



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.071>
УДК 678.07 : 678.65

О.М. ФАЙНЛЕЙБ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: fainleib@i.ua,
ORCID: 0000-0001-8658-4219

ТЕРМОСТІЙКІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ МАТРИЦЬ

В огляді висвітлені особливості синтезу, хімічна структура та фізичні властивості гетероциклічних полімерних матриць для композиційних матеріалів на основі бісфталонітрилів (фталонітрильних смол), перспективних зв'язуючих для композитів, які можуть експлуатуватися за умов високих температур (300–400 °С) та підвищеної вологості в деталях літальних апаратів і мікроелектроніці. Фталонітрильні мономери синтезують реакцією поліконденсації з нітрофталонітрилу і бісфенолів. Ефективними ініціаторами полімеризації є діаміни, активність яких визначається їх хімічною будовою, процес також каталізується фенолами та солями металів. За температури вище 200 °С бісфталонітрили полімеризуються з утворенням набору гетероциклів, таких як ізоіндолін, триазин і фталоціанін, зв'язаних у загальну полімерну сітку. Співвідношення гетероциклів у полімерній сітці визначається температурою і тривалістю термообробки. Жорсткість структури полімеру, синтезованого за температури до 300 °С, не дає можливості досягти повноти конверсії. Для досягнення конверсії 95 % і вище потрібно доотверднення за температури 325–425 °С. Вуглепластики, отримані на основі фталонітрильних смол автоклавним методом, демонструють високі фізико-механічні характеристики, які зберігаються при випробуваннях за температури 300–400 °С, а також за умов підвищеної вологості. Останнім часом з'явилися публікації із синтезу і дослідження структури та властивостей нанокомпозитів бісфталонітрилів і неорганічних нанонаповнювачів, які додатково підвищують температуру склування продуктів полімеризації бісфталонітрилів до 450–550 °С. При цьому модуль еластичності отриманих нанокомпозитів дорівнює ~ 3,2 ГПа в широкому інтервалі температур (20–600 °С), а зразок, підданий термодеструкції при нагріванні від 20 до 900 °С, втрачає лише близько 30 % маси і зберігає свою цілісність (плівка). Отримано ультра термостійкі нанокомпозити з втратою 5 % маси за $T_{0.5\%} = 551$ °С і коксовим залишком 92,2 % за $T = 800$ °С.

Ключові слова: полімерні композиційні матеріали, гетероциклічні матриці, бісфталонітрили, термостійкі зв'язуючі, нанокомпозити.

Вступ

Сучасний розвиток авіаційної та космічної техніки вимагає застосування матеріалів з високими питомими характеристиками міцності. Використання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) на основі полімерних матриць і безперервних вуглецевих або скляних волокон

дає можливість досягти зниження маси конструкцій, але температура експлуатації таких матеріалів обмежена термічною стабільністю і термомеханічними властивостями полімерної матриці.

На сьогодні існують різні вискоефективні полімери, що використовуються як матриці для полімерних композиційних матеріалів

Цитування: Файнлейб О.М. Термостійкі полімерні композиційні матеріали на основі гетероциклічних матриць. *Полімерний журнал*. 2020. 42, № 2. С. 71–84. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.071>

(ПКМ), серед них епоксидні олігомери, фенольні смоли, ціанатні естери, бензоксазини, бісмалеїміди, полііміди. Однак ці матеріали все ще мають багато недоліків. Наприклад, композити на основі епоксидів мають низьку термостійкість та достатньо високе водопоглинання. Хоча смоли ціанових естерів менш гідрофільні, ніж епоксидні. Проблеми, пов'язані з гідролітичною стабільністю, можуть суттєво послабити їхні міцність і температуру склування ($T_{ск}$). Бісмалеїмідні смоли мають низьку технологічність, і їх тривала окиснювальна стабільність також обмежена. Матеріали, отримані з поліімідів, стійкі до високих температур, але вони також легко поглинають воду та мають деякі технічні обмеження. Фталонітрильні смоли з оптимальною комбінацією корисних властивостей займають нішу між ПКМ на основі традиційних полімерних матриць і металів або кераміки. Висока термічна стабільність фталонітрильних смол за температури початку деструкції понад 450 °C супроводжується поліпшеною технологічністю, високою вогнестійкістю, відсутністю $T_{ск}$ до термічної деструкції, низьким водопоглинанням, ефективним захистом від ультрафіолетового випромінювання та відмінним захистом від корозії. Таке поєднання властивостей підтверджує переваги ФН смол над традиційними вискоєфективними реактопластами, такими як епоксидні смоли, ціанові естери, бісмалеїміди. В Україні відсутнє промислове виробництво теплостійких полімерів. Як полімерні матриці в композиційних полімерних матеріалах українські виробники авіаційної та ракетної техніки використовують традиційні епоксидні смоли, а для вузлів, що експлуатуються за умов підвищених температур, – теплостійкі зв'язуючі, або препреги закупаються за кордоном.

Фталонітрильні матриці

Розробка зв'язуючих на основі фталонітрильних мономерів і олігомерів почалася за кордоном з 80-х років минулого століття. Отверднення фталонітрильних зв'язуючих характеризується низьким екзотермічним ефектом і не призводить до утворення низькомолекулярних легких продуктів, що дає змогу отримувати непористі ПКМ з механічними

характеристиками, які перевершують властивості традиційних теплостійких ПКМ, у тому числі і на основі поліімідів. Основними недоліками існуючих полімерних матриць на основі фталонітрилів є висока температура та довготривалість отверднення, а також вузький температурний інтервал формування, що обмежує їх застосування для отримання ПКМ на їх основі.

Перші фталонітрильні зв'язуючі для ПКМ були запатентовані у групі Келлера [1], також були розроблені методи формування вуглепластиків і визначено їхні основні фізичні властивості [2]. Традиційно синтез бісфталонітрилів (БФН) здійснюють реакцією 4-нітрофталонітрилу з фенолами або спиртами [3]. Синтез, як правило, проводять у біполярних апротонних розчинниках, таких як диметилформамід (ДМФА) [4], диметилсульфоксид (ДМСО) [5, 6] за наявності основи (K_2CO_3) [7, 8]. На рис. 1 наведена типова схема отримання фталонітрильних мономерів.

Властивості полімерів на основі БФН можна змінювати, варіюючи структуру фрагмента R

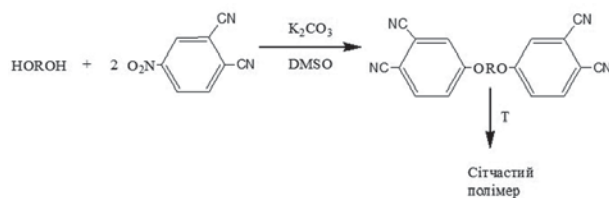


Рис. 1. Схема синтезу бісфталонітрилів

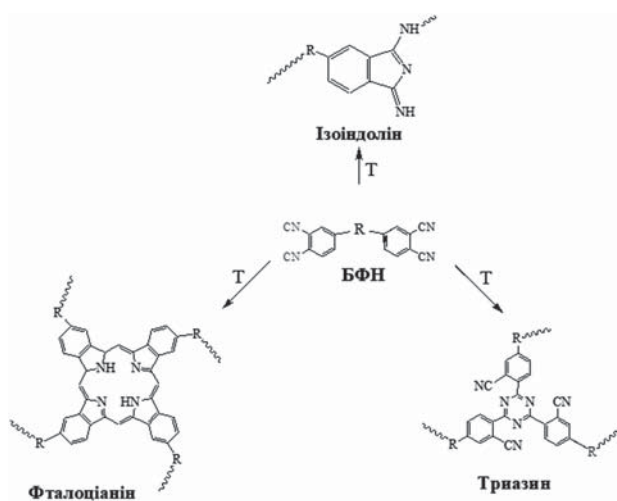


Рис. 2. Гетероциклічні фрагменти сітки, що формуються при високотемпературній полімеризації фталонітрильних зв'язуючих

[9, 10], природу та кількість ініціатора полімеризації/отверджувача, та температурно-часовий режим отверднення. Отримано полімери, що містять фрагменти імідів [11–15], ароматичних естерів [16, 17], етерів [12], сульфонів [5], силосанів [18, 19], епоксидів [20], бензоксазінів [21] та ін. Однак це може супроводжуватися зниженням $T_{ск}$ та термостійкості отриманої полімерної сітки.

При отвердненні БФН нітрильні групи суцільних молекул реагують між собою, що приводить до утворення зшитої тривимірної сітки з ароматичними гетероциклічними структурами в вузлах, які забезпечують високу термічну стабільність отриманого полімеру [17] (рис. 2).

В роботах [22–29] повідомлялося, що конверсія фталонітрилу при полімеризації може призвести до формування структур триазину, ізоіндоліну та фталоціаніну. Однак у літературі немає однозначного, незаперечного опису хімії полімеризації БФН і структури продукту (сформованої сітки) через деякі відмінності у складі мономеру, режимі отверднення тощо. Так, Li та ін. [22] і Sheng та ін. [23] вказують, що єдиним продуктом полімеризації є політриазин, тоді як Kumar та ін. [24] виявили лише поліізоіндолін, а Zou та ін. [25] вважають, що в утвореній сітці наявний лише фталоціанін. Wu та ін. [26] описують утворення триазинових та фталоціанінових структур, але не фіксують утворення ізоіндолінових фрагментів. Навпаки, Ji та ін. [27] стверджують про утворення ізоіндолінових і фталоціанінових структур без будь-яких слідів триазинових циклів. Спираючись на спектроскопічний аналіз, Sheng та ін. [28] повідомляли, що під час полімеризації БФН формувались ізоіндолінові та триазинові структури, і ніяких доказів утворення фталоціаніну не спостерігали. Нарешті, Laskosky та ін. [30] стверджували, що утворюються фрагменти фталоціаніну і фіксуються лише сліди триазинових кілець.

У нашій статті [29] методом ІЧ-спектроскопії встановлено формування усіх трьох вищезгаданих гетероциклічних фрагментів і показано, що в результаті високотемпературного піролізу в середовищі азоту до температури 900 °С нанокompозиту на основі БФН відбувається різке зменшення вмісту (термодеструкція) триазинових і ізоіндолінових гетероциклів у структурі полімерної сітки та формування з

продуктів піролізу додаткових найбільш термостійких фталоціанінових макроциклів.

Як зазначалося вище, полімеризація бісфталонітрилу вимагає тривалого часу і високих температур [31, 10]. Процес отверднення можна прискорити, використовуючи різні добавки: феноли [32–34], ароматичні аміни [35], сильні органічні кислоти [36], солі сильних кислот або амінів [37], солі металів і метали [38]. Використання того чи іншого типу ініціатора отверднення впливає на структуру і властивості полімеру, що утворюється, і це дає можливість цілеспрямовано впливати на властивості зв'язуючого під конкретні завдання [9, 39, 10].

Для дослідження структури полімерів на основі бісфталонітрилу в основному використовується ІЧ-спектроскопія. Полімеризація БФН супроводжується зменшенням інтенсивності смуги поглинання за 2230 cm^{-1} нітрильних ($-\text{C}\equiv\text{N}$) груп. Поява смуг поглинання за 1520 і 1357 cm^{-1} свідчить про формування триазинового циклу. Поява смуг поглинання за 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}-$) і 1518 cm^{-1} (пірольне кільце), а також 878 cm^{-1} підтверджує формування поліізоіндолінової структури [40]. При утворенні фталоціанінової структури з'являються смуги поглинання за 3290 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$) і 1010 cm^{-1} (фталоціаніновий цикл) [30]. Дуже часто спостерігаються характеристичні піки, які відповідають різним структурам, що свідчить про перебіг реакції отверднення БФН одночасно за різними механізмами. При отвердненні БФН за $T=200-300$ °С ще фіксуються малоінтенсивні смуги поглинання нітрильних груп вихідного мономеру, оскільки подальша реакція нітрильних груп, що відбувається з утворенням азотовмісних гетероциклів, ускладнюється просторовими труднощами [9]. Повністю отверднений фталонітрильний полімер отриманий за температури 300–400 °С. Але детально процес полімеризації БФН не вивчений у зв'язку з тим, що він дуже складний, при цьому формується декілька структур і їхні смуги поглинання часто перекриваються. З використанням ароматичних діамінів як ініціаторів полімеризації відбувається зростання швидкості перебігу реакції, а також зменшується температура отверднення [10, 41, 42]. Діаміни, що використовуються, повинні мати високу термічну стабільність і низьку леткість за

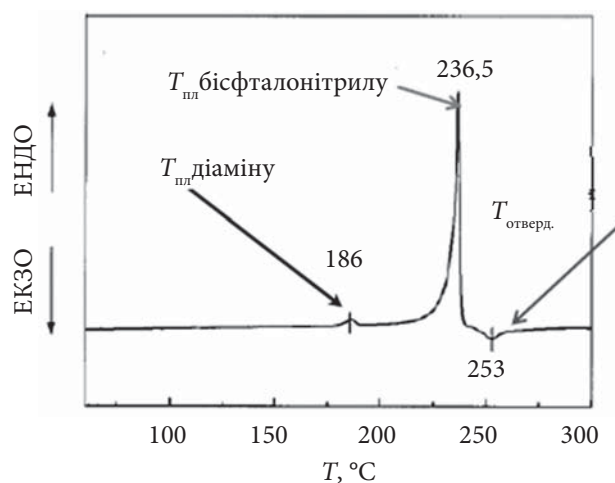


Рис. 3. Типова крива ДСК отвердження фталонітрильних мономерів за наявності ароматичних діамінів на прикладі 4,4-біс(3,4-диціанофенокси)біфенілу (мономер) і 4 % мас. *n*-БАФС (ініціатор)

високих температур, оскільки збільшення леткості діамінів призводить до спаду швидкості реакції і сприяє утворенню пор у полімерній матриці [9]. Таким умовам відповідають високомолекулярні ароматичні діаміни [42].

В'язкість фталонітрильних зв'язуючих змінюється залежно від концентрації отверджувача [43, 44]. З емпіричних даних було знайдено, що оптимальна концентрація ароматичних діамінів для отвердження фталонітрильних мономерів становить 1,5–4,0 % мас.

Полімеризація фталонітрильних мономерів зазвичай відбувається за дві стадії. На першій стадії за температури 250–260 °С [45] при нагріванні суміші фталонітрильного мономера з ароматичним діаміном на кривій ДСК спостерігаються ендотермічні піки і один екзотермічний пік. Ендотермічні піки стосуються процесу плавлення вихідних компонентів суміші, а поява екзотермічного піка пов'язана з перебігом швидкої реакції (10–15 хв.) між діаміном і мономером [9]. Типова крива ДСК, яка спостерігається при полімеризації фталонітрильних мономерів за наявності ароматичних діамінів, на прикладі 4,4-біс(3,4-диціанофенокси)біфенілу (мономер) і 4 % мас. *n*-БАФС (ініціатор) наведена на рис. 3 [42].

Продукт, що отримується на першій стадії в результаті реакції фталонітрильного мономера з діаміном, називають В-стадією [46–51], такий олігомер зазвичай має низьке

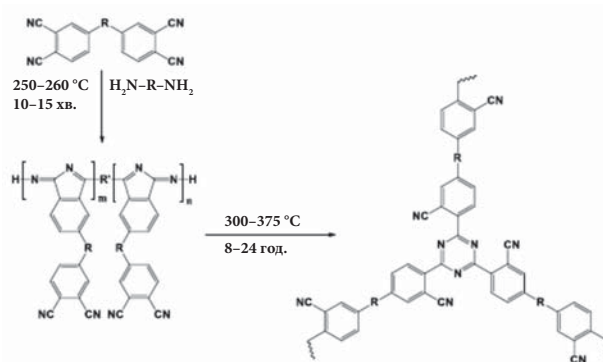


Рис. 4. Хімічне перетворення ізоіндолінових структур у триазинові фрагменти за $T > 300$ °С

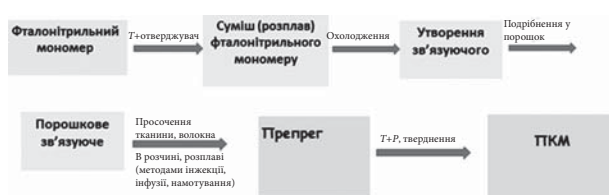


Рис. 5. Схема формування фталонітрильних зв'язуючих і ПКМ

значення температури склування ($T_{ск}$). Наприклад, зв'язуюче, утворене при отвердненні 4,4-біс(3,4-диціанофенокси)біфенілу, має температуру склування в інтервалі 70–90 °С. Такі зв'язуючі розчиняються в багатьох органічних розчинниках і можуть протягом тривалого часу зберігатися за кімнатної температури [9].

На другій стадії олігомер, отриманий за В-стадією, нагрівають протягом тривалого часу за підвищених температур (325–425 °С) (отримання зшитого полімеру і його доотвердження). Отриманий термостійкий, нерозчинний полімер (С-стадія) має високу $T_{ск}$, а також високі термічну і термоокиснювальну стабільність [7]. Автори [32] вважають, що за таких температур ізоіндолінові структури перетворюються у триазинові (рис. 4). Умови проведення доотвердження можуть впливати на механічні властивості полімеру [52]. Швидкість реакції доотвердження дуже повільна [53]. Реакція полімеризації за наявності невеликих кількостей (3–5 %) діаміну за стандартних умов відбувається приблизно протягом 30–48 год [16], при цьому досить складно отримати повністю отверднений полімер [3].

Переробка ФН зв'язуючих широко досліджується, оскільки вона має величезне значення при виготовленні полімерних композиційних матеріалів. Додавання 1,5–2,0 % ініціатора до розплаву фталонітрильного мономера і перемішування протягом 10–15 хв. з подальшим охолодженням до кімнатної температури приводить до утворення зв'язуючого (В-стадія), яке досить крихке і його можна подрібнити до порошкоподібного стану. Схематично принцип отримання композитів на основі фталонітринів наведено рис. 5.

Важливо відмітити, що розплав фталонітрильного зв'язуючого має надзвичайно низьке значення в'язкості (менше 0,1 Па·с) [7], завдяки цьому для формування фталонітрильних зв'язуючих можуть бути використані недорогі методи, які не потребують застосування автоклава: лиття під тиском у формі (RTM), метод вакуумної інфузії (RIM) і метод намотування.

Полімерні композиційні матеріали на основі бісфталонітринів

БФН вивчали як матриці для композитів. Наприклад, Sastri та ін. досліджували БФН, наповнені вуглецевими або скляними волокнами [45, 54, 55], також Chen та ін. вивчали композитні ламінати на основі фталонітрилу [56, 57].

Таблиця 1. Механічні властивості односпрямованих ПКМ з ФН і PMR-15, армованих вуглецевими волокнами IM7 [45]

Властивості	ФН/IM7	PMR-15/IM7
0° Розтягнення		
Межа міцності, МПа	2000	2500
Модуль, ГПа	183	146
Відносне подовження, %	1,0	1,6
90° Розтягнення		
Межа міцності, МПа	41	29
Модуль, ГПа	10	9
Відносне подовження, %	0,4	0,5
0° Згин		
Межа міцності, МПа	2350	1530
Модуль, ГПа	174	122
Відносне подовження, %	1,3	1,3

Виготовлено ПКМ на основі фталонітрилу, армованого вуглецевим волокном IM7, та виміряно їхні механічні характеристики, проведено порівняльний аналіз властивостей компонентів ФН/IM7 і на основі полііміду PMR-15 (PMR/IM7) [45, 55, 58].

З даних табл. 1 видно, що деякі параметри, які характеризують механічні властивості, для фталонітрильних композитів вищі, а інші параметри близькі за значеннями до показників композитів на основі PMR-15. Так, наприклад, усі визначені модулі мають вищі показники для ФН/IM7 у порівнянні з PMR/IM7. Це свідчить, що ФН є високomodульними композитами. Міцність при розтягуванні перпендикулярна напрямку волокон, а міцність при згині для ПКМ на основі фталонітрильної матриці істотно вища, ніж у ПКМ на основі PMR-15.

У Військово-морській лабораторії США (Naval Research Laboratory, Washington, D.C., USA) Keller і співробітники розробили [54] фталонітрильні полімери на основі 4,4'-біс(3,4-диціанофенокси)біфенілу та високотемпературні, високоефективні композитні матричні матеріали. Повністю отверднена смола демонструє надзвичайну термостабільність, не маючи явного температурного переходу склування аж до $T = 450$ °С, високі механічні характеристики. Були виготовлені композитні

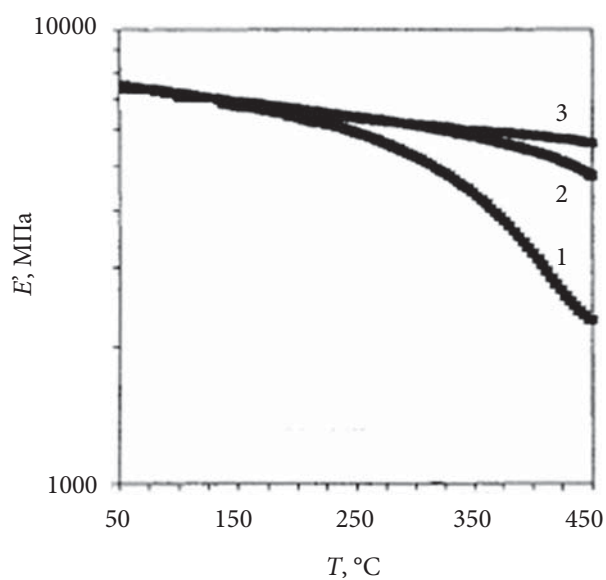


Рис. 6. Температурна залежність модуля еластичності: (1) отвердження за $T = 260$ °С – 1 год, 325 °С – 4 год; (2) доотвердження за $T = 325$ °С – 8 год; (3) доотвердження за $T = 350$ і 375 °С – по 4 год

панелі зі склопластику на основі фталонітрилу і визначені їхні механічні властивості та вогнестійкість. Встановлено, що модуль еластичності композиту істотно залежить від температурно-часового режиму отверднення та доотверднення матеріалу (рис. 6.). З рис. 6 видно, що підвищення температури і тривалості доотверднення веде до зростання показників модуля E' за високих температур, що забезпечить стабільне використання отриманих склопластиків за температури > 350 °С.

У порівнянні зі склопластиками морського призначення на основі вінілових естерів, які використовуються в суднобудуванні, композити на основі фталонітрilів демонструють значне покращення показників вогнестійкості і є перспективними матеріалами для сучасного суднобудування.

На початку 21-го століття російські вчені з ДП «Всеросійський науково-дослідний інститут авіаційних матеріалів» розробили і запатентували термостійкі гетероциклічні полімери на основі бісфталонітрилу, зв'язуючі і композиційні матеріали (скло- та вуглепластики) [49–51]. Спосіб [51] отримання таких матеріалів полягає в тому, що ароматичний біс-*o*-ціанамін з 4,4'-(*m*-фенілендіокси)бісфталонітрилом піддають взаємодії за температури 160 °С. Як біс-*o*-ціанамін використовують 1,3-біс(3-ціано-4-амінофенокс)бензол, або 3,3'-диціано-4,4'-діамінодифенілметан, або 3,3'-диціано-4,4'-діамінодифенілоксид. Це дає змогу розробити економічний спосіб отримання термостійких гетероциклічних полімерів, знизити можливість виникнення

побічних реакцій, підвищити такі фізико-механічні властивості полімерів, як міцність при зсуві та ударну в'язкість – найважливіші показники при виробництві високоміцних композиційних матеріалів конструкційного призначення. Підвищення термостійкості і фізико-механічних характеристик досягається використанням разом з біс-*o*-ціанаміном також і 1,2-біс(ціаноетил)карборану [50]. При цьому в процесі термообробки полімеру за $T = 200$ – 400 °С формується високоміцна, тепло- і термостійка монолітна полімерна матриця з $T_{ск} = 450$ °С без виділення летких низькомолекулярних продуктів реакції. Зазначений полімер може використовуватися як зв'язуюче для термостійких вугле-, скло- і органічних пластиків, як полімерна основа прес-порошків, заливальні компаунди, лаки, клеї, захисні покриття. Автори [50] запатентували екологічно безпечне порошкоподібне зв'язуюче, а також скло- і вуглепластики на його основі з підвищеними фізико-механічними характеристиками, які вони зберігають як при короткочасному, так і тривалому впливі температури 400 °С на рівні не менше 80 % від початкового значення. Полімерне зв'язуюче для композиційних матеріалів отримували за температури 170–180 °С. Автори [50] відмічають, що 1,2-біс(ціаноетил)карборан, який додатково вводили у склад мономерів при синтезі зв'язуючого, вбудовується в основний полімерний ланцюг завдяки наявності двох нітрильних груп і виконує роль хімічно зв'язаного, що не випаровується в процесі термообробки, високоефективного антиоксиданта-термостабілізатора. Властивості

Таблиця 2. Термічні та фізико-механічні властивості зв'язуючого, склопластику і вуглепластику на основі бісфталонітрилу [50]

№	Зв'язуюче				Склопластик			Вуглепластик	
	$T_{д10\%}$, °С	Межа міцності при стисненні, кгс/мм ²		$T_{ск}$, °С	Межа міцності при статичному вигині, кг/мм ²			Міцність при зсуві, кг/мм ²	
		20 °С	400 °С		Температура вимірювань, °С				
					20	400*/%***	400**/%***	400/%***	
1	540	27	22	420	88	74/84	72	5,5	4,4/80
2	600	32	26	470	85	71/83	70	5,5	4,6/80
3	630	30	27	510	62	56/89	52	7,0	5,6/80
4	480	20	6	360	67	47/70	–	6,8	3,8/55

* термообробка протягом 0,5 год; ** термообробка протягом 30 год; *** зберігання міцності, % від вихідної.

отвердненого зв'язуючого, скло- та вуглепластиків на його основі наведені в табл. 2, де приклади № 1, 2, 3 запропоновані за цим патентом, а № 4 – за прототипом.

З даних табл. 2 видно, що запропоноване зв'язуюче має вищі тепло- і термостійкість, та фізико-механічні характеристики в порівнянні з прототипом, до складу зв'язуючого якого не входить 1,2-біс(ціаноетил)карборан. Так, наприклад, для запропонованого зв'язуючого температура 10 %-вої втрати маси за умов динамічного термогравіметричного аналізу на повітрі зростає з 540 (прототип) до 630 °С, на 150 °С зростає $T_{\text{ск}}$, істотно зростає значення межі міцності при стисненні, причому збереження цього показника за $T_{\text{ск}} = 400$ °С становить 82–90 % (для прототипу – 30 %).

Склопластик, отриманий на основі запропонованого зв'язуючого [50], має високу механічну міцність (63–88 кг/мм² залежно від марки склотканини), зберігає її на рівні, що перевищує 80 %, як при короткочасній (0,5 год), так і при тривалій (30 год) дії температури 400 °С. За цих умов механічна міцність запропонованого склопластику значно перевершує міцність склопластику за прототипом, який практично не працює при збільшенні тривалості термообробки за $T = 400$ °С.

Вуглепластик, отриманий на основі запропонованого зв'язуючого [50], має високі механічні характеристики за температури 400 °С, збереження міцності становить 75–80 % від вихідної. Він характеризується низькою пористістю на рівні 0,5–2,0 %. Крім того, вуглепластик отримують за порошковою технологією, яка екологічно безпечніша в порівнянні з розчинною.

Отже, застосування запропонованого зв'язуючого, скло- і вуглепластиків на його основі перспективне для виробництва елементів конструкцій авіаційно-космічного призначення з підвищеними показниками міцності, з одночасним збільшенням температури експлуатації до 400–450 °С.

Протягом останнього десятиріччя з'явилися патенти компаній США, що працюють в області виробництва або застосування ФН зв'язуючих: Raytheon, Maverick Corp., Renegade Materials і TenCate Advanced Composites, JFC Technologies Inc Eikos Inc., GKN Westland Aerospace Inc. [59–62]. Так компанія Raytheon у

2010 році спочатку запатентувала метод отримання композиційних матеріалів на основі фталонітрилів [59], а потім метод виготовлення обтічника для ракети з композиційних матеріалів на основі фталонітрилів [60]. Компанія GKN Westland Aerospace Inc. використала фталонітрильне зв'язуюче для виробництва частин авіаційного двигуна з вуглецевої тканини шляхом просочення під тиском у формі (RTM) [62].

Derradji та ін. [63, 10] для наповнення БФН використовували мікрочастинки карбїду кремнію (5–20 % мас.) оброблені силановим агентом. За максимального вмісту мікро-SiC динамічний механічний аналіз (ДМА) показав важливе підвищення як E' , так і $T_{\text{ск}}$, які досягли 3,1 ГПа та 338 °С відповідно. Міцність і модуль згину, а також мікротвердість і міцність на розрив були значно підвищені за рахунок додавання мікронаповнювачів. Аналіз поляризаційної оптичної мікроскопії та сканувальної електронної мікроскопії підтвердили, що поліпшення механічних і термічних властивостей по суті пояснюється хорошою дисперсією та адгезією між мікрочастинками наповнювача і полімерною матрицею.

Найбільш ефективним методом модифікації полімерів БФН є синтез наноконкомпозитів. Лише нещодавно в літературі з'явилися перші публікації щодо наноконкомпозитів на основі фталонітрилів [64–70]. Lei та ін. [64, 65] синтезували методом RTM наноконкомпозити на основі 4,4'-біс(3,4-диціанофенокс)біфенілу, наповнені ексфоліюваними графітовими нашошарами (ГНШ). Поріг електричної перколяції цих наноконкомпозитів був за вмісту 5–10 % мас. ГНШ. Міцність на згин і модуль наноконкомпозитів за вмісту 10 % мас. ГНШ досягли максимальних значень, і їхня термічна стабільність значно покращилася.

Derradji та ін. [66–69] синтезували наноконкомпозити на основі фталонітрильної матриці, посиленої наночастинками нітриду кремнію (Si_3N_4) [66], керамікою [67] і наночастинками ZnO [68], або TiO_2 [69], з поверхнею, модифікованою силановими апретами або титаном. Так, для масових співвідношень у межах від 0 до 15 % було показано істотний вплив наночастинок Si_3N_4 на термічні та термомеханічні властивості полімерів бісфталонітрилу [66]. Було виявлено, що початкова температура деструк-

ції та залишкова маса (коксовий залишок) за $T=800$ °С фталонітрильної матриці були значно підвищені після додавання армуючої фази наночастинок. При максимальному завантаженні $\text{папо-Si}_3\text{N}_4$, ДМА показав посилення як E' , так і $T_{\text{ск}}$ до 4 ГПа та 360 °С відповідно. У роботі [67] розглянуто вплив різних вмісту та розміру частинок керамічного наповнювача, а також їх поверхневої обробки на морфологію і механізми посилення властивостей матриці.

В роботі [68] значення $T_{\text{ск}}$ і модуля E' для наноккомпозитів фталонітрилу із вмістом 1–6 % мас. наночастинок ZnO досягали 359 °С та 3,7 ГПа відповідно. Оптичні випробування показали, що індивідуальний полімер бісфталонітрилу характеризувався відмінними захисними від ультрафіолетового випромінювання властивостями, які додатково посилювались додаванням нанонаповнювача. В роботі [69] досліджено вплив різної кількості наночастинок TiO_2 , оброблених силановим апретом, на термічні, механічні та антикорозійні властивості полімеру на основі БФН. Термогравіметричний аналіз показав, що початкові температури деструкції полімеру та коксовий залишок за $T=800$ °С підвищувалися при додаванні наночастинок. За вмісту 6 % мас. нанонаповнювача значення $T_{\text{ск}}$ та E' досягали 364 °С і 3,2 ГПа відповідно. Значення міцності, модуля на розрив, а також мікротвердості зростали зі збільшенням вмісту наночастинок.

Лі та ін. [70] синтезували кополімери БФН і полідральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS): епоксидциклогексил-POSS або N-феніламінопропіл-POSS. Процес отверднення і властивості цих наноккомпозитів були проаналізовані за допомогою методів ДСК, ТГА, ДМА, ФТІЧ-спектроскопії та реометричних досліджень. Вимірювання ФТІЧ вказували на наявність триазинових кілець у структурі полімерної сітки та більш високу хімічну реактивність систем, що містять POSS, однак чітких спектрів релаксації (ДМА) в роботі не наведено, але $T_{\text{ск}} < 400$ °С було зафіксовано.

Нещодавно нами синтезовано та детально вивчено серію наноккомпозитів фталонітрилу з 0,5 % мас. різних реакційноздатних аміно- або епоксид-функціоналізованих наночастинок POSS або монтморилоніту (ММТ) [71]. Їхню структуру, динаміку та властивості характеризували методами ТЕМ, середньої та

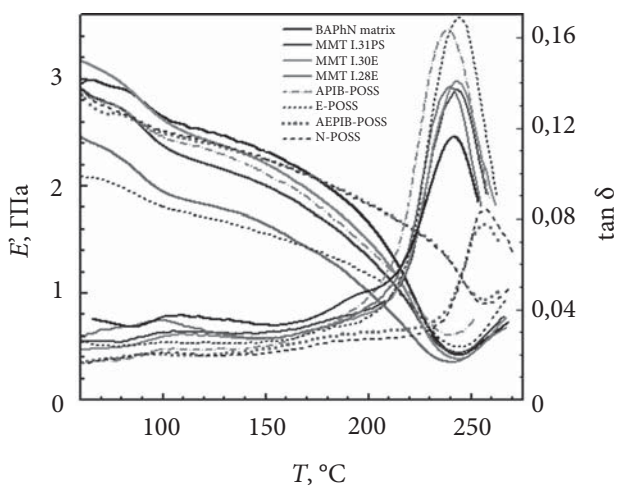


Рис. 7. Температурні залежності (ДМА дані за 1 Гц, перше сканування) $\tan \delta$ та модуля E' , отримані для індивідуальної матриці БФН і для ряду досліджуваних зразків наноккомпозитів з 0,5 % мас. наночастинок (зазначено на рисунку)

дальньої ІЧ-спектроскопії, ЕДР аналізу, ДСК і ДМА вимірювань і ТГА у повітрі та азоті за температури від 200 до 600–700 °С. Встановлено переважання фталоціанінових макроциклів у вузлах полімерної сітки, виявлено задовільну дисперсію та квазірегулярний розподіл наночастинок POSS. На рис. 7 показані результати ДМА досліджень, температурні залежності $\tan \delta$ і модуля E' , отримані для всіх досліджуваних отверднених зразків при першому скануванні до $T=430$ °С. З рис. 7 видно, що для вихідної, індивідуальної матриці БФН і п'яти типів наноккомпозитів, $T_{\text{ск}}$, оцінена за положенням максимуму $\tan \delta$, дорівнює приблизно 380–390 °С. Це означає, що вплив наночастинок на динаміку матриці малий у випадках частково зшитих сіток. У двох випадках, для наноккомпозитів із вмістом 0,5 % мас. N-POSS або AEAPIB-POSS, $T_{\text{ск}}$ отверднених зразків зросла до 410 °С, а висота піка $\tan \delta$ різко зменшилась.

Автори [71] вважають, що це, ймовірно, пов'язано з високим вмістом груп NH_2 і NH у структурі функціоналізованих наночастинок POSS, що сприяє хімічному вбудовуванню останніх у полімерну сітку та зростанню щільності сітки. В основному динамічний модуль отверднених наноккомпозитів $E' \approx 2,5\text{--}3,2$ ГПа за кімнатної температури і вище, ніж для індивідуальної матриці ($E' \approx 2,4$ ГПа). Показник модуля $E' = 3,2$ ГПа було зафіксовано лише

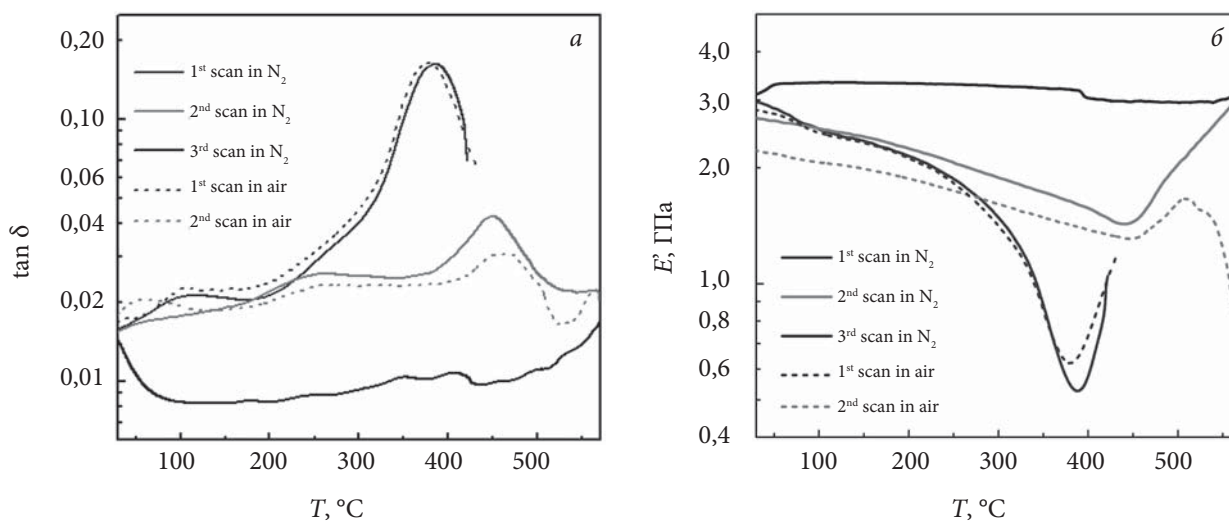


Рис. 8. Температурні залежності (ДМА дані за 1 Гц) $\tan \delta$ (а) та E' (б), отримані для зразків нанокompозиту БФН/АРІВ-POSS за вмісту 0,5 % мас. наночастинок при послідовних скануваннях нанокompозиту в середовищах повітря або азоту

для нанокompозиту БФН/ММТ І.30Е. Для нанокompозитів після доотверднення за ультрависоких температур ДМА аналіз демонстрував аномальний («квазіфазовий») перехід склування, динамічну неоднорідність цього переходу та ефекти «обмеженої динаміки». $T_{ск}$ (ДМА) коливалася від 460 до 560 °С. Порівняльний ДМА аналіз БФН нанокompозитів показав, що вплив середовища повітря і азоту проявляється за температури ~ 500 °С, при «включенні» процесів термоокиснювальної деструкції. Після високотемпературної обробки в середовищі азоту спостерігали зникнення спектра релаксації та переходу склування, а також сталість модуля ($E' = 3,2$ ГПа) нанокompозиту за температури 20–600 °С (рис. 8), що для полімерів відмічено вперше.

Також нами синтезовано та досліджено [72, 29] нанокompозити на основі гетероциклічної полімерної сітки, отриманої з бісфталонітрилу, за різного вмісту (від 0,03 до 5,00 % мас.) модифікованих силікатних наночастинок монтморилоніту (ММТ). Охарактеризовані наноструктура, термічні, релаксаційні і пружні властивості нанокompозитів. Залежно від вмісту ММТ спостерігали різний ступінь його ексfolіації в матриці з утворенням одиничних наночастинок, тонких і товстих «пачок» наночастинок ММТ. Показані сильні ефекти гальмування динаміки матриці наночастинами («constraining dynamics») і різко виражена динамічна гетеро-

генність у переході склування. Виявлено можливості повного пригнічення останнього і збереження незмінними пружних характеристик композитів за температури від 20 до 600 °С. Досліджені нанокompозити проявляють унікально високі для полімерів термічні властивості (рис. 9).

Отримані зразки БФН нанокompозитів досягали високої термостабільності зі збереження цілісності матеріалу до $T = 500$ °С в середовищі повітря і до $T = 900$ °С в середовищі азоту, що незвично для полімерів і важливо в деяких

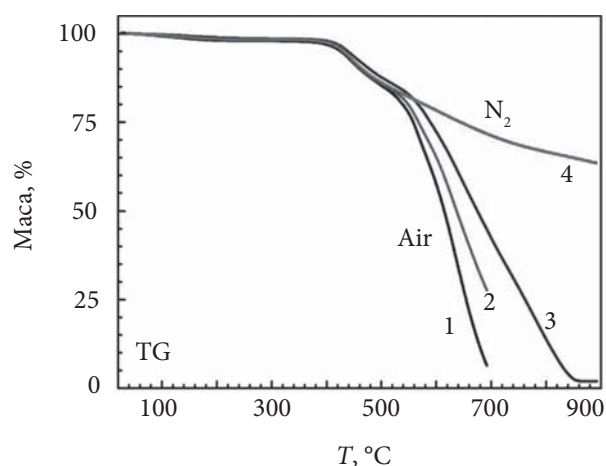


Рис. 9. Термогравіметричні криві втрати маси індивідуальної БФН матриці (1) і БФН нанокompозитів за вмісту 0,5 (2) і 2,0 % мас. ММТ (3, 4) в середовищах повітря (1–3) та азоту (4)

застосуваннях. Показано зростання термічної стабільності при введенні в матрицю наночастинок.

Нещодавно Derradji зі співавторами [73] синтезували високо наповнені фталонітрильні нанокомпозити, посилені нітридом бору, нано-BN, а також частинками нано-BN, з поверхнею, обробленою силановим апретом, і дослідили їхні механічні та теплові властивості. Нанокомпозити готували методом змішування компонентів у розчині з наступним пресуванням після видалення розчинника. Було досліджено теплопровідність, міцність на вигин, термостабільність, термомеханічні властивості та морфологічні особливості отриманих нанокомпозитів. Найвище значення теплопровідності 4,69 Вт/(м·К) отримано за максимального (30 % мас.) вмісту нано-наповнювача, обробленого нано-BN. Методом ТЕМ підтверджено, що суттєве покращення теплопровідності пов'язано з формуванням ефективного провідного каналу, забезпеченого наночастинами. Показники міцності на вигин також зростали з підвищенням вмісту нано-наповнювача. Автори [73] особливо відмітили, що термостійкість зразків за максимальної концентрації наповнювачів була визнана однією з

найкращих у галузі ПКМ, з втратою 5 % маси за $T_{\text{д}5\%} = 551$ °С і коксовим залишком 92,2 % за $T = 800$ °С.

Висновки

Аналіз літератури показав, що при високо-температурному синтезі полімерів на основі бісфталонітрилів формується густо зшита полімерна сітка з термостійкими гетероциклами в вузлах, яка демонструє набагато вищі температурні показники, ніж традиційні полімери. ПКМ, отримані на основі бісфталонітрильних зв'язуючих, можуть працювати за температурі 300 °С і вище.

Однак, суттєвими недоліками бісфталонітрильних зв'язуючих є необхідність їх формування за температури до 375–425 °С і довготривалість процесів отверднення та доотверднення.

Перспективним напрямом розвитку досліджень у галузі термостійких полімерних композиційних матеріалів на основі гетероциклічних матриць є створення і вивчення структури і властивостей полімерних нанокомпозитів, а також використання наногетерогенних зв'язуючих в конструкційних вугле-, скло- та органічних пластиках.

REFERENCES

1. Pat. 4234712 USA, IC⁵ C08G 73/00. Polyphthalocyanine resins. T.M. Keller, J.R. Griffith. Publ. 18.11.1980.
2. Pat. 6001926 USA, IC⁵ C08G 73/00. Fiber-reinforced phthalonitrile composite cured with low-reactivity aromatic amine curing agent. S.B. Sastri, M.D. Greenbelt, T.M. Keller. Publ. 14.12.1999.
3. Keller T.M., Price T.R., Foranski C.F. Characterization of the Cure of Diether-Linked Phthalonitrile Resins. J. Am. Chem. Soc., 1982, **26**: 337–350. <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0195.ch026>
4. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Tang C., Qu X., Zhang Q. Synthesis and thermal properties of a novel high temperature alkyl-center-trisphenolic-based phthalonitrile polymer. Mater. Chem. Phys., 2013, **142**, no. 2–3: 740–747. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.08.033>
5. Peng X., Sheng H., Guo H., Naito K., Yu X., Ding H., Qu X., Zhang Q. Synthesis and properties of a novel high-temperature diphenyl sulfone-based phthalonitrile polymer. High Perform. Polym., 2014, **26**, no. 7: 837–845. <https://doi.org/10.1177/0954008314532479>
6. Yu X., Naito K., Kang C., Qu X.-W., Zhang Q.-X. Synthesis and properties of a high-temperature naphthyl-based phthalonitrile polymer. Macromol. Chem. Phys., 2013, **214**, no. 3: 361–369. <https://doi.org/10.1002/macp.201200492>
7. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile polymers: cure behavior and properties. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1999, **37**, no. 13: 2105–2111. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990701\)37:13<2105::AID-POLA25>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<2105::AID-POLA25>3.0.CO;2-A)
8. Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1988, **26**, no. 12: 3199–3212. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080261207>
9. Babkin A.V. Vysokotermostoykie ftalonitrilnye matritysy i polimernye kompozitsionnye materialy na ih osnove. Moskva: MGU, 2016: 143.
10. Derradji M., Wang J., Liu W.B. Phthalonitrile resins and composites. properties and applications. William Andrew. New York: Elsevier, 2018: 404. ISBN: 9780128129661.

11. Pat. 4649189 USA, IC⁵ C08G 63/44. Process for preparing phthalocyanine polymer from imide containing bisphthalonitrile. B.N. Achar, G.M. Fohlen, J.A. Parker. Publ. 10.03.1987.
12. Pat. 5292854 USA, IC⁵ C08G 63/44. Synthesis of phthalonitrile resins containing ether and imide linkages with aromatic diamine curing agent. T.M. Keller. Publ. 08.03.1994.
13. Keller T.M. Imide-containing phthalonitrile resin. *Polymer*, 1993, **34**, no. 5: 952–955. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90213-T](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90213-T)
14. Achar B.N., Fohlen G.M., Parker J.A. Studies on heat-resistant thermosetting phthalocyanine polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, **29**, no. 1: 353–359. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290133>
15. Liu C., Wang J.Y., Lin E.C., Zong L., Jian X. Synthesis and properties of phthalonitrile-terminated oligomeric poly(ether imide)s containing phthalazinone moiety. *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, **97**, no. 3: 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.11.001>
16. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Synthesis and properties of aromatic ether phosphine oxide containing oligomeric phthalonitrile resins with improved oxidative stability. *Polymer*, 2007, **48**, no. 21: 6234–6240. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.028>
17. Keller T.M. Synthesis and polymerization of multiple aromatic ether phthalonitriles. *Chem. Mat.* 1994, **6**, no. 3: 302–305. <https://doi.org/10.1021/cm00039a009>
18. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B., Bogolyubov A. A., Sulimov A.V., Kepman A.V., Kolyagin Yu G., Guseva D.V., Rudyak V.Yu., and Chertovich A.V. Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges. *Eur. Polym. J.*, 2016, **84**: 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.013>
19. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. Low-melting siloxane-bridged phthalonitriles for heat-resistant matrices. *Eur. Polym. J.*, 2015, **66**: 452–457. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.015>
20. Dominguez D.D., Keller T.M. Phthalonitrile-Epoxy Blends: Cure Behavior and Copolymer Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**: 2504–2515. <https://doi.org/10.1002/app.28817>
21. Xu Y., Dayo A.Q., Derradji M., Wang J., Liu W., Song S., Tang T. Copolymerization of bisphthalonitrile/benzoxazine blends: Curing behavior, thermomechanical and thermal properties. *React. Funct. Polym.* 2018, **123**: 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.12.013>
22. Li X., Yu B., Zhang D., Lei J., Nan Z. Cure behavior and thermomechanical properties of phthalonitrile–polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers. *Polymers*, 2017, **9**, no. 12: 334 (1–13). <https://doi.org/10.3390/polym9080334>
23. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Naito K., Qu X., Zhang Q. Synthesis of high performance bisphthalonitrile resins cured with self-catalyzed 4-aminophenoxypthalonitrile. *Thermochim. Acta*, 2014, **577**: 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.12.010>
24. Kumar D., Razdan U., Gupta. Heat-resistant polymers from melt-processable bisimido-bisphthalonitriles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, **31**, no. 3: 797–804. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310326>
25. Zou Y., Yang J., Zhan Y., Yang X., Zhong J., Zhao R., Liu X. Effect of curing behaviors on the properties of poly(arylene ether nitrile) end-capped with phthalonitrile. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **125**, no. 5: 3829–3835. <https://doi.org/10.1002/app.36691>
26. Wu Z., Han J., Li N., Weng Z., Wang J., Jian X. Improving the curing process and thermal stability of phthalonitrile resin via novel mixed curing agents. *Polym. Int.*, 2017, **66**, no. 6: 876–881. <https://doi.org/10.1002/pi.5328>
27. Ji S., Yuan P., Hu J., Sun R., Zeng K., Yang J. A novel curing agent for phthalonitrile monomers: curing behaviors and properties of the polymer network. *Polymer*. 2016, **84**: 365–370. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.006>
28. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Tang C., Qu X., Zhang Q. Synthesis and thermal properties of a novel high temperature alkyl-center-trisphenolic-based phthalonitrile polymer. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, **142**, no. 2–3: 740–747. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.08.033>
29. Bershtein V.A., Fainleib A.M., Yakushev P.N., Kirilenko, D. A.; Melnychuk, O. G. Super-heat-resistant polymer nanocomposites on the base of heterocyclic networks: structure and properties. *Physics of Solid State*, 2019, **61**, no. 8: 1494–1501. <https://doi.org/10.1134/S1063783419080080>
30. Laskoski M., Neal A., Keller T.M., Dominguez D., Klug C.A., Saab A.P. Improved Synthesis of Oligomeric Phthalonitriles and Studies Designed for Low Temperature Cure. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2014, **52**, no. 12: 1162–1168. <https://doi.org/10.1002/pola.27161>
31. Keller T.M., Price T.R. Amine-cured bisphenol-linked phthalonitrile resins. *J. Macromol Sci. Chem.*, 1982, **18**, no. 6: 931–937. <https://doi.org/10.1080/00222338208077208>
32. Sumner M.J., Sankarapandian M., McGrath J.E., Riffle J.S., Sorathia U. Flame retardant novolac–bisphthalonitrile structural thermosets. *Polymer*, 2002, **43**, no. 19: 5069–5076. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00354-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00354-3)
33. Augustine D., Mathew D., Reghunadhan Nair C.P. End-functionalized thermoplastic-toughened phthalonitrile composites: influence on cure reaction and mechanical and thermal properties. *Polym. Int.*, 2014, **64**, no. 1: 146–153.

- <https://doi.org/10.1002/pi.4774>
34. Augustine D., Mathew D., Reghunadhan Nair C.P. Phenol-containing phthalonitrile polymers – synthesis, cure characteristics and laminate properties. *Polym. Int.*, 2013, **62**, no. 7: 1068–1076. <https://doi.org/10.1002/pi.4393>
 35. Pat. 5202414 USA, IC⁶ C08G 73/00. Pyrolyzed amine cured polymer of dithioether-linked phthalonitrile monomer. T.M. Keller, T.R. Price. Publ. 13.04.1993.
 36. Keller T.M. Strong organic acid cured phthalonitrile resins for high temperature applications. *Polym. Prepr. (USA)*, 1992, **33**, no. 1: 422–423.
 37. Burchill P.J. On the formation and properties of a high-temperature resin from a bisphthalonitrile. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1994, **32**, no. 1: 1–8. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320101>
 38. Woehrle D., Schulte B. Polymeric phthalocyanines and their precursors, 15. Syntheses of alkylendioxy bridged polymeric phthalocyanines and their absorption capacities for organic solvents in comparison to other phthalocyanines. *Makromol. Chem.*, 1994, **189**, no. 6: 1229–1238. <https://doi.org/10.1080/15685551.2013.840500>
 39. Zhou S., Hong H., Zeng K., Miao P., Zhou H., Wang Y., Liu T., Zhao C., Xu G., Yang G. Synthesis, characterization and self-promoted cure behaviors of a new phthalonitrile derivative 4-(4-(3, 5-diaminobenzoyl) phenoxy) phthalonitrile. *Polym. Bull.*, 2009, **62**, no. 5: 581–591.
 40. Gujadhur R.K., Venkataraman D. Synthesis of diaryl ethers using an easy-to-prepare, air-stable, soluble copper (I) catalyst. *Synth. Commun.*, 2001, **31**, no. 18: 2865–2879. <https://doi.org/10.1081/SCC-100105338>
 41. Keller T.M., Price T.R., Griffith J.R. Polymerization studies on aromatic bis (phthalonitrile) monomers. *J. Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr.*, 1980, **43**: 804–807.
 42. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1998, **36**, no. 11: 1885–1890. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199808\)36:11<1885::AID-POLA23>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199808)36:11<1885::AID-POLA23>3.0.CO;2-9)
 43. Pat. 6001926 USA, IC⁶ C08G 73/00. Fiber-reinforced phthalonitrile composite cured with low-reactivity aromatic amine curing agent. B. Sastri, T.M. Keller. Publ. 14.12.1999.
 44. Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites. *Polym. Compos.*, 2004, **25**, no. 5: 554–561. <https://doi.org/10.1002/pc.20049>
 45. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-carbon fiber composites. *Polym. Comp.*, 1996, **17**, no. 6: 816–822. <https://doi.org/10.1002/pc.10674>
 46. Pat. 4408035 USA, IC³ C08G 83/00. Phthalonitrile resin from diphthalonitrile monomer and amine. T.M. Keller. Publ. 04.10.1983
 47. Pat. 5389441 USA, IC⁶ B32B 27/34. Phthalonitrile prepolymer as high temperature sizing material for composite fibers. T.M. Keller. Publ. 14.02.1995.
 48. Pat. 5925475 USA, IC⁶ C08G 73/06. Phthalonitrile thermoset polymers and composites cured with halogen-containing aromatic amine curing agents. S.B. Sastri, T.M. Keller. Publ. 20.07.1999.
 49. Pat. 2201423 RU, IC⁷ C08G 73/06. Polimernoe svyazuyushchee I vysokoprochnye termostoykie kompozicionnye materialy na ego ocnove. S.S. Gluhova, G.M. Gunyaev, I.F. Davydova, V.T. Minakov, E.N. Kablov, N.S. Kavun, T.V. Panina, I.I. Ponomarev, A.E. Raskutin, A.F. Romyantsev, V.I. Sidorenko. Publ. 27.03.2003.
 50. Pat. 2225417 RU, IC⁷ C08G 73/06. Heterotsiklicheskiy termoreaktivnyy polimer. V.I. Sidorenko, T.V. Panina, I.I. Ponomarev. Publ. 10.03.2004.
 51. Pat. 2354666 RU, IC⁷ C08G 73/06. Sposob polucheniya termostoykih heterotsiklicheskih polimerov. L.V. Chursova, E.N. Kablov, Muhametov R.R., Ahmadiyeva K.R., V.T. Minakov. Publ. 10.05.2009.
 52. Warzel M.L., Keller T.M. Tensile and fracture properties of a phthalonitrile polymer. *Polymer*, 1993, **34**, no. 3: 663–666. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90570-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90570-Z)
 53. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines. *J. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1998, **39**: 420–421.
 54. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-glass fabric composites. *Polym. Compos.*, 1997, **18**, no. 1: 48–54. <https://doi.org/10.1002/pc.10260>
 55. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Phthalonitrile-Carbon Fiber Composites. 40-th Int. SAMPE Proceeding., 1995, **40**: 307–315.
 56. Chen Z., Guo H., Yang J., Zhao R., Liu X. Manufacturing and thermal and mechanical properties of advanced 3-aminophenoxyphtalonitrile/bisphthalonitrile composite laminates. *High Perform. Polym.*, 2012, **25**, no. 2: 214–224. <https://doi.org/10.1177/0954008312460411>
 57. Chen Z., Guo H., Tang H., Yang X., Xu M., Liu X. Preparation and properties of bisphenol A-based bisphthalonitrile composite laminates. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **129**, no. 5: 2621–2628. <https://doi.org/10.1002/app.38986>
 58. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. Flame resistant phthalonitrile composites. International Aircraft Fire and Cabin Safety Research Conference, November, 16-20, 1998, Atlantic City, NY., Proceeding.

59. Pat. 7642336 B2 USA, IC⁷ C08G 063/44. Phthalonitrile composites. G.E. Fowler, E.J. Adair, M.M. Liggett, D. Zhang, F.W. Harris, R.A.Gray. Publ. 05.01.2010.
60. Patent 7681834 B2 USA, IC⁷ B64C 1/00. Composite missile nose cone. A.B. Facciano, R.T. Moore, G.J. Hlavacek, C.D. Seasley. Publ. 23.03.2010.
61. *McConnell V.P.* Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles. High-Performance Composites, 2009, September issue: 49-54.
62. *Black S.* Are high-temp thermosets ready to go commercial? High-Performance Composites, 2004, December issue: 24-29.
63. *Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Feng T., Wang H., Liu W.* Mechanical and thermal properties of phthalonitrile resin reinforced with silicon carbide particles. *Mater. Des.*, 2015, **71**: 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.02.001>
64. *Lei Y., Hu G., Zhao R., Guo H., Zhao X., Liu X.* Preparation process and properties of exfoliated graphite nanoplatelets filled Bisphthalonitrile nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solid*, 2012, **73**, no. 11: 1335-1341. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2012.07.003>
65. *Lei Y., Zhao R., Liu X.* Mechanical and thermal properties of graphite nanoplatelets reinforced polyarylene ether nitriles/bisphthalonitrile IPN system. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **127**, no. 5: 3595-3600. <https://doi.org/10.1002/app.37754>
66. *Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Lin Z., Yang M., Xu X., Liu W.* High thermal and thermomechanical properties obtained by reinforcing a bisphenol-A based phthalonitrile resin with silicon nitride nanoparticles. *Mater. Lett.*, 2015, **149**, C: 81-84. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.122>
67. *Derradji M., Wang J., Liu W.B.* High performance ceramic-based phthalonitrile micro- and nanocomposites. *Mater. Lett.*, 2016, **182**, C: 380-385. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.110>
68. *Derradji M., Ramdani N., Gong L.-D., Wang J., Xu X., Lin Z., Henniche A., Liu W.* Mechanical, thermal, and UV-shielding behavior of silane surface modified ZnO-reinforced phthalonitrile nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.*, 2016, **27**, no. 7: 882-888. <https://doi.org/10.1002/pat.3744>
69. *Derradji M., Ramdani N., Zhang T., Wang J., Gong L.-D., Xu X., Lin Z., Henniche A., Rahoma H.K.S., Liu W.* Effect of silane surface modified titania nanoparticles on the thermal, mechanical, and corrosion protective properties of a bisphenol-A based phthalonitrile resin. *Progr.Org. Coatings*, 2016, **90**: 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.021>
70. *Li X., Yu B., Zhang D., Lei J., Nan Z.* Cure behavior and thermomechanical properties of phthalonitrile-polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers. *Polymers*, 2017, **9**, no. 334: 1-13. <https://doi.org/10.3390/polym9080334>
71. *Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Guskova K., Markina D., Melnychuk O., Ryzhov V.* High temperature phthalonitrile nanocomposites with silicon-based nanoparticles of different nature and surface modification: structure, dynamics, properties. *Polymer*, 2019, **165**: 39-54. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.020>
72. *Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Guskova K., Markina D., Melnychuk O., Ryzhov V.* High-temperature hybrid phthalonitrile / amino-MMT nanocomposites: synthesis, structure, properties. *eXPRESS Poly. Lett.*, 2019, **13**, no. 7: 656-672. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.55>
73. *Derradji M., Song X., Dayo A.Q., Wang J., Liu W.* Highly filled boron nitride-phthalonitrile nanocomposites for exigent thermally conductive application. *Appl. Therm. Eng.*, 2017, **115**: 630-636. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.141>

Received 4.11.2019

А.М. Файнлейб,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,
e-mail: fainleib@i.ua

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ

В обзоре освещены особенности синтеза, химическая структура и физические свойства гетероциклических полимерных матриц для композиционных материалов на основе бисфталонитрилов (фталонитрильных смол), перспективных связующих для композитов, которые могут эксплуатироваться в условиях высоких температур (300–400 °С) и повышенной влажности в деталях летательных аппаратов и микроэлектронике. Фталонитрильные мономеры синтезируют реакцией поликонденсации из нитрофталонитрилов и бисфенолов. Эффективными инициаторами полимеризации являются диамины, активность которых определяется их химическим строением, процесс также катализируется фенолами, солями металлов. При температурах выше 200 °С бисфталонитрилы полимеризуются с образованием набора гетероциклов, таких как изоиндолин, триазин и фталоцианин, связанных в общую полимерную сетку. Соотношение гетероциклов в полимерной сетке определяется температурой и длительностью термообработки. Жесткость структуры полимера, синтезированного при температурах до 300 °С не позволяет достичь полноты конверсии. Для достижения конверсии 95 % и выше требуется доотверждение при температурах 325–425 °С. Углепластики, полученные на основе фталонитрильных смол автоклавным методом, демонстрируют высокие физико-механические характеристики, которые сохраняются на высоком уровне при испытаниях при температурах 300–400 °С, а также в условиях повышенной влажности. В последние годы появились публикации по синтезу и исследованию структуры и свойств нанокompозитов бисфталонитрилов и неорганических нанонаполнителей, которые дополнительно увеличивают температуру стеклования продуктов полимеризации бисфталонитрилов до 450–550 °С. При этом модуль эластичности равняется ~ 3,2 ГПа в широком интервале температур (20–600 °С), а образец, подвергнутый термодеструкции при нагреве от 20 до 900 °С, теряет лишь порядка 30 % массы и сохраняет свою целостность (пленка). Получены ультра термостойкие нанокompозиты с потерей 5 % массы при $T_{d5\%} = 551$ °С и коксовым остатком 92,2% при $T = 800$ °С.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, гетероциклические матрицы, бисфталонитрилы, термостойкие связующие, нанокompозиты.

А.М. Fainleib,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: fainleib@i.ua

HEAT-RESISTANT POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON HETEROCYCLIC MATRICES

The literature review highlights synthesis features, chemical structure and physical properties of heterocyclic polymer matrices for composite materials based on bisphthalonitriles (phthalonitrile resins), promising binders for composites, which can be applied at high temperatures (300–400 °С) and high humidity in the details of aircrafts and microelectronics. Phthalonitrile monomers are synthesized by polycondensation from nitrophthalonitrile and bisphenols. Effective initiators of polymerization are diamines, the activity of which is determined by their chemical structure; phenols, metal salts, also catalyze the process. At temperatures above 200 °С, bisphthalonitriles polymerize to form a set of heterocycles, such as isoindoline, triazine and phthalocyanine, linked to a common polymer network. The ratio of the heterocycles in the polymer network is determined by the temperature and duration of the heat treatment. The rigidity of the structure of the polymer synthesized at temperatures up to 300 °С does not allow reaching a complete conversion. To achieve a conversion of 95 % and higher, post-curing is required at temperatures of 325–425 °С. The carbon plastics obtained based on phthalonitrile resins by the autoclave method demonstrate high physical-mechanical characteristics, which are maintained at a high level when tested at temperatures of 300–400 °С, as well as in conditions of high humidity. In recent years, publications have appeared on the synthesis and study of structure and properties of bisphthalonitrile nanocomposites with inorganic nanofillers, which additionally increase the glass transition temperature of bisphthalonitrile polymerization products to 450–550 °С. For the nanocomposites obtained, the elastic modulus is ~ 3,2 GPa in a wide temperature range (20–600 °С), and a sample subjected to thermal degradation when heated from 20 to 900 °С loses only about 30 % of the mass and retains its integrity (film). The ultra-high temperature resistant nanocomposites were obtained with a temperature of 5% mass loss $T_{d5\%} = 551$ °С and char residue of 92,2% at 800 °С.

Keywords: polymer composites, heterocyclic matrices, bisphthalonitriles, heat-resistant binders, nanocomposites.