

УДК 678:66.08/.09

DOI: 10.33839/2708-731X-28-1-372-379

Є. О. Пащенко, д-р техн. наук; Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко, кандидати технічних наук; Р. М. Курганов, аспірант; В. М. Бичихін, О. М. Кошкін, А. П. Петренко

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
м. Київ, Україна, 04074, E-mail: lab6_1@ukr.net*

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ОТВЕРДЖЕННЯ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ОЛІГОМЕРІВ, МОДИФІКОВАНИХ ГІДРОКСИЛВМІСНИМ ОЛІГОІМІДОМ

Для розробки термо- та теплостійких зв'язуючих, необхідних для отримання композиційних матеріалів, призначених для роботи в екстремальних умовах, варто прискорити процес отвердження ціанідних смол. Розроблено преполімери фталонітрилів шляхом попереднього модифікування фталонітрильних мономерів коротколанцюговими ароматичними олігоімідами з кінцевими гідроксильними групами та досліджено їх здатність до полімеризації в умовах, що відповідають доцільним технологічним параметрам одержання композиційних матеріалів з використанням цих зв'язуючих. Виявлено особливості механізму отвердження і показано, що полімеризація фталоімідів може бути прискорена за рахунок введення модифікуючого агента з високою каталітичною активністю і великою кількістю активних атомів водню, а структури триазину та ізоіндолу, що утворюються внаслідок реакції отвердження, дозволяють ввести в реакцію полімеризації більше нітрильних груп.

Ключові слова: *теплостійке полімерне зв'язуюче, фталонітрильний полімер, гідроксилвмісний ароматичний олігоімід, адитивне отвердження*

Вступ

Для розробки нових функціональних матеріалів необхідно створити наукові основи для напівпромислового синтезу теплостійких полімерних зв'язуючих з робочими температурами до 450 °С.

Більшість досліджень, пов'язаних з фталонітриловими системами, зосереджено на двох областях: розробка та синтез мономерів/олігомерів на основі фталонітрилу, що містять різні зв'язки та функціональні групи, та дослідження різних отверджувачів для скорочення довготривалого часу їх полімеризації. Т. Келлер та ін. спробували використати різноманітні структури основного ланцюга для створення універсальних фталонітрилових систем [1–4]. Спейсерами³ між кінцевими фталонітрильними ланками можуть бути бісфенол А, бісфенол А6F, резорцин, гідрохінон, ароматичний ефір оксиду фосфіну, полібензоксазини, іміди і т. п. [4].

Перевагами фталонітрильних полімерів є: висока термостійкість, висока температура склування (350–400 °С) та експлуатації (320 °С та вище), адитивна полімеризація, відносно низька в'язкість розплаву (400–600 сП), підвищена розчинність у полярних апротонних розчинниках, необмежений термін зберігання преполімеру, найкраще збереження механічних властивостей за підвищеної температури у порівнянні з іншими сучасними високотемпературними смолами.

³ Спейсер (молекулярний спейсер) – рухома частина молекули, що здійснює зв'язок між двома іншими частинами молекули

Механізм адитивного отвердження фталонітрильних систем зумовлює отримання сильно зшитих полімерів із сітчастою структурою без пор, які відрізняються хорошими механічними властивостями, високою термоокислювальною стабільністю за підвищених температур, підвищеною вогнестійкістю та низьким водопоглинанням. Високі механічні та термомеханічні властивості у поєднанні з можливістю формування безпористих композитів надають фталонітрильним полімерам перевагу над сучасними високотемпературними полімерами [5, 6].

Мета дослідження полягає у розробці стратегії прискорення полімеризації, яка заснована на використанні реакцій нітрильних груп фталонітрильних олігомерів з гідроксилвмісними ароматичними та гетероциклічними сполуками, а саме, дифенілолпропаном (бісфенолом А) та коротколанцюговими гідроксилвмісними олігоімідами. Потрібно визначити механізм отвердження нового типу преполімеру зі збільшеною швидкістю та зниженою температурою отвердження.

Матеріали та методи дослідження

Використано наступні реагенти: діамінодифенілоксид і діангідрид бензофенонтетракарбонвої кислоти, бісфенол А (ТОВ «Укрхімекспо»), N-метилпіролідон та інші розчинники (ТОВ «ХімЛаборРеактив»). Вихідні ді- та тетрафталонітрили (останні в подальшому позначено як БФ – біфінілфталонітрили) були синтезовані у лабораторії ІОХ НАН України.

БФ з додаванням 5, 15, 20, 30 %⁴ гідроксилвмісних олігоімідів або бісфенолу А розчиняли у N-метилпіролідоні. Реакційний розчин перемішували за температури 200 °С протягом 2 год, потім поступово виливали у деіонізовану воду і перемішували до осадження. Осад фільтрували і декілька разів промивали деіонізованою водою з подальшим сушінням за температури 100 °С протягом 10 год з отриманням модифікованого фталонітрильного преполімеру у вигляді твердого порошку світло-коричневого кольору (вихід 91,5–92,0 %).

Режим полімеризації синтезованих олігомерних систем був наступним: 240 °С/2 год, 280 °С/2 год, 300 °С/2 год, 320 °С/2 год, 350 °С/4 год і 375 °С/4 год. Певну кількість порошків преполімерів отверджували в сушильній шафі на повітрі.

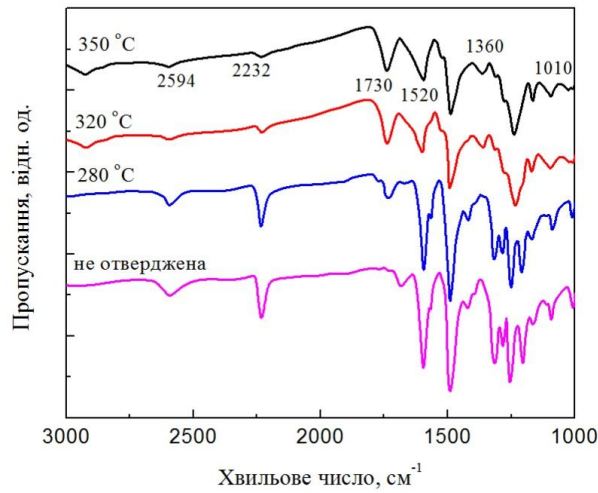
Прискорення полімеризації преполімеру (фталонітрильного олігомеру) обумовлене модифікацією фталонітрильного компонента гідроксилвмісним олігоімідом. При збільшенні вмісту олігоіміду з 5 до 30 % вікно переробки композиції значно звужувалося і відповідно знижувалася температура запуску процесу гелеутворення.

Для аналізу структурних перетворень у модифікованих олігомерних системах у процесі отвердження використовували дані ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR). ІЧ-спектроскопію проводили на приладі *Nicolet is10*. Спектри FTIR реєстрували в діапазоні 4000–400 см⁻¹ на повітрі. Спектри відбиття в УФ- та видимому діапазонах аналізували за допомогою спектрофотометра *Spekol 1500 (Analytik Jena AG, Німеччина)* за довжини хвилі від 2000 до 200 нм на повітрі. Піроліз/газову хроматографію/мас-спектрометрію (PY/GC-MS) виконували на приладі *Agilent 6890/5975inert (Agilent Technologies, США)* за температури крекінгу 800 °С.

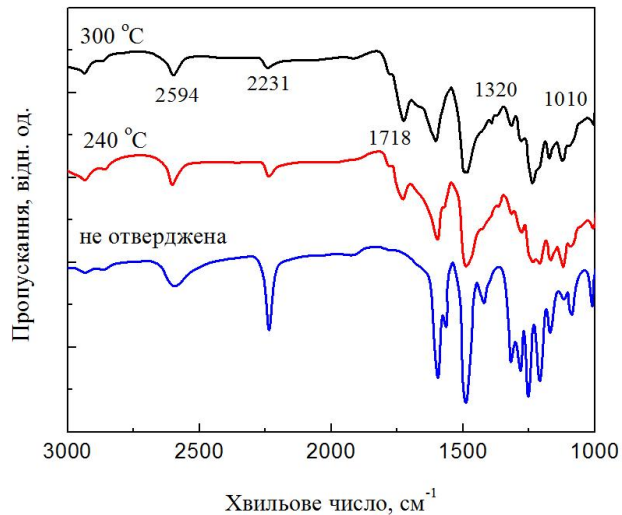
Результати та їх обговорення

Для композиції преполімеру з 5 % олігоіміду пік поглинання, що спостерігається за 2232 см⁻¹, був віднесений до вільної ціаногрупи, і його інтенсивність зменшувалась в ході розвитку процесу отвердження (рис. 1).

⁴ Тут і далі по тексту склад композицій наведено у % (за масою)



a



б

Рис. 1 FTIR-спектри преолімерів із вмістом олігоіміду: 10 % (а) та 30 % (б)

Після отвердження за температури 280 °C утворюються ізоіндолові структури, що підтверджується появою смуги за 1730 см⁻¹ [7, 8]. Крім того, після отвердження за температури 320 °C виявлено смуги за 1360 см⁻¹ і 1520 см⁻¹, пов'язані з розтягуванням триазинового кільця [1]. Тим часом слабка смуга поглинання за 1010 см⁻¹ була віднесена до валентного коливання фталоціанінового кільця [7, 9]. Наявність фталоціанінових кілець, що утворилися в ході реакції отвердження олігомерної системи, яка містить гідроксилвмісний олігоімід, була також підтверджена УФ-спектрами (рис. 2).

Два піки відбиття за 680 нм і 710 нм були віднесені до характерних піків, обумовлених присутністю фталоціанінових кілець [10]. Більш того, не спостерігалось явних змін у FTIR-спектрі полімеру, що містить 10 % олігоіміду, отвердженого за температури 350 °C, порівняно зі спектром полімеру, отриманого за температури 320 °C. Екзотермічний пік за температури

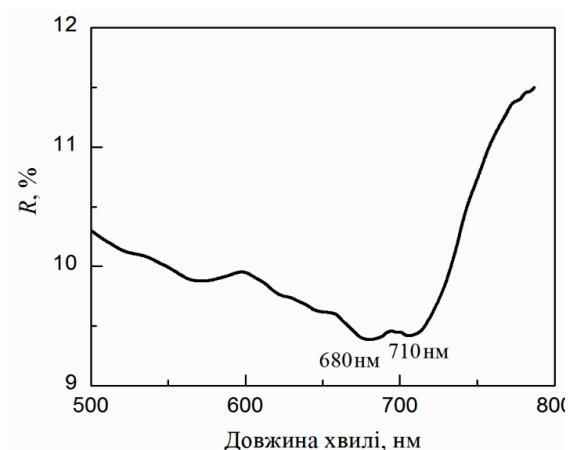


Рис. 2. Спектр відбиття в системі фталонітрил-олігоїмід в УФ- та видимому діапазоні

Крім того, інтенсивність смуги за 2594 см^{-1} , пов'язаної з розтягуванням зв'язків О–Н в гідроксилвмісному олігоїміді, явно послаблювалася в процесі отвердження, що свідчить про участь відповідних зв'язків у реакції отвердження. В цілому, зміни в ІЧ-спектрах для олігомерної системи, модифікованої олігоїмідом, на різних стадіях її полімеризації вказують на помітні відмінності у формуванні полімерної сітки у порівнянні з процесами, що протікають у вихідному фталонітрилі.

В той же час, смуга поглинання ціаногруп у FTIR-спектрах вихідного фталонітрильного мономеру зазнавала значно менших змін у процесі отвердження. У свою чергу, інтенсивність смуги 2232 см^{-1} (валентні коливання) у спектрах, отриманих для олігомерної системи фталонітрил-бісфенол А, зменшувалася з підвищенням температури, що вказує на каталітичну сополімеризацію мономерів за рахунок включення бісфенолу в полімерну сітку (рис. 3).

У порівнянні з олігомером, модифікованим гідроксилвмісним олігоїмідом, інтенсивність поглинання фталоціанінових кілець (1005 см^{-1}) у спектрах для системи з бісфенолом підвищена, а інтенсивності поглинання триазинового кільця (1520 см^{-1} , 1360 см^{-1}) та ізоіндолу (1722 см^{-1}) ослаблені. Таким чином, що в процесі полімеризації систем, що містять бісфенол, у великій кількості утворювалися фталоціанінові структурні фрагменти.

Крім того, для біфенілфталонітрилу з 30% гідроксилвмісного олігоїміду після отвердження за температури 240 °C інтенсивність поглинання ціаногрупи (2231 см^{-1}) значно знизилася, з'явилися характерні смуги триазинового та ізоіндолового кілець за 1320 см^{-1} і 1718 см^{-1} відповідно (рис. 1, б).

З підвищенням температури отвердження інтенсивність поглинання, обумовлена присутністю ізоіндолових кілець, стала більшою ніж у термореактивних матеріалів, отверджених за температури 240 °C . Очевидно, що температура утворення триазинових і

близько 317 °C на кривій ДСК⁵ для цієї системи відобразив реакцію формування триазинових та фталоціанінових кілець, тоді як екзотермічний пік за температури 266 °C був пов'язаний з утворенням ізоіндолових структур.

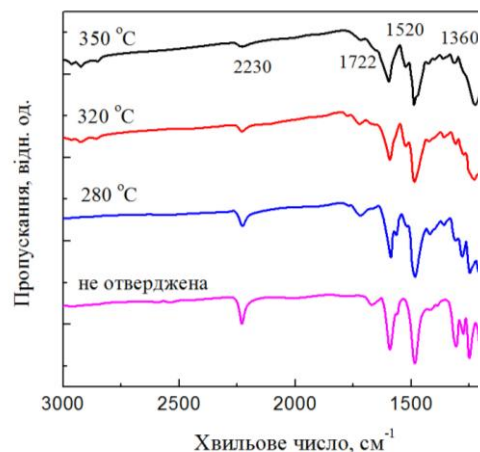


Рис. 3. Еволюція ІЧ-спектрів системи фталонітрил-бісфенол А в процесі полімеризації

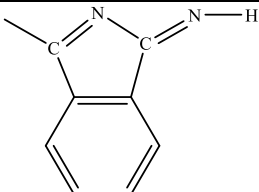
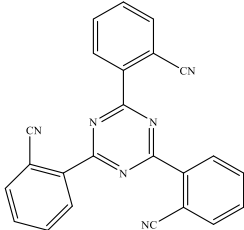
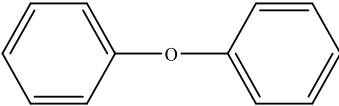
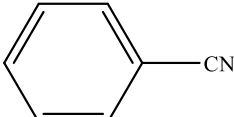
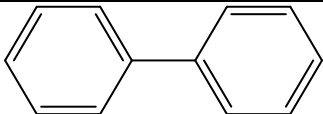
⁵ диференційна скануюча калориметрія

фталоціанінових кілець поступово змінювалася від 320 °С до 243 °С за зростання кількості модифікатора (гідроксилвмісного олігоіміда) від 5 до 30 %.

Отже, при отвердженні біфенілфталонітрилів у присутності гідроксилвмісного олігоіміду відбувається розгалуження шляху реакції з утворенням великої кількості проміжних продуктів. Це сприяє помітному прискоренню конверсії нітрильних груп унаслідок полегшеної циклізації проміжних продуктів. Це також підтверджується наявністю двох добре виражених екзотермічних піків, зафіксованих для таких композицій за даними ДСК. Більше того, за подальшого збільшення вмісту модифікуючого агента інтенсифікується взаємодія фталонітрильного мономера з гідроксильними групами з утворенням додаткових проміжних продуктів реакції, що спричиняє утворення триазинових та фталоціанінових кілець за нижчої температури і зумовлює прискорене формування термостійкіших структур.

Для оцінки механізму отвердження олігомерів на основі фталонітрилів були залучені методи газової хроматографії та мас-спектрометрії. Летючі продукти деструкції отриманих термореактивних матеріалів, що утворюються за температури 800 °С, переважно складаються з фрагментів триазинового кільця та ізоіндолітичних структур (див. табл.). При цьому в продуктах піролізу не виявлено фталоціанінову кільцеву структуру.

Склад летких компонентів, що виділяються за 800 °С продуктом отвердження біфталонітрилу, модифікованого гідроксилвмісним олігоімідом

| № | Леткі продукти руйнування за 800 °С | Вміст (%) |
|---|---|-----------|
| 1 |  | 31,00 |
| 2 |  | 27,05 |
| 3 |  | 22,30 |
| 4 |  | 11,65 |
| 5 |  | 7,60 |

Ці дані у поєднанні з результатами ІЧ- та УФ-спектроскопії підтверджують, що в ході реакцій отвердження подібних систем утворюється велика кількість триазинових та

ізоіндолових структур, що супроводжуються наявністю фталоціанінових кілець у залишковій кількості.

Одержані результати показали, що полімеризація фталоїмідів може бути прискорена за рахунок введення модифікуючого агента з високою каталітичною активністю і великою кількістю активних атомів водню, а структури триазину та ізоіндолу, що утворюються в реакції отвердження, дозволяють ввести в реакцію полімеризації більше нітрільних груп.

Таким чином, розроблено преполімери фталонітрилів шляхом попереднього модифікування коротколанцюговими ароматичними олігоїмідами з кінцевими гідроксильними групами. Отримано нові дані для прискорення процесу отвердження ціанідних смол, що є необхідною передумовою розробки термо- та теплостійких зв'язуючих для отримання композиційних матеріалів, призначених для роботи в екстремальних умовах.

Висновки

1. Встановлено особливості хімічної взаємодії олігоїмідів з фталонітрилами та вірогідні механізми перебігу реакцій утворення модифікованих олігомерних систем. Одержано модифіковані олігомерні системи на основі синтезованих фталонітрильних олігомерів та гідроксилвмісних ароматичних та гетероциклічних сполук (бісфенолу А та коротколанцюгових гідроксилвмісних олігоїмідів). Показано, що внаслідок модифікування знижено температуру полімеризації зв'язуючих з 320 °С до 200 °С, зменшено необхідний час досягнення рівноважної структури за високого ступеня конверсії нітрільних груп до 2–4 год та збільшено температуру початку втрати маси в окислювальному середовищі на 40 °С.

2. Виявлено особливості механізму отвердження і показано, що під час отвердження біфенілфталоїмідів у присутності гідроксилвмісного олігоїмиду відбувається розгалуження шляху реакції з утворенням великої кількості проміжних продуктів. Це прискорює конверсію нітрільних груп унаслідок полегшеної циклізації проміжних продуктів. При збільшенні вмісту модифікуючого агента взаємодія фталонітрильного мономеру з гідроксильними групами інтенсифікується. Присутність додаткових проміжних продуктів реакції сприяє утворенню триазинових та фталоціанінових кілець за нижчої температури і інтенсифікує формування термостійкіших структур.

3. Встановлено на кількісному рівні взаємозв'язки між глибиною полімеризації фталонітрильного мономеру та співвідношенням триазинових, індолових та фталоціанінових фрагментів гетероциклічних структур, які утворюються в процесі отвердження вихідного мономеру чи олігомеру та показано, що для преполімерів, отриманих шляхом реакції з бісфенолом А, переважають фталоціанінові фрагменти, тоді як для олігомерів, отриманих за участі коротколанцюгових гідроксилвмісних олігоїмідів, властиві триазинові та індолові структури.

4. Доведено, що полімеризація фталімідів може бути прискорена за рахунок введення модифікуючого агента з високою каталітичною активністю і великою кількістю активних атомів водню, а структури триазину та ізоіндолу, що утворюються внаслідок реакції отвердження, дозволяють ввести в реакцію полімеризації більше нітрільних груп. Досліджено їх здатність до полімеризації в умовах, що відповідають доцільним технологічним параметрам використання таких зв'язуючих для одержання композиційних матеріалів.

E.O. Pashchenko, D.O. Savchenko, S.A. Kukharenko, R. M. Kurganov, V. M. Bychykhin,
O. M. Koshkin, A. P. Petrenko

Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine

FEATURES OF THE CURING MECHANISM OF PHTHALONITRILE OLIGOMERS MODIFIED WITH HYDROXYL-CONTAINING OLIGOIMIDE

To develop thermo- and heat-resistant binders necessary for making of composite materials intended for operation in extreme conditions, it is worth accelerating the curing process of cyanide resins. Phthalonitrile prepolymers were developed by preliminary modification of phthalonitrile monomers with short-chain aromatic oligoimides with terminal hydroxyl groups and their ability to polymerize under conditions corresponding to the appropriate technological parameters for producing composite materials using these binders was investigated. The peculiarities of the curing mechanism were revealed and it was shown that the polymerization of phthalimides can be accelerated by introducing a modifying agent with high catalytic activity and a large number of active hydrogen atoms, and the triazine and isoindole structures formed as a result of the curing reaction allow introducing more nitrile groups into the polymerization reaction.

Key words: heat-resistant polymer binder, phthalonitrile polymer, hydroxyl-containing aromatic oligoimide, additive curing

Література

1. Xi Z., Chen X., Yu X., Ma Y., Ji P., Naito K., HDing., Qu X., Zhang Q. Synthesis and properties of a novel high temperature pyridine-containing phthalonitrile polymer *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2016. Vol. 54, N 24. P. 3819–3825.
2. Keller T. M. Synthesis and polymerization of multiple aromatic ether phthalonitriles. *Chemistry of Materials*. 1994. Vol. 6, N 3. P. 302–305.
3. Dominguez D. D., Keller T. M. Properties of phthalonitrile monomer blends and thermosetting phthalonitrile copolymers. *Polymer*. 2007. Vol. 48, N 1. P. 91–97.
4. Ye J., Li Q., Zhang S., Liu X. Melamine modified phthalonitrile resins: synthesis, polymerization and properties. *Polymer*. 2022. Vol. 256. P. 125156
5. Botnar A., Tikhomirova T., Nalimova K., Erzunov D., Razumov M., Vashurin A. Novel d- and f-metal phthalocyaninates based on 4-(2,4,5-trichlorophenoxy) phthalonitrile. Synthesis, spectroscopic and fluorescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1205. P. 127626.
6. Tomoda H., Saito S., Ogawa S., Shiraishi S. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases. *sChemistry Letter*. 1980. Vol. 9, N 10. P. 1277–1280.
7. Keller T. M. Imide-containing phthalonitrile resin. *Polymer*. 1993. Vol. 34, N 5. P. 952–955.
8. Laskoski M., Schear M. B., Neal A., Dominguez D. D., Ricks-Laskoski H. L., Hervey J., Keller T. M. Improved synthesis and properties of aryl ether-based oligomeric phthalonitrile resins and polymers. *Polymer*. 2015. Vol. 67. P. 185–191.
9. Bai S., Sun X., Chen X., Yu X., Zhang Q. Synthesis and properties of a thioether bonded phthalonitrile resin. *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 24. P. 101352.
10. Zou X., Xu M., Jia K., Liu X. Synthesis, polymerization, and properties of the allyl-functional phthalonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131, N 23. P. 41203.

Надійшла 17.06.25

References

1. Xi Z., Chen X., Yu X., Ma Y., et al. (2016). Synthesis and properties of a novel high temperature pyridine-containing phthalonitrile polymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 54(24), 3819–3825.
2. Keller T.M. (1994). Synthesis and polymerization of multiple aromatic ether phthalonitriles. *Chemistry of Materials*. 6, 3, 302–305.
3. Dominguez D.D., Keller T.M. (2007). Properties of phthalonitrile monomer blends and thermosetting phthalonitrile copolymers. *Polymer*. 48, 1, 91–97.
4. Ye J., Li Q., Zhang S., Liu X. (2022). Melamine modified phthalonitrile resins: synthesis, polymerization and properties. *Polymer*. 256, 125156
5. Botnar A., Tikhomirova T., Nalimova K., Erzunov D., Razumov M., Vashurin A. (2020). Novel d- and f-metal phthalocyaninates based on 4-(2,4,5-trichlorophenoxy) phthalonitrile. Synthesis, spectroscopic and fluorescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 1205, 127626.
6. Tomoda H., Saito S., Ogawa S., Shiraishi S. (1980). Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases. *Chemistry Letters*. 9, 10. P. 1277–1280.
7. Keller T.M. (1993). Imide-containing phthalonitrile resin. *Polymer*. 34, 5, 952–955.
8. Laskoski M., Schear M. B., Neal A., Dominguez D. D., Ricks-Laskoski H. L., Hervey J., Keller T. M. (2015). Improved synthesis and properties of aryl ether-based oligomeric phthalonitrile resins and polymers. *Polymer*. 67, 185–191.
9. Bai S., Sun X., Chen X., Yu X., Zhang Q. (2020). Synthesis and properties of a thioether bonded phthalonitrile resin. *Materials Today Communications*. 24, 101352.
10. X. Zou, Xu M., Jia K., Liu X. (2014). Synthesis, polymerization, and properties of the allyl-functional phthalonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*. 131, 23, 41203.

УДК 621.371

DOI: 10.33839/2708-731X-28-1-379-387

Ю.Д. Філатов¹, доктор технічних наук; **Т.О. Пріхна¹**, академік НАН України;
А.Ю. Бояринцев², **В.І. Сідорко¹**, доктори технічних наук;
С.В. Ковальов¹, **В.А. Ковальов³**, **О.Я. Юрчишин³**, кандидати технічних наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: filatov@ism.kiev.ua

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, пр. Науки 60, 61072 м. Харків,
e-mail: boyarintsev@isma.kharkov.ua

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», пр. Перемоги 37, 03056 м. Київ, e-mail: urchyshynoks@ukr.net

ПОЛІРУВАННЯ ПЛОСКИХ ПОВЕРХОНЬ ДЕТАЛЕЙ ОПТОТЕХНІКИ З МІДІ І АЛЮМІНІЮ

Метою даної роботи є дослідження закономірностей знімання оброблюваного матеріалу і формування нанопрофілю полірованих оптичних поверхонь деталей з міді і алюмінію під час полірування за допомогою дисперсних систем з мікро- і нанопорошків метаборату міді та двооксиду церію. В результаті дослідження закономірностей полірування оптичних поверхонь деталей з міді і