-600, IP-600

Несмотря на превосходную теплостойкость и хорошие механические свойства Thermid MC-600 обладал двумя серьезными недостатками, которые ограничивали его применение - высокая температура плавления и большая скорость отверждения. В результате этого время гелеобразования составляло менее 3х минут при температуре 250 °С, что и ограничивало его применение. При более низких температурах вязкость была настолько высока, что не позволяла перерабатывать данный полимер.

Для решения этой проблемы в середине 1980х был разработан новый изомер - изоимид Thermid IP-600 (см. рисунок 26). Переход к структуре изоимида привел к понижению температуры плавления с 200 °С до 160 °С и к увеличению времени гелеобразования до 15 минут при переработке при 190 °С. Новый изомер также был способен растворяться в низкокипящих растворителях, таких как: ТГФ, диоксан, смеси ацетон/толуол и др. При температурной обработке изоимидная группа

перегруппировывается в обычную имидную, поэтому свойства отвержденной смолы полученной из Thermid IP-600 не отличаются от Thermid MC-600.

Основной реакцией лежащей в основе процесса термического отверждения, является линейная полимеризация ацетиленовых концевых групп, приводящая к образованию структур полиена в транс конфигурации. На начальных конверсиях в реакции сшивки преобладает полимеризация концевых ацетиленовых групп с образованием ароматического цикла. Так же две концевые ацетиленовые группы способны образовывать пару свободных радикалов и полимеризоваться. Обрыв цепи в реакции полимеризации контролируется циклизацией [61]. Структура, образующаяся в ходе сшивки приведена на рисунке 27.

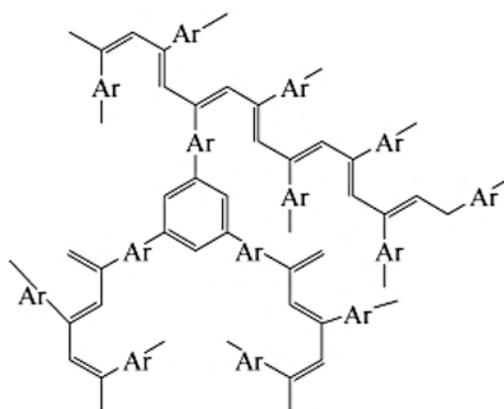


Рисунок 27 – Структура, образующаяся в ходе отверждения

До начала отверждения температура размягчения Thermid MC-600 составляла 200 °С. После температурной обработки при 370 °С полученный продукт имел Tg до 350 °С. Температура начала деструкции сшитого полимера лежит выше 500 °С. Термограммы ДСК олигоимидов Thermid MC-600 и Thermid IP-600 приведены на рисунке 28. Вместе с тем, Thermid IP-600 размягчается раньше, реакция сшивки ацетиленовой группы также начинается сразу после плавления олигомера. Тот факт, что при меньших температурах скорость реакции сшивки уменьшается, это позволило

увеличить время гелеобразования. Наилучшие данные о течении получены для Thermid FA-700, который мог растворяться в N-МП с концентрацией 50 мас.% и при этом имел вязкость 0,21 Па*с. Однако, олигомеры серии Thermid все равно было трудно перерабатывать, особенно с использованием таких технологий как RTM, RFI, VARTM. При прогреве Thermid IP-600 при 210 °С минимальное значение вязкости составляло 10^3 Па*с.

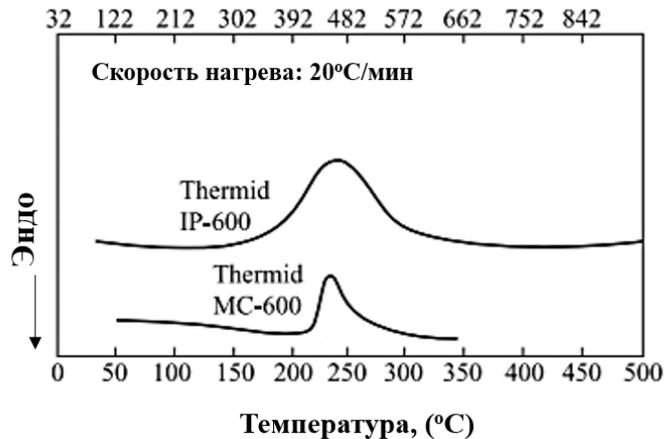


Рисунок 28 – Термограммы ДСК Thermid MC-600 и Thermid IP-600 олигоимидов

Для получения ОИ-АЦ в качестве мономера, содержащего ацетиленовую группу, используется 3-ацетиленфеноламин (3-АФА) [48]. 3-АФА является основным сырьем для синтеза Thermid. Наиболее распространенный метод синтеза 3-АФА это реакция 3-бромнитрофенола с 3-метил бутинолом катализируемая $(Ph_3P)_2PdCl_3$ с образованием 2-метил-4-(3-нитрофенил)-3-бутин-2-ола. Полученное соединение подвергают дегидрированию и дегидратации с использованием Al_2O_3 в качестве катализатора. В результате получают 3-АФА с выходом около 85%. Схема синтеза приведена на рисунке 29 [62]. Так же существуют работы, где в качестве носителя ацетиленовой группы выступает 4-этинилфталевый ангидрид [63].

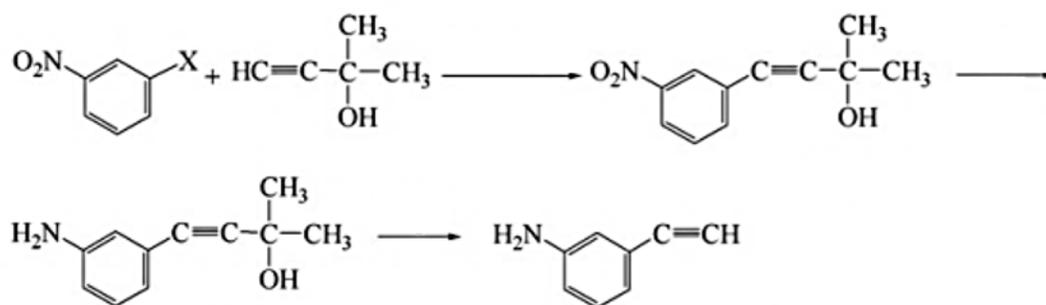


Рисунок 29 – Схема синтеза 3-АФА

Для синтеза ОИ-АЦ используют двухстадийный метод синтеза. В качестве растворителя используют N-МП или ДМА. На первой стадии получают амидокислоту. Имидизацию проводят и термическим и химическим путем. В качестве имидизирующей смеси наиболее часто используется уксусный ангидрид и триэтиламин. Для получения изоимида используют смесь трифторуксусного ангидрида и триэтиламина [64].

В настоящий момент интерес к ОИ-АЦ не пропадает, и усилия ученых направлены на разработку ОИ-АЦ с увеличенным температурным “технологическим окном”. Для этого используют несимметричные мономеры диангидридов и диаминов [65,66].

Обычно ОИ-АЦ имеют хорошую растворимость в таких растворителях, как: ацетон, ТГФ, ДМФА, ДМА, ДМСО, N-МП, они растворяются с концентрацией более 30 % вес. За сшивкой ацетиленовых групп можно наблюдать с помощью метода ДСК. Для ОИ-АЦ с увеличением молекулярной массы возрастает температура стеклования не отверждённого олигомера (T_{g1}). На втором проходе ДСК, после прогрева до 350 °С, из-за сшивки ацетиленовых групп температура стеклования значительно возрастает (T_{g2}). Результаты приведены в таблице 6. Из-за более высокой концентрации сшивающихся групп в олигоимиде с меньшей молекулярной массой, он обладает наивысшей температурой стеклования после отверждения T_{g2} . Метод ДМА также является эффективным для оценки T_g отвержденных полимеров.

Таблица 6 – Свойства ПИ оригомеров

ПИ	M_n , г/моль	$\eta_{\text{хар}}$, дл/г	T_{g1} , °C	T_{g2} , °C
ПИ-1	982	0,258	140,8	285
ПИ-2	1456	0,405	168,3	275
ПИ-4	2404	0,473	194,4	260
ПИ-6	3352	0,482	210	252
ПИ-9	4774	0,579	220	242

Использование несимметричных мономеров привело к значительному понижению вязкости расплавов ОИ-АЦ. Так, для ОИ степень полимеризации (n) которого = 1, значение минимальной вязкости при прогреве от 100 °C до 270 °C составило 0,06 Па*с при 160 °C. С увеличением n значение минимальной вязкости и температура, при которой она достигалась, возрастали. Но даже для ОИ с $n = 9$ минимальная вязкость составила 4 Па*с при 155 °C. Однако, испытаний по стабильности расплава не приводились [65].

За протеканием сшивки по ацетиленовой группе следят методом ИК-спектроскопии по уменьшению адсорбции C–H связи этинильной группы в области 3274 см^{-1} . При прогреве при 250 °C в течение 1 часа адсорбция этинильной связи закономерно уменьшается и полностью исчезает.

Механические характеристики можно характеризовать с помощью свойств на растяжение. Сшитые пленки, полученные из ОИ-АЦ, имеют небольшую прочность на разрыв (25-97 МПа), модуль Юнга 1,9-2,4 ГПа, относительное удлинение при разрыве 2,8-15 %. С увеличением степени полимеризации и уменьшением плотности сшивки механические свойства линейно возрастают. Наилучшие значения механических характеристик демонстрирует ОИ-АЦ с $n = 6$.

Термическую стабильность определяют с помощью метода ТГА в атмосфере азота или на воздухе. Интересно, что отвержденные ОИ-АЦ имеют более высокие значения T_{d10} на воздухе, чем в атмосфере инертного газа. Авторы связывают такой

эффект с не полностью прореагировавшими непредельными связями. Значения T_{d5} отвержденных ОИ-АЦ на воздухе лежит в области 436-503 °С, а в атмосфере азота 468-505 °С, коксовый остаток после прогрева до 800 °С составляет 54-63 %. Значения T_{d5} возрастают с увлечением молекулярной массы. Коксовый остаток возрастает с уменьшением n из-за увеличения плотности сшивки (см. таблица 7).

Таблица 7 - Свойства отвержденных пленок от олигомеров

ПИ	ДМА T_g , °С	η^* мин./г, (Пас/°С)	ТГА (N ₂)				ТГА (воздух)			Механика		
			T_d °С	$T_{5\%}$ °С	$T_{10\%}$ °С	R_w %	T_d °С	$T_{5\%}$ °С	$T_{10\%}$ °С	σ , МПа	E , ГПа	δ , %
ПИ-1	325	0,6 при 159	472	468	512	62,9	587	436	524	25	2,11	2,8
ПИ-2	293	4,77 при 186	508	497	535	59,1	571	491	550	51	2,39	9,2
ПИ-4	270	18,81 при 195	502	493	532	56,5	574	487	539	66	2,12	12,8
ПИ-6	262	22,1 при 185	494	505	534	54,1	566	503	547	97	2,35	14,9
ПИ-9	252	41,3 при 153	478	490	523	54,8	561	491	542	47	1,9	13,5

1.5.2. Олигоимиды с фенилэтинильными фрагментами

Тот факт, что ацетиленовые группы начинают полимеризоваться при 200 °С ограничивал их промышленное применение. Поэтому значительные усилия были направлены на разработку новых сшивающихся групп с большим интервалом температурного “технологического окна”. Прорыв был сделан в 1983 г., когда Харрис и коллеги сообщили результаты исследований о новом олигоимиде с фенилэтинильными группами (ОИ ПЕПА) [67]. Его структура была аналогична структуре Thermid 700FA, за исключением того, что в качестве концевых групп использовались фенилэтинильные. Замена концевого протона ацетиленовой группы

на бензольный цикл замедляет образование свободных радикалов и сдвигает температуру начала сшивки до 300 °С. Такой температурный сдвиг приводит к увеличению температурного “технологического окна” и облегчает переработку данных олигоимидов.

Наибольший вклад в исследование ОИ ПЕПА внесли ученые из исследовательского центра NASA Лэнгли. Для программы Высокоскоростного Гражданского Транспорта, целью которой была разработка экономичного, сверхзвукового самолета, способного перевозить 300 пассажиров по цене сравнимой с среднерыночной. Для этого требовались новые высокотемпературные полимеры в качестве матричного материала для композитов, армированных углеродным волокном. Полимеры для этой программы должны были, быть стабильными в течение 60 000 ч при 177 °С, сохранять устойчивость к воздействию растворителей под давлением и быть нетоксичными. В результате исследований были получены и исследованы серия полиэфиримидов с концевыми фенилэтинильными группами (ПЕТИ-5), которые обладают отличной термостабильностью [4,68].

Существует два вида мономеров для получения олигоимидов с фенилэтинильными группами. Для того чтобы встроится в полиимидную цепь, одни содержат аминогруппу, другие - ангидридную. Представителем первой группы является 3-(фенилэтинил)анилин (3-ФЭА), который ограничивает рост цепи и содержит фенилэтинильную группу. Его получают с помощью реакции присоединения на палладиевом катализаторе. Схема синтеза приведена на рисунке 30.

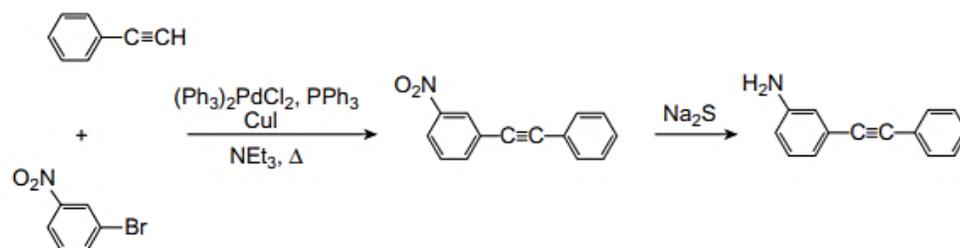


Рисунок 30 – Схема синтеза 3-(фенилэтинил)анилина (3-ФЭА)

Известны работы с использованием коммерчески доступного 3-аминофенилацетилена в качестве исходного сырья для синтеза мономера. Для введения фенилэтинильных групп, распределенных внутри полимерной цепи случайным образом, используется 3,5-диамино-4-фенилэтинилбензофенон. Этот мономер не ограничивает рост цепи и позволяет получать полимеры с контролируемым содержанием сшивающихся групп. Однако наиболее экономически выгодным является использование в качестве ограничителя цепи, содержащего фенилэтинильную группу: 4-(фенилэтинил)фталевый ангидрида (4-ПЕПА). Схема синтеза 4-ПЕПА приведена на рисунке 31. При синтезе ОИ ПЕПА используют двухстадийный метод синтеза в апротонных растворителях, таких как ДМА или N-МП. Имидизацию проводят как химическим, так и термическим путем [68–71].

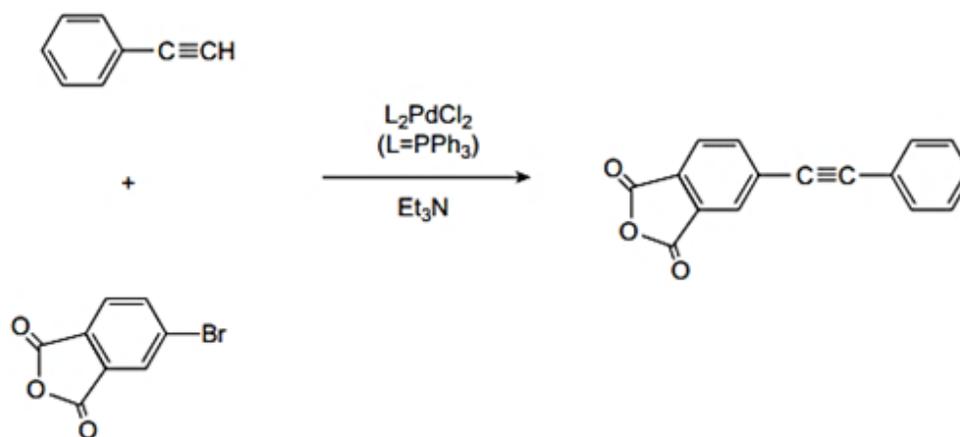


Рисунок 31 – Схема синтеза 4-(фенилэтинил)фталевый ангидрида

Наиболее известным среди полимеров, содержащих ПЕПА группы является ПЕТИ-5. Он имеет молекулярную массу в области 5000 г/моль и синтезируется из 3,3',4,4'-бифенилтетракарбонового диангидрида (БФТК), 1,3-бис(3-аминофенокси) бензол (АПБ), 3,4'-оксидианилин (ОДА) и 4-ПЕПА. Его структура приведена на рисунке 32. Его температура стеклования составляет 210 °С. После отверждения в течение 1 часа при 370 °С ПЕТИ-5 имеет температуру стеклования 270 °С. При комнатной температуре обладает модулем Юнга 3 ГПа, напряжением и удлинением

при разрыве равном 130 МПа и 32 % соответственно. Однако значение минимальной вязкости для ПЕТИ-5 было велико и составляло 10^5 Пуаз при 371 °С. Потребность в получении олигоимидов, с более высокими значениями температуры стеклования и меньшей вязкостью расплава, сохранялась и дальнейшие исследования в этом направлении продолжаются в настоящее время.

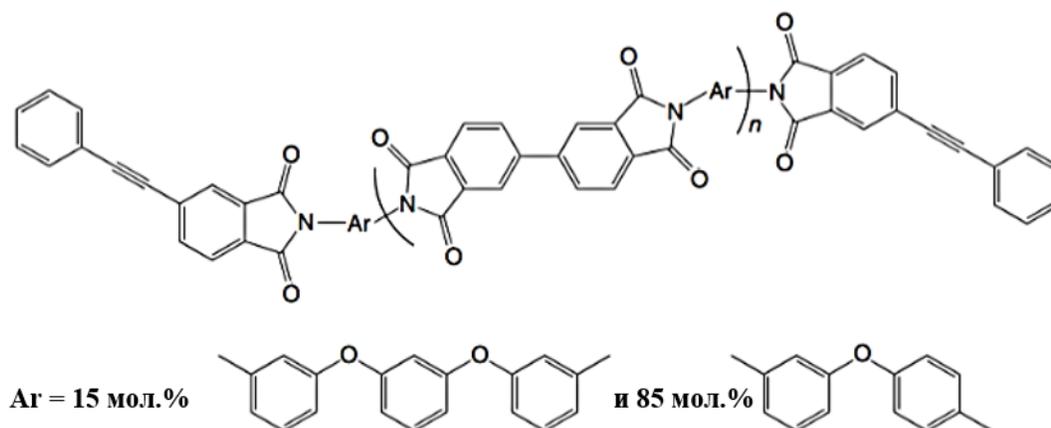


Рисунок 32 – Структура ПЕТИ-5 (n = 5)

Следующим шагом в развитии олигоимидов с ПЕПА группами стал ТриА-ПИ. Р. Йокота с сотрудниками показали, что использование несимметричных мономеров, по сравнению с симметричными, приводит к повышению температуры стеклования и к сильному падению модуля накопления выше температуры стеклования [72]. Это происходит в следствии уменьшения межмолекулярных взаимодействий внутри полиимидной цепи. Поэтому для разработки новых ОИ ПЕПА был выбран ассиметричный мономер 2,3,3,4-дифенилтетракарбонный диангидрид (а-БФТК). Температура стеклования такого олигоимида была на 90 °С меньше, по сравнению с полимером на основе симметричного БФТК, и составила 160 °С. Полимер ТриА-ПИ с молекулярной массой в районе 5000 г/моль достигает значения минимальной вязкости в $2 \cdot 10^3$ Па*с при 365 °С. Значение минимальной вязкости, по сравнению с ПЕТИ-5, меньше в 5 раз. После сшивки температура стеклования повышалась до 308 °С, что на 40 °С выше, чем у ПЕТИ-5 (270 °С). Структурная формула ТриА-ПИ приведена на

рисунке 33. ТриА-ПИ является коммерчески доступным, поставляется компанией Ube Industries под торговой маркой UPILEX™-AD.

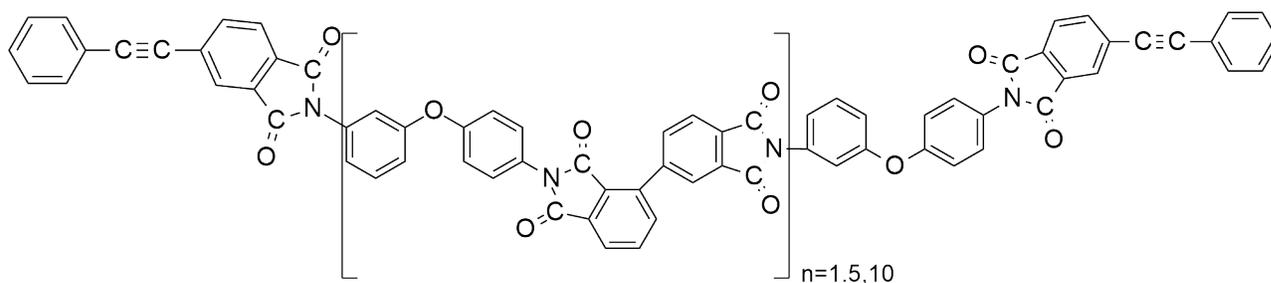


Рисунок 33 – Структурная формула ТриА-ПИ

Сшивка фенилэтинильных групп протекает по свободно радикальному механизму [73]. ОИ ПЕПА могут быть сшиты в температурном диапазоне от 300 до 400 °С. Однако, экспериментально было показано, что сшивка при 350-370 °С приводит к полимерам с наилучшим термомеханическим характеристикам таким, как температура стеклования, модуль накопления, предел прочности и относительное удлинение при разрыве. Наиболее высокие значения температуры стеклования достигаются при сшивке ОИ ПЕПА на воздухе по сравнению с сшивкой в атмосфере инертного газа. Тот факт, что полностью сшитые полимеры имеют высокие значения удлинения при разрыве, свидетельствует о том, что реакция наращивания цепи имеет место в ходе сшивки. Реологические исследования механизма сшивки концевых фенил-этинильных групп были выполнены Икбалом и коллегами [74]. Они подтвердили, что при температурной обработке протекает реакция удлинения цепи и кросс-сшивки. Для этого был синтезирован жидкокристаллический олигомер и измерена зависимость вязкости расплава от температуры и времени. Увеличение вязкости при 310 °С в течение 131 минуты соответствовало реакции удлинения цепи, после этого преобладающей реакцией является реакция кросс-сшивки. Эксперименты также проводились при 340, 370 и 400 °С и преобладание кросс-сшивки над удлинением цепи происходило через 54, 10 и 5 минут соответственно.

За протеканием отверждения ОИ ПЕПА следят с помощью ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полосы поглощения $C\equiv C$ в области 2210 см^{-1} . Она протекает достаточно быстро в течение 1 часа при 370 °C , и эта полоса полностью исчезает. Пример уменьшения интенсивности полосы поглощения $C\equiv C$ связи приведен на рисунке 34 [75].

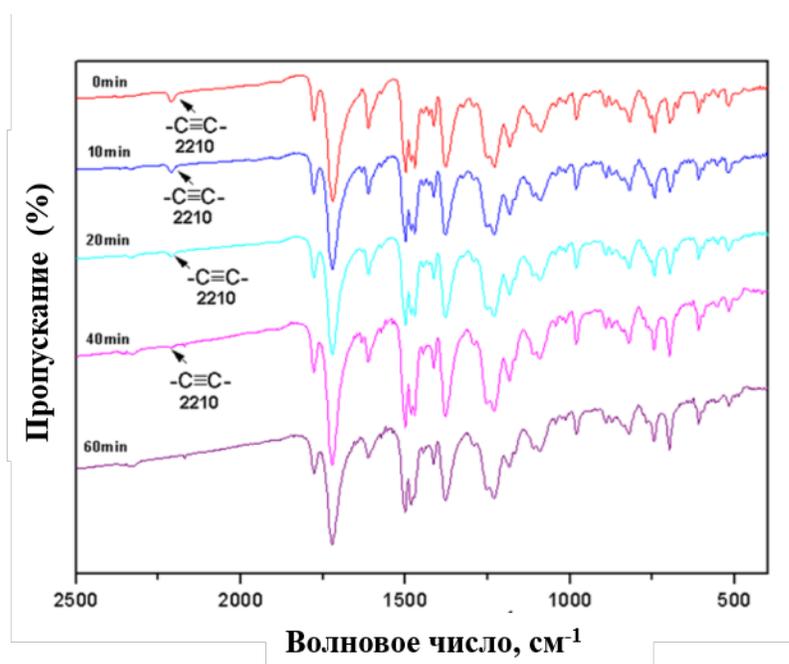


Рисунок 34 – ИК спектры ОИ ПЕПА, обработанные при 370 °C в течение разных промежутков времени

Для определения температурного “технологического окна” пользуются методом ДСК [75]. Его характеризуют как разницу между температурой стеклования и температурой начала экзотермического эффекта $T_{\text{нач}}$. Для определения $T_{\text{нач}}$ строят касательную по базовой линии термограммы и определяют температуру, при которой термограмма ее пересекает. Пример определения $T_{\text{нач}}$ приведен на рисунке 35.

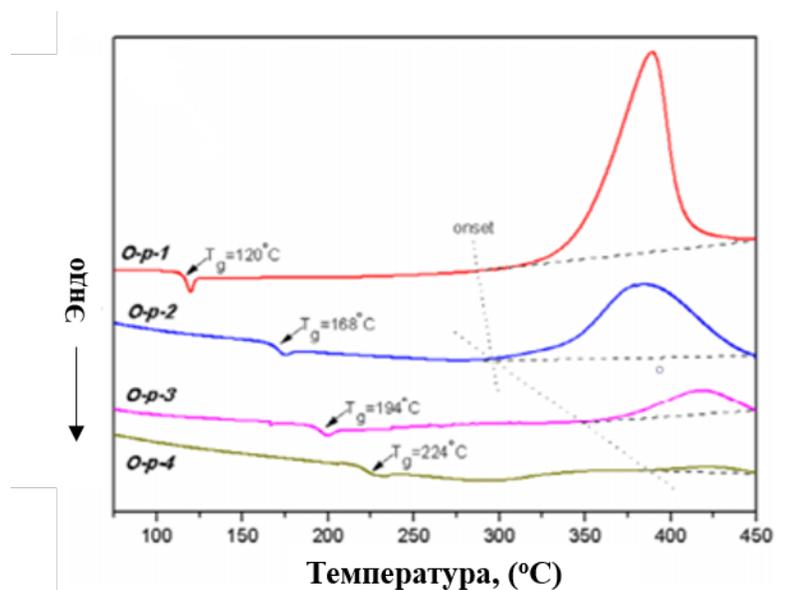


Рисунок 35 – Термограммы ДСК ОИ ПЕПА

Также для изучения стабильности расплава исследуют реологию расплава полимера. В зависимости от температуры расплав может иметь разные значения вязкости расплава, причем, чем выше температура, тем меньшие значения он будет иметь. Однако, при более высоких температурах, скорость реакции сшивки концевых фенилэтильных групп повышается. Поэтому необходимо подбирать такой температурный режим, при котором будет достигаться оптимальное значение вязкости и сохраняться в течение длительного промежутка времени. Так, например, при прогреве ОИ ПЕПА значения вязкости меньше 1 Па*с могут достигаться при температурах выше 280 °С и в течение двух часов. Однако такая температура является слишком высокой для оборудования и уплотнителей используемых в RTM [75,76]. При снижении температуры до 280 °С, значение вязкости возрастает до 10³ Па*с, однако, значения вязкости остается стабильным на протяжении всего эксперимента. Примеры зависимости комплексной вязкости расплава от температуры приведены на рисунке 36.

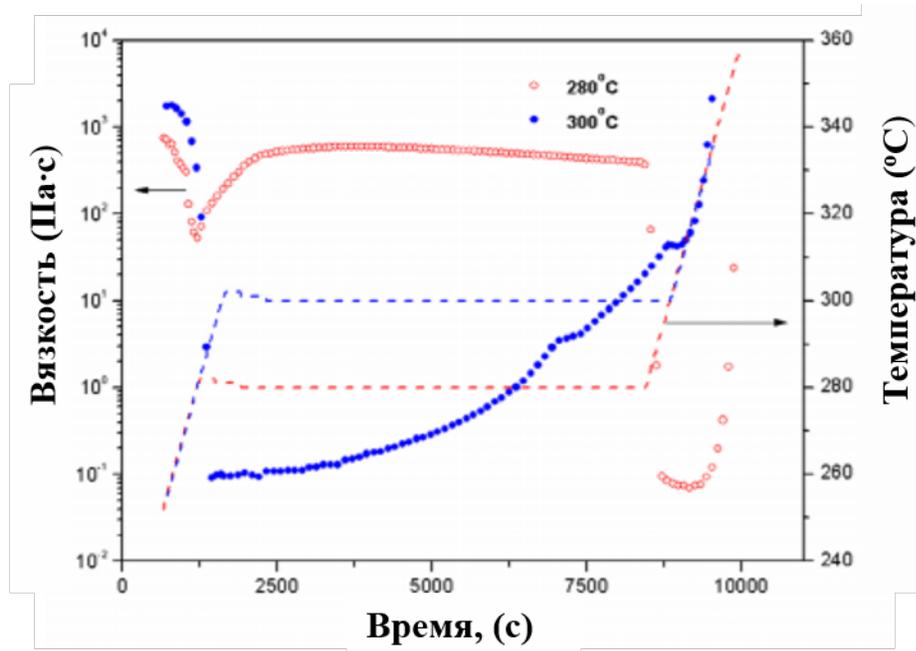


Рисунок 36 – Зависимость комплексной вязкости расплава от времени изотермического прогрева ОИ ПЕПА

Для изучения термической стабильности сшитых полимеров используют методы ТГА и ДМА. С помощью ТГА определяют термическую и термоокислительную стабильность. Она характеризуется значениями 5 % потери массы и коксовым остатком. С помощью ДМА определяют температуру размягчения сшитых полимеров. Она характеризуется резким снижением модуля накопления, а модуль потерь и тангенс угла механических потерь достигает максимума. На рисунке 37 приведены типичные кривые ДМА сшитых ОИ ПЕПА. Температура стеклования сшитых полимеров увеличивается с уменьшением молекулярной массы и повышением плотности сшивки [70].

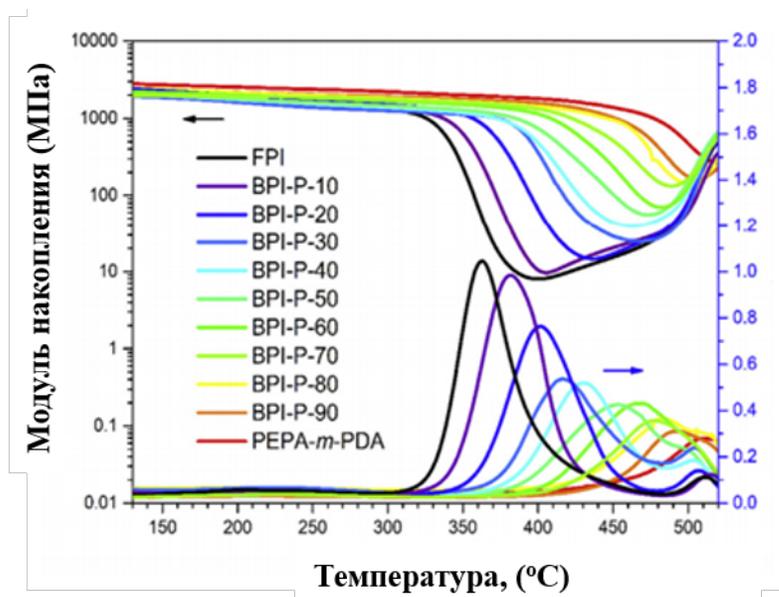


Рисунок 37 – Кривые ДМА сшитых ОИ ПЕПА с разной молекулярной массой

1.5.3. Олигоимиды с пропаргильными фрагментами

Так как полимеры, полученные из отвержденных связующих с пропаргильными группами, имеют хорошие термические и механические свойства, низкое влагопоглощение, низкую диэлектрическую проницаемость, а их использование ограничивается большим тепловыделением из-за высокой концентрации пропаргильных групп в термореакционном мономере – перспективным является использование пропаргильных реакционных групп в олигомерных молекулах, в которых концентрация пропаргильных групп значительно ниже, что должно привести к снижению выделяющегося в ходе реакции отверждения тепла.

Первыми проявили интерес к олигоимидам с пропаргильными группами (ОИ-ПР) ученые из фирмы Kaneka Co в 2000 году исследовавшие олигоимид с концевыми пропаргильными группами для применения в качестве полимерной матрицы для ПКМ [77–79]. Однако, промышленные образцы ОИ-ПР не были выпущены на рынок. Эти олигомеры обладали широким окном переработки, химической стойкостью, имели низкое влагопоглощение (<0,3 %), температуру стеклования в области 250-300 °С,

прочность на изгиб 600 Мпа, модуль упругости при сгибе 3 ГПа, ударной вязкостью 30 кг*см/см².

Фундаментальные исследования Гренье-Лусталота [13,43] о протекании сшивки ОИ-ПР подтвердили механизм сшивки через образование полихромоновых циклов, с помощью ГПХ и ЯМР спектроскопии. Он так же показал, что введение имидных фрагментов повышает термическую стабильность отвержденных полимеров.

Для синтеза ОИ-ПР в качестве мономера, ограничивающего рост цепи и несущего пропаргильную группу, используют 4-(проп-2-инилокси)анилин (4-АПЕ) [77,80] и 3-(проп-2-инилокси)анилин (3-АПЕ) [13]. Структура этих мономеров приведена на рисунке 38.

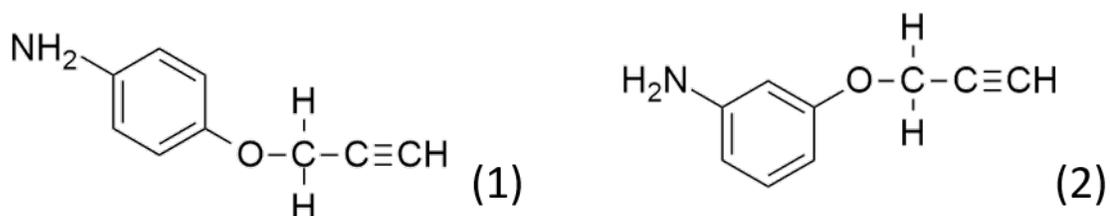


Рисунок 38 – Структуры мономеров: 4-АПЕ (1) и 3-АПЕ (2)

3-АПЕ при сшивке способен образовывать две изомерные формы – α-хромен и β- хромен. После прогрева в течение 8 часов при 210 °С для получения, не сшитого хромена с помощью ГПХ было обнаружено, что преимущественно образуется α-хромен. В случае полимеризации ОИ-ПР с концевым 4-АПЕ образование изомеров невозможно. Для ОИ-ПР так же, как и для низкомолекулярных смол с пропаргильными группами в ходе сшивки образуются гидроксильные группы, в минорных количествах (< 2 %).

ОИ-ПР получают, как и другие олигоимиды, двухстадийным методом в апротонном растворителе (ДМФА, N-МП), с последующей химической или термической имидизацией. Также существует двух стадийный способ синтеза ОИ-ПР

через аминофенол [13]. К диангидриду добавляют 2 моля аминофенола, получая диимид с концевыми фенольными группами. Затем диимид реагирует с пропаргил бромидом. Таким образом можно получать олигоимиды с небольшой молекулярной массой и пропаргильными группами.

В литературе описаны свойства олигоимидов с пропаргильными концевыми группами только на основе диангидрида 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропандибензоат-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты. Структура этого мономера приведена на рисунке 39. Такие полимеры имеют температуры стеклования в области 155-210 °С и температуру деструкции в области 420-460 °С. Растворяются в ДМА, ДМФА, м-крезоле, N-МП, хлороформе, ТГФ и диоксане.

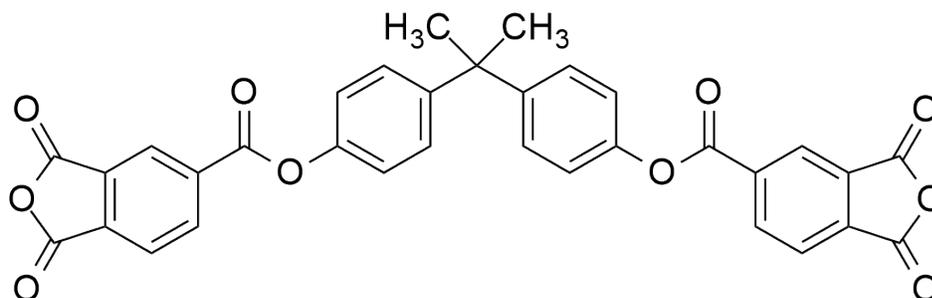


Рисунок 39 – Структура диангидрида 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропандибензоат-3,3', 4,4'-тетракарбоновой кислоты

Экзотермический эффект сшивки ОИ-ПР составляет 175-324 Дж/г. Было показано, что с увеличением степени полимеризации происходит уменьшение величины экзотермического эффекта. Температура начала сшивки этих олигоимидов лежит в области 155-210 °С. Интересным фактом являлось то, что некоторые из ОИ-ПР имеют два экзотермических пика. Пример термограммы ДСК с двумя пиками приведен на рисунке 40. Причины такого эффекта, по-видимому, связаны с перегруппировкой, полимеризацией и кросс-сшивкой, которые имеют место при этой температуре.

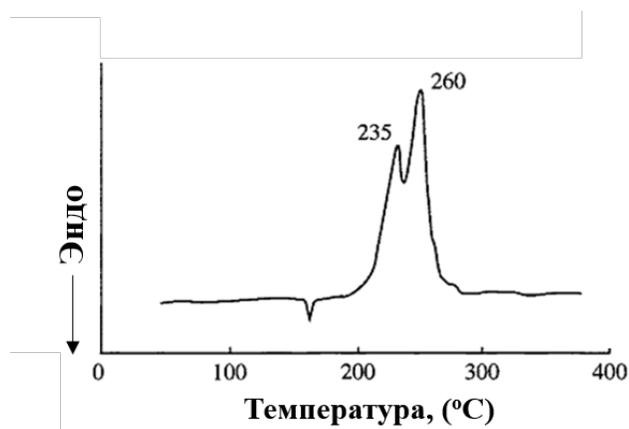


Рисунок 40 – Кривые ДСК ОИ-ПР

Сшитые ОИ-ПР имеют температуру стеклования в области 225-269 °С, диэлектрическую константу равную 3-3.2, коэффициент термического расширения 37-42 мд/°С. Удлинение при разрыве сшитых пленок составило 2 %. Микрофотографии поперечного сечения показали гомогенную поверхность без пустот, что подтверждает сшивку без выделения легколетучих.

1.6. «Автокаталитические» связующие с пропаргильными и фталонитрильными фрагментами

Как было сказано в разделах выше, фталонитрильные полимеры обладают самой высокой термоокислительной стабильностью, теплостойкостью и огнестойкостью из изученных на данный момент полимерных матриц. Однако, их главными недостатками являются маленькое температурное “технологическое окно” переработки, хрупкость, а также необходимость в продолжительном отверждении при высоких температурах, что ограничивает использование фталонитрилов. Для отверждения фталонитрилов требуются отверждающие добавки – ароматические амины или фенолы [81]. Однако, при использовании таких низкомолекулярных активаторов, их летучая природа отрицательно влияет на структурную целостность полимерной сетки и приводит к образованию пустот в полимерных композитах. Использование дополнительных сшивающихся групп может понизить температуру

отверждения фталонитрилов [82], а также, позволить тонко настроить свойства конечного сшитого полимера.

Известно, что ПКС имеют относительно низкую стоимость и способны к отверждению без выделения легколетучих продуктов. Но в ходе отверждения ПКС выделяется большое количество теплоты, что является причиной трудностей при их переработке. В тоже время температура стеклования и деструкции ПКС ниже, чем у фталонитрильных связующих.

В 2015 году Р. Наир и коллеги сообщили о возможности использования пропаргильных фрагментов для ускорения сшивки фталонитрильных групп. Полученные таким образом сшитые полимеры обладали высокими термическими свойствами, которые присущи фталонитрильным смолам [82,83].

В 2017 году Б. Булгаков с сотрудниками синтезировали смолу содержащую фталонитрильную и пропаргильную сшивающиеся группы [84,85]. Структура такой смолы изображена на рисунке 41. Ее синтезировали в две стадии из резорцина, 4-нитрофталонитрила и пропаргилхлорида. Отверждали в атмосфере азота в следующем режиме: 250 °С в течение 12 часов, 315 °С в течение 5 часов, 375 °С в течение 8 часов.

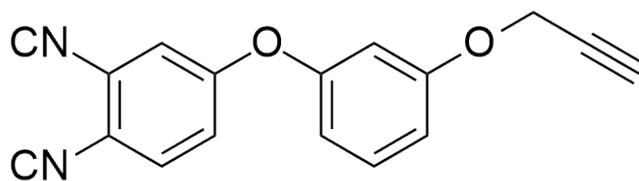


Рисунок 41 – Структура смолы содержащей фталонитрильную и пропаргильную группы

Данная смола плавится при 117 °С и имеет вязкость 224 мПа*с при 120 °С. На термограмме ДСК наблюдается начало широкого экзотермического эффекта при 242 °С с максимумом при 280 °С и ещё одним узким экзотермическим эффектом с максимумом при 310 °С (см. рисунок 42). Теплостойкость полностью сшитой смолы

составила 428 °С, что значительно выше, чем у смол, содержащих только пропаргильные группы. Температура 5 % потери массы при термической и термоокислительной деструкции лежит в области 500 °С. Коксовый остаток составляет 75 %. Механические свойства превышают значения характерные для ПМР-15 и бисмалеимидных смол и сравнимы с отверженной фталонитрильной смолой, активированной ароматическим амином.

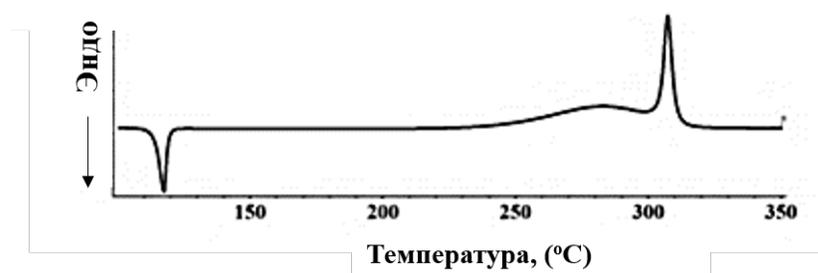


Рисунок 42 – Термограмма ДСК смолы, содержащей фталонитрильную и пропаргильную группы

В ходе сшивки фталонитрильные группы образуют гетероароматические соединения. При нагреве до 350 °С наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения нитрильной связи (2230 см^{-1}), пропадают полосы характерные для ацетиленовой группы ($3290, 2120\text{ см}^{-1}$) повышение полос поглощения триазинового цикла (1560 и 1360 см^{-1}), изоиндолинового (3400 и 1660 см^{-1}) и фталоцианинового (1010 см^{-1}) [82]. В другой работе тех же авторов повышение интенсивности полос поглощения гетероароматических циклов происходит в области 1325 см^{-1} для триазинового и 1600 см^{-1} для изоиндолинового [83]. За протеканием сшивки пропаргильной группы так же можно наблюдать с помощью ИК и ЯМР спектроскопии. При нагреве полосы поглощения характерные для ацетиленовой группы ($3290, 2120\text{ см}^{-1}$) полностью исчезают. Образуются полосы поглощения характерные для хроменого цикла в области 880 см^{-1} характерные для C—H колебаний хроменого цикла. C—O колебания хроменого цикла находятся в области $1100\text{-}1200\text{ см}^{-1}$. Также в ИК-спектрах сшитых пропаргильных смол

наблюдается образование широкой полосы поглощения —ОН групп в области 3400 см^{-1} . В твердофазном ^1H -ЯМР спектре отвержденной пропаргильной смолы сигнал 4,5 м.д. обозначает метиленовую группу, а дублет, резонирующий при 6,5 м.д., относится к этиленовому водороду хроменого цикла. В спектре ^{13}C -ЯМР абсорбция $-\text{OCH}_2$ хроменого цикла находится в области 65 м.д.

Для исследования совместной полимеризации получали смесь смол, содержащих пропаргильные и фталонитрильные группы и затем отверждали при повышенных температурах. На ^{13}C -ЯМР спектре отвержденной смолы отсутствовали сигналы ацетиленовой группы (75-80 м.д.) Также исчез сигнал нитрильной группы в области 105 м.д. В спектре отвержденного полимера отсутствует сигнал в области 65 м.д. характерного для абсорбции OCH_2 хроменого цикла, что свидетельствует о том, что пропаргильная группа с большей вероятностью активирует отверждение фталонитрильной группировки, чем подвергается гомополимеризации с образованием хромена.

В ИК-спектре, после нормирования по эфирной связи, которая не изменяется в ходе отверждения, было установлено, что конверсия нитрильной связи составила 80 % для смеси реакционных смол, на основе п-крезола. Для смеси реакционных мономеров на основе Бисфенола-А конверсия нитрильной связи составила 35 %, что вызвано влиянием стерических факторов. ИК-спектр исходной и отвержденной смеси бисфталонитрильной и биспропаргильной смол приведены на рисунке 43.

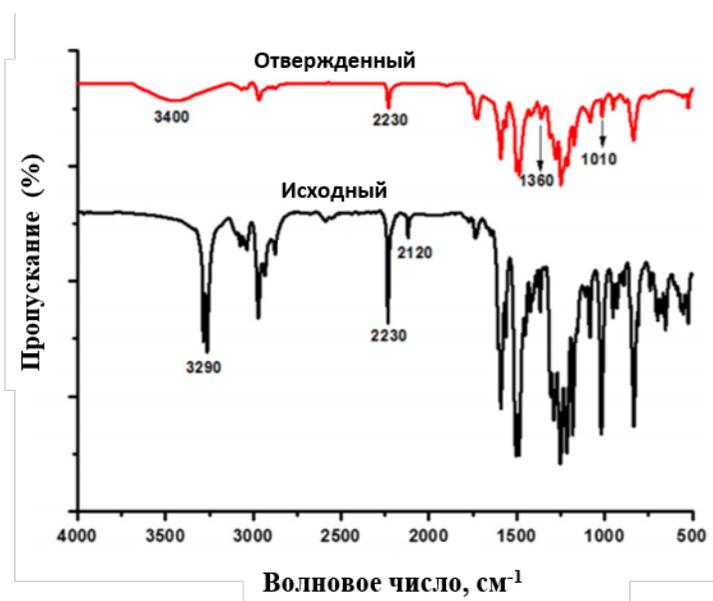


Рисунок 43 – ИК-спектры исходной и отвержденной смеси бисфталонитрильной и биспропаргильной смолы

На термограммах ДСК смеси бисфталонитрилов и биспропаргильных смол наблюдается два экзотермических эффекта, которые накладываются друг на друга. Первый при 280 °С соответствует перегруппировке Кляйзена с последующей полимеризацией пропаргильной группы. Температура пика экзотермического эффекта совпадает с температурой исходной биспропаргильной смолы без добавок. Второй пик при 310 °С, который отсутствовал на термограммах исходных смол, вероятно соответствует полимеризации нитрильных групп активированной хроменовыми группировками. Резкое изменение поведения термограммы ДСК в области 290 °С может быть вызвано полимеризацией нитрильных групп, активированных гидроксильными группами, которые образуются в ходе полимеризации или в ходе побочных реакций при сшивке пропаргильной группы. При увеличении содержания фталонитрильных фрагментов в смеси относительно пропаргильных температура начала отверждения увеличиваться. Количество тепла, выделяющегося в ходе реакции отверждения уменьшается с увеличением концентрации фталонитрильных групп. Так в случае, когда количество

фталонитрильных и пропаргильных групп составляет 1:1, количество тепла, выделяющегося в ходе экзотермической реакции, составляет 235 кДж/моль, а при соотношении 6:1 всего 79 кДж/моль. Также было проведено динамическое реологическое испытание для смеси смол. Первая производная кривой модуля накопления (dG/dT) показала три четких перехода соответствующих полимеризации пропаргильной группы (280 °C), полимеризации нитрильных групп вызванной гидроксильными группами (297 °C) и полимеризации нитрильных групп вызванной хромоновыми группами (310 °C). Реологические кривые изображены на рисунке 44.

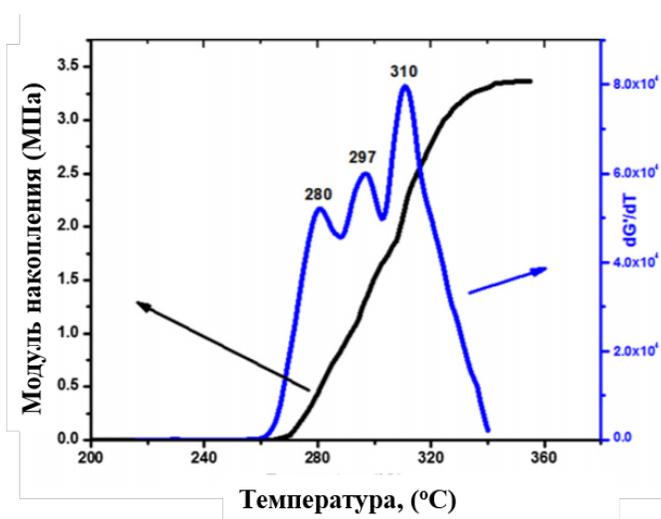


Рисунок 44 – Реологические кривые смеси бисфталонитрильной и биспропаргильной смолы

Таким образом, на основе исследований ИК-, ЯМР-спектроскопии, ДСК и реологических исследований была подтверждена возможность ускорения сшивки фталонитрильных групп пропаргильными. Активация может происходить как с помощью гидроксильных групп, так и с помощью хромонового цикла. Предполагаемый механизм активации полимеризации фталонитрильных групп пропаргильными приведен на рисунке 45.

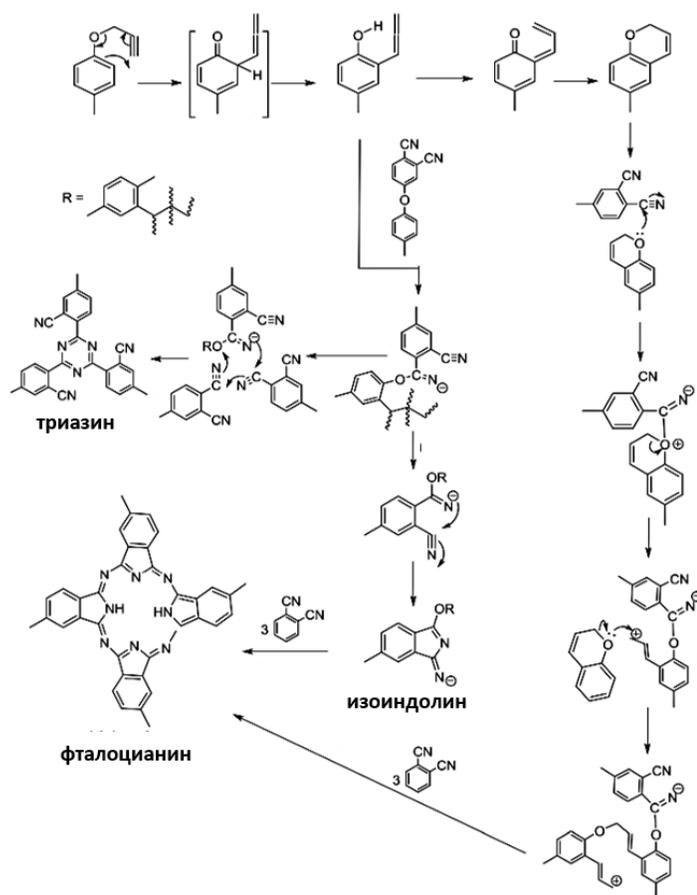


Рисунок 45 – Предполагаемый механизм ускорения полимеризации фталонитрильных групп пропаргильными

Для исследования флуорохромных структур, таких как фталоцианины, образующихся в ходе сшивки, были сняты спектры флуоресцентного излучения сшитых смол. Спектры флуоресцентного излучения сшитых смол получали при облучении 650 нм. Сшитые смолы показали образование протяженных сопряженных структур с флуорохромной природой, таких как фталоцианин, за счет наличия на спектрах интенсивной полосы излучения в области 670-720 нм.

Сшитые смолы термостабильны до 400 °С и начинают деструктурировать при 450 °С. Интересно, что с увеличением концентрации фталонитрильных фрагментов в смеси, величина коксового остатка снижалась. Это вызвано с тем, что только 35 % нитрильных групп подвергалось сшивки при выбранных условиях. Для получения

более высокой конверсии необходимо выбирать большие значения энергии активации. Максимальная температура, при которой проводили отверждение в данной работе – 330 °С в течение 6 часов.

Р. Наир и коллеги синтезировали новолак, содержащий в полимерной цепи как пропаргильные так и фталонитрильные группы. Причем соотношение пропаргильных/фталонитрильных групп в новолаке варьировалось от 1/0,15 до 1/2,3. За течением сшивки наблюдали с помощью ИК-спектроскопии, образование новых полос поглощения происходило в областях, описанных ранее. Пример ИК-спектра приведен на рисунке 46.

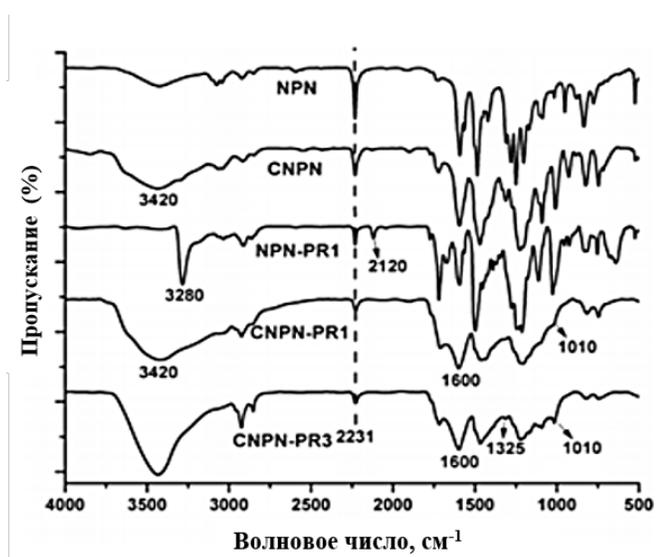


Рисунок 46 – ИК-спектры сшитых новолаков с пропаргильными и фталонитрильными группами

На ИК-спектре фталонитрильного новолака видно наличие широкого пика в области 3000-3400 cm^{-1} , вероятно соответствующего непрореагировавшим гидроксильным группам новолака. Эти гидроксильные группы могут выступать в качестве активатора полимеризации сшивки для фталонитрильных групп.

На термограмме ДСК новолака с фталонитрильными группами присутствует высокотемпературный экзотермический пик, соответствующий полимеризации

фталанитрильных групп с началом при 325 °С и пиком при 360 °С. Пропаргильный новолак начинает полимеризоваться при 172 °С и имеет пик при 260 °С. Новолак с содержанием фталанитрильных групп 87 % имеет два максимума в области 260 и 310 °С. С увеличением соотношения пропаргильных групп над фталанитрильными величина экзотермического эффекта возрастает, а разница между максимумами уменьшается. Когда содержание пропаргильных групп возросло до 70%, 2-й максимум соответствующий отверждению фталанитрильных группы почти слился с эффектом гомополимеризации пропаргильной группы. Термограммы ДСК приведены на рисунке 47.

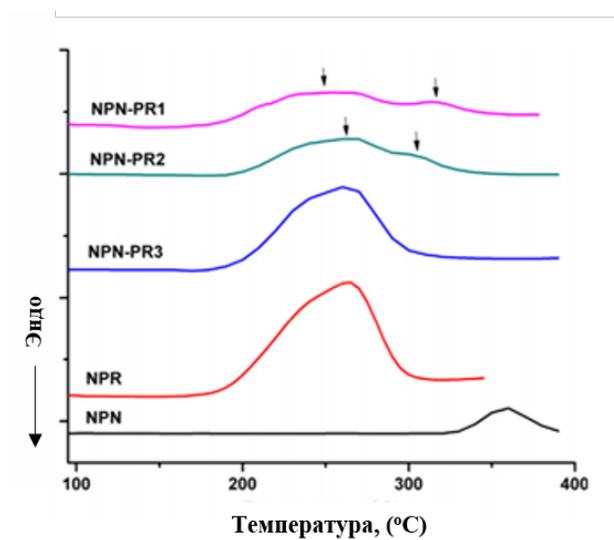


Рисунок 47 – Термограммы ДСК новолаков с разным соотношением фталанитрильных и пропаргильных групп

Первый максимум экзотермического эффекта для новолака с пропаргильными и фталанитрильными группами в области 260 °С соответствует полимеризации пропаргильной группы, второй полимеризации фталанитрильных групп. Второй максимум становится более выраженным и смещается в область более высоких температур с увеличением концентрации фталанитрильных групп относительно пропаргильных.

Предполагаемая структура сшитого новолака представлена на рисунке 48. Термическая стабильность со-сшитых полимеров выше, чем выше содержание фталонитрильных групп. Причем начало деструкции у полимера, сшитого в присутствии пропаргильной группы выше, чем у сшитого новолака только с фталонитрильными группами. Величина коксового остатка увеличивается с уменьшением концентрации пропаргильных групп в новолаке. Полимеры имеют коксовый остаток при 900 °С в области 75-78 % и температуру 5 % потери массы при термической деструкции в области 480 °С. Отверждение проводили при температурах до 350 °С в течение 4 часов.

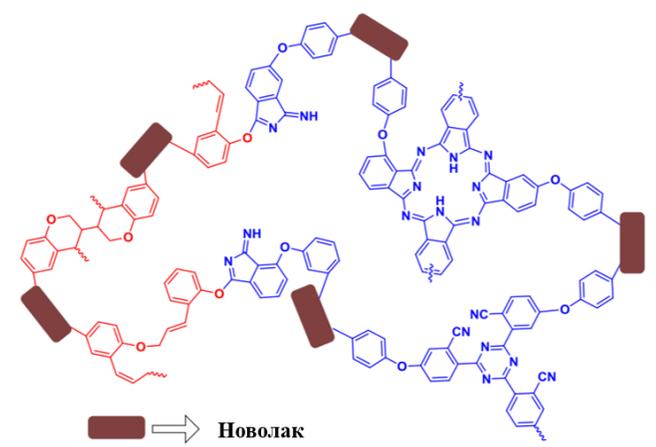


Рисунок 48 – Предполагаемая структура сшитого новолака

М. Яковлев и коллеги разработали связующие содержащие пропаргильные и фталонитрильные группы в одной молекуле. Однако, поскольку пропаргильная группа была присоединена к фосфору, а не к ароматическому кольцу, механизм ее сшивки протекал по другому механизму. Отвержденный полимер обладал высокой термической стабильностью, температура 5% потери массы составляла 451 °С [86].

Выводы из литературного обзора

Из приведенного анализа литературных данных нами было показано, что термореактивные связующие с пропаргильными группами обладают высокой термической стабильностью, способностью сшиваться без выделения

низкомолекулярных продуктов на уровне с широко используемыми реактопластами, содержащими ПЕПА группы. Также пропаргильные группы сшиваются при более высоких температурах в отличие от связующих с ацетиленовыми группами что позволяет расширить температурное “технологическое окно” переработки. Также было показано, что для синтеза мономеров позволяющих вводить ацетиленовые и ПЕПА группы в имидную цепь, необходимо использование дорогих и труднодоступных реагентов и катализаторов. В то же время, мономер для введения пропаргильных групп в имидную цепь можно синтезировать из аминофенола и пропаргильного спирта без использования труднодоступных катализаторов. Было показано, что уменьшение экзотермического эффекта, который сопровождает отверждение пропаргильных связующих, может быть достигнуто за счет увеличения молекулярной массы олигомера.

Из приведенного обзора литературы следует что фталонитрильные связующие обладают рекордными показателями по огнестойкости и теплостойкости. Однако для протекания сшивки необходимо использование отверждающих добавок. В обзоре была показана возможность использования пропаргильных групп для ускорения реакции сшивки фталонитрильных групп без отверждающих добавок. Таким образом, критический анализ данных, представленных в литературном обзоре, позволяет сформулировать следующие задачи для настоящей диссертационной работы:

- Синтезировать серию олигоимидов с боковыми пропаргильными группами -, оценить термическую стабильность сшитых полимеров.
- Изучить особенности совместной сшивки олигомеров, содержащих пропаргильные и фталонитрильные группы, в одной молекуле.
- Разработать новые термореактивные диимиды с пропаргильными группами для использования в качестве матрицы для ПКМ.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и методы исследования

4-нитрофталодинитрил (99%), 3-аминофенол (98%), 4-аминофенол (98%), пропаргиловый спирт (99%), пропаргил п-толуолсульфонат ($\geq 97.0\%$), 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксидифталевый ангидрид (97%) (ДАН), 4,4'-(гексафторизопропилидендифталевый ангидрид (99%) (6F), фталевый ангидрид (99%) (ФА), анилин (99%), м-фенилендиамин (99%), 2,2-бис-[(4-аминофеноксидифенил)пропан (98%) (ДАМ), ди-трет-бутилдикарбонат ($\geq 97.0\%$) и бензойная кислота (99%) были приобретены на Sigma-Aldrich (США). 4,4'-(4,4'-гексафторизопропилидендифеноксидифталевый ангидрид был синтезирован по ранее описанной методике [87]. 1,3,5-Тринитробензол (ТНБ) был предоставлен лабораторией ароматических азотосодержащих соединений ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского [88]. Карбонат калия (K_2CO_3), хлорид натрия ($NaCl$), хлорид олова ($SnCl_2$), гидроксид натрия ($NaOH$) и карбонат натрия (Na_2CO_3) (Русхим, Россия) перед использованием высушивали в вакууме при 120 °С в течение 6 ч. N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон (N-МП) (E.Merck, Индия) сушили над P_2O_5 и очищали вакуумной перегонкой. Тетрагидрофуран (ТГФ), метанол, дихлорметан, диоксан и трифторуксусную кислоту (E.Merck, Индия) перегоняли под вакуумом перед использованием. Диэтиловый эфир, ацетон, этилацетат, хлороформ и уксусную кислоту (Химмед, Россия) использовали без дополнительной очистки.

ЯМР-спектры регистрировали на приборе Bruker Avance II 300 спектрометре (Германия), работающего при 300 и 100 МГц для ядер 1H и ^{13}C . Химические сдвиги 1H и ^{13}C были измерены относительно остаточных сигналов соответствующих растворителей и пересчитаны к ТМС.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-спектрометра с Фурье - преобразователем Bruker Equinox 55/S (Германия). Образцы готовили путем прессования таблеток с CsI.

Масс-спектры высокого разрешения получали с помощью прибора Bruker micrOTOF II электрораспылительной ионизации (ESI) (Германия).

Исследования методом ДСК проводили на приборе PerkinElmer DSC7 (США), а также на приборе ДСК-500 (Россия).

Исследование методом термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на приборе TG50 thermobalance (США) на воздухе и в атмосфере азота при скорости нагревания 10 °С/мин и скоростью тока газа 200 мл/мин.

Реологические исследования были проведены на реометре Anton Paar MCR 501 (Австрия) с ячейкой плоскость-плоскость диаметром 15 мм.

Термомеханический анализ (ТМА) проводили методом пенетрации штока в таблетку на приборе УИП-70 при нагрузке 2,8 кг/см² и скорости нагрева 10 °С/мин.

Динамический механический анализ (ДМА) проводили на приборе TA Instruments Q800 (США) при фиксированной частоте 1 Гц с использованием ячейки для трехточечного изгиба.

Морфологию полимеров исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6000PLUS (Япония).

Анализ образцов методом широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР) проводили на дифрактометре «Bruker AXD D8» (Германия, 40 кВ, 40мА, $\lambda = 0,154$ нм).

2.2 Методика синтеза 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3-динитрила (ДНП)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ТНБ 4.26 г (0.02 моль), пропаргиловый спирт (1.23 г, 0.022 моль), K_2CO_3 (4.14 г, 0.03 моль) в смеси состоящей из 18 мл N-МП и 2 мл воды и перемешивали при 80 °С в течение 4 часов. Затем реакционную смесь высаживали в холодную воду. Осажденный продукт отфильтровывали, промывали водой, растворяли в дихлорметане, отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали в этаноле. Продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 60 °С. Выход: 44%. $T_{пл} = 126$ °С.

Расч. $C_9H_6N_2O_5$: С, 48.66; Н, 2.72; N, 12.61; эксп.: С, 48.47; Н, 2.78; N, 12.66.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3275 ($\equiv C-H$), 3108 (C—H аром.), 2126 ($C\equiv C$), 2930 и 2877 ($-CH_2-$), 1595 (C—C аром.) 1543 и 1348 ($-NO_2$), 1239 (C—O—C).

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$): δ (ppm) 8.69 (tr, 1H, $J = 1.97$ Гц, Ar—H); 8.17 (d, 2H, $J = 1.99$ Гц, Ar—H); 4.92 (d, 2H, $J = 2.43$ Гц, $-CH_2-$); 2.67 (tr, 1H, $J = 2.37$ Гц, $\equiv C-H$).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ : 158.48, 149.16, 115.78, 111.60, 77.95, 76.02, 57.14.

2.3 Методика синтеза 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3-диамина (ДАП)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ДНП 4.5 г (0.027 моль) в 100 мл диоксана при комнатной температуре. Затем $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 52 г (0.27 моль) растворяли в 110 мл концентрированной соляной кислоты и добавляли к реакционной смеси. После добавления соляной кислоты реакцию вели в течение 20 часов. После завершения реакции, систему нейтрализовали с помощью 15% раствора NaOH до нейтральной среды, выпадал осадок. ДАП экстрагировали с хлороформом и

перекристаллизовывали в толуоле. Продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 60 °С. Выход: 69%. $T_{пл}$ = 88-89 °С.

Расч.: $C_9H_{10}N_2O$: С, 66.65; Н, 6.21; N, 17.27; эксп.: С, 64.91; Н, 6.02; N, 16.62.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3441 и 3352 ($-NH_2$), 3260 ($\equiv C-H$), 3047 (C—H аром.), 2918 и 2861 ($-CH_2-$), 2123 ($C\equiv C$), 1595 (C—C аром.), 1168 (C—O—C).

1H ЯМР (300 МГц, DMSO- d_6) δ : 5.45 (m, 3H, Ar—H), 4.71 (s, 4H, $-NH_2$), 4.54, 4.53 (d, 2H, $-CH_2-$), 3.49 (t, 1H, $\equiv C-H$).

^{13}C ЯМР (100 МГц, DMSO- d_6) δ : 159.61, 150.38, 94.34, 90.36, 80.51, 77.89, 55.18.

2.4 Методика синтеза N-Бок-4-гидроксианилина (БОК-АФ)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 4-аминофенол 20 г (0,18 моль) в 90 мл ТГФ при комнатной температуре. Затем 40 г Бок₂О (0,18 моль) медленно добавляли в раствор. Реакцию вели в течение 12 часов. После окончания реакции ТГФ упаривали на роторном испарителе. Затем образец дополнительно сушили под вакуумом в течение 2 часов при 80 °С. Выход: 98%. $T_{пл}$ = 143 °С.

Расч.: $C_{11}H_{15}NO_3$: С, 62.92; Н, 7.23; N, 6.48; эксп.: С, 62.78; Н, 7.22; N, 6.32.

ИК-спектр (CsI, cm^{-1}): 3398 (O—H), 3362 (N—H), 2980 и 2870 (асимметричные и симметричные C—H колебания CH_3 группы), 1698 (C=O), 1525 (C—C аром.).

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ : 7.12 (d, 2H, $J = 8.8$ Гц, Ar—H), 6.71 (d, 2H, $J = 8.8$ Гц, Ar—H), 6.34 (br. s, 1H, N—H), 5.69 (s, 1H, O—H), 1.50 (s, 9H $-CH_3$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ : 153.78, 152.39, 130.88, 121.75, 115.85, 80.52, 28.41.

2.5 Методика синтеза N-БОК-4-аминофенил-1-пропаргилового эфира (БОК-АПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали БОК-АФ 6,27 г (0,03 моль) и NaOH 1,38 г (0,035 моль) в смеси, состоящей из 8 мл дистиллированной воды и 17 мл метанола. Смесь нагревали до 100 °С в атмосфере азота и прикапывали пропаргил п-толуолсульфонат 6,3 г (0,03 моль) в течение 20 минут. Реакцию вели 12 часов. После окончания реакции систему охлаждали и экстрагировали продукт этилацетатом. Продукт промывали водой и сушили с помощью сульфата натрия. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии с использованием дихлорметана в качестве элюента. Образец дополнительно сушили под вакуумом в течение 2 часов при 80 °С. Выход: 82%. $T_{пл} = 82$ °С.

Расч.: $C_{14}H_{17}NO_3$: C, 68.00; H, 6.93; N, 5.66; эксп.: C, 68.02; H, 7.08; N, 5.65.

ИК-спектр (CsI , cm^{-1}): 3362 (N—H), 3285 ($\equiv C-H$), 2980 и 2870 (асимметричные и симметричные C—H колебания CH_3 группы), 2134 ($C\equiv C$), 1698 ($C=O$), 1525 (C—C аром.), 1257 (C—O—C).

1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ : 7.27 (d, 2H, $J = 9.3$ Гц, Ar—H), 6.93 – 6.86 (m, 2H, Ar—H), 6.41 (br. s, 1H, N—H), 4.64 (d, 2H, $J = 9.3$ Гц, — CH_2 —), 2.49 (t, 1H, $J = 2.4$ Гц, $\equiv C-H$), 1.49 (s, 9H — CH_3).

^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 153.50, 153.08, 132.34, 120.39, 115.45, 80.34, 78.64, 75.46, 56.21, 28.36.

2.6 Методика синтеза 4-аминофенилпропаргилового эфира (4-АПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали БОК-АПР 10,7 г (0,43 моль) в смеси состоящей из 54 мл трифторуксусной кислоты и 54 мл хлороформа. Смесь нагревали до 45 °С и

перемешивали в течение 12 часов. После окончания реакции, систему доводили до нейтрального pH с использованием 3М раствора Na₂CO₃. Продукт промывали водой, экстрагировали хлороформом и сушили с помощью сульфата натрия. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Образец дополнительно сушили под вакуумом в течение 2 часов при 80 °С. Выход: 95%. T_{пл} = 52 °С.

Расч. C₉H₉NO: C, 73.45; H, 6.16; N, 9.52; эксп.: C, 73.43; H, 6.24; N, 9.48.

ИК-спектр (CsI, см⁻¹): 3463, 3353 (—NH₂), 3265 (≡C—H), 3042, 3016 (C—H аром.), 2134 (C≡C), 1515 (C—C аром.), 1264 (C—O—C).

¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ: 6.85 – 6.78 (m, 2H, Ar—H), 6.66 – 6.59 (m, 2H, Ar—H), 4.60 (d, 2H, J = 2.4 Гц, —CH₂—), 3.43 (br. s, 2H, —NH₂), 2.49 (t, 1H, J = 2.4 Гц, ≡C—H).

¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 150.67, 140.94, 116.39, 116.23, 79.14, 75.18, 56.73.

2.7 Методика синтеза реакционного олигоимида с пропаргильными и фталонитрильными группами (ОИ-ПР-ФН)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ДАН 1.04 г (2 ммоль) и 16 г бензойной кислоты (БК). После растворения ДАН добавляли ДАП г 0.162 (1 ммоль). Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании в течение 30 минут при 140 °С в атмосфере инертного газа с последующим добавлением АФФН 0.587 г (2,5 моль). Смесь перемешивали при нагревании еще в течение 2.5 часов. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашу Петри. При охлаждении до комнатной температуры происходит фазовое разделение реакционной массы с выделением БК в виде кристаллической фазы. Застывшую реакционную массу измельчали в керамической чашке; БК удаляли обработкой диэтиловым эфиром. Полученный продукт многократно промывали диэтиловым эфиром, сушили на воздухе при комнатной температуре. Затем олигомер дополнительно сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход: 93%.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C—H}$), 3074 (C—H аромат.), 2970 и 2873 (асимметричные и симметричные C—H колебания CH_3 группы), 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 (C—C аромат.), 1360 и 745 (C—N колебания имидного цикла), 1115 и 1246 (C—O—C).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.88 (d, 4H, $J = 7.2$ Гц, Ar—H), 7.73 (d, 2H, $J = 8.7$ Гц, Ar—H), 7.57 (t, 2H, $J = 8.2$ Гц, Ar—H), 7.50 - 7.46 (m, 2H, Ar—H), 7.45 - 7.41 (m, 4H, Ar—H), 7.41 - 7.37 (m, 4H, Ar—H), 7.37 - 7.28 (m, 13H, Ar—H), 7.28 - 7.24 (m, 2H, Ar—H), 7.17 (s, 2H, Ar—H), 7.10 (d, 2H, $J = 8.44$ Гц, Ar—H), 7.04 (d, 8H, $J = 8.26$ Гц, Ar—H), 4.74 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.55 (s, 1H, $\equiv\text{C—H}$), 1.76 (s, 12H, $-\text{CH}_3$).

ГПХ (ДМФА): $M_n = 7309$ г/моль; $M_w = 8657$ г/моль, PDI = 1.18.

2.8 Методика синтеза реакционного олигоимида с пропаргильными группами (ОИ-ПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали (ДАН) 1.04 г (2 ммоль) и 13 г бензойной кислоты (БК). После растворения ДАН добавляли ДАП г 0.162 (1 ммоль). Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании в течение 30 минут при 140 °С в атмосфере инертного газа с последующим добавлением анилина 0.232 г (2,5 ммоль). Смесь перемешивали при нагревании еще в течение 2.5 часов. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашу Петри. Застывшую реакционную массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром от БК. Полученный продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 80 °С. Выход: 95%.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C—H}$), 3074 (C—H аром.), 2970 и 2873 (асимметричные и симметричные C—H колебания CH_3 группы), 2231 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного

цикла), 1478 (C—C аром.), 1360 и 745 (C—N колебания имидного цикла), 1115 и 1246 (C—O—C).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.89 (d, 4H, $J = 8.33$ Гц, Ar—H), 7.52 - 7.45 (m, 4H, Ar—H), 7.45 - 7.38 (m, 13H, Ar—H), 7.36 - 7.29 (m, 10H, Ar—H), 7.15 (s, 2H, Ar—H), 7.04 (d, 8H, $J = 8.32$ Гц, Ar—H), 4.74 (s, 2H, —CH₂—), 2.57 (s, 1H, $\equiv\text{C—H}$), 1.76 (s, 12H, —CH₃).

ГПХ (ДМФА): $M_n = 7710$ г/моль, $M_w = 8740$ г/моль, PDI = 1.13.

2.9 Методика синтеза реакционного олигоимида с фталонитрильными группами (ОИ-ФН)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали (ДАН) 1.04 г (2 ммоль) и 15.5 г БК. После растворения ДАН добавляли м-фенилендиамин 0.108 г (1 ммоль). Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании в течение 30 минут при 140 °С в атмосфере инертного газа с последующим добавлением АФФН 0.587 г (2.5 ммоль). Смесь перемешивали при нагревании еще в течение 2.5 часов. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашу Петри. Застывшую реакционную массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром от БК. Полученный продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 80 °С. Выход: 90%.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C—H}$), 3074 (C—H аром.), 2970 и 2873 (асимметричные и симметричные C—H колебания CH₃ группы), 2231 (C \equiv N), 2120 (C \equiv C), 1778 и 1724 (C=O симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 (C—C аром.), 1360 и 745 (C—N колебания имидного цикла), 1115 и 1246 (C—O—C).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.89 (d, 4H, $J = 8.3$ Гц, Ar—H), 7.74 (d, 2H, $J = 8.7$ Гц, Ar—H), 7.66 - 7.62 (m, 1H, Ar—H), 7.62 - 7.60 (m, 1H, Ar—H), 7.60 - 7.57 (m, 2H, Ar—H), 7.56 - 7.49 (m, 2H, Ar—H), 7.49 - 7.44 (m, 2H, Ar—H), 7.43 - 7.40 (m, 4H, Ar—

H), 7.40 - 7.36 (m, 4H, Ar—H), 7.36 - 7.27 (m, 12H, Ar—H), 7.23 (t, 2H, J = 2.1 Гц, Ar—H), 7.11 (d, 2H, J = 7.97 Гц, Ar—H), 7.03 (d, 8H, J = 8.39 Гц, Ar—H), 1.75 (s, 12H, —CH₃).

ГПХ (ДМФА): $M_n = 7701$ г/моль, $M_w = 8869$ г/моль, PDI = 1.15.

2.10 Методика синтеза модельного диимида с пропаргильной группой

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ДАП 0.3538 г (1 ммоль), 0.6461 (2 ммоль) ФА и 9 г БК. Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании в течение 2 часов при 140 °С в атмосфере инертного газа. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашку Петри. Застывшую реакцию массу измельчали и многократно промывали диэтиловым эфиром. Полученный продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 80 °С.

ИК-спектр (KBr, см⁻¹): 3280 (≡C—H), 3074 (C—H аром.), 2120 (C≡C), 1778 и 1724 (C=O симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 (C—C аром.), 1360 и 745 (C—N колебания имидного цикла).

¹H ЯМР (300 МГц, DMSO-*d*₆) δ: 7.99 – 7.91 (m, 8H, Ar—H), 7.25 – 7.22 (m, 3H, Ar—H), 4.86 (d, 2H, J = 2.38 Гц, —CH₂—), 3.66 (s, 1H, ≡C—H).

2.11 Методика синтеза диимида на основе диангида А (ДАН-ПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ДАН 0.7 г (1.36 ммоль) и 16 г БК. Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании в течение 5 минут при 140 °С в атмосфере инертного газа с последующим добавлением 4-АПР 0.4 г (2.72 ммоль). Смесь перемешивали при нагревании еще в течение 2 часов. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашу Петри. Полученный продукт многократно промывали этиловым спиртом, затем сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход: 82%.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C—H}$), 3074 (C—H аром.), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 (C—C аром.), 1360 и 745 (C—N колебания имидного цикла), 1115 и 1246 (C—O—C).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.87 (d, 2H, $J = 8.2$ Гц, Ar—H), 7.41 (d, 2H, $J = 2.1$ Гц, Ar—H), 7.39 – 7.28 (m, 10H, Ar—H), 7.13 – 6.98 (m, 8H, Ar—H), 4.71 (d, 4H, $J = 2.4$ Гц, — CH_2 —), 2.54 (t, 1H, $J = 2.3$ Гц, $\equiv\text{C—H}$), 1.75 (s, 6H, — CH_3).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 167.01, 166.98, 163.78, 157.12, 152.71, 147.55, 134.26, 128.75, 127.88, 125.68, 125.15, 125.08, 122.99, 119.99, 115.43, 111.83, 78.22, 75.91, 56.01, 42.56, 31.02.

ГПХ (ТГФ): $M_n = 567$ г/моль, $M_w = 639$ г/моль, PDI = 1.12.

2.12 Методика синтеза диимида на основе диангирида 6F (6F-ПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона и обратным холодильником, загружали 6F 0,6 г (1.36 ммоль), 4-АПР 0.4 г (2.72 ммоль) и 3 мл уксусной кислоты. Смесь кипятили при 120 °С при перемешивании в течение 5 часов в атмосфере инертного газа. После окончания синтеза гомогенный раствор приливали к избытку дистиллированной воды при перемешивании. Продукт выпадал в виде порошка, который многократно промывали водой до нейтрального рН. Полученный продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход продукта 86%.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C—H}$), 3074 (C—H аром.), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 (C—C аром.), 1360 и 745 (C—N колебания имидного цикла), 1115 и 1246 (C—O—C).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 8.03 (d, 2H, $J = 8.0$ Гц, Ar—H), 7.92 – 7.83 (m, 4H, Ar—H), 7.34 (d, 4H, $J = 8.9$ Гц, Ar—H), 7.10 (d, 4H, $J = 8.9$ Гц, Ar—H), 4.72 (d, 4H, $J = 2.3$ Гц, — CH_2 —), 2.55 (t, 2H, $J = 2.2$ Гц, $\equiv\text{C—H}$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 166.27, 166.11, 157.36, 139.02, 135.78, 132.61, 132.32, 129.05, 127.83, 125.25, 124.55, 124.03, 121.42, 117.60, 115.50, 78.07, 75.95, 65.48, 65.15, 64.79, 55.95.

ГПХ (ТГФ): $M_n = 510$ г/моль, $M_w = 571$ г/моль, PDI = 1.12.

2.13 Методика синтеза диимида на основе диангидрида 6OF (6OF-ПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона и обратным холодильником, загружали 6OF 0.85 г (1.36 ммоль), 4-АПР 0.4 г (2.72 ммоль) и 3 мл уксусной кислоты. Смесь кипятили при 120 °С при перемешивании в течение 5 часов в атмосфере инертного газа. После окончания синтеза гомогенный раствор приливали к избытку дистиллированной воды при перемешивании. Продукт выпадал в виде порошка, который многократно промывали водой до нейтрального рН. Полученный продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход продукта 80%.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3074 ($\text{C}-\text{H}$ аром.), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 ($\text{C}-\text{C}$ аром.), 1360 и 745 ($\text{C}-\text{N}$ колебания имидного цикла), 1115 и 1246 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ : 7.92 (d, 2H, $J = 8.2$ Гц, Ar—H), 7.53 – 7.46 (m, 6H, Ar—H), 7.40 (dd, 2H, $J_1 = 8.2$, $J_2 = 2.1$ Гц, Ar—H), 7.33 (d, 4H, $J = 8.9$ Гц, Ar—H), 7.10 (t, 8H, $J = 9.3$ Гц, Ar—H), 4.72 (d, 4H, $J = 2.3$ Гц, $-\text{CH}_2-$), 2.54 (t, 2H, $J = 2.3$ Гц, $\equiv\text{C}-\text{H}$).

^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 166.77, 162.29, 157.19, 155.87, 134.39, 132.33, 129.68, 127.86, 126.15, 125.89, 125.02, 123.93, 122.15, 119.45, 118.36, 115.47, 113.02, 78.19, 75.93, 64.26, 63.92, 63.58, 56.01.

ГПХ (ТГФ): $M_n = 672$ г/моль, $M_w = 766$ г/моль, PDI = 1.14.

2.14 Методика синтеза диимида на основе диангида ДФО (ДФО-ПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ДФО 0.42 г (1.36 ммоль) и 16 г БК. Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании в течение 30 мин. при 140 °С в атмосфере инертного газа с последующим добавлением 4-АПР 0.4 г (2.72 ммоль). Смесь перемешивали при нагревании еще в течение 2 часов. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашу Петри. Полученный продукт многократно промывали диэтиловым эфиром, затем сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход: 87%.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3074 (C—H аром.), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1778 и 1724 (C=O симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 (C—C аром.), 1360 и 745 (C—N колебания имидного цикла), 1115 и 1246 (C—O—C).

^1H ЯМР (250 МГц, DMSO- d_6) δ : 8.20 – 7.93 (m, 2H, Ar—H), 7.77 – 7.50 (m, 4H, Ar—H), 7.37 (d, $J = 9.0$ Гц, 4H, Ar—H), 7.13 (d, $J = 9.0$ Гц, 4H, Ar—H), 4.87 (d, $J = 2.4$ Гц, 4H, —CH₂—), 3.61 (t, $J = 2.3$ Гц, 2H, $\equiv\text{C}-\text{H}$).

2.15 Методика синтеза диимида на основе диангида МРДА (МРДА-ПР)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали МРДА 0.56 г (1.36 ммоль) и 16 г бензойной кислоты БК. Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании в течение 5 минут при 140 °С в атмосфере инертного газа с последующим добавлением 4-АПР 0.4 г (2.72 ммоль). Смесь перемешивали при нагревании еще в течение 2 часов. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашу Петри. Полученный продукт многократно промывали этиловым спиртом, затем сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход: 85%.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3074 ($\text{C}-\text{H}$ аром.), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 ($\text{C}-\text{C}$ аром.), 1360 и 745 ($\text{C}-\text{N}$ колебания имидного цикла), 1115 и 1246 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

^1H ЯМР (250 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.97 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar—H), 7.65 – 7.44 (m, 4H, Ar—H), 7.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, Ar—H), 7.11 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, Ar—H), 6.91 (s, 2H, Ar—H), 6.84 (s, 1H, Ar—H), 4.86 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 3.61 (s, 2H, $\equiv\text{C}-\text{H}$), 2.35 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

2.16 Методика синтеза ДАН-ПР из БОК-АПР в БК

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали ДАН 0.42 г (0.81 ммоль) и 7.4 г БК. Смесь нагревали и выдерживали при перемешивании до полного расплавления БК при 140 °С в атмосфере инертного газа с последующим добавлением БОК-АПР 0.4 г (1.62 ммоль). Смесь перемешивали при нагревании еще в течение 2 часов. После окончания синтеза содержимое колбы выливали в чашу Петри. Полученный продукт многократно промывали этиловым спиртом, затем сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход: 52%.

2.17 Методика синтеза ДАН-ПР из БОК-АПР в УК

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой, трубкой для подачи аргона и обратным холодильником, загружали ДАН 0.42 г (0.81 ммоль), БОК-АПР 0.4 г (1.62 ммоль) и 2.5 мл уксусной кислоты. Смесь кипятили при 120 °С при перемешивании в течение 5 часов в атмосфере инертного газа. После окончания синтеза гомогенный раствор приливали к избытку дистиллированной воды при перемешивании. Продукт выпадал в виде порошка, который многократно промывали водой до нейтрального рН и фильтровали. Полученный продукт сушили под вакуумом в течение 2 часов при 90 °С. Выход продукта 65%.

2.18 Методика синтеза полиимида с боковыми пропаргльными группами (ПИ 9-10)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 9 г БК и 0.57 г (0.2 ммоль) ДАН. После полного растворения ДАН в расплаве БК вводили 0.404 г (0.18 ммоль) ДАМ. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение получаса при 140 °С в инертной атмосфере аргона. Затем к реакционной смеси добавляли 0.026 г (0.02 моль) ДАП и вели синтез еще 1.5 часа. После окончания синтеза реакционную смесь выливали на чашку Петри и охлаждали. Образующуюся твердую реакционную массу измельчали и удаляли БК путем ее обработки диэтиловым эфиром. Полученный продукт многократно промывали диэтиловым эфиром, фильтровали и сушили в вакууме в течение 2 часов при 80 °С.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3074 ($\text{C}-\text{H}$ аром.), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 ($\text{C}-\text{C}$ аром.), 1360 и 745 ($\text{C}-\text{N}$ колебания имидного цикла), 1115 и 1246 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

2.19 Методика синтеза олигоимидов с боковыми пропаргльными группами (ОИ 4-5, ОИ 9-10)

В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную мешалкой и трубкой для подачи аргона, загружали 9 г БК и 0.57 г (0.2 ммоль) ДАН. После полного растворения ДАН в расплаве БК вводили 0.404 г (0.18 ммоль) ДАМ. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение получаса при 140 °С в инертной атмосфере аргона. Затем к реакционной смеси добавляли 0.052 г (0.04 моль) ДАП. Спустя 20 минут вводили в систему ФА 0.058 г (0.04 моль) и вели синтез еще 1 час. После окончания синтеза реакционную смесь выливали на чашку Петри и охлаждали. Образующуюся твердую реакционную массу измельчали и удаляли БК путем ее обработки диэтиловым эфиром. Полученный продукт многократно промывали диэтиловым эфиром, фильтровали и сушили в вакууме в течение 2 часов при 80 °С.

Аналогично проводили синтез олигоимида ОИ 4-5 (с соотношением ДА-ДАМ-ДАП-ФА равным 5:4:2:2).

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3280 ($\equiv\text{C}-\text{H}$), 3074 ($\text{C}-\text{H}$ аром.), 1778 и 1724 ($\text{C}=\text{O}$ симметричные и асимметричные колебания имидного цикла), 1478 ($\text{C}-\text{C}$ аром.), 1360 и 745 ($\text{C}-\text{N}$ колебания имидного цикла), 1115 и 1246 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

2.20 Методика получения образцов углепластика на основе диимидов с пропаргильными группами

Ткань из углеродного волокна разрезали на куски размером 70 мм × 60 мм × 0,15 мм и на поверхность наносили 250 мг порошка ДАН-ПР. Композицию помещали между двумя полиимидными пленками KaptonTM, находящимися на рабочей поверхности обогреваемого прессы, и нагревали до 150°C. Через 10 минут к форме прикладывали давление 5 МПа. Затем проводили отверждение в следующем температурном режиме: 150 °C в течение 10 мин, 200 °C в течение 30 мин, 250 °C в течение 30 мин, 300 °C в течение 1 часа. Образцы углепластика на основе 6F-ПР и 6OF-ПР были получены с использованием той же процедуры.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Олигоимиды с боковыми пропаргильными группами

3.1.1. Синтез и характеристика 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамина

В данной работе был синтезирован новый, не описанный ранее мономер – 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин (ДАП). Это кристаллическое вещество с температурой плавления 85 °С является диамином с боковым пропаргильным фрагментом, способным к сшивке при повышенной температуре. Схема синтеза мономера ДАП приведена на рисунке 49. Мономер синтезировали из пропаргильного спирта и тринитробензола. Использование данного мономера открывает возможность для введения боковой пропаргильной группы в полиимидную цепь.

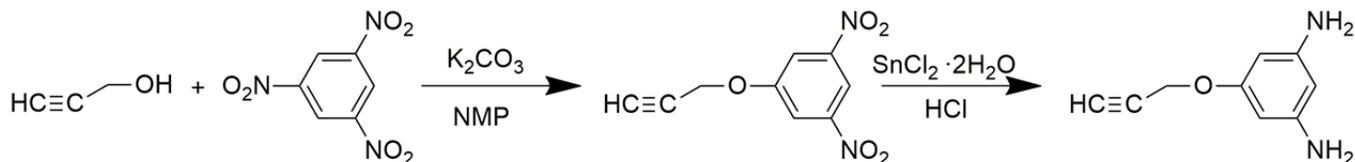


Рисунок 49 – Схема синтеза мономера ДАП

На первой стадии синтеза мономера ДАП реакцией нуклеофильного замещения тринитробензола пропаргильным спиртом получали промежуточный продукт 5-(2-пропин-1-илокси)бензол-1,3-динитрила (ДНП). Методами ^1H - и ^{13}C ЯМР-спектроскопии подтверждали химическое строение промежуточного продукта реакции, соответствующие спектры приведены на рисунке 50. Как видно из протонного спектра ДНП, в области сильных полей присутствует сигнал протона группы $\equiv\text{C}-\text{H}$ с химическим сдвигом 2.5 м.д., а также сигналы протонов $-\text{CH}_2-$ группы в области 4.9 м.д., что подтверждает замещение нитрогруппы на пропаргильную. Результаты интегрирования сигналов протонов также подтверждают, что в ходе реакции была замещена только одна нитрогруппа.

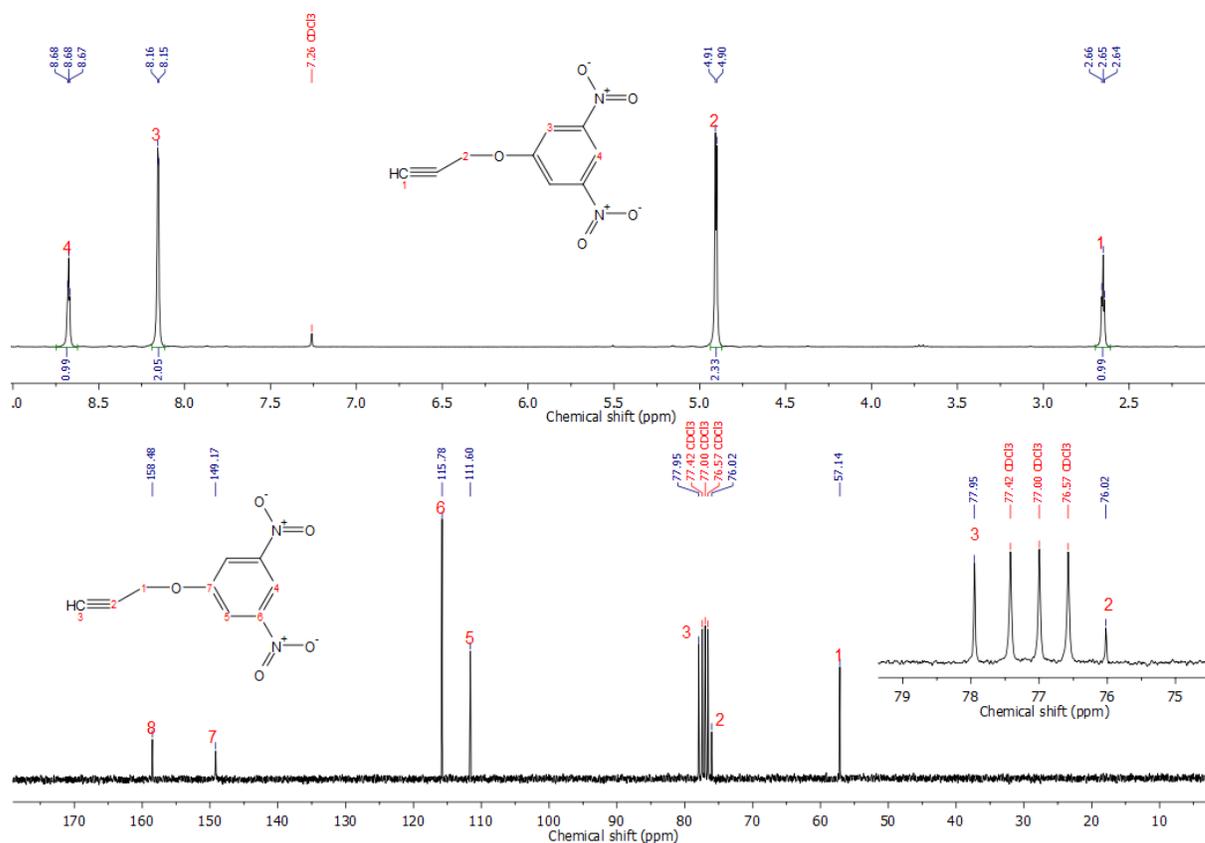


Рисунок 50 – ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры ДНП в *d*-хлороформе

На второй стадии проводили реакцию восстановления нитрогрупп ДНП с использованием хлорида олова (II) с получением конечного продукта- диамина ДАП. Восстанавливающий агент хлорид олова (II) был выбран для предотвращения протекания реакции гидролиза ацетиленовой группы пропаргильного фрагмента. ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры ДАП приведены на рисунке 51. В качестве растворителя использовали *db*-ДМСО, поскольку после восстановления нитрогрупп до аминогрупп конечный продукт ДАП терял растворимость в хлороформе. Как видно по рисунку 51, после восстановления нитрогрупп, в спектре продукта появляется широкий сигнал в области 4.71 м.д., соответствующий протонам аминогруппы. Также в спектре присутствуют сигналы ароматических протонов в области 5.44 – 5.47 м.д. и сигналы протонов пропаргильной группы при 4.53 – 4.54 м.д. и 3.48 – 3.5 м.д. Результаты интегрирования сигналов протонов, а также мультиплетность пиков соответствуют

предполагаемой структуре мономера. Результаты ^{13}C ЯМР спектроскопии также подтверждают успешное получение целевого продукта. Результаты исследования ДАП методом ИК-спектроскопии, в том числе наличие характерных полос поглощения, приведено в экспериментальной части.

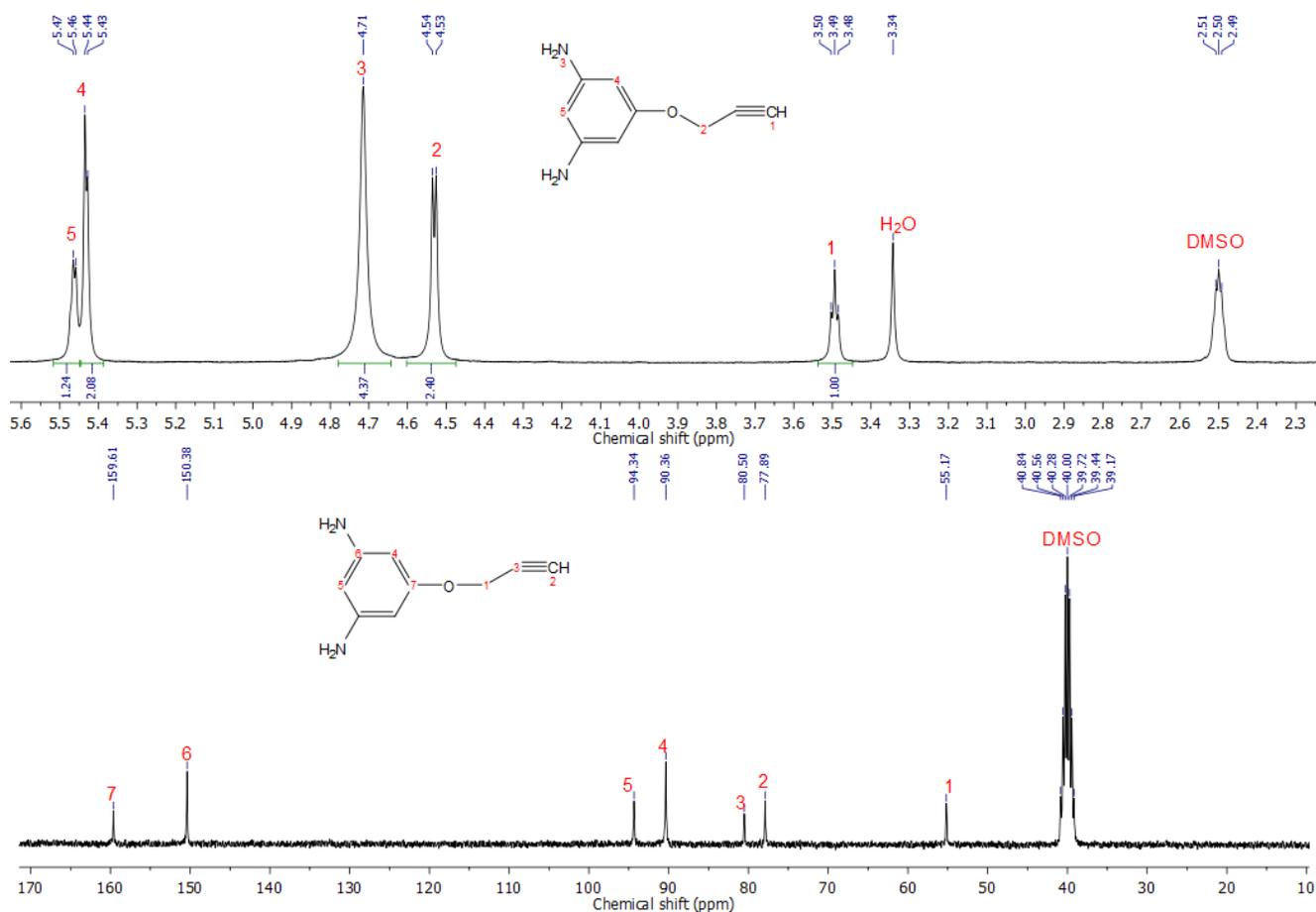


Рисунок 51 – ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры ДАП

Синтезированный мономер исследовали методом ДСК (рисунок 52). На термограмме ДСК мономера ДАП наблюдается эндотермический эффект с максимумом в области 85°C , соответствующий температуре плавления кристаллической фазы. Широкий экзотермический эффект в области $130 - 210^\circ\text{C}$ с максимумом в области 180°C , соответствует реакциям сшивки по пропаргильной группе. Такой вид термограммы мономера ДАП подтверждает получение

кристаллического вещества с температурой плавления 85 °С, содержащего пропаргильные группы, способные к термической сшивке.

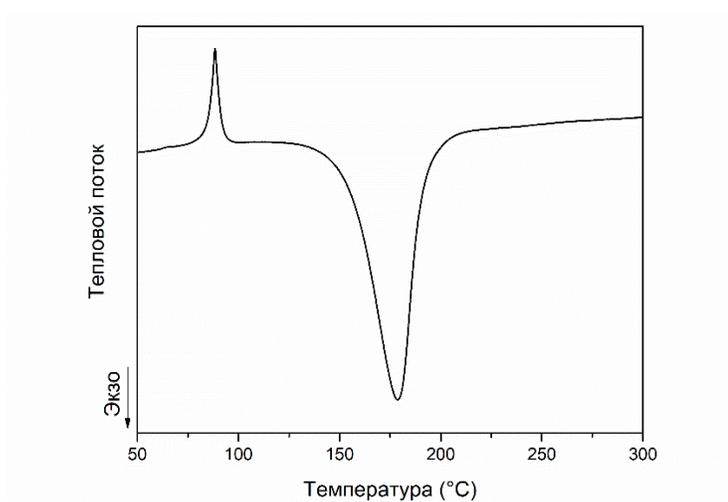


Рисунок 52 - Термограмма ДСК мономера ДАП

Для того, чтобы показать реакционную способность мономера ДАП, и изучения возможности сшивки пропаргильной группы в имидной цепи, был проведен модельный синтез реакции имидизации. В качестве модельного соединения был синтезирован диимид с пропаргильной группой на основе ДАП и фталевого ангидрида: ДАП-2ФА. Его структурная формула представлена на рисунке 53.

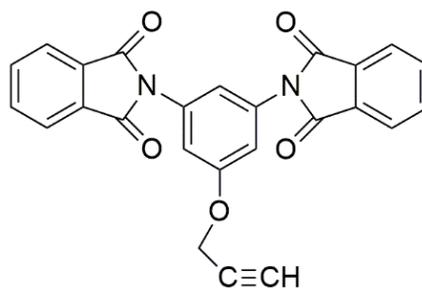


Рисунок 53 – Структура диимида на основе ДАП-2ФА

Модельный диимид получали при эквимольном соотношении аминных и ангидридных групп. Синтез вели до полной конверсии в течение двух часов. БК отмывали диэтиловым эфиром. В результате синтеза было получено кристаллическое

вещество, растворимое в ДМФА и ДМСО. Структуру синтезированного вещества подтверждали методами ИК и ^1H ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 54 приведен ^1H ЯМР-спектр ДАП-2ФА. В спектре модельного соединения присутствуют сигналы ароматических протонов от концевой фталевой ангидрида (8.02 – 7.90 м.д.), сигналы ароматических протонов ДАП (7.24 м.д.), сигналы алифатических протонов пропаргильного фрагмента (4.86 м.д.) и сигнал ацетиленового протона пропаргильного фрагмента (3.66 м.д.). Дополнительно структуру подтверждали методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения в области 1720, 1780 см^{-1} , характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связи в имидном цикле, а также полосы поглощения характерные для колебаний $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ связи ацетиленовой группы – 3280 см^{-1} и 2130 см^{-1} , соответственно. Таким образом, была подтверждена структура модельного соединения и возможность получения имидов на основе разработанного мономера ДАП.

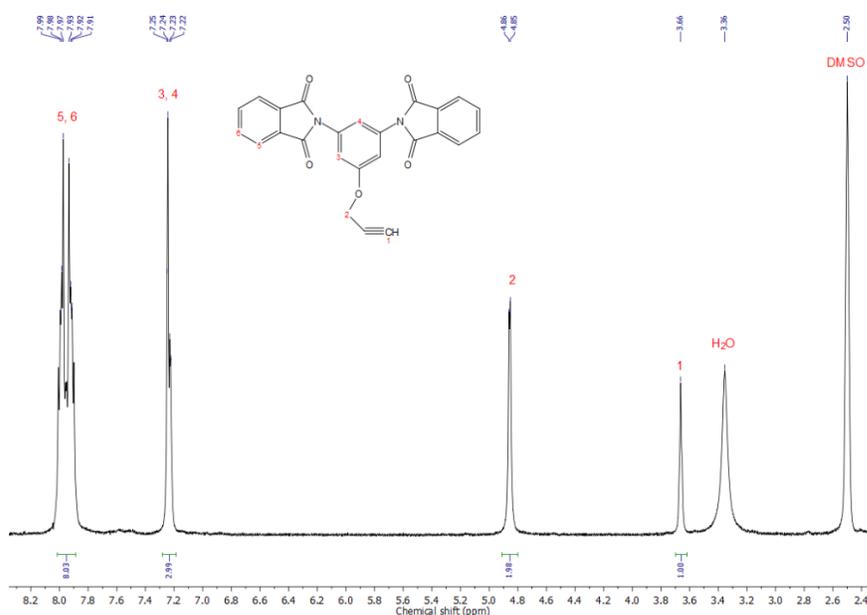


Рисунок 54 – ^1H ЯМР-спектр ДАП-2ФА

Термограммы ДСК ДАП-2ФА представлены на рисунке 55. При первом сканировании (рисунок 55, (А)) данный диимид демонстрирует эндотермический

эффект с максимумом в области 270 °С, соответствующий температуре плавления. Такая высокая температура плавления является следствием жесткой ароматической структуры и сильных межмолекулярных взаимодействий в модельном диимиде. После перехода в расплавленное состояние соединение сразу начинает сшиваться. Так как температура плавления диимида находится выше температуры сшивки свободных пропаргильных групп (как в случае мономера ДАП с температурой плавления 85 °С, у которого максимум экзотермического эффекта наблюдался при 180 °С), процесс сшивки протекает при более высоких температурах. На термограмме присутствует экзотермический эффект с максимумом в области 275 °С, что почти на 100 °С выше чем в случае ДАП. Такая задержка в термической сшивке вероятно связана с очень жесткой структурой ДАП-2ФА, которая не позволяет пропаргильным группам вступать в реакцию до плавления кристаллической фазы. Как видно по рисунку 55 (Б), при втором сканировании диимида после его нагрева до 350 °С, на термограмме отсутствует эндотермический эффект плавления и экзотермический эффект сшивки пропаргильных групп. При этом появляется эндотермический эффект в области 180°С, соответствующий температуре стеклования ДАП-2ФА.

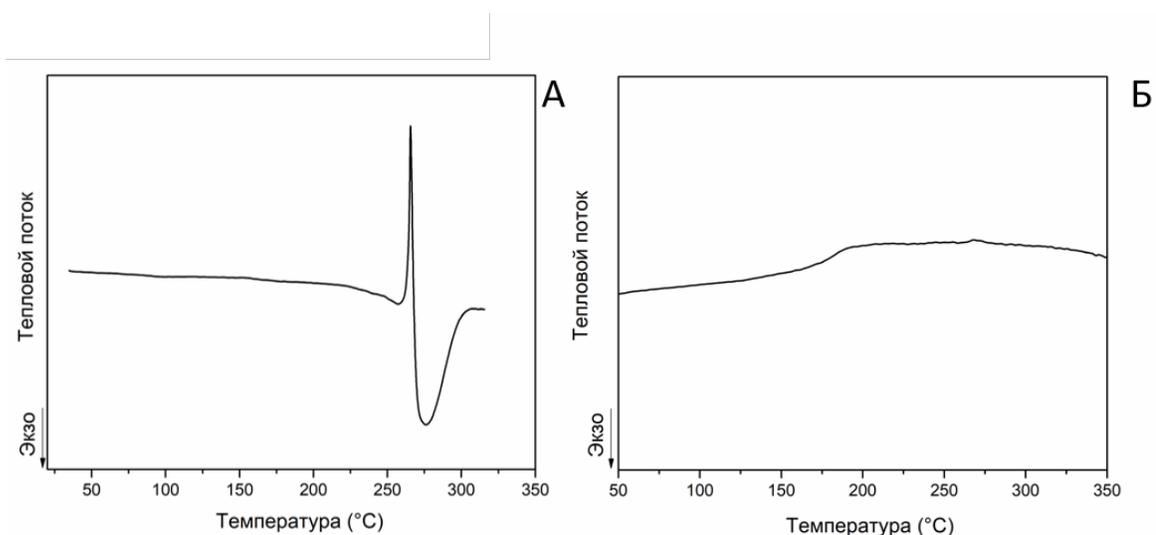


Рисунок 55 – Термограмма ДСК ДАП-2ФА: первое сканирование (А), второе сканирование после нагрева до 350 °С (Б)

Так как модельное соединение ДАП-2ФА имеет относительно небольшую молекулярную массу, то анализ структур, образующихся в процессе отверждения, методом ИК-спектроскопии становится более доступным за счет более высокой концентрации образующихся групп, в сравнении с процессом отверждения пропаргильных групп в олигомерах.

Для исследования образующихся в ходе сшивки структур был получен полностью сшитый полимер на основе ДАП-2ФА. Для этого образец был помещен под вакуум и нагрет до 300 °С в течение двух часов. Полученная данным образом пленка была исследована методами ДСК и ИК-спектроскопии. Отвержденная пленка не растворялась в органических растворителях. По данным ДСК данная пленка имела температуру стеклования 180 °С, такую же, как и на 2-ом проходе ДСК. ИК-спектры исходного и отвержденного диимида приведены на рисунке 56. ИК-спектры образцов нормировали по полосе поглощения карбонильной связи имидного цикла в области 1780 см⁻¹, так как данная связь не участвует в процессе отверждения. Поскольку для идентификации полос, образующихся в ходе отверждения, необходимо использовать достаточно концентрированные смеси образцов в CsI, полоса поглощения в области 1720 см⁻¹ может зашкаливать, однако это не влияет на качество остального спектра. В ИК-спектре отвержденного диимида исчезают полосы поглощения, соответствующие ацетиленовой группе (3280 см⁻¹ и 2130 см⁻¹), при этом появляется широкая полоса поглощения в области 3600 - 3100 см⁻¹, что указывает на возможное присутствие гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей. Свидетельством образования хроменого цикла является отсутствие полос поглощения 1045 см⁻¹, 1005 см⁻¹, 825 см⁻¹ и появление полос в области 1490 см⁻¹, 1435 см⁻¹ в спектре отвержденного образца. Таким образом, на основе модельного соединения было показано, что пропаргильный фрагмент в присутствии имидной связи сшивается с образованием хроменого цикла и гидроксильных групп.

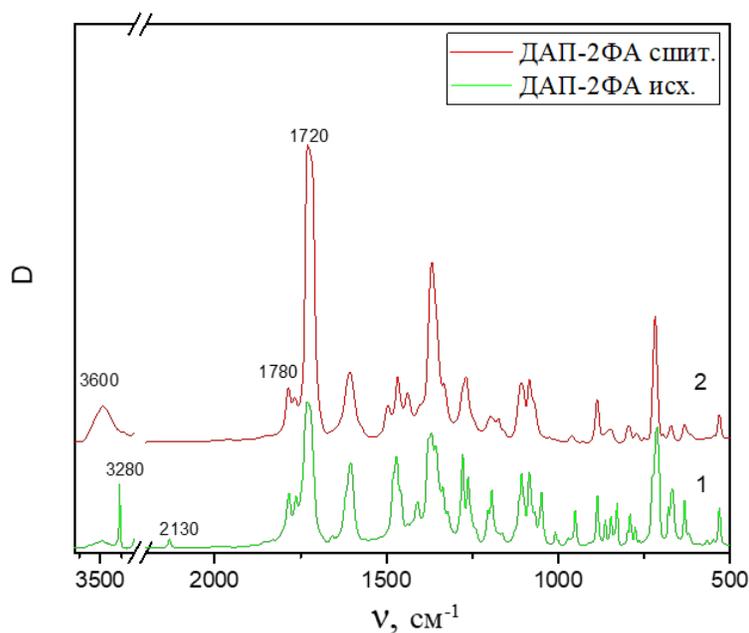


Рисунок 56 – ИК-спектры ДАП-2ФА: исходный (1) и отвержденный (2)

3.1.2. Синтез и характеристика олигоимидов с пропаргильными группами

Как было показано в литературном обзоре, пропаргильные группы способны сшиваться без выделения побочных продуктов с образованием термостойких хромоновых фрагментов. Однако, в литературе имеется всего несколько работ, посвященных синтезу и исследованию олигоимидов с пропаргильными группами, и их термические свойства не были детально изучены. Поэтому, целью данного этапа работы было получение олигоимидов с разным содержанием пропаргильных групп и разной молекулярной массой, исследование их термической и термоокислительной стабильности. Для этого синтезировали серию реакционных олигоимидов с участием нового мономера: 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамина (ДАП). Образцы полиимидов и олигоимидов с пропаргильными фрагментами получали путем сополиконденсации диангирида ДАН с диаминами ДАП и ДАМ, и фталевого ангирида (ФА). Синтез вели в три стадии. На первом этапе загружали диангирид ДАН и диамин ДАМ и перемешивали в течение 30 минут, получая олигоимид с концевыми ангиридными группами. На второй стадии загружали со-мономер –

диамин ДАП, получая олигомер с боковыми пропаргильными группами и концевыми аминогруппами. На последней стадии в систему вводили ФА, закрывая концевые аминогруппы. Для контроля молекулярной массы варьировали мольное соотношение исходных мономеров ДАН :ДАМ:ДАП:ФА. Так, в синтезе олигомера ОИ 4-5 мольное соотношение мономеров составило 5:4:2:2, а для ОИ 9-10 - 10:9:2:2. Для получения высокомолекулярного полиимида из мономерной смеси исключали фталевый ангидрид, и вели синтез в две стадии. Первую стадию синтеза ПИ вели в избытке диангирида с мольным соотношением мономеров ДАН:ДАМ=10:9, с целью получить олигоимид с концевыми ангидридными группами. На второй стадии вводили диамин ДАП, достигая эквимольного соотношения концевых групп. Таким образом был получен ПИ 9-10. Синтез всех продуктов протекал в гомогенном растворе от начала и до конца процесса. Синтез всех соединений вели методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты. Данный метод является экологически чистым и позволяет получать полностью имидизованные полиимида в одну стадию в сравнительно мягких условиях. Химическая структура синтезированных макромолекул приведена на рисунке 57. Значения логарифмической вязкости, измеренной в хлороформе, для ОИ 4-5, ОИ 9-10, и ПИ 9-10 составили 0,3, 0,6 и 1,2 соответственно. Таким образом, было показано, что, регулируя мольные соотношения мономеров, можно контролировать как молекулярную массу, так и содержание пропаргильных групп.

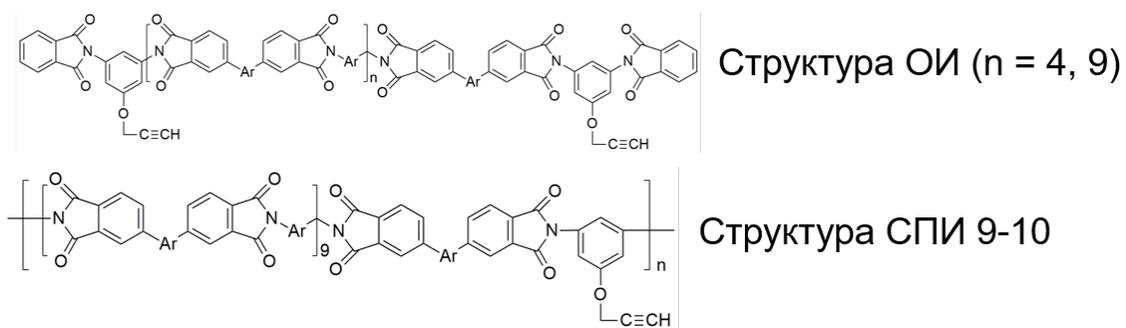


Рисунок 57 – Химические структуры синтезированных макромолекул.

На рисунке 58 приведены кривые ДСК ОИ 4-5, ОИ 9-10 и ПИ 9-10. Скорость нагрева составляла 16 °С/мин. 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 220 – 330 °С на термограммах наблюдается экзотермический эффект, соответствующий процессу сшивки по пропаргильным группам.

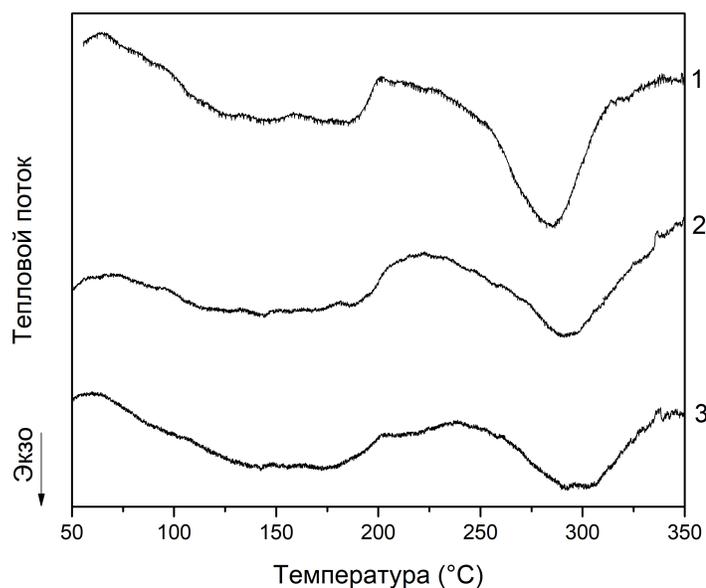


Рисунок 58 – Термограммы ДСК ОИ 4-5 (1), ОИ 9-10 (2), ПИ 9-10 (3).

За протеканием термической сшивки можно наблюдать с помощью ИК-спектроскопии. Поскольку после проведения сшивки у полимеров пропадает растворимость в органических растворителях таких, как хлороформ, ДМФА, ДМСО, N-МП и др., то исследование таких образцов растворными методами становится невозможным. На рисунке 59 приведены спектры исходного ПИ 9-10 и обработанного в термопрессе в течение 1 часа при 300 °С. Как видно по изменению интенсивности полосы поглощения в области 3288 см⁻¹, соответствующей колебаниям С—Н связи при третичном атоме углерода, после термической обработки в выбранном температурном режиме, сшивка протекает до глубоких степеней конверсий. На ИК-

спектре сшитого полимера полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для колебания С—Н связи ацетиленовой группы. Таким образом, было показано, что пропаргильная группа полностью сшивается в течение 1 часа при 300 °С

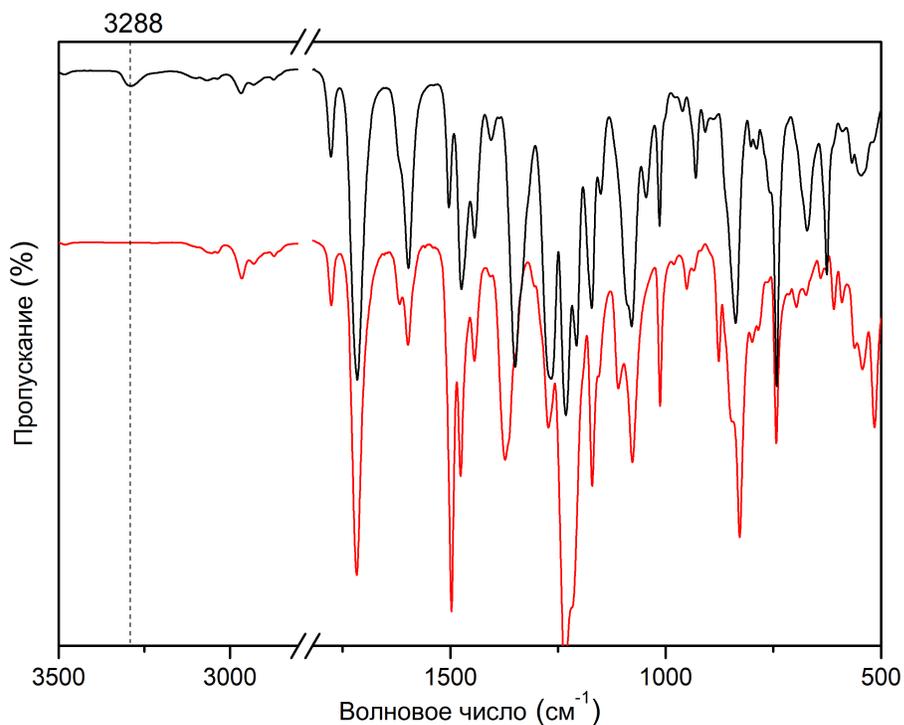


Рисунок 59 – ИК-спектры: исходного ПИ 9-10 (1) и обработанного в термопрессе (2).

Из исходного полимера были получены сшитые пленки. Для получения пленки готовили раствор полимера в хлороформе с последующей отливкой раствора на целлофане. Полученную пленку сушили под вакуумом от растворителя, а затем термически сшивали по пропаргильным группам при 300 °С в течение 1 часа. Исходная пленка ОИ 4-5 не обладала достаточной молекулярной массой для образования гибкой, прочной пленки, поэтому она не была сшита в данных условиях. Пленки более высокомолекулярных образцов ОИ 9-10 и ПИ 9-10 после сшивки демонстрировали относительные удлинения при разрыве в диапазоне 6 – 9±2 %, что является хорошим результатом для сшитых полимеров. Типичные механические кривые ОИ 9-10 и ПИ 9-10 приведены на рисунке 60 (А). Значения модуля Юнга у

обоих образцов составляют $1.7 \pm 0,5$ МПа. Образец ПИ 9-10 обладает большей величиной удлинения за счет более высокого значения молекулярной массы и меньшего содержания пропаргильных групп, которые являются центрами поперечных сшивок в полиимидной молекуле.

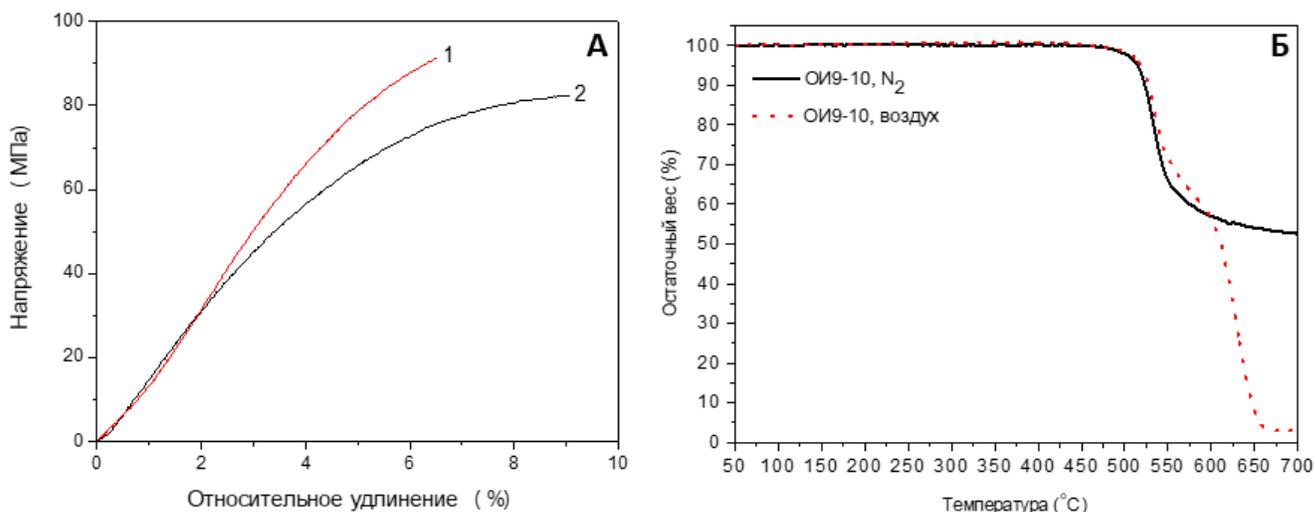


Рисунок 60 – А-Типичные кривые «растяжение – удлинение» сшитых ОИ 9-10 (1) и ПИ 9-10 (2); Б – Термограммы ТГА ОИ 9-10 в атмосфере N₂ и на воздухе.

Термическую стабильность сшитых образцов исследовали методом ТГА в атмосфере инертного газа и на воздухе. Типичная термограмма ТГА для ОИ 9-10 приведена на рисунке 60 (Б). Как видно, сшитый образец сохраняет термическую и термоокислительную стабильность вплоть до 500 °С. Результаты ТГА приведены в Таблице 8. 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 %. 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 [89].

Таблица 8. Результаты ТГА для сшитых ОИ и ПИ

Образец	$T_{10\% \text{ воздух}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{10\% \text{ N}_2} (^{\circ}\text{C})$	Коксовый остаток при 700°C в N_2 (%)
ОИ 4-5	505	515	50
ОИ 9-10	518	525	53
СПИ 9-10	516	525	50

3.2. Олигоимиды с пропаргильными и фталонитрильными группами

Фталонитрильные связующие широко известны как термостойкие полимеры с рекордными показателями по теплостойкости и огнестойкости. Как было упомянуто ранее в обзоре литературы, фталонитрильные группы не способны к отверждению без отверждающих добавок. Это приводит к необходимости проведения дополнительной стадии по смешению отверждающей добавки с фталонитрильной смолой. Обычно, для сшивки олигоимидов с фталонитрильными группами в качестве отверждающих добавок используют ароматические амины [19]. Однако, диамины могут окисляться в условиях отверждения при высоких температурах и терять свою активность. Кроме того, согласно механизму сшивки, диамин не включается в конечную сшитую структуру и находится в конечной матрице в виде низкомолекулярного вещества, ухудшая ее термические и механические свойства. Также недостатком использования аминов является возможность перехода низкомолекулярного амина в газообразное состояние при высоких температурах процесса сшивки, что приводит к образованию пор и дефектов в полимерной матрице. Поэтому, перспективной является разработка фталонитрильных систем, способных к отверждению без внешних отверждающих добавок, в которых фталонитрильная группа и группа, ускоряющая ее сшивку, будут находиться в одной молекуле [34,90–95].

Как известно из литературы, большинство ФН смол имеют высокую температуру плавления из-за наличия нитрильных групп, что приводит к уменьшению

температурного «технологического окна». В связи с этим, в данной работе мы выбрали подход с использованием относительно длинных олигоимидных структур, что должно привести к аморфизации системы и, вероятно, увеличит температурное «технологическое окно».

Главной целью данного блока научно-исследовательской работы было исследование процесса отверждения олигоимидов, содержащих терморреактивные фталонитрильные и пропаргильные группы, находящиеся в одной молекуле, без использования внешних отверждающих добавок. Для этого была поставлена цель синтезировать новый олигоимид, содержащий, как пропаргильный фрагмент внутри цепи, так и концевые фталонитрильные группы – ОИ-ПР-ФН. В качестве модельных соединений синтезировали олигомер, содержащий только боковые пропаргильные группы (ОИ-ПР) и олигомер, содержащий только концевые фталонитрильные группы (ОИ-ФН). Схема синтеза и структуры данных олигомеров приведены на рисунке 61.

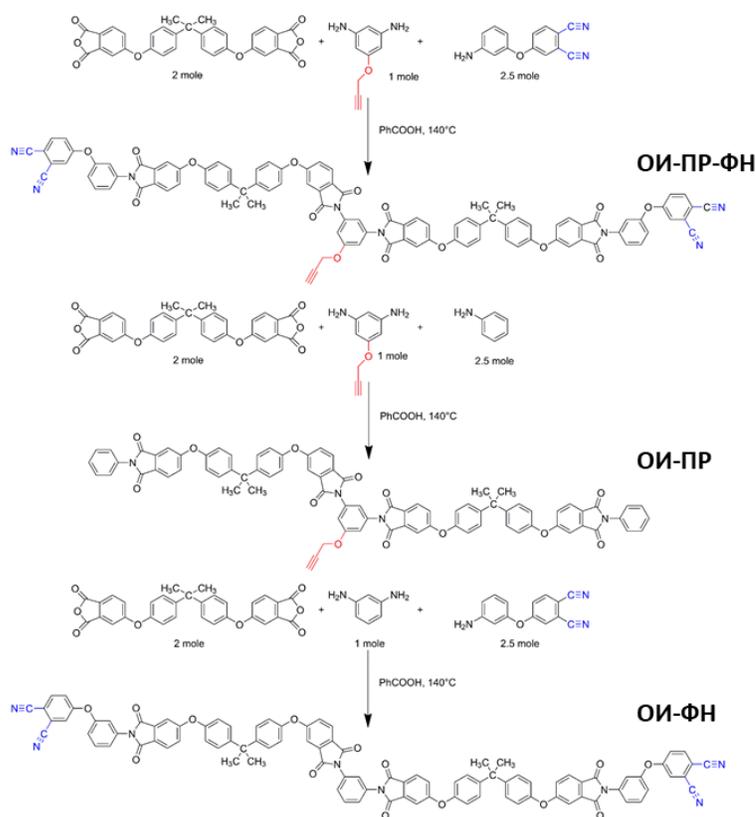


Рисунок 61 – Общая схема синтеза олигомеров: ОИ-ПР-ФН, ОИ-ПР и ОИ-ФН

Синтез олигоимидов проводили методом высокотемпературной сополиконденсации в расплаве бензойной кислоты. Загрузку мономеров осуществляли в две стадии. На первой стадии получали олигоимид с концевыми ангидридными группами со средней степенью полимеризации $n = 1$. Для этого загружали диаминный и диангидридный компонент в мольном соотношении 1:2 и вели реакцию в течение полчаса. На второй стадии загружали монофункциональный амин с избытком по амино группам и вели реакцию еще в течение 1.5 часов до полной конверсии. Непрореагировавший амин отмывали диэтиловым эфиром. Химическую структуру и степень полимеризации подтверждали спектральными методами и с помощью ГПХ. ^1H ЯМР-спектр ОИ-ПР-ФН приведен на рисунке 62. В спектре образца присутствуют сигналы алифатических протонов диангидрида ДАН в области 1.76 м.д., протоны пропаргильного фрагмента наблюдаются при 2.55 и 4.74 м.д. Ароматические протоны наблюдаются в области 7.02 – 7.89 м.д. По интегрированию сигналов протонов изопропилиденового фрагмента ДАН и сигналов протонов пропаргильной группы ДАП, подтвердили, что соотношение фрагмента ДАН к фрагменту ДАП составляет 2:1. Отношение протонов АФФН к протонам ДАН составляет 1:1. Результаты интегрирования и мультиплетность пиков согласуются с предполагаемой структурой и заданной степенью полимеризации. Подобные спектры также были получены для ОИ-ПР и ОИ-ФН и результаты приведены в экспериментальной части. Также спектры приведены в статье [96].

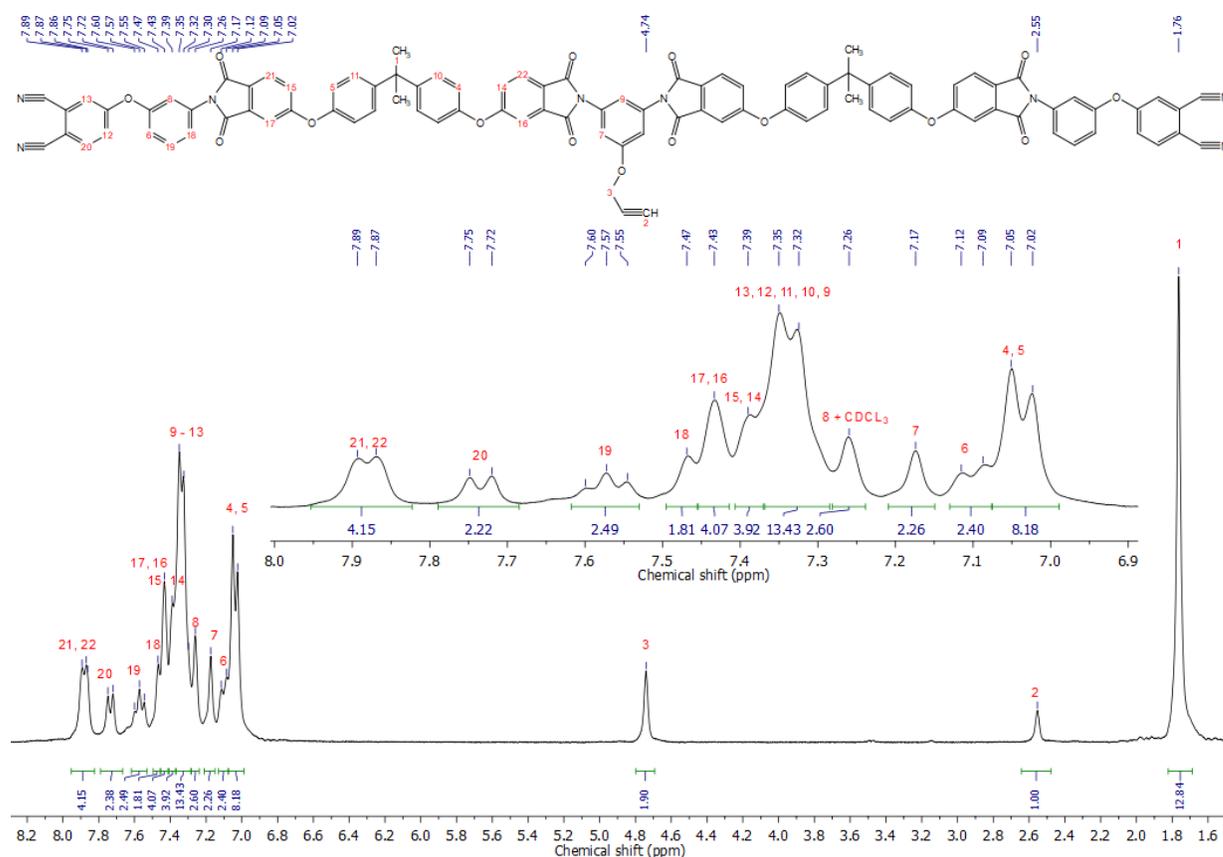


Рисунок 62 – ¹H ЯМР-спектр ОИ-ПР-ФН

На рисунке 63 приведены ИК-спектры синтезированных олигоимидов. Во всех спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний связи имидного цикла (1720, 1780, 1360, 745 см⁻¹), что подтверждает получение полностью имидизованных олигомеров. Также в спектрах присутствует полоса поглощения алифатических протонов изоиндолинового фрагмента в области 2973 см⁻¹. Полоса поглощения С≡С пропаргильного фрагмента имеет очень маленькую интенсивность в следствии низкой концентрации, поэтому о наличии пропаргильных групп можно судить по наличию полос поглощения, характерных для колебаний С—Н связи. В спектрах ОИ-ПР-ФН и ОИ-ПР имеется полоса поглощения С—Н связи ацетиленовой группы в области 3288 см⁻¹. В спектрах ОИ-ПР-ФН и ОИ-ФН имеется полоса поглощения С≡N нитрильной группы в области 2234 см⁻¹.

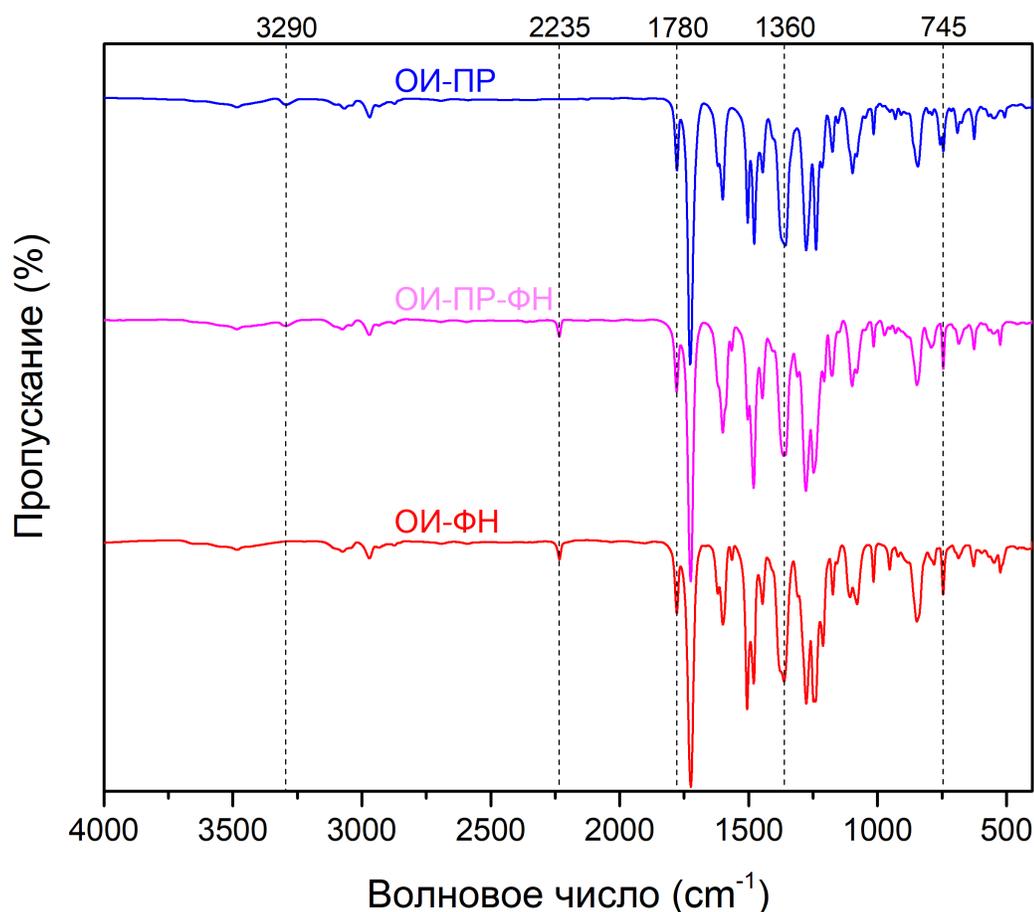


Рисунок 63 – ИК-спектры ОИ-ПР-ФН, ОИ-ПР, ОИ-ФН

Все синтезированные олигоимиды были исследованы методом ГПХ. Результаты ГПХ приведены в экспериментальной части. Все соединения продемонстрировали узкое ММР с коэффициентом полидисперсности в диапазоне 1.13 – 1.18. Таким образом, было подтверждено получение олигоимидов заданной химической структуры с заданной степенью полимеризации.

На рисунке 64 приведены термограммы олигоимидов с терморезактивными группами. Как было сказано ранее, фталонитрильные группы не способны к отверждению без добавок, поэтому на термограмме ОИ-ФН отсутствует экзотермический эффект. ОИ-ФН обладает наиболее высокой температурой

стеклования (154 °С) за счет наличия в его структуре фталонитрильных групп, которые способствуют повышению межмолекулярных взаимодействий. ОИ-ПР-ФН имеет температуру стеклования в области 140 °С, ниже чем у ОИ-ФН, поскольку в его структуре присутствует боковая пропаргильная группа. Также, на термограмме ОИ-ПР-ФН имеется два экзотермических эффекта: с максимумами в области 270 °С, и 350°С. ОИ-ПР имеет наименьшую температуру стеклования в области 126 °С, так как в отличие от вышеописанных олигоимидов у него отсутствуют боковые фталонитрильные группы. На термограмме ОИ-ПР имеется экзотермический эффект с максимумом в области 270 °С. Если сравнить термограммы ОИ-ПР с ОИ-ПР-ФН, то можно заметить, что первый экзотермический эффект, соответствующий отверждению по пропаргильной группе, полностью совпадает. Вторым экзотермический эффект, вероятно, соответствует отверждению по фталонитрильной группе.

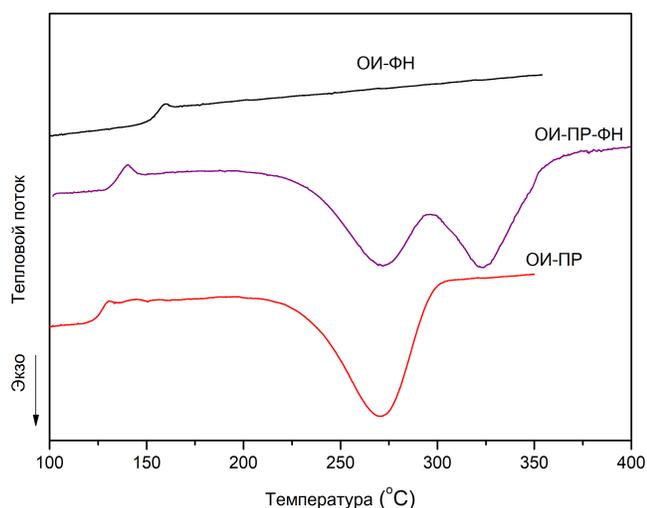


Рисунок 64 – Термограммы ДСК ОИ-ПР-ФН, ОИ-ПР, ОИ-ФН

Образец ОИ-ПР-ФН исследовали методом ДСК при разных скоростях нагрева. Была рассчитана энергия активации первой и второй реакции отверждения по методу Киссинджера и Озавы [97,98]. Оба метода не требуют никаких сведений о механизме реакции. Уравнения для расчёта энергии активации (E_a) по методу Киссинджера (1) и

Озавы (2) приведены ниже, где (ϕ) – скорость нагрева, а (T_p) – максимум экзотермического эффекта. Энергию активации двух стадий рассчитывали независимо друг от друга с допущением что дальнейшее увеличение количества интермедиатов, образовавшихся на первой стадии, не приведет к дальнейшему увеличению скорости реакции.

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = - \frac{E_a}{R} \quad (1)$$

$$\frac{d[\ln(\phi)]}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = -1.052 \frac{E_a}{R} \quad (2)$$

На рисунке 65 приведены графики расчёта энергии активации по Киссинджеру (А) и Озаве (Б). Результаты расчетов продемонстрированы в таблице 9. Методы показали близкие значения энергии активации между собой.

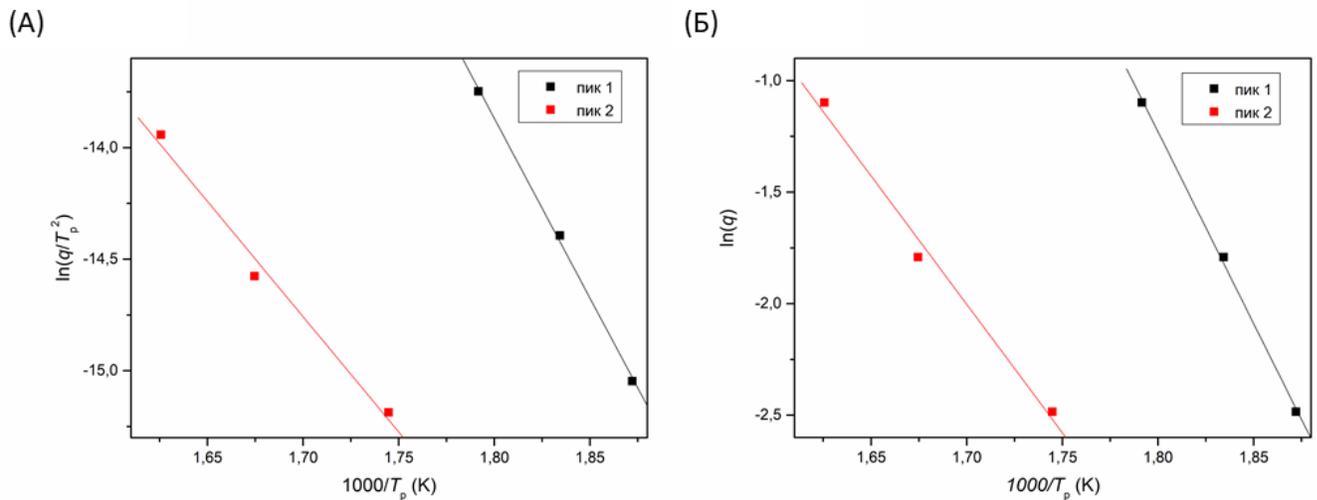


Рисунок 65 – Графики расчёта энергии активации по Киссинджеру (А) и Озаве (Б).

Энергия активации первой стадии показала большие значения по сравнению с энергией активации второй стадии. Значения энергий активации согласуются с результатами, полученными Д. Аугустином и сотрудниками для системы, состоящей из смеси двух терморепактивных смол на основе бисфенола А, с пропаргильными и

фталонитрильными группами [82]. Значения энергии активации по методу Киссенджера и Озавы для первой стадии составило 136 кДж/моль, а для второй 89 кДж/моль и 92 кДж/моль, соответственно. Данные результаты близки к значениям, полученными для олигоимида, содержащего пропаргильные и фталонитрильные группы в одной молекуле, исследованного в данной работе. Значения энергии активации второй стадии отверждения близки к энергии активации отверждения фталонитрильных групп в присутствии гидроксильных групп (90 кДж/моль). Предполагаемый механизм отверждения приведен на рисунке 45.

Таблица 9. Энергия активации, рассчитанная по методу Киссенджеру и Озаве

Стадия отверждения	Киссенджер		Озава	
	E_a (кДж/моль)	R	E_a (кДж/моль)	R
I стадия	134	0.9993	136	0.9994
II стадия	86	0.994	91	0.995

На рисунке 66 приведены ИК-спектры исходного ОИ-ПР-ФН (1) и отвержденного в разных температурных режимах: при 200 °С в течение 40 минут, 250 °С в течение 1 часа, 300 °С в течение 1 часа (2); дополнительно обработанный при 350 °С в течение 3 ч (3) и дополнительно обработанный при 380 °С в течение 3 часов (4). Так как полосы поглощения некоторых образующихся в ходе сшивки структур находятся в той же области, что и полосы поглощения имидного фрагмента, о протекании реакции можно судить по увеличению интенсивности этих полос поглощения. Так, полоса поглощения фталоциановых структур в области 1015 см⁻¹ перекрывается с полосой поглощения С—О—С фрагмента ДАН, а триазиновые структуры накладываются на полосу поглощения С—N имидного цикла в области 1360 см⁻¹. В качестве внутреннего стандарта, ИК спектры были нормированы по полосе поглощения в области 1480 см⁻¹, соответствующей колебанию ароматической С—С связи, концентрация которых не изменяется в ходе протекания сшивки.

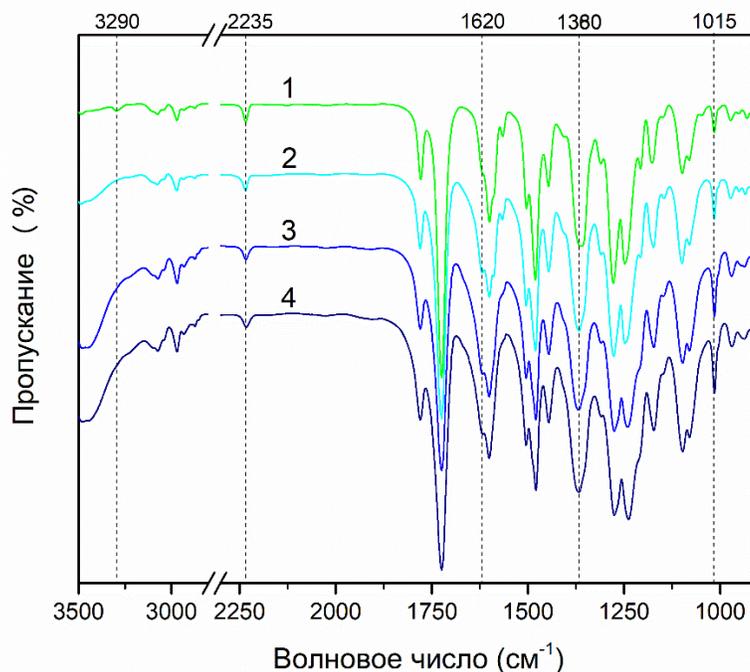


Рисунок 66 – ИК-спектры ОИ-ПР-ФН, отвержденного при разных температурах.

Низкая концентрация отвержденных структур, относительно олигоимидных фрагментов, также приводит к трудностям при идентификации сшитых структур методом ИК-спектроскопии. Однако, в ИК-спектре отчетливо наблюдается увеличение характерных полос поглощения для сшитых структур. По ИК-спектрам видно, что с увеличением времени и температуры отверждения происходит уменьшение интенсивности полос поглощения нитрильной (2235 см^{-1}) и С—Н связи ацетеленовой группы (3290 см^{-1}), а также увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для триазиновых (1325 см^{-1}), фталоцианиновых (1110 см^{-1}) и изоиндолиновых (1600 см^{-1}). Пик, соответствующий колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$, можно обнаружить даже после обработки до $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за жесткости образующихся структур, стерических затруднений и механизма сшивки фталонитрильных групп, в результате которого не все нитрильные группы образуют новые структуры. Максимум пика полосы поглощения нитрильных групп смещается от 2235 см^{-1} до 2232 см^{-1} с увеличением температуры отверждения. Смещение полосы поглощения нитрильных групп в сторону меньших волновых чисел свидетельствует о том что они

встраиваются в триазиновые циклы [60]. Кроме того, в ходе отверждения наблюдалось образование широкой полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , которые, вероятно, соответствуют образующимся гидроксильным производным, ускоряющим реакцию сшивки фталонитрильных групп.

После отверждения, образец ОИ-ПР-ФН теряет растворимость в органических растворителях (хлороформ, ДМФА, ДМСО, N-МП и др.). Термомеханические кривые исходного ОИ-ПР-ФН (1) и отвержденного при 380 °C (2) в режиме пенетрации штока приведены на рисунке 67. Исходный образец хорошо течет при температурах выше 150 °C , когда температура превышает температуру стеклования образца. Отвержденный при 380 °C образец имеет температуру стеклования выше 400 °C и не деформируется вплоть до максимальной температуры прибора.

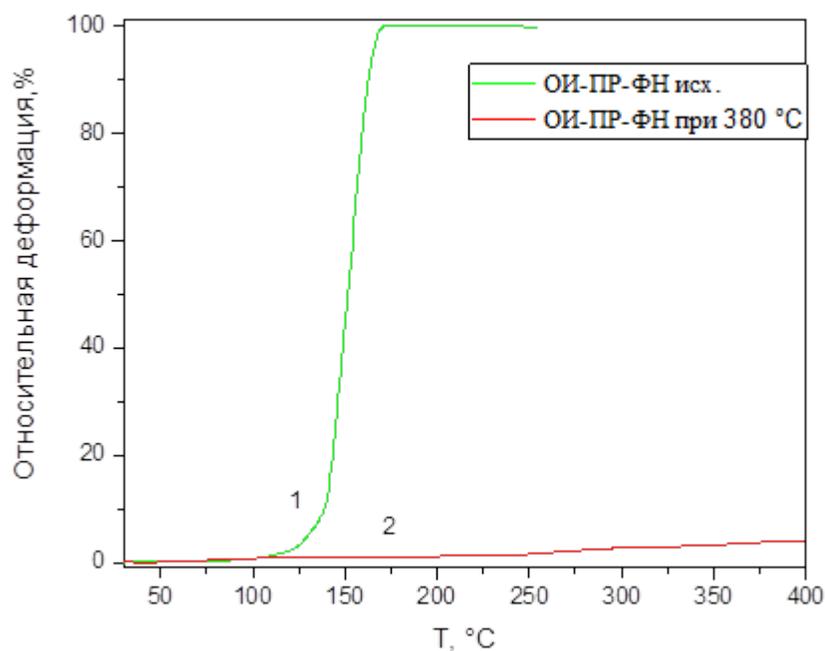


Рисунок 67 – Термомеханические кривые: исходного ОИ-ПР-ФН (1) и отвержденного при 380 °C (2).

ОИ-ПР-ФН, отвержденный при 380 °C , был исследован методом динамического механического анализа (рисунок 68). Образец продемонстрировал модуль больше 4 ГПа при 50 °C , который постепенно снижался с увеличением температуры. Тангенс

дельта имеет пик в области 420 °С и несколько вторичных пиков при меньших температурах, которые могут быть отнесены к размораживанию подвижности структур, образующихся в ходе сшивки пропаргильных групп.

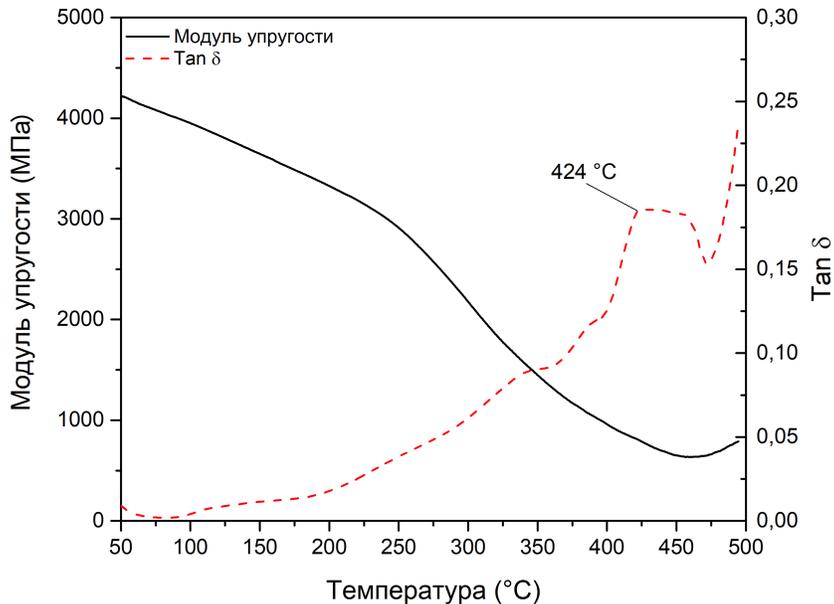


Рисунок 68 – Зависимость модуля упругости и тангенса δ от температуры для отвержденного ОИ-ПР-ФН

Также были исследованы реологические характеристики расплава образца ОИ-ПР-ФН. Для успешной переработки через расплав образец должен обладать низкой вязкостью и широким температурным «технологическим окном». На рисунке 69 приведена зависимость комплексной вязкости ОИ-ПР-ФН от температуры (А) и зависимость комплексной вязкости от времени при разных температурах (Б). Как видно по рисунку 69 (А), ОИ-ПР-ФН обладает широким температурным «технологическим окном» – разницей между температурой размягчения, когда образец имеет низкие значения вязкости, и температурой начала 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 66 (Б). По реологическим кривым видно, что при 200 °С и 220 °С, ОИ-ПР-ФН сохраняет низкие значения

вязкости в течение 1-го часа. При 240 °С и 260 °С вязкость начинает возрастать, спустя 30 минут и 10 минут, соответственно. Таким образом, по данным реологических испытаний можно сделать вывод о возможности переработки ОИ-ПР-ФН через расплав.

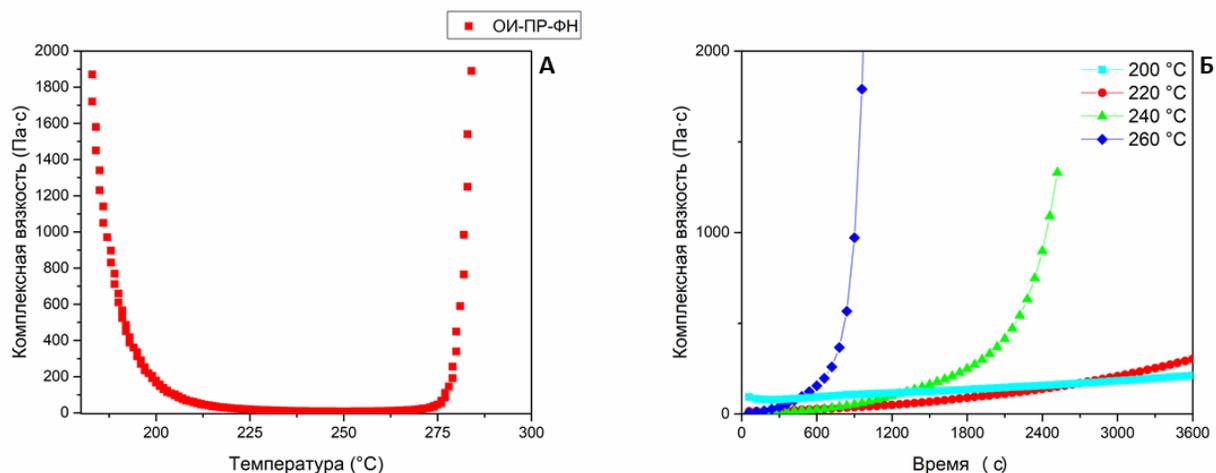


Рисунок 69 – Зависимость комплексной вязкости ОИ-ПР-ФН: от температуры (А) и от времени при разных температурах (Б)

Методом ТГА исследовали устойчивость сшитых полимеров к термической и термо-окислительной деструкции. Значения температуры 5% и 10% потери массы в атмосфере азота и на воздухе приведены в таблице 10. Из результатов видно, что увеличение температуры отверждения от 300 °С до 380 °С для ОИ-ПР-ФН приводит к закономерному 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 $T_{5\%}$ 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. По результатам ТГА, можно сделать вывод, что все исследуемые отвержденные полимеры обладают высокой стойкостью к термической и термо-окислительной деструкции.

Таблица 10 – 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 70. 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.

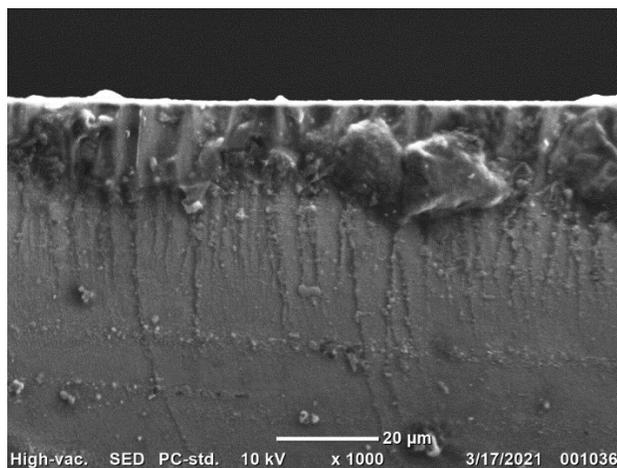


Рисунок 70 – Микрофотография СЭМ скола поверхности отвержденного ОИ-ПР-ФН

Таким образом, на данном этапе работы было разработано новое терморезистивное связующее на полиимидной основе, содержащее фталонитрильные

группы, которые способны сшиваться без использования отверждающих добавок. Было показано, что ОИ с пропаргильными и фталонитрильными группами в одной молекуле демонстрируют «ускорение» сшивки фталонитрильных групп, заключающееся в том, что реакция начинается при существенно более низкой температуре. Эффект «ускорения» происходит за счет реакции фталонитрильных групп с образующимися интермедиатами пропаргильных фрагментов. Отверждение такой системы протекает без выделения побочных газообразных продуктов. За счет использования фталонитрильных групп достигается повышенная теплостойкость и термическая стабильность. Олигоимид обладает хорошей растворимостью в органических растворителях и широким температурным «технологическим окном», что позволяет его перерабатывать как через раствор, так и через расплав. Данное вещество может иметь потенциал использования в качестве матрицы для ПКМ [96].

3.3. Диимиды с пропаргильными группами

На финальном этапе работы получали серию низкомолекулярных диимидов с концевыми пропаргильными группами. За счет наличия объемного диимидного мостика между пропаргильными группами, величина экзотермического эффекта не должна превышать 660 Дж/г [14].

3.3.1. Синтез и характеристика 4-аминофенилпропаргилового эфира

Для получения диимидов с концевой пропаргильной группой был синтезирован 4-аминофенилпропаргильный эфир (4-АПР). Его синтезировали в три стадии из п-аминофенола и тозилата пропаргилового спирта. Схема синтеза приведена на рисунке 71. Структуру всех соединений подтверждали методами ИК-, ЯМР- спектроскопии и элементного анализа. Текстовые описания спектров и результаты элементного анализа приведены в экспериментальной части.

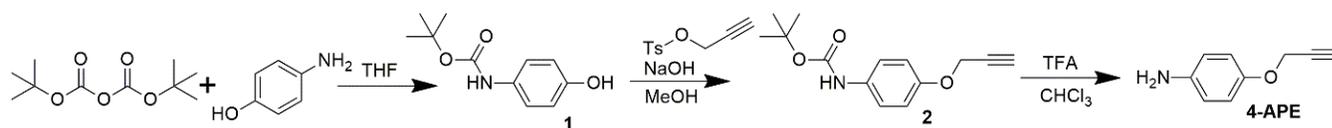


Рисунок 71 – Схема синтеза мономера 4-АПР

На первой стадии аминогруппу *p*-аминофенола защищали с использованием БОК. На второй стадии замещали гидроксильную группу с помощью тозилата пропаргилового спирта. После протекания реакции на спектре появляются сигналы, соответствующие протонам $\text{—CH}_2\text{—}$ в области 4.64 м.д. и $\equiv\text{C—H}$ в области 2.49 м.д., что подтверждает успешное замещение гидроксильной группы на пропаргил эфирную. На последней стадии синтеза проводили снятие БОК-защиты с использованием трифторуксусной кислоты. ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры конечного продукта, моноамина 4-АПР, приведены на рисунке 72. В спектре конечного продукта после снятия защиты пропадают сигналы, характерные для алифатических протонов БОК-защиты в области 1.49 м.д., также отсутствует сигнал N—H группы в области 6.41 м.д. При этом в спектре 4-АПР появляется сигнал, соответствующий протонам —NH_2 группы в области 3.43 м.д., что подтверждает успешное протекание реакции. Результаты интегрирования сигналов протонов, а также мультиплетность пиков соответствует предполагаемой структуре.

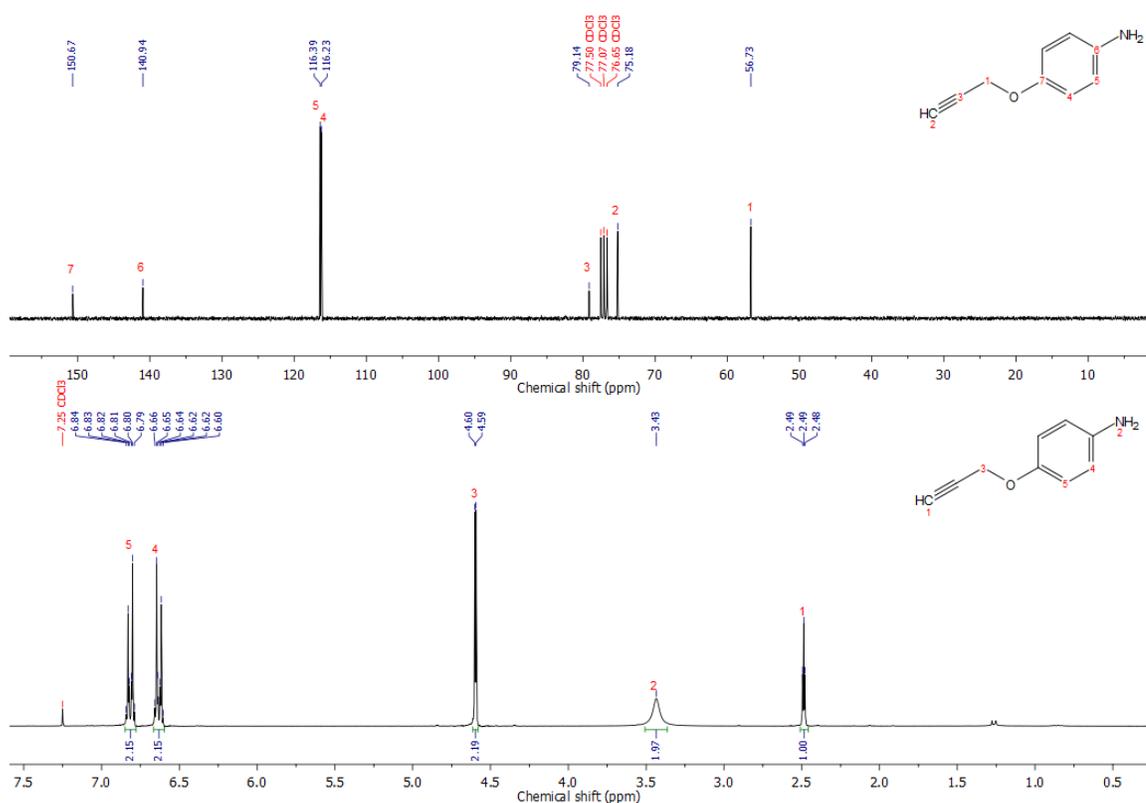


Рисунок 72 – ^{13}C и ^1H ЯМР-спектры мономера 4-АПР в d-хлороформе

3.3.2. Синтез и характеристика диимидов

На основе мономера 4-АПР синтезировали серию новых, не описанных ранее в литературе диимидов с концевыми пропаргильными группами. Схема синтеза диимидов приведена на рисунке 73. 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. Необходимость в смене реакционной среды вызвана высокой растворимостью продуктов реакции, близкой к бензойной кислоте. ДАН-ПР, 6F-ПР и 6OF-ПР растворяются в стандартных органических растворителях (хлороформ, ДМФА, ДМСО, N-МП и др.), а также в ацетоне и диэтиловом эфире. При этом, 6F-ПР и 6OF-ПР растворяются в гексане и этиловом спирте, поэтому выделение и очистка продуктов от бензойной кислоты становится менее эффективной. В этой связи данные

продукты синтезировали в уксусной кислоте, отмывка которой проводится водой до нейтрального pH.

Дополнительно, в ходе данной работы была показана возможность использования аминов с БОК-защитой в качестве реагентов для синтеза диимидов. Это позволяет уменьшить количество стадий синтеза мономера и упростить методику. Диимид на основе диангирида А и 4-АПР (ДАН-ПР) был синтезирован из БОК-АПР как в уксусной, так и в бензойной кислоте с получением целевого продукта (рисунок 73). Это подтверждает возможность совмещения реакции снятия БОК-защиты и реакции конденсации с образованием диимида в среде карбоновых кислот таких, как уксусная и бензойная. Стоит отметить, что 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.

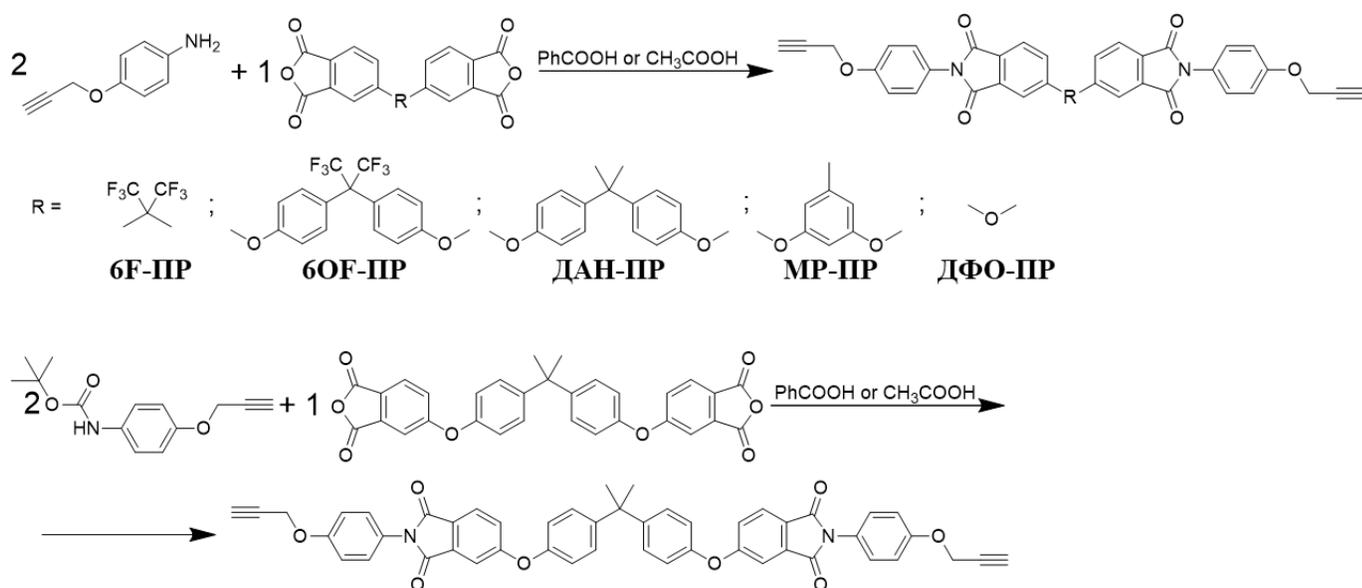


Рисунок 73– Схема синтеза серии диимидов с концевыми пропаргильными группами

В ходе данной работы был использован новый, синтезированный для целей этой работы метил-резорциновый диангидрид (МР) [99]. На его основе, а также на основе

более жесткого диангидрида ДФО были синтезированы диимиды с концевыми пропаргильными группами. Однако данные продукты имели меньшую растворимость в ряду синтезированных диимидов и не растворялись в низкокипящих легколетучих растворителях таких, как диэтиловый эфир, ацетон, хлороформ и ТГФ.

Структуру синтезированных диимидов подтверждали методом ИК- и ЯМР спектроскопии. Текстовое описание ИК- и ЯМР-спектров приведено в экспериментальной части. Типичный ^1H и ^{13}C ЯМР спектр 6F-ПР приведен на рисунке 74. В протонном спектре присутствуют типичные сигналы пропаргильной группы в области 4.72 и 2.55 м.д. Также в спектре присутствуют сигналы ароматических протонов в области 8.04 – 7.09 м.д. В ^{13}C ЯМР спектре присутствует мультиплет, соответствующий атому углерода, связанного с тремя атомами фтора в области 129.0 – 117.6 м.д. (6), а также сигналы третичного углерода ацтеленовой связи в области 78.07 и 75.95 м.д. В ИК-спектрах диимидов присутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний $\equiv\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ связей в области 3280 и 2120 cm^{-1} , соответственно. Подтверждением образования имидной связи является наличие полос поглощения, характерных для симметричных и асимметричных колебаний карбонильной связи имидного цикла в области 1778 и 1724 cm^{-1} , а также наличие полос поглощения в области 1360 и 745 cm^{-1} , характерных для колебаний $\text{C}-\text{N}$ связи имидного цикла.

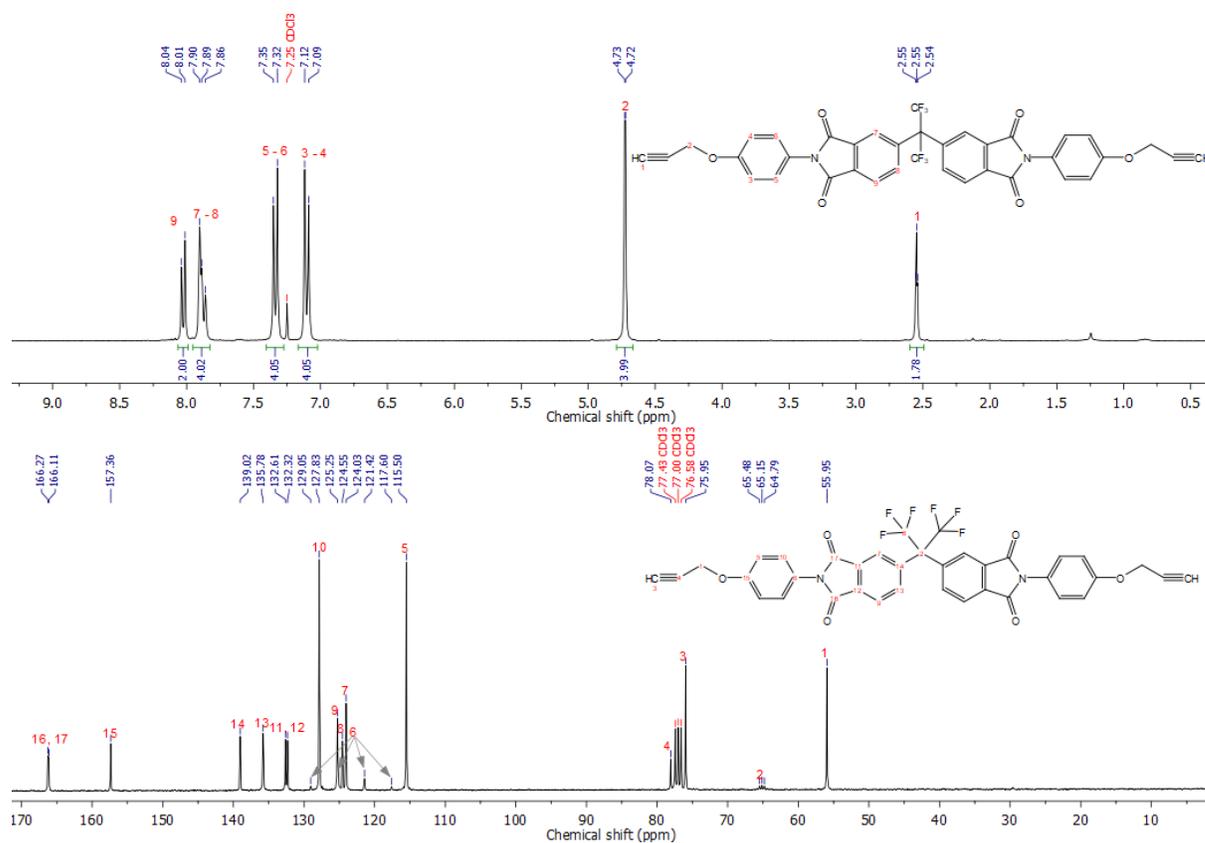


Рисунок 74 – ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры диимида 6F-PP в d-хлороформе

Диимиды ДАН-PP, 6F-PP и 6OF-PP были проанализированы методом ГПХ с использованием ТГФ в качестве элюента и колонки для низкомолекулярных веществ (100 – 3K MW). Все образцы демонстрируют узкое молекулярно-массовое распределение ($\text{MMP} < 1.14$). Значение M_w и M_n , полученные по результатам ГПХ, коррелируют с теоретической молекулярной массой диимидов. Таким образом была подтверждена химическая структура синтезированных продуктов.

Все синтезированные диимиды с концевыми пропаргильными группами были исследованы методом ДСК. На рисунке 75 приведены термограммы ДСК диимидов МР-PP и ДФО-PP. Как видно из рисунка, диимид на основе метил-резорцинового диангидрида (МР-PP) имеет температуру плавления в области 210 °С. Образец ДФО-PP имеет температуру плавления 257 °С, которая превышает температуру начала сшивки по пропаргильным группам. Оба образца демонстрируют высокие

температуры плавления в связи с большой жесткостью структуры диангидридной компоненты. Это приводит к тому, что величина температурного «технологического окна» для диимида МР-ПР составляет всего 10 °С, а у ДФО-ПР оно полностью отсутствует. Таким образом, данные диимиды имеют плохую растворимость в органических растворителях, высокие температуры плавления и маленькое «технологическое окно», что затрудняет переработку данных диимидов в качестве связующих для ПКМ. Дальнейшая работа была сконцентрирована на диимидах с высокой перерабатываемостью.

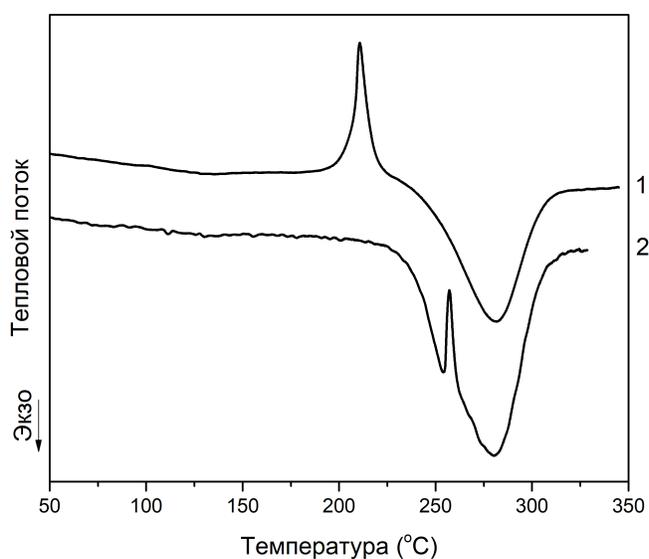


Рисунок 75– Термограммы ДСК первого прохода: 1 – МР-ПР, 2 – ДФО-ПР.

Диимиды ДАН-ПР, 6F-ПР, 6OF-ПР также исследовали методом ДСК, термограммы первого прохода приведены на рисунке 76 (А). На термограммах всех диимидов присутствует экзотермический эффект в области 220 – 310 °С, соответствующий реакциям сшивки пропаргильных групп. Величина теплового эффекта зависит от молекулярной массы и для диимидов ДАН-ПР, 6F-ПР и 6OF-ПР 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-ПР является закристаллизованным с

температурой плавления 158 °С. Введение объемных фторированных заместителей приводит к аморфизации и появлению температуры стеклования на термограммах 6F-ПР и 6OF-ПР при температурах 87 °С и 83 °С, соответственно. На кривой ДСК для 6F-ПР присутствует холодная кристаллизация и плавление при температуре 179 °С. Энтальпия кристаллизации и плавления имеют одинаковую величину и составляют 7 Дж/г. Также был исследован второй проход для всех образцов, нагретых до 200 °С и охлажденных до 50 °С со скоростью 20 °С/мин. Термограммы второго прохода приведены на рисунке 76 (Б). На термограммах второго прохода отсутствуют фазовые переходы первого рода и на всех кривых имеются эндотермические эффекты, соответствующие температуре стеклования в области 79 – 84 °С. Результаты анализа диимидов методом ДСК приведены в таблице 11. Отсутствие фазовых переходов первого рода может быть связано с началом протекания частичной сшивки при 200 °С, 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.

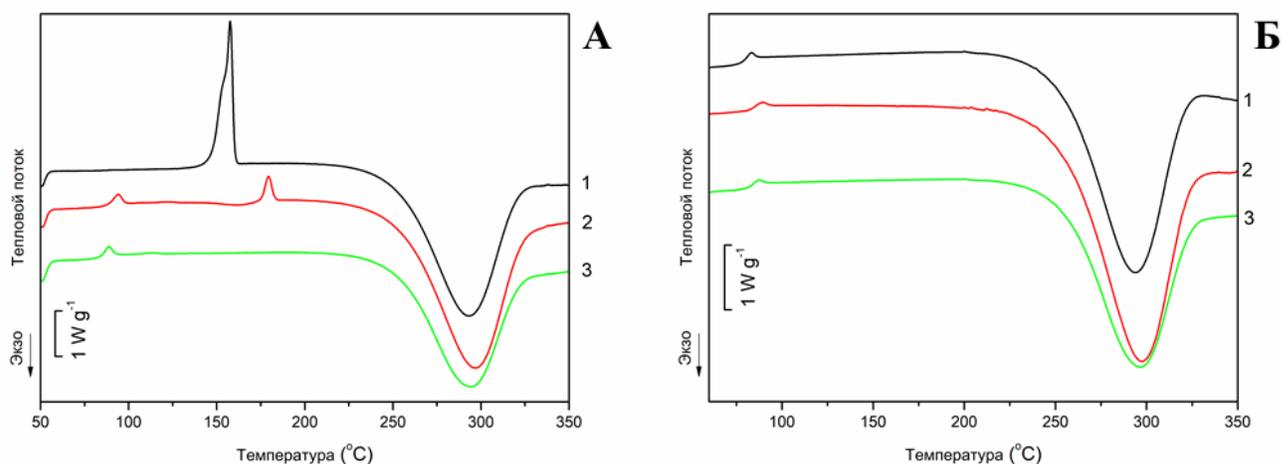


Рисунок 76– Термограммы ДСК первого (А) и второго прохода с нагревом до 200 °С (Б): 1 – ДАН-ПР, 2 – 6F-ПР, 3 – 6OF-ПР.

Таблица 11 – Результаты ДСК для диимидов.

Образец	I нагрев T_g (°C)	II нагрев T_g (°C)	T_m (°C)	T_{exo} (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)
ДАН-ПР	-	79	158	292	-394
6F-ПР	87	84	179	295	-416
6OF-ПР	83	83	-	292	-335

Для подтверждения наличия кристаллической фазы диимиды были исследованы методом широкоугольного рентгенового рассеяния (ШУРР). Дифрактограммы диимидов приведены на рисунке 77. 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 уже демонстрировал наличие кристаллической фазы с четкими рефлексами на дифрактограмме ШУРР.

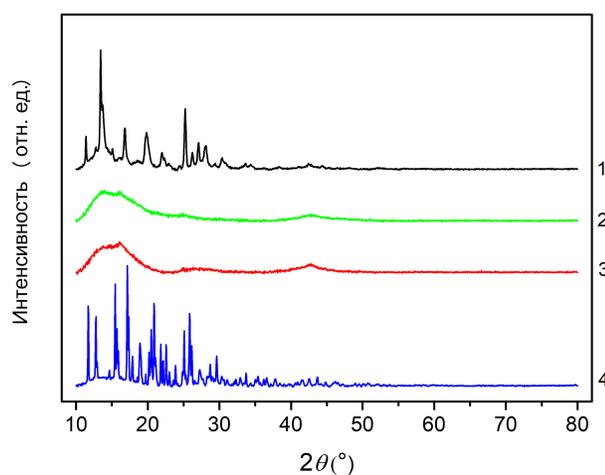


Рисунок 77 – Дифрактограммы ШУРР: 1 – ДАН-ПР, 2 – 6OF-ПР, 3 – 6F-ПР, 4 – 6F-ПР, закристаллизованный в течение 1 часа при 155 °С.

За протеканием сшивки по пропаргильным группам следили с помощью ИК-спектроскопии, поскольку у отвержденных полимеров отсутствует растворимость в органических растворителях. На рисунке 78 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 $\text{C}\equiv\text{C}$ при 2115 см^{-1} и $\equiv\text{C}-\text{H}$ при 3288 см^{-1} . Таким образом сшивка по пропаргильным группам протекает до полных конверсий в выбранном температурном режиме.

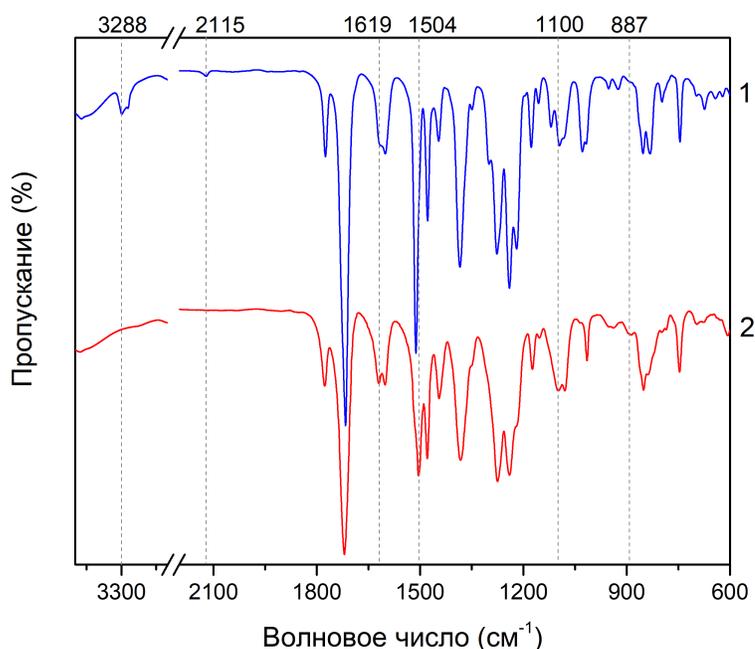


Рисунок 78 – ИК-спектры: 1 – исходного ДАН-ПР, 2 – отвержденного ДАН-ПР.

В спектре отвержденного диимида также наблюдается появление новых полос поглощения, характерных для колебаний связей хроменого цикла в области: 1619 см^{-1} характерных для колебаний $\text{C}=\text{C}$ хроменовой группы, при 1504 см^{-1} соответствующие колебаниям мета- и пара- замещенного ароматического кольца, при 1100 см^{-1} соответствующие колебаниям $\text{O}-\text{CH}_2$ группы циклического эфира, при 887 см^{-1} соответствующие колебаниям $\text{C}-\text{H}$ три замещённого ароматического кольца. Результаты ИК-спектроскопии позволяют подтвердить механизм термической сшивки пропаргильной группы в синтезированном диимиде ДАН-ПР. Схема

механизма термической сшивки приведена на рисунке 79. После отверждения у полимеров отсутствует растворимость в органических растворителях (хлороформ, ДМФА, ДМСО, N-МП и др.).

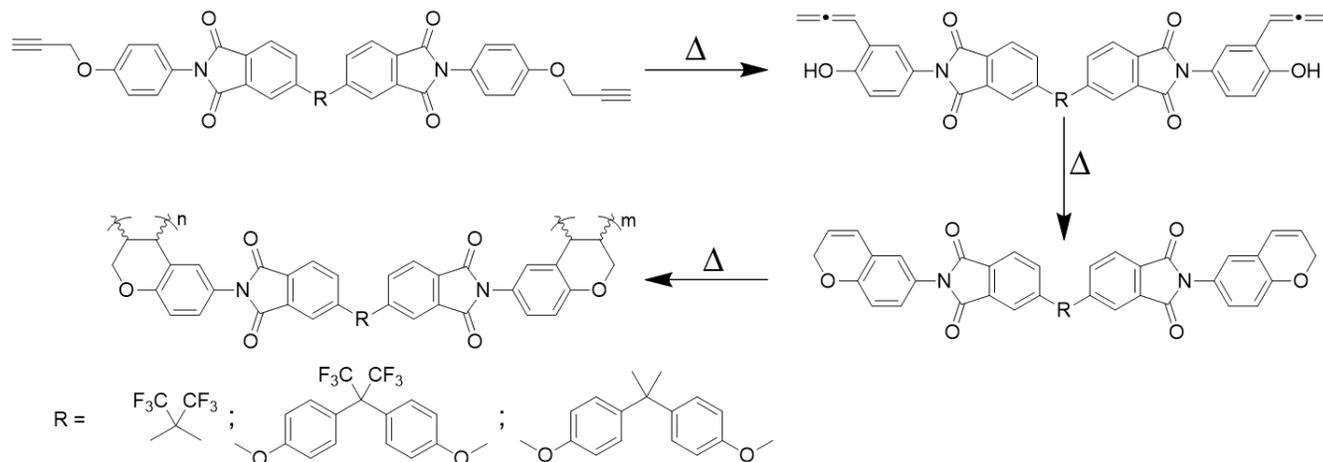


Рисунок 79 – Схема термической сшивки диимидов с концевыми пропаргильными группами

Была исследована зависимость комплексной вязкости диимидов от температуры. Как видно по рисунку 80, 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, при 160 °С и 180 °С, соответственно. Затем значения комплексной вязкости образцов выходят на плато и сохраняется с повышением температуры. После достижения 260 °С вязкость начинает постепенно возрастать. Это связано с отверждением диимидов по пропаргильным группам с повышением 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.

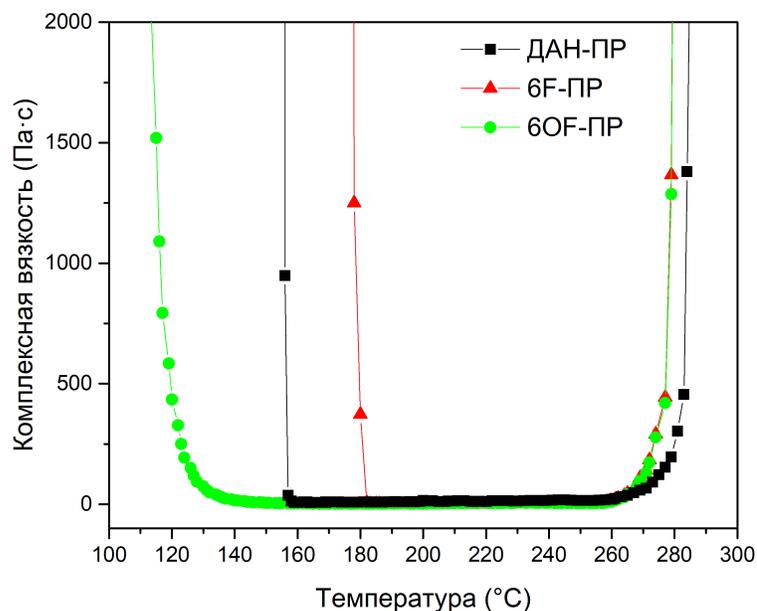


Рисунок 80 – Зависимость комплексной вязкости от температуры.

Отвержденные диимиды исследовали методом ТГА в атмосфере инертного газа и на воздухе. Результаты термогравиметрического анализа для диимидов приведены в таблице 12. 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-ПР.

Таблица 12 – Результаты ТГА отвержденных диимидов.

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

Поскольку отвержденные полимеры без наполнителя являются хрупкими, их механические свойства сложно исследовать. Поэтому на основе синтезированных

диимидов были получены лабораторные образцы углепластика, которые исследовали методом ДМА. Зависимость модуля потерь и тангенса δ приведены на рисунке 81. Содержание полимера в композите составляло 30%. Композит на основе 6F-ПР демонстрирует наибольшее значение модуля при 50 °С и температуру стеклования в области 370 °С из-за большей жесткости исходного диимида в сравнении с другими диимидами, в структуре которых имеются гибкие эфирные связи, а также наибольшей плотности сшивок из-за наименьшей молекулярной массы. Композиты на основе 6OF-ПР и ДАН-ПР демонстрируют температуру стеклования в области 310 °С. Также на кривых тангенса δ 6OF-ПР и 6F-ПР имеются β -переходы при температурах 180 °С – 220 °С и 280 °С – 300 °С. Эти переходы, вероятно, соответствуют размораживанию подвижности связей и вращения сегмента $-\text{CF}_3$ в полимерной сетке. Полученные образцы углепластика обладают хорошими механическими свойствами, а также обладают хорошей теплостойкостью.

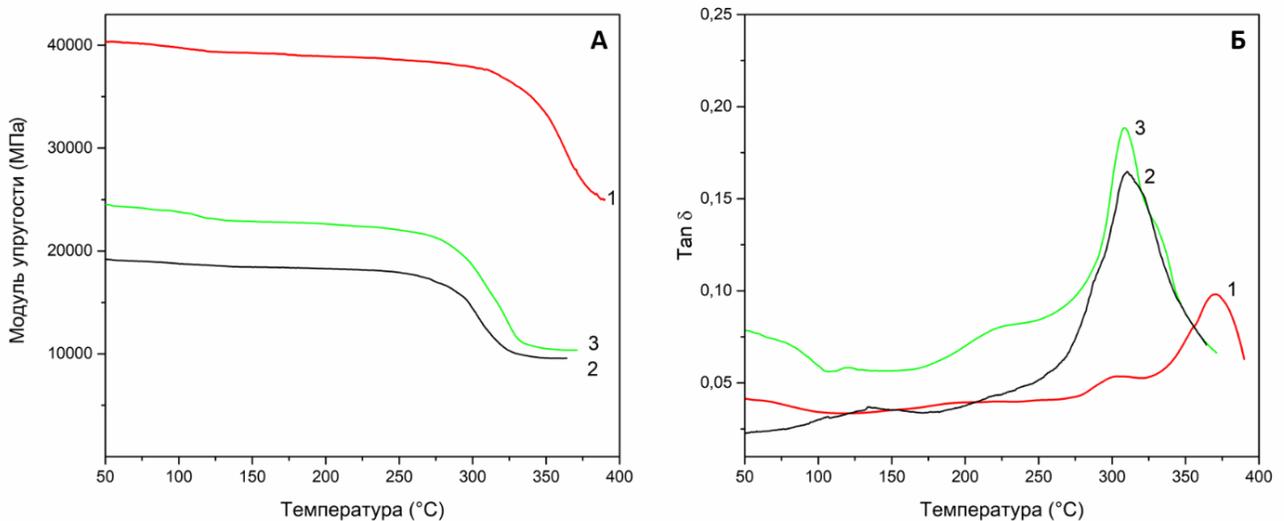


Рисунок 81 – Зависимость модуля упругости и тангенса δ от температуры для: 1 – 6F-ПР, 2 – ДАН-ПР, 3 – 6OF-ПР.

Морфологию полимерного композита на наличие пустот и дефектов исследовали методом СЭМ. Для этого был получен скол полимерного композита 6F-

ПР при температуре жидкого азота. Поверхность скола является гладкой, на ней отсутствуют пустоты и каверны. Микрофотография приведена на рисунке 82. Анализ поверхности скола методом СЭМ показал, что в ходе отверждения не происходит выделения побочных, газообразных продуктов.

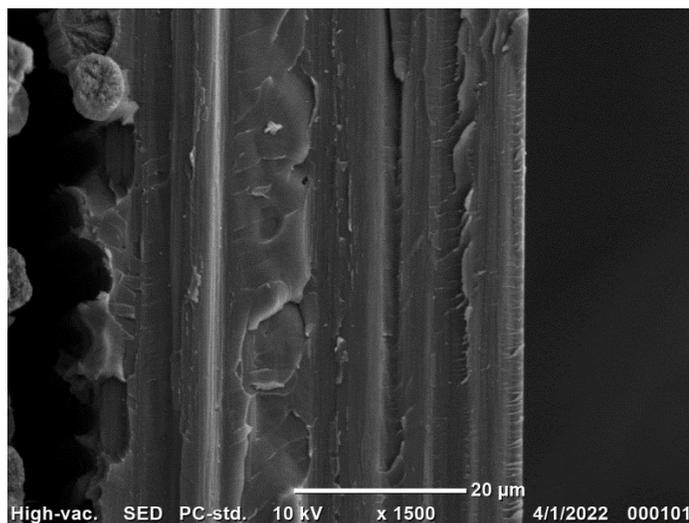


Рисунок 82 – Поверхность скола углепластика на основе 6F-ПР.

Таким образом, на данном этапе работы, была разработана серия новых диимидов с концевыми пропаргильными группами, которые являются перспективными для использования в качестве связующих для ПКМ. Они обладают хорошей растворимостью и перерабатываемостью через расплав, а после сшивки демонстрируют высокую термическую стабильность и теплостойкость. Были получены опытные образцы углепластиков на основе разработанных диимидов и исследованы методами ДМА и СЭМ [100].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка новых термостойких полимерных связующих для использования в качестве матрицы для ПКМ с использованием недорогих и коммерчески доступных реагентов является актуальной задачей для многих областей промышленности. В данной работе были изучены возможности использования пропаргильной термореактивной группы для решения ряда задач полиимидной химии. Для этого на первом этапе работы был синтезирован новый мономер - 5-(2-пропин-1-илокси) бензол-1,3-диамин, который позволяет вводить боковые пропаргильные группы в полиимидную цепь. На основе данного мономера была получена серия олигоимидов с пропаргильной группой внутри цепи с разной молекулярной массой. Была проведена термическая сшивка по пропаргильным группам, полученные полимеры были исследованы методом ТГА. Было показано, что сшитые по пропаргильным группам полимеры обладают отличной термической и термо-окислительной стабильностью.

На втором этапе работы, были получены новые олигоимиды, содержащие пропаргильные и фталонитрильные группы в одной молекуле. Методами ДСК и ИК-спектроскопии была продемонстрирована возможность ускорения реакции сшивки фталонитрильных групп за счет введения пропаргильной группы в структуру олигомера. Также была рассчитана эффективная энергия активации двух стадий полимеризации олигоимида. Полученные результаты подтверждают механизм ускорения реакции сшивки фталонитрильных групп, вызванный образованием фенольных интермедиатов, образующихся в ходе полимеризации пропаргильных групп. В разработанном олигоимиде фталонитрильные группы способны сшиваться без отверждающих добавок. Исходный олигомер имеет хорошую растворимость в органических растворителях и низкую вязкость расплава, а после сшивки демонстрирует высокую термическую и термо-окислительную стабильность, теплостойкость и химическую стойкость.

На заключительном этапе работы были синтезированы новые диимиды с концевыми пропаргильными группами. Было показано, что разработанные диимиды ДАН-ПР, 6F-ПР и 6OF-ПР могут перерабатываться как растворными методами, так и через расплав. Данные соединения могут быть без использования токсичных растворителей с использованием уксусной или бензойной кислоты. Также в качестве реагента для синтеза возможно использовать амин с БОК защитой, который является не токсичным и может храниться в течении долгого времени не окисляясь. После отверждения образцы имеют высокую термическую стабильность и хорошие механические свойства. Показана возможность использования полученных в данной работе соединений в качестве связующих 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. Продемонстрирована возможность совмещения процесса образования имидного цикла и реакции снятия БОК-защиты аминогрупп, что позволяет сократить количество стадий синтеза при получении олигоимидов с пропаргильными группами в каталитически активной среде.
3. Синтезирована серия новых термореактивных олигоимидов с боковыми пропаргильными группами; термически сшитые полимеры на их основе обладают высокой термостабильностью согласно данным ТГА ($T_{10\%} = 515 - 525$ °C).
4. Впервые синтезирована серия термореактивных олигоимидов, содержащих боковые пропаргильные и концевые фталонитрильные группы. Для олигоимидов, содержащих обе вышеперечисленные группы в одной молекуле, была показана возможность отверждения по фталонитрильным группам без использования отверждающих добавок.
5. Рассчитана эффективная энергия активации двух стадий полимеризации олигоимида с пропаргильными и фталонитрильными группами с использованием ДСК. Полученные результаты подтверждают механизм ускорения реакции сшивки фталонитрильных групп, вызванного образованием фенольных интермедиатов, образующихся в ходе полимеризации пропаргильных групп.
6. Впервые синтезирована серия термореактивных диимидов с концевыми пропаргильными группами. Разработанные диимиды демонстрируют хорошую растворимость в легколетучих органических растворителях, низкую вязкость расплава и широкое температурное «технологическое окно»; после отверждения образцы имеют высокую термическую стабильность и хорошие механические свойства.

7. Разработанные в данной работе олигоимиды с пропаргильными группами являются перспективными для использования в качестве теплостойких связующих для ПКМ. Получены лабораторные образцы ПКМ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, Кузнецову Александру Алексеевичу, за глубокие знания в области химии полимеров, которые он передал в процессе ведения диссертационной работы, за поощрение инициативы в научной работе, за чуткое руководство и творческий подход к работе. Первому научному консультанту, Цегельской Анне Юрьевне, за поддержку на начальных этапах становления работы, за обучение бесценным навыкам работы в лаборатории и введению в тематику химии термостойких полимеров. Бузину Александру Игоревичу за исследование образцов методом ДСК, помощь в работе с ДМА и ценные консультации по интерпретации результатов работы. Дроздову Федору Валерьевичу за обучение основам органического синтеза и помощь в синтезе мономеров, а также за ценные консультации в ходе подготовки работы. Черкаеву Георгию Всеволодовичу за анализ полимеров методом ЯМР-спектроскопии, помощь в интерпретации результатов и полезные рекомендации по органическому синтезу. Кечекьяну Александру Степановичу за огромную помощь в изготовлении образцов для механических испытаний и консультации по интерпретации результатов. Бессунову Игорю Васильевичу за тщательный анализ полимеров методом СЭМ. Красовскому Владимиру Георгиевичу за регистрацию ИК-спектров. Белоусову Сергею Ивановичу за реологические испытания образцов. Дмитриякову Петру Владимировичу за анализ полимеров методом ТГА. Абрамову Игорю Геннадьевичу и Серушкиной Ольге Викторовне за предоставление реагентов для проведения работы и за элементный анализ.

Автор выражает глубокую благодарность всему коллективу лаборатории №3 за дружную и продуктивную атмосферу. А также Орловой Александре Михайловне за ценную помощь в выполнении экспериментов, анализе результатов и безграничную поддержку на всех этапах работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites / L. Liu, C. Jia, J. He [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2015. – Т. 121. – С. 56-72.
2. Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction / C. Soutis // *Progress in Aerospace Sciences* – 2005. Т. 41 – С. 143-151.
3. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling / F. Ning, W. Cong, J. Qiu [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2015. – Т. 80. – С. 369-378.
4. Hergenrother P. M. Phenylethynyl containing imide oligomers / P. M. Hergenrother, J. W. Connell, J. G. Smith // *Polymer*. – 2000. – Т. 41. – № 13. – С. 5073-5081.
5. 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.
6. Wilson D. PMR- 15 processing, properties and problems - a review / D. Wilson // *British Polymer Journal*. – 1988. – Т. 20. – № 5. – С. 405-416.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Keller T. M. Imide-containing phthalonitrile resin / T. M. Keller // *Polymer*. – 1993.

– T. 34. – № 5. – C. 952-955.

11. Dirlikov S. K. Propargyl-terminated Resins—A Hydrophobic Substitute for Epoxy Resins / S. K. Dirlikov // *High Performance Polymers*. – 1990. – T. 2. – № 1. – C. 67-77.
12. Balasubramanian R. Mechanical, thermal and electrical properties of polyimides containing 1, 2, 3-triazole ring prepared by click reaction / R. Balasubramanian, K. Kumutha, M. Sarojadevi // *Polymer Bulletin*. – 2016. – T. 73. – № 2. – C. 309-330.
13. Grenier-Loustalot M. F. Propargylic-terminated prepolymers. 5. Mechanistic and kinetic studies of the polymerization reaction of compounds with an imide group meta to the propargylic function / M. F. Grenier-Loustalot, C. Sanglar // *High Performance Polymers*. – 1996. – T. 8. – № 4. – C. 555-578.
14. Propargylated novolac resins for fibre-reinforced plastics: Processing aspects / B. Bulgakov, D. Kalugin, A. Babkin [et al.] // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2016. – T. 94. – № 1. – C. 46-52.
15. Low-melting siloxane-bridged phthalonitriles for heat-resistant matrices / A. V. Babkin, E. B. Zodbinov, B. A. Bulgakov [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2015. – T. 66. – C. 452-457.
16. Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges / B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, P. B. Dzhevakov [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2016. – T. 84. – C. 205-217.
17. Keller T. M. Phthalonitrile-based high temperature resin / T. M. Keller // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1988. – T. 26. – № 12. – C. 3199-3212.
18. Keller T. M. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer / T. M. Keller, D. D. Dominguez // *Polymer*. – 2005. – T. 46. – № 13. – C. 4614-4618.
19. Keller T. M. Amine-Cured Bisphenol-Linked Phthalonitrile Resins / T. M. Keller, T. R. Price // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. – 1982. – T. 18. – № 6. – C. 931-937.
20. Enhanced thermal property via tunable bisphenol moieties in branched phthalonitrile thermoset / Y. Zu, L. Zong, J. Wang, X. Jian // *Polymer*. – 2019. – T. 172. – C. 372-381.

21. Laskoski M. Synthesis and properties of a bisphenol a based phthalonitrile resin / M. Laskoski, D. D. Dominguez, T. M. Keller // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – T. 43. – № 18. – C. 4136-4143.
22. Phthalonitrile terminated fluorene based copolymer with outstanding thermal and mechanical properties / G. Wang, Y. Han, Y. Guo [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2019. – T. 113. – C. 1-11.
23. Kumar D. Studies on crosslinking and thermal behavior of phthalonitrile end-capped imide monomer in presence of aromatic amines / D. Kumar, V. Choudhary // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – T. 135. – № 17. – C. 46151.
24. Kumar D. Curing kinetics and thermal properties of imide containing phthalonitrile resin using aromatic amines / D. Kumar, V. Choudhary // *Thermochimica Acta*. – 2020. – T. 693. – C. 178749.
25. Synthesis and characterization of bisphthalonitrile-terminated polyimide precursors with unique advantages in processing and adhesive properties / C. Liu, M. Sun, B. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2021. – T. 212. – C. 123290.
26. New model phthalonitrile resin system based on self-promoted curing reaction for exploring the mechanism of radical promoted-polymerization effect / Z. Liu, Y. Liu, W. Peng [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – T. 136. – № 42. – C. 48134.
27. Keller T. M. Synthesis of polysulphone phthalonitriles / T. M. Keller, T. R. Price // *Polymer communications*. – 1984. – T. 25. – № 2. – C. 42-44.
28. Phthalonitrile-glass fabric composites / S. B. Sastri, J. P. Armistead, T. M. Keller, U. Sorathia // *Polymer Composites*. – 1997. – T. 18. – № 1. – C. 48-54.
29. Synthesis and properties of novel self-catalytic phthalonitrile monomers with aliphatic chain and their copolymerization with multi-functional fluorene-based benzoxazine monomers / T. Wang, C. yu Shi, A. Qadeer Dayo [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – T. 161. – C. 110862.
30. Inspiration from a new lignin-derived phthalonitrile resin: Unique curing behavior, and thermal properties / Y. Liu, Z. zhou Liu, W. feng Peng [et al.] // *European Polymer*

Journal. – 2019. – T. 121. – C. 109351.

31. Synthesis, curing kinetics and thermal properties of a novel self-promoted fluorene-based bisphthalonitrile monomer / T. Zhang, J. Wang, M. Derradji [et al.] //

Thermochimica Acta. – 2015. – T. 602. – C. 22-29.

32. Diamine-functional bisphthalonitrile: Synthesis, characterization and its application in curing epoxy resin / C. Liu, M. Sun, B. Zhang [et al.] // European Polymer Journal. – 2019. – T. 121. – № 145. – C. 109304.

33. Sastri S. B. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines / S. B. Sastri, T. M. Keller // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1998. – T. 36. – № 11. – C. 1885-1890.

34. Preparation of self-promoted hydroxy-containing phthalonitrile resins by an in situ reaction / J. Wang, J. Hu, K. Zeng, G. Yang // RSC Advances. – 2015. – T. 5. – № 127. – C. 105038-105046.

35. Sastri S. B. Phthalonitrile polymers: cure behavior and properties / S. B. Sastri, T. M. Keller // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1999. – T. 37. – № 13. – C. 2105-2111.

36. A novel high-temperature naphthyl-based phthalonitrile polymer: Synthesis and properties / F. Zhao, R. Liu, C. Kang [et al.] // RSC Advances. – 2014. – T. 4. – № 16. – C. 8383-8390.

37. Synthesis and properties of a novel high temperature pyridine-containing phthalonitrile polymer / Z. Xi, X. Chen, X. Yu [et al.] // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2016. – T. 54. – № 24. – C. 3819-3825.

38. A novel high temperature vinylpyridine-based phthalonitrile polymer with a low melting point and good mechanical properties / H. Wang, J. Wang, H. Guo [et al.] // Polymer Chemistry. – 2018. – T. 9. – № 8. – C. 976-983.

39. Synthesis and thermal properties of a novel high temperature alkyl-center-trisphenolic-based phthalonitrile polymer / H. Sheng, X. Peng, H. Guo [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – T. 142. – № 2-3. – C. 740-747.

40. Enhanced thermal properties of phthalonitrile networks by cooperating phenyl-s-triazine moieties in backbones / L. Zong, C. Liu, S. Zhang [et al.] // *Polymer*. – 2015. – T. 77. – C. 177-188.
41. Branched phenyl-s-triazine moieties to enhance thermal properties of phthalonitrile thermosets / Y. Zu, G. Li, L. Zong [et al.] // *Polymer International*. – 2018. – T. 67. – № 2. – C. 189-196.
42. Dirlikov S. Poly(dipropargyl terephthalate): a candidate for thermosetting fibres / S. Dirlikov, Z. Chen, D. Wang // *Polymer*. – 1993. – T. 34. – № 4. – C. 705-707.
43. Grenier-Loustalot M. F. PREPOLYMERS WITH PROPARGYLIC TERMINAL RESIDUES—I. SIMULATION OF REACTION MECHANISMS AND KINETICS ON MONOFUNCTIONAL MODELS / M. F. Grenier-Loustalot, C. Sanglar // *European Polymer Journal*. – 1997. – T. 33. – № 7. – C. 1125-1134.
44. Structural aspects of high temperature thermosets – Bismaleimide/propargyl terminated resin system-polymerization and degradation studies / S. Vinayagamoorthi, C. T. Vijayakumar, S. Alam, S. Nanjundan // *European Polymer Journal*. – 2009. – T. 45. – № 4. – C. 1217-1231.
45. Douglas W. E. Curing reactions in acetylene terminated resins—I. Uncatalyzed cure of arylpropargyl ether terminated monomers / W. E. Douglas, A. S. Overend // *European Polymer Journal*. – 1991. – T. 27. – № 11. – C. 1279-1287.
46. Ni(II) and Cu(II) based catalysts for propargylated novolac resins curing: Activity study and curing process simulation / B. Bulgakov, A. Babkin, I. Makarenko [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2015. – T. 73. – C. 247-258.
47. Douglas W. E. Curing reactions in acetylene terminated resins-III. DSC, TGA and TMA study of catalyzed cure of an ethynylaryl-terminated monomer / W. E. Douglas, A. S. Overend // *European Polymer Journal*. – 1993. – T. 29. – № 11. – C. 1513-1519.
48. Thermal properties of diacetylene-containing polymer prepared from propargyl-terminated monomer with pyridine / G. Yang, Z. Jiang, B. Li [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2016. – T. 28. – № 9. – C. 1072-1081.

49. Kuznetsov A. A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium / A. A. Kuznetsov // *High Performance Polymers*. – 2000. – T. 12. – № 3. – C. 445-460.
50. Hasanain F. New one-step synthesis of polyimides in salicylic acid / F. Hasanain, Z. Y. Wang // *Polymer*. – 2008. – T. 49. – № 4. – C. 831-835.
51. Alexander Alexeevich K. Synthesis of Polyimides in the Melt of Benzoic Acid / K. Alexander Alexeevich, T. Anna Yurievna // *Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects*. – IntechOpen, 2020.
52. Saeed M. B. Adhesive strength of partially imidized thermoplastic polyimide films in bonded joints / M. B. Saeed, M. S. Zhan // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2007. – T. 27. – № 1. – C. 9-19.
53. Krishnan P. S. G. Synthesis, characterization and kinetic study of hydrolysis of polyamic acid derived from ODPa and m-tolidine and related compounds / P. S. G. Krishnan, R. H. Vora, T. S. Chung // *Polymer*. – 2001. – T. 42. – № 12. – C. 5165-5174.
54. Synthesis and Characterization of Reactive End-Capped Polyimide Oligomers / F. W. Harris, G. Mock, R. Gupta [et al.] // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. – 1984. – T. 21. – № 8-9. – C. 1117-1135.
55. The effect of the ring opening polymerization and chain spacing on the coefficient of thermal expansion and modulus of polyimide / T. Yoo, K. Kim, W. Jang, H. Han // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – T. 132. – № 41. – C. 42607.
56. Kuznetsov A. A. Perspective thermally stable thermoset binders for polymer composite materials / A. A. Kuznetsov, G. K. Semenova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2010. – T. 80. – № 10. – C. 2170-2180.
57. Synthesis and properties of phthalonitrile-terminated oligomeric poly(ether imide)s containing phthalazinone moiety / C. Liu, J. Wang, E. Lin [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – T. 97. – № 3. – C. 460-468.
58. Synthesis and thermal polymerization of new polyimides with pendant phthalonitrile units / K. Zeng, L. Li, S. Xiang [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2012. – T. 68. – № 7. – C. 1879-1888.

59. Significant approaches to promote post-cure reaction of bulky polyimides with pendant phthalonitrile unit / J. Hu, J. Zhang, Y. Zou [et al.] // *Macromolecular Research*. – 2014. – T. 22. – № 10. – C. 1074-1083.
60. Snow A. W. Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds / A. W. Snow, J. R. Griffith, N. P. Marullo // *Macromolecules*. – 1984. – T. 17. – № 8. – C. 1614-1624.
61. Polymer matrix materials / X. Chen, J. Bao, C. Shen [et al.] // *Composite Materials Engineering*. – Springer Singapore, 2017. – T. 1. – C. 151-352.
62. Landis A. L. IMPROVED PROCESSIBLE ACETYLENE-TERMINATED POLYIMIDE FOR COMPOSITES. / A. L. Landis, A. B. Naselow // *NASA Conference Publication*. – NASA, Scientific & Technical Information Branch, 1985. – C. 11-22.
63. Cross-linked liquid crystalline polyimides with siloxane units: Their morphology and thermal diffusivity / Y. Shoji, R. Ishige, T. Higashihara [et al.] // *Macromolecules*. – 2013. – T. 46. – № 3. – C. 747-755.
64. Synthesis and properties of acetylene-terminated isoimide and imide oligomers exhibiting excellent solubility behaviors in low boiling point solvents / C. Qu, X. Hou, C. Liu [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2018. – T. 30. – № 5. – C. 633-640.
65. Novel acetylene-terminated polyimide oligomers with excellent processability and high toughness of films / P. Yu, Y. Wang, J. Yu [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – T. 132. – № 37.
66. Novel acetylene-terminated polyisoimides with excellent processability and properties comparison with corresponding polyimides / H. Zhou, F. Liu, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – T. 122. – № 5. – C. 3493-3503.
67. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANO-SOLUBLE, THERMALLY-CURABLE, PHENYLATED AROMATIC POLYIMIDES. / F. W. Harris, S. O. Norris, L. H. Lanier [et al.] // *Polyimides*. – Plenum Press, 1984. – C. 3-14.
68. Hergenrother P. M. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides / P. M. Hergenrother, J. G. Smith // *Polymer*. – 1994. –

T. 35. – № 22. – C. 4857-4864.

69. High thermally stable and melt processable polyimide resins based on phenylethynyl-terminated oligoimides containing siloxane structure / X. Xu, Y. Liu, B. Lan [et al.] // *Materials*. – 2020. – T. 13. – № 17. – C. 3742.

70. Molecular design of interpenetrating fluorinated polyimide network with enhanced high performance for heat-resistant matrix / D. Zhou, L. Yuan, W. Hong [et al.] // *Polymer*. – 2019. – T. 173. – C. 66-79.

71. Melt fluidity and thermal property of thermosetting siloxane-containing polyimide resins and their organic/inorganic hybrid characteristics / Y. Liu, L. Fan, X. Xu [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2020. – T. 25. – C. 101443.

72. Structure and properties of novel asymmetric biphenyl type polyimides. Homo- and copolymers and blends / M. Hasegawa, N. Sensui, Y. Shindo, R. Yokota // *Macromolecules*. – 1999. – T. 32. – № 2. – C. 387-396.

73. Kasai P. H. Phenylethynyl: Matrix isolation electron spin resonance and molecular orbital study / P. H. Kasai, H. C. McBay // *Journal of Physical Chemistry*. – 1984. – T. 88. – № 24. – C. 5932-5934.

74. All-aromatic liquid crystalline thermosets with high glass transition temperatures / M. Iqbal, B. Norder, E. Mendes, T. J. Dingemans // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – T. 47. – № 5. – C. 1368-1380.

75. Wang W. 1,4-Bis(2,3-dicarboxyl-phenoxy)benzene dianhydride-based phenylethynyl terminated thermoset oligoimides for resin transfer molding applications / W. Wang, G. Chen, X. Fang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2019. – T. 136. – № 38. – C. 47967.

76. 2,3,3',4'-Oxydiphthalic dianhydride-based phenylethynyl-terminated imide oligomers for low-temperature resin transfer molding applications / X. Meng, Y. Zheng, J. Yan [et al.] // *High Performance Polymers*. – 2016. – T. 28. – № 8. – P. 962-970.

77. Furutani H. Novel soluble propargylether-terminated ester-imide prepolymers: I. Their syntheses and characteristics / H. Furutani, J. Ida, H. Nagano // *High Performance*

Polymers. – 2000. – T. 12. – № 4. – C. 471-479.

78. Furutani H. Novel propargylether-terminated ester-imide prepolymers: II. Matrix resins for high-temperature-use composites / H. Furutani, J. Ida, H. Nagano // High Performance Polymers. – 2000. – T. 12. – № 4. – C. 481-487.

79. Furutani H. Novel propargylether-terminated ester-imide prepolymers: III. Thermoset/thermoset blend prepolymers as matrix resins for composites / H. Furutani, J. Ida, H. Nagano // High Performance Polymers. – 2000. – T. 12. – № 4. – C. 489-496.

80. Ye Q. Preparation and properties of propargyl ether-terminated poly(imide siloxane)s and their composites / Q. Ye, Q. Yuan, F. Huang // High Performance Polymers. – 2021. – T. 33. – № 3. – C. 264-275.

81. Augustine D. Phenol-containing phthalonitrile polymers - synthesis, cure characteristics and laminate properties / D. Augustine, D. Mathew, C. P. P. R. Nair // Polymer International. – 2013. – T. 62. – № 7. – C. 1068-1076.

82. Augustine D. Mechanistic and kinetic aspects of the curing of phthalonitrile monomers in the presence of propargyl groups / D. Augustine, D. Mathew, C. P. Reghunadhan Nair // Polymer. – 2015. – T. 60. – C. 308-317.

83. Augustine D. One component propargyl phthalonitrile novolac: Synthesis and characterization / D. Augustine, D. Mathew, C. P. Reghunadhan Nair // European Polymer Journal. – 2015. – T. 71. – № 71. – C. 389-400.

84. Dual-curing thermosetting monomer containing both propargyl ether and phthalonitrile groups / B. A. Bulgakov, A. V. Sulimov, A. V. Babkin [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – T. 134. – № 18. – C. 44786.

85. Carbon fabric reinforced propargyl ether/phthalonitrile composites produced by vacuum infusion / B. A. Bulgakov, K. S. Belsky, S. S. Nechausov [et al.] // Mendeleev Communications. – 2018. – T. 28. – № 1. – C. 44-46.

86. Trifunctional thermosetting monomer with propargyl and phthalonitrile groups / M. V. Yakovlev, O. S. Morozov, E. S. Afanaseva [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – T. 69. – № 11. – C. 2183-2190.

87. The photo-optical and electrochemical activity promoted by trifluoromethyl-substituted and ortho-catenated triphenylamine core in poly(ether-imide)s / M. D. Damaceanu, C. P. Constantin, M. Bruma, R. S. Begunov // *Polymer*. – 2018. – T. 151. – C. 34-46.
88. New condensation aromatic polymers containing phenoxy, thiophenoxy, and phenylsulphone side groups / A. L. Rusanov, V. A. Tartakovskiy, S. A. Shevelev [et al.] // *Polymer*. – 2000. – T. 41. – № 13. – C. 5021-5037.
89. Synthesis and study of the properties of thermoset oligoimides with propargyl fragment / **T. I. Kolesnikov**, A. Y. Tsegelskaya, M. D. Dutov [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2019. – T. 525. – C. 012022.
90. Studies on self-promoted cure behaviors of hydroxy-containing phthalonitrile model compounds / K. Zeng, K. Zhou, S. Zhou [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2009. – T. 45. – № 4. – C. 1328-1335.
91. Synthesis and properties of a high-performance pyrimidine-containing self-catalyzed phthalonitrile polymer / J. Xu, H. Wang, Z. Zhang [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2019. – T. 57. – № 23. – C. 2287-2294.
92. Bio-based phthalonitrile compounds: Synthesis, curing behavior, thermomechanical and thermal properties / A. ran Wang, A. Q. Dayo, L. wu Zu [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – T. 127. – C. 1-9.
93. Study on aromatic nitrile-based resins containing both phthalonitrile and dicyanoimidazole groups / W. Yang, J. Qi, W. Tan [et al.] // *Polymer*. – 2022. – T. 255. – C. 125118.
94. Curing reaction and properties of a kind of fluorinated phthalonitrile containing benzoxazine / D. Ren, M. Xu, S. Chen [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – T. 159. – C. 110715.
95. Designing and preparation of fiber-reinforced composites with enhanced interface adhesion / D. Ren, L. Chen, Y. Yuan [et al.] // *Polymers*. – 2018. – T. 10. – № 10. – C. 1128.

96. Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior / **T. I. Kolesnikov**, A. M. Orlova, A. Y. Tsegelskaya [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2021. – T. 161. – C. 110865.
97. Kissinger H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. – 1956. – T. 57. – № 4. – C. 217.
98. Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data / T. Ozawa // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – T. 38. – № 11. – C. 1881-1886.
99. 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** [et al.] // *Polymer Science - Series B*. – 2022. – T. 64. – № 1. – C. 17-25.
100. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high temperature composite application / **T. I. Kolesnikov**, A. M. Orlova, F. V. Drozdov [et al.] // *Polymer*. – 2022. – T. 254. – C. 125038.