

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КУРГАНОВ РОМАН МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 621.7.07; 621.9.07; 62-229,678:66.08/.09

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБЛЕННЯ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ЗВ'ЯЗОК ДЛЯ АЛМАЗНО-
АБРАЗИВНИХ ІНСТРУМЕНТІВ

132 – МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

13 – МЕХАНІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(Р.М. Курганов)

Науковий керівник:
доктор технічних наук, професор
ПАЩЕНКО ЄВГЕН ОЛЕКСАНДРОВИЧ

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Курганов Р.М. Розроблення фталонітрильних зв'язок для алмазно-абразивних інструментів. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 Матеріалознавство (13 Механічна інженерія). – Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля, Київ, 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню фталонітрильних мономерів, модифікованих за рахунок введення гнучких зв'язувальних фрагментів.

У першому розділі даної роботи виконано всебічний аналіз досліджень фталонітрильних полімерів та наведені умови полімеризації, показаний зв'язок між режимом затвердіння та структурою полімеру.

У другому розділі показані методи досліджень основних характеристик фталонітрильних зв'язуючих, зроблено огляд існуючих фталонітрильних полімерів та їх використання у різноманітних областях, наведені існуючі методи синтезів фталонітрильних мономерів, можливі ініціатори отвердження.

У третьому розділі починається практична частина дисертації. Синтезовані фталонітрильні мономери з циклоїмідними ядрами на основі 4,4'-окси-біс-тетракарбонового ангідриду та 4,4'-карбоніл-біс-тетракарбонового ангідриду з виходом 71% та 81% на вихідний ангідрид, з технологічним вікном переробки в полімери 220-290 °C та максимально досяжною конверсією нітрильних груп при полімеризації 91 та 94% відповідно. Визначені методи і матеріали, які використовувалися в процесі виконання дисертаційної роботи. Наведені відповідні спектри речовин.

В четвертому розділі досліджений процес модифікування фталонітрильних мономерів нанодисперсними частинками бору шляхом введення сполуки бору з масовою долею 12% з подальшою обробкою суміші при тисках в діапазоні 0,5-1,6 ГПа, та виявлено, що мінімальний розмір наночастинок, які утворюються при подальшій полімеризації, становить 5,2-5,5 нм для обох видів мономеру при тиску обробки, що становить 1,25 ГПа, та залишається стабільним при подальшому збільшенні тиску;

Визначене співвідношення фталоціанінових та триазинових циклів у складі фталонітрильних полімерів, допованих наночастинками бору, та показано, що найбільший вміст фталоціанінових циклів, які забезпечують високий рівень міцності та теплостійкості полімеру, а саме – 1,2:1, досягається при тиску попередньої обробки мономерної суміші 1,25 ГПа, що узгоджується з умовами формування найменших за розміром наночастинок бору, та значно перевищує максимально відомий з доступних публікацій рівень 0,7:1.

В п'ятому розділі вперше здійснене модифікування поверхні вуглецевих матеріалів (карбонових волокон) шляхом генерування парамагнітних центрів, тобто неспарених електронів, зв'язаних з поверхневими атомами карбону, на відміну від традиційного прищеплення молекулярних фрагментів різної природи. Показано, що новий метод модифікування забезпечує підвищення модуля пружності композитів на фталонітрильних зв'язуючих в 1,3 рази порівняно з використанням немодифікованого наповнювача, та збільшення коксового залишку в 1,15-1,25 рази порівняно з використанням карбонового волокна, модифікованого аміносилом;

Вивчені механічні властивості композиційних матеріалів на синтезованих фталонітрильних зв'язуючих, наповнених карбоновими волокнами, з метою виготовлення корпусів абразивних інструментів, які поєднують малу питому вагу ($1,75-1,85 \text{ г/см}^3$), високий модуль пружності (до 6,5 ГПа) та високу хімічну стійкість в рідких технологічних середовищах, що застосовуються на сучасних шліфувальних оброблюючих центрах з ЧПУ;

Досліджена мікромеханічна поведінка композиційних матеріалів на фталонітрильних зв'язуючих, які піддавали попередньому впливу тисків 0,5 та 1,25 ГПа, модифікованих наночастинками бору, у порівнянні з натрій-боросилікатним склом, що широко застосовується, як керамічне зв'язуюче, а також з традиційними зв'язуючими полімер-абразивних композитів, а саме, феноло-формальдегідним полімером та поліамідоїмідом. Виявлена практична тотожність пружно-пластичної та дисипативної поведінки полімеру з

фталонітрильного зв'язуючого, попередньо підданого тиску 1,25 ГПа та скла на противагу традиційним полімерним зв'язкам;

В шостому розділі відпрацьовані технологічні параметри виготовлення шліфувальних інструментів форм 1A1 та 12A2-45 з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язуючих з температурою отвердження до 300-350°C у сталевих пресформах при зусиллі притиску 50 МПа з часом витримки 1 година, що дозволило вперше в практиці абразивного матеріалознавства отримати полімерні композити, придатні для прецизійного формоутворення профілю з використанням алмазного правлячого інструменту, за низькотемпературною технологією, властивою полімер-абразивним композитам, на противагу спіканню при 1100-1250 °C, необхідного для керамічних зв'язок, які досі не мали альтернативи в процесах шліфування, що потребують безперервної чи циклічної правки;

Виготовлені шліфувальні інструменти з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язуючих, що дозволило вперше в практиці абразивного матеріалознавства отримати полімерні композити, придатні для прецизійного формоутворення профілю з використанням алмазноправлячого інструменту;

Випробування інструментів з кубічного нітриду бору на розроблених фталонітрильних зв'язуючих в умовах підприємства ЗМКБ «Івченко-Прогрес» показали, що шліфування деталей з титанового сплаву ВТ-22 та загартованої сталі Р6М5 згаданими інструментами забезпечує підвищення втомної довговічності оброблених виробів в 1,2-1,35 рази порівняно із зразками, обробленими кращими світовими аналогами, при більшій, або співставній стійкості інструменту та продуктивності обробки.

Отримані в результаті роботи мономери та зв'язуючі можуть бути використані для створення конструкцій з ПКМ, зберігають міцність при високих температурах. Розробка матеріалів з високою термічною стабільністю відкриває нові можливості застосування ПКМ у виробках, де потрібна стійкість до підвищених температур, а хороша технологічність дозволяє виготовляти деталі складної форми. У роботі було застосовано такі методи дослідження: ЯМР-

спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, електронна мікроскопія, методи рентгенівської дифракції, диференційна скануюча калориметрія, термогравіметричний аналіз, віскозиметрія, ЕПР-спектроскопія. Експлуатаційні характеристики шліфовальних інструментів, виготовлених з розроблених фталонітрильних композицій, виконувались з використанням стендової бази ІНМ НАН України та ЗМКБ «Івченко-Прогрес».

Актуальність теми дисертації пов'язана з задачами матеріалознавчого забезпечення технологій обробки різноманітних прецезійних деталей, призначених для роботи в умовах високих знакозмінних навантажень. Актуальність наукової роботи та доцільність виконання її завдань ґрунтується також на значенні теплостійких полімерних зв'язуючих у розвитку широкого спектру високих технологій. В даний час в Україні повністю відсутнє виготовлення компонентів таких полімерів та композитів з них. Пропонована для захисту дисертаційна робота спрямована на значне розширення можливостей створення та застосування полімерних композитів з екстремальними властивостями шляхом розроблення теплостійких зв'язуючих та нового погляду на реакційне доповнення ароматичних нітрilів неорганічними наночастинками, для одержання будівельних блоків органо-неорганічних теплостійких полімерів, що поєднують високу робочу температуру, високу механічну міцність та спротив термоокислювальній деструкції.

Об'єкт дослідження – структуроутворення реакційних систем на основі фталонітрильних зв'язуючих, допованих наночастинками бору та наповнених порошками кубічного нітриду бору та процес обробки титанових сплавів та загартованих сталей одержаними абразивними композитами.

Предмет дослідження – вплив технологічних параметрів модифікування фталонітрильних зв'язуючих та наповнювачів на фізико-хімічні та фізико-механічні властивості виготовлених абразивних композитів та показники втомної довговічності виробів із загартованої сталі Р6М5 та титанового сплаву ВТ22.

Методи дослідження: ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, електронна мікроскопія, методи рентгенівської дифракції, диференційна скануюча

калориметрія, термогравіметричний аналіз, віскозиметрія, ЕПР-спектроскопія. Експлуатаційні характеристики шліфувальних інструментів, виготовлених з розроблених фталонітрильних композицій, виконувались з використанням стендової бази ІНМ НАН України та ЗМКБ «Івченко-Прогрес».

Положення, що виносяться на захист: (1) методики синтезу нових мономерів з класу фталонітрилів; (2) результати характеристики синтезованих мономерів фізико-хімічними методами; (3) результати попередньої обробки тиском фталонітрильних мономерів; (4) особливості модифікування фталонітрильних зв'язуючих наночастинками бору; (5) закономірності затвердіння нових фталонітрильних мономерів та методик одержання затверджених полімерних матриць на їх основі; (6) методика та результати формування парамагнітних адгезійно-активних центрів на поверхні карбонових наповнювачів; (7) результати дослідження фізико-хімічних та механічних властивостей затверділих фталонітрильних матриць на основі нових фталонітрильних мономерів; (8) результати вивчення експлуатаційної поведінки шліфувальних інструментів з абразивних композитів на розроблених фталонітрильних зв'язуючих при обробці загартованої сталі та титанового сплаву включно із впливом на втомну довговічність оброблених зразків.

Особистий внесок автора полягає у постановці завдань та обґрунтуванні напрямків досліджень, а також у безпосередньому виконанні основного обсягу теоретичних та експериментальних досліджень щодо синтезу нових фталонітрильних мономерів та вивчення їх фізико-хімічних властивостей, отримання полімерних матриць та ПКМ на їх основі, вивчення комплексу їх механічних характеристик а також у виготовленні зразків шліфувальних інструментів з кубічного нітриду бору на розроблених зв'язках для подальших випробувань з наступним аналізом та узагальненням експериментальних даних.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше реалізований спрямований вплив на структуру та властивості полімерної зв'язки композиційних матеріалів шляхом обробки мономеру або

преполімеру високим тиском перед проведенням остаточної полімеризації та показано, що попереднє застосування тисків у діапазоні до 1,6 ГПа дозволяє підвищити вміст фталоціанінових циклів по відношенню до триазинових циклів у складі полімеру в 1,72 рази порівняно з максимальним рівнем, виявленим при аналізі опублікованих джерел;

Вперше показано, що борорганічні речовини-попередники, в яких атом бору зв'язаний одночасно з карбоном та нітрогеном, після попередньої обробки тиском в діапазоні 0,5-1,6 ГПа утворюють у середовищі розплавів фталонітрильних мономерів наночастинки бору з характерними (найбільш імовірними) розмірами 5,2-55,0 нм, причому залежність розміру наночастинок від тиску має екстремальний характер з мінімумом 5,2 нм при тиску 1,25 ГПа;

Виявлено якісну зміну мікромеханічної поведінки фталонітрильних полімерів із вмістом наночастинок бору з найбільш імовірним розміром менше 10 нм, в структурі яких коефіцієнт відношення вмісту фталоціанінових циклів до триазинових перевищує величину 1,0-1,05, а саме, перехід від мікропластичності, властивої всім відомим полімерним зв'язкам, до мікрохрупкості, властивої оксидним стеклам;

Вперше запропонований та реалізований на практиці новий підхід до модифікування поверхні карбонових наповнювачів композитів на теплостійких, зокрема, фталонітрильних зв'язках, а саме, утворення на поверхні парамагнітних активних центрів безпосередньо на атомах карбону шляхом електрохімічного окислення на відміну від традиційного прищеплення органічних функціональних груп, що спричиняє більш міцну адсорбцію макромолекул полімеру до наповнювача та підвищення спротиву термомеханічним навантаженням порівняно з композитами з наповнювачами, модифікованими традиційним способом;

Вперше одержані абразивні композиційні матеріали з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язках, модифікованих наночастинками бору, та експериментально доведене підвищення втомної довговічності деталей з загартованої сталі Р6М5 та титанового сплаву ВТ22, поверхневий шар яких був

сформований шляхом шліфування інструментами, виготовленими із згаданих абразивних композитів, в 1,25-1,3 рази порівняно з однотипними виробами, підданими шліфуванню з застосуванням імпортного аналогу, обраного за критерієм максимального позитивного впливу на втомні характеристики відповідних деталей.

Практичне значення одержаних результатів.

Практична цінність результатів дисертаційної роботи полягає у створенні нових абразивних композиційних матеріалів, що за стійкістю та продуктивністю роботи є конкурентоспроможними з кращими світовими аналогами, та виявлений їх вплив на підвищення втомної витривалості сформованих ними поверхневих шарів деталей з загартованих сталей (в 1,25-1,40 рази) та титану (в 1,10-1,31 рази) порівняно з деталями, обробленими інструментами – аналогами фірм Toolgal (Ізраїль), Unirock (Швейцарія) та Gabus (Швеція).

Ключові слова: фталонітрильні полімери, карбонове волокно, кубічний нітрид бору, втомна довговічність, наповнювач, полімерне зв'язуюче, модуль пружності, швидкість різання, зношування, абразивні композиційні матеріали, наноструктурний неорганічний компонент.

ABSTRACT

Kurganov R.M. Development of phthalonitrile binders for diamond abrasive tools. The thesis for the PhD degree, the specialty 132 – Materials Science (13 Mechanical Engineering). – V.M. Bakul Institute for Superhard Materials, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to the study of phthalonitrile monomers modified with the introduction of flexible binding fragments.

The first section of this work provides a comprehensive analysis of research on phthalonitrile polymers and presents polymerization conditions, shows the relationship between the curing mode and the polymer structure.

The second section shows methods for studying the main characteristics of phthalonitrile binders, reviews existing phthalonitrile polymers and their use in various fields, presents existing methods for synthesizing phthalonitrile monomers, and presents possible curing initiators.

The third section begins the practical part of the dissertation. Synthesized phthalonitrile monomers with cycloimide cores based on 4,4'-oxy-bis-tetracarboxylic anhydride and 4,4'-carbonyl-bis-tetracarboxylic anhydride with a yield of 71% and 81% on the starting anhydride, with a technological window for processing into polymers of 220-290 °C and a maximum achievable conversion of nitrile groups during polymerization of 91 and 94%, respectively;

In the fourth section the process of modifying phthalonitrile monomers with nanodispersed boron particles with introducing a boron compound with a mass fraction of 12% with subsequent treatment of the mixture at pressures in the range of 0.5-1.6 GPa was investigated, and it was found that the minimum size of nanoparticles formed during subsequent polymerization is 5.2-5.5 nm for both types of monomer at a treatment pressure of 1.25 GPa, and remains stable with further increase in pressure;

The ratio of phthalocyanine and triazine cycles in the composition of phthalonitrile polymers doped with boron nanoparticles was determined, and it was shown that the highest content of phthalocyanine cycles, which provide a high level of strength and heat resistance of the polymer, namely 1.2:1, is achieved at a pretreatment pressure of

the monomer mixture of 1.25 GPa, which is consistent with the conditions for the formation of the smallest boron nanoparticles, and significantly exceeds the maximum known level of 0.7:1 from available publications.

In the fifth section for the first time, the surface of carbon materials (carbon fibers) was modified by generating paramagnetic centers, i.e. unpaired electrons bound to surface carbon atoms, in contrast to the traditional grafting of molecular fragments of various nature. It is shown that the new modification method provides an increase in the elastic modulus of composites on phthalonitrile binders by 1.3 times compared to the use of unmodified filler, and an increase in coke residue by 1.15-1.25 times compared to the use of carbon fiber modified with aminosilane;

The mechanical properties of composite materials on synthesized phthalonitrile binders filled with carbon fibers were studied in order to manufacture abrasive tool bodies that combine low specific gravity (1.75-1.85 g/cm³), high elastic modulus (up to 6.5 GPa) and high chemical resistance in liquid technological media used on modern CNC grinding machining centers;

The micromechanical behavior of composite materials on phthalonitrile binders, which were previously exposed to pressures of 0.5 and 1.25 GPa, modified with boron nanoparticles, was investigated in comparison with sodium borosilicate glass, which is widely used as a ceramic binder, as well as with traditional binders of polymer-abrasive composites, namely, phenol-formaldehyde polymer and polyamideimide. Practical identity of the elastic-plastic and dissipative behavior of the polymer from phthalonitrile binder, previously exposed to a pressure of 1.25 GPa and glass in contrast to traditional polymer bonds was revealed;

In the sixth section technological parameters for the manufacture of grinding tools of shapes 1A1 and 12A2-45 from cubic boron nitride on phthalonitrile binders with a curing temperature of up to 300-350°C in steel molds at a clamping force of 50 MPa with a holding time of 1 hour have been worked out, which allowed, for the first time in the practice of abrasive materials science, to obtain polymer composites suitable for precision profile shaping using a diamond dressing tool, using low-temperature technology inherent in polymer-abrasive composites, as opposed to sintering at 1100-

1250 °C, necessary for ceramic bonds, which had no alternative in grinding processes requiring continuous or cyclic dressing until now;

Grinding tools made of cubic boron nitride on phthalonitrile binders were produced, which allowed, for the first time in the practice of abrasive materials science, to obtain polymer composites suitable for precision profile shaping using a diamond-sharpening tool;

Testing of tools made of cubic boron nitride on the developed phthalonitrile binders in the conditions of the ZMKB "Ivchenko-Progress" enterprise showed that grinding parts made of titanium alloy VT-22 and hardened steel P6M5 with the above mentioned tools provides an increase in the fatigue life of the processed products by 1.2-1.35 times compared to samples processed with the best world analogues, with greater or comparable tool stability and processing productivity.

The monomers and binders obtained as a result of the work can be used to create structures from PCM that retain strength at high temperatures. The development of materials with high thermal stability opens up new possibilities for the use of PCM in products where resistance to elevated temperatures is required, and good processability allows the manufacture of parts of complex shape. The following research methods were used in the work: NMR spectroscopy, IR spectroscopy, electron microscopy, X-ray diffraction methods, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, viscometry, EPR spectroscopy. The performance characteristics of grinding tools made from the developed phthalonitrile compositions were performed using the bench base of the Institute of Metallurgical Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Ivchenko-Progress ZMKB.

The relevance of the dissertation topic is related to the general tasks of material science support for processing technologies for various precision parts intended for operation under conditions of high alternating loads. The relevance of scientific work and the expediency of fulfilling its tasks is also based on the importance of heat-resistant polymer binders in the development of a wide range of high technologies. Currently, in Ukraine there is the lack of the production of components of such polymers and composites from them. The dissertation work proposed for defense is

aimed at significantly expanding the possibilities of creating and applying polymer composites with extreme properties by developing heat-resistant binders and a new view on the reactive doping of aromatic nitriles with inorganic nanoparticles, to obtain building blocks of organo-inorganic heat-resistant polymers that combine high operating temperature, high mechanical strength and resistance to thermo-oxidative destruction.

The object of the study is the structure formation of reaction systems based on phthalonitrile binders doped with boron nanoparticles and filled with cubic boron nitride powders and the process of treating titanium alloys and hardened steels with the resulting abrasive composites.

The subject of the study is the influence of technological parameters of modifying phthalonitrile binders and fillers on the physicochemical and physicomechanical properties of manufactured abrasive composites and fatigue life indicators of products made of hardened steel P6M5 and titanium alloy BT22. Research methods: NMR spectroscopy, IR spectroscopy, electron microscopy, X-ray diffraction methods, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, viscometry, EPR spectroscopy. The performance characteristics of grinding tools made from the developed phthalonitrile compositions were performed using the bench base of the Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Ivchenko-Progress Research and Development Center.

The main theses submitted for dissertation defense: (1) methods for the synthesis of new monomers from the phthalonitrile class; (2) results of characterization of synthesized monomers with physicochemical methods; (3) results of pre-pressure treatment of phthalonitrile monomers; (4) features of modification of phthalonitrile binders with boron nanoparticles; (5) regularities of hardening of new phthalonitrile monomers and methods for obtaining hardened polymer matrices based on them; (6) methods and results of the formation of paramagnetic adhesive-active centers on the surface of carbon fillers; (7) results of research on the physicochemical and mechanical properties of hardened phthalonitrile matrices based on new phthalonitrile monomers; (8) results of studying the operational behavior of grinding tools from abrasive

composites on developed phthalonitrile binders when processing hardened steel and titanium alloy, including the impact on the fatigue life of the processed samples.

The author's personal contribution consists in setting the tasks and substantiating the research directions, as well as in directly carrying out the main volume of theoretical and experimental research on the synthesis of new phthalonitrile monomers and studying their physicochemical properties, obtaining polymer matrices and PCM based on them, studying the complex of their mechanical characteristics, as well as in manufacturing samples of grinding tools from cubic boron nitride on developed bonds for further testing with subsequent analysis and generalization of experimental data.

Scientific novelty of the obtained results. For the first time, a directed influence on the structure and properties of the polymer bond of composite materials was implemented by treating the monomer or prepolymer with high pressure before final polymerization, and it was shown that the preliminary application of pressures in the range of up to 1.6 GPa allows increasing the content of phthalocyanine cycles relative to triazine cycles in the polymer composition by 1.72 times compared to the maximum level found in the analysis of published sources;

It is shown for the first time that organoboron substances, in which the boron atom is bonded simultaneously to carbon and nitrogen, after pretreatment with pressure in the range of 0.5-1.6 GPa, form boron nanoparticles with characteristic (most likely) sizes of 5.2-55.0 nm in the environment of melts of phthalonitrile monomers, and the dependence of the size of nanoparticles on pressure is extreme with a minimum of 5.2 nm at a pressure of 1.25 GPa;

A qualitative change in the micromechanical behavior of phthalonitrile polymers containing boron nanoparticles with a most likely size of less than 10 nm has been revealed, in the structure of which the ratio of the content of phthalocyanine cycles to triazine ones exceeds 1.0-1.05, namely, a transition from microplasticity, characteristic of all known polymer bonds, to microfragility, characteristic of oxide glasses;

For the first time, a new approach to modifying the surface of carbon fillers of composites on heat-resistant, in particular, phthalonitrile bonds, has been proposed and

implemented in practice, namely, the formation of paramagnetic active centers on the surface directly on carbon atoms by electrochemical oxidation, in contrast to the traditional grafting of organic functional groups, which causes stronger adsorption of polymer macromolecules to the filler and increased resistance to thermomechanical loads compared to composites with fillers modified in a traditional way;

For the first time, abrasive composite materials from cubic boron nitride on phthalonitrile bonds modified with boron nanoparticles were obtained, and an increase in the fatigue life of parts made of hardened steel P6M5 and titanium alloy VT22, the surface layer of which was formed by grinding with tools made of the aforementioned abrasive composites, was experimentally proven by 1.25-1.3 times compared to products of the same type subjected to grinding using an imported analogue, selected according to the criterion of maximum positive impact on the fatigue characteristics of the corresponding parts.

Practical significance of the results obtained. The practical value of the results of the dissertation work is in the creation of new abrasive composite materials that are competitive with the best world analogues in terms of stability and performance, and their impact on increasing the fatigue strength of the surface layers of items made of heat-resistant alloys based on nickel (by 1.25-1.40 times) and titanium (by 1.10-1.31 times) compared to the items processed by tools - analogues of the companies Toolgal (Israel), Unirock (Switzerland) and Gabus (Sweden).

Keywords: phthalonitrile polymers, carbon fiber, cubic boron nitride, fatigue strength, filler, polymer binder, elastic modulus, cutting speed, wear, abrasive composite materials, nanostructured inorganic component.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

Статті в іноземних та українських фахових журналах

1. Pashchenko E.O., Savchenko D.O., Skorkhod S.V., **Kurganov R.M.**, Klimenko S.An., Rumiantseva Yu.Yu., Kukharensko S.A., Kaidash O.M.: *Promising Binders of Complex Oligophenylenes Compounds with Metals for Creating Composites Based on Adaptive Hybrid-Structured Polymer Systems*, Journal of Superhard Materials, 2023 , Том 45, №1, с. 46-53, SCOPUS <https://doi.org/10.3103/S1063457623010082>

Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук, написання експериментальної частини статті.

2. Курганов Р.М.: *Контактно-активні полімер-абразивні композити для обробки титанових сплавів*, Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки, Том 349, № 2, 2025. <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-349-86>

3. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бичихін В.М., **Курганов Р.М.**: *Вплив складу лугостійких нітридних стеклок на їх структуру та властивості*, журнал Інструментальне матеріалознавство, Київ, ІНМ ім. В.М.Бакуля НАН України, 2023 , №26, с. 375-381. <https://doi.org/10.33839/2708-731X-24-1-375-381>

Особистий внесок здобувача: збір літературних даних, участь у проведенні експериментальних досліджень та встановленні будови отриманих сполук, виготовлення порошків заданої дисперсності з одержаних стеклок для подальшого використання в композиційних матеріалах.

4. Kurganov, R. M.; Svaliavyn, O. V.; Pashchenko, Y. O.; Savchenko, D. O.; Rozhenko, A. B.; Ryabukhin, S. V.; Volochnyuk, D. M. *High-Temperature Polymer Components Reimagined: Scalable Syntheses and De Novo Routes to Structurally Versatile Precursors*. J. Org. Pharm. Chem. 2024, 22, 46-55., SCOPUS <https://doi.org/10.3103/S1063457623010082>

Особистий внесок здобувача: розробка методик синтезу речовин та безпосередньо синтез речовин.

5. Патент України на корисну модель № 159318. Спосіб отримання алмазовмісного інструментального композита на основі полімерних металоценів, 2025

Особистий внесок здобувача: виготовлення зразків алмазовмісних композитів на зв'язках з похідних металоценів; дослідження конверсії функціональних груп похідних металоценів в процесі структуроутворення композитів.

6. Патент України на корисну модель № 159426. Спосіб функціоналізації поверхні надтвердих матеріалів полімерними фєроценами 2025

Особистий внесок здобувача: кількісна оцінка ступеню прищєплення похідних фєроцену до поверхні частинок порошків надтвердих матеріалів.

Тези доповідей на конференціях

7. Pashchenko E., Savchenko D., Kukhareno S., Skorokhod S.V., **Kurganov R.M.:** *Synthesis of alkaline nitride glasses and their physical and chemical properties*, конференція HighMathTech, 2023, с.14

8. Пашченко Є.О., Рябченко С.В., Федоренко В.Т., **Курганов Р.М.:** *Працєздатність шліфувальних кругів із бурштинового кубічного нітриду бору при обробці загартованих сталей*, Матеріали 24-ї Міжнародної науково-технічної конференції "Інженерія поверхні та рєновація виробів", 26-27 червня 2024 р, Київ: АТМ України

9. Pashchenko E., Savchenko D., Kaidash O., Kukhareno S., Skorokhod S., **Kurganov R.:** *The effect of refractory fillers on improving the tribotechnical characteristics of antifriction self-lubricating polymer composite coatings*, Abstracts of IX th Int. Samsonov conf. Materials Science of Refractory Compounds, (MSRC-2024). May 27-30, 2024, с. 72

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ПОЛІМЕРІВ.....	30
1.1. Загальні відомості.....	30
1.2. Синтез фталонітрильних мономерів.....	33
1.3. Затвердіння фталонітрильних зв'язуючих	34
1.3.1. Використання різних отверджувальних агентів.....	34
1.3.2. Зв'язок між режимом затвердіння та структурою мономеру.....	41
1.4. Висновки до розділу.....	43
РОЗДІЛ 2. ВЛАСТИВОСТІ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ МОНОМЕРІВ ТА ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ ОСНОВІ.....	44
2.1. Термічна та термоокислювальна стійкість	44
2.2. Кисневий індекс фталонітрильних полімерних матриць.....	46
2.3. Вологопоглинання фталонітрильних полімерів.....	47
2.4. Огляд існуючих фталонітрильних зв'язуючих	47
2.5. Переробка фталонітрильних зв'язуючих	60
2.6. Висновки до розділу.....	62
РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	62
3.1. Матеріали та методи досліджень.....	62
3.2. Синтез фталонітрильних мономерів.....	65
3.3. Синтез ароматичних діамінів – ініціаторів отвердження фталонітрилів.....	68
3.4. Висновки до розділу.....	69
РОЗДІЛ 4. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ.....	70
4.1. Одержання фталонітрильних полімерів на основі синтезованих вихідних сполук.....	70

4.2. Регулювання процесу полімеризації.....	71
4.3. Дослідження в'язкості фталонітрильних полімерів.....	78
4.4. Аналіз механізму впливу діамінодіфенілоксиду на полімеризацію фталонітрилів.....	81
4.5. Визначення основних характеристик.....	92
4.5.1. Дослідження термічної та термоокислювальної стабільності продуктів отвердження модифікованих фталонітрильних зв'язуючих.....	92
4.5.2. Термомеханічні властивості.....	102
4.5.3. Вологопоглинання.....	107
4.6. Висновки до розділу.....	109
РОЗДІЛ 5. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ.....	110
5.1. Електрохімічний синтез парамагнітних активних центрів на поверхні частинок та волокон наповнювачів.....	110
5.2. Дослідження впливу індукованих парамагнітних центрів на властивості композиційних матеріалів.....	116
5.3. Дослідження фізико-механічних властивостей наповнених матеріалів на основі фталонітрилів.....	122
5.4. Висновки до розділу.....	126
РОЗДІЛ 6. ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛІФУВАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТІВ НА ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ЗВ'ЯЗКАХ.....	126
6.1. Висновки до розділу.....	142
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	146

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДДО – 4,4'-оксидіанілін

ФН4 – фталонітрил на основі 4,4'-оксидифталевого ангідриду

ФН5 – фталонітрил на основі діангідриду бензофенонтетракарбонової кислоти

ДМСО – диметилсульфоксид

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ДСК – диференційна скануюча калориметрія

ТГА – термогравіметричний аналіз

Біс[4-(4-амінофенокси) феніл] сульфон – п-БАФС

Біс[4-(3-амінофенокси) феніл] сульфон – м-БАФС

4, 4'-діамінодифенілсульфон – ДДС

1,4-бис (4-амінофенокси)бензол – п-АФБ

1,3-бис (3-амінофенокси)бензол – м-АФБ

ПКМ - полімерні композиційні матеріали

CBN – кубічний нітрид бору

ВСТУП

Актуальність досліджень.

Як свідчить аналіз доступних опублікованих джерел, фталонітрильні мономери становлять значний інтерес для дослідників, що працюють над створенням нових композиційних матеріалів, призначених для роботи в екстремальних умовах. Саме такі умови – сильні знакозмінні навантаження, імпульси високих температур, вплив активної свіжоутвореної поверхні контртіла – існують для полімерних зв'язок абразивних композитів у зоні різання. Комплекс властивостей фталонітрильних полімерів – висока теплостійкість у поєднанні з хорошими показниками міцності, жорсткості та хімічної стабільності – створюють передумови їх ефективного використання для зв'язування надтвердих абразивних порошків та функціональних наповнювачів та виготовлення інструментальних композитів, придатних для високоякісного шліфування найбільш важкооброблюваних матеріалів сучасного машинобудування.

Дослідження, результати яких складають зміст дисертації, спрямовані на вирішення важливої науково-технічної проблеми, а саме, створення інноваційних абразивних композицій, що поєднують технологічність та зносостійкість абразивних систем на полімерних зв'язках з високою ріжучою спроможністю та придатністю до правки, властивою керамічним зв'язкам, для ефективного шліфування з підвищенням втомної довговічності виробів з таких важкооброблюваних матеріалів, як титанові сплави та загартовані сталі.

Актуальність наукової роботи та доцільність виконання її завдань ґрунтується на таких основних чинниках. Це, по-перше, значні позитивні наслідки для матеріалознавства в цілому та, зокрема, абразивного матеріалознавства, які матиме створення придатних для напівпромислового масштабування протоколів синтезу ароматичних тетранітрилів з використанням вихідних сполук різної будови. Йдеться не тільки про одержання основи для теплостійких полімерів, але про значно ширший науковий контекст. На основі ароматичних тетранітрилів можуть бути створені матеріали з незвичним співвідношенням діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат; значні перспективи пов'язані

також з залученням полімерів такої будови до створення композиційних твердих електролітів, рідкокристалічних матеріалів та інших високотехнологічних застосувань. Виконання завдань роботи передбачає вивчення та адаптацію до застосування в конкретних абразивних композиційних матеріалах нового механізму керування структурою та властивостями шляхом попередньої обробки мономерного зв'язуючого високим тиском, а також модифікування синтезованих фталонітрильних мономерів наночастинками бору для підвищення їх функціональних характеристик. Ключовою перевагою створених в результаті досліджень абразивних композитів та інструментів з них над високовартісними імпорнтними аналогами є суттєве підвищення втомної довговічності оброблених деталей з загартованих сталей та титанових сплавів. Застосування розроблених фталонітрильних зв'язуючих дозволило вперше створити абразивні композити з порошків кубічного нітриду бору, придатні для правки та прецезійного відновлення профілю з використанням стандартних алмазних правлячих інструментів. В цілому, досягнення мети роботи означитиме наявність завершених наукових передумов створення універсальної платформи теплостійких полімерних зв'язуючих, що за сукупністю характеристик знаходяться на рівні, або перевищують кращі світові аналоги. До завершення даної роботи в Україні були відсутні можливості та передумови виготовлення компонентів таких полімерів у кількостях, що перевищують мультиграмовий лабораторний синтез. Тому забезпечення наукових передумов напівпромислового синтезу теплостійких полімерних зв'язуючих з робочими температурами до 450 °С є необхідним етапом сталого розвитку, проходження якого сприятиме виходу на новий рівень широкого спектру робіт в галузі високих технологій в нашій державі.

У сучасній науці про матеріали розробка термостійких полімерів є одним із ключових напрямків через постійно зростаючі потреби галузей, таких як аерокосмічна, електронна та хімічна промисловість, де необхідні матеріали, здатні працювати при високих температурах без деградації [1]. Термічна стабільність таких матеріалів зумовлена їхньою молекулярною архітектурою, що зазвичай

включає жорсткі ароматичні фрагменти та міцні гетероциклічні структури, поєднані таким чином, щоб витримувати екстремальні умови [2–4].

Серед різних класів термостійких полімерів деякі особливо виділяються завдяки своїй унікальній хімічній структурі та типу характеру хімічних зв'язків. Ароматичні полііміди, а також фталонітрили високо цінуються за їхню механічну міцність та термічну витривалість [2–4]. Ці полімери часто синтезують у два етапи, що забезпечує високу молекулярну масу та структурну цілісність [4, 5]. Аналогічно, полібензоксазоли, полібензімідазоли та полімери на основі тріазинів демонструють виняткову термостійкість та активно досліджуються для застосування у суворих умовах [3, 6]. Введення таких елементів, як бор, кремній та фосфор, може суттєво підвищити термічну й окиснювальну стабільність, що продемонстровано у гібридних системах [3, 7, 8].

Особливо перспективним напрямом є розробка композиційних полімерів, де поєднання різних типів мономерів та олігомерів може призвести до покращених властивостей матеріалу. Сумісність функціональних груп у цих різноманітних класах сприяє зшиванню та синергетичному ефекту, що веде до покращення їхніх експлуатаційних характеристик [9, 10]. Така сумісність відкриває можливості для інноваційних композицій, які використовують переваги різних класів полімерів, що продемонстровано у недавніх дослідженнях кремній- та борвмісних гібридів і сітчастих структур, посилені s-тріaziном [7, 11].

Ефективною стратегією для подальшого покращення властивостей цих полімерів може бути використання поліамінних отверджувачів із різноманітною хімічною природою, включаючи ароматичні, аліфатичні та насичені каркасні структури. Ці отверджувачі можуть реагувати з функціональними групами мономерів та олігомерів, наприклад із нітрилами та алкінами, сприяючи зшиванню та формуванню просторової сітки [12, 13]. Вибираючи поліаміни з різними структурними характеристиками, можна керувати гнучкістю, густиною зшивання та термічними властивостями одержаних полімерів. Наприклад, ароматичні поліаміни можуть забезпечувати підвищену жорсткість і термостійкість, а аліфатичні та каркасні поліаміни можуть покращувати міцність

на удар та опір механічним навантаженням [14]. Залучення таких різноманітних отверджувачів розширює потенціал для створення передових матеріалів із заданими властивостями, придатними для складних умов експлуатації.

Проте синтез цих мономерів та олігомерів, а також амінних отверджувачів, повинен бути одночасно ефективним і придатним до масштабування. Незважаючи на доступність декількох синтетичних шляхів, небагато з них оптимізовані для масштабованого виробництва, що є ключовим для практичного застосування. Проблема полягає у розробці методик, що зберігають цілісність виробничої послідовності та використовують легкодоступні й безпечні реагенти за м'яких умов, що дає можливість масштабування. Критично важливо вирішити цю задачу, аби перевести ці матеріали з лабораторії в промисловість, як підкреслено у роботах із фталонітрилами, боросилановими олігомерами та тріазиновими похідними [4, 7, 11].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України в рамках наукової роботи відділу Технології структурованих інструментальних композитів за бюджетними науково-дослідними темами: «Органо-неорганічні абразивні композити на основі фталонітрильних олігомерів, допованих кластерами нестехіометричних оксидів металів» шифр: ІІІ-3-25 (06108); «Інструментальні композити з ефектом структурного програмування поведінки полімеру в полі адсорбційних сил поверхні наповнювача» шифр ІІІ-3-19 (06104); «Розробка інструментальних композитів на основі полімерних металоценів, здатних до неруйнівної релаксації локальних збуджених станів в контактній зоні» шифр ІІІ-4-22 (06106).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення фталонітрильних зв'язуючих для створення високоефективних абразивних композитів з надтвердих матеріалів, допованих нанодисперсними частинками бору, та структурне забезпечення впливу контактної поведінки композитів при шліфуванні на підвищення втомної довговічності оброблених виробів з титанових сплавів та загартованих сталей.

Основні завдання:

- вибір вихідних молекулярних структур для синтезу зв'язуючих на основі аналізу їх реакційної спроможності та прогнозованої термічної стабільності;
- розроблення процесу синтезу олігомерних органо-неорганічних зв'язуючих на основі нітрилів ароматичних карбонових кислот з урахуванням вимог доступності, безпеки та потенційного напівпромислового масштабування;
- вивчення особливостей утворення наночастинок бору в середовищі олігомерів в умовах їх синтезу;
- аналіз найбільш ефективних шляхів утворення просторових сітчастих структур при полімеризації фталонітрильних олігомерів, з керованим співвідношенням триазинових та фталоціанінових фрагментів в будові полімеру;
- дослідження властивостей одержаних полімерів;
- одержання зразків композитів на основі синтезованих органо-неорганічних зв'язуючих, армованих наповнювачами, модифікованими для посилення адгезії на міжфазних поверхнях, та визначення їх характеристик;
- виготовлення зразків абразивних інструментів на основі розроблених зв'язуючих та їх випробування в умовах потенційних споживачів, з оцінкою впливу на втомну довговічність оброблених деталей.

В ході виконання досліджень синтезовані фталонітрильні мономері з циклоімідними ядрами на основі 4,4'-окси-біс-тетракарбонового ангідриду та 4,4'-карбоніл-біс-тетракарбонового ангідриду з виходом 71% та 81% на вихідний ангідрид, з технологічним вікном переробки в полімери 220-290°C та максимально досяжною конверсією нітрильних груп при полімеризації 91 та 94% відповідно;

Досліджений процес модифікування фталонітрильних мономерів нанодисперсними частинками бору шляхом введення сполуки бору з масовою долею 12% з подальшою обробкою суміші при тисках в діапазоні 0,5-1,6 ГПа, та виявлено, що мінімальний розмір наночастинок, які утворюються при подальшій полімеризації, становить 5,2-5,5 нм для обох видів мономеру при тиску обробки,

що становить 1,25 ГПа, та залишається стабільним при подальшому збільшенні тиску;

Визначене співвідношення фталоціанінових та триазинових циклів у складі фталонітрильних полімерів, допованих наночастинками бору, та показано, що найбільший вміст фталоціанінових циклів, які забезпечують високий рівень міцності та теплостійкості полімеру, а саме – 1,2:1, досягається при тиску попередньої обробки мономерної суміші 1,25 ГПа, що узгоджується з умовами формування найменших за розміром наночастинок бору, та значно перевищує максимально відомий з доступних публікацій рівень 0,7:1.

Здійснене модифікування поверхні вуглецевих матеріалів (карбонових волокон) шляхом генерування парамагнітних центрів, тобто неспарених електронів, зв'язаних з поверхневими атомами карбону, на відміну від традиційного прищеплення молекулярних фрагментів різної природи. Показано, що новий метод модифікування забезпечує підвищення модуля пружності композитів на фталонітрильних зв'язуючих в 1,3 рази порівняно з використанням немодифікованого наповнювача, та збільшення коксового залишку в 1,15-1,25 рази порівняно з використанням карбонового волокна, модифікованого аміносиланом;

Вивчені механічні властивості композиційних матеріалів на синтезованих фталонітрильних зв'язуючих, наповнених карбоновими волокнами, з метою виготовлення корпусів абразивних інструментів, які поєднують малу питому вагу ($1,75-1,85 \text{ г/см}^3$), високий модуль пружності (до 6,5 ГПа) та високу хімічну стійкість в рідких технологічних середовищах, що застосовуються на сучасних шліфувальних оброблюючих центрах з ЧПУ;

Досліджена мікромеханічна поведінка композиційних матеріалів на фталонітрильних зв'язуючих, які піддавали попередньому впливу тисків 0,5 та 1,25 ГПа, модифікованих наночастинками бору, у порівнянні з натрій-боросилікатним склом, що широко застосовується, як керамічне зв'язуюче, а також з традиційними зв'язуючими полімер-абразивних композитів, а саме, феноло-формальдегідним полімером та поліамідоїмідом. Виявлена практична

тотожність пружно-пластичної та дисипативної поведінки полімеру з фталонітрильного зв'язуючого, попередньо підданого тиску 1,25 ГПа та скла на протизагу традиційним полімерним зв'язкам;

Відпрацьовані технологічні параметри виготовлення шліфувальних інструментів форм 1А1 та 12А2-45 з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язуючих з температурою отвердження до 300-350°C у сталевих пресформах при зусиллі притиску 50 МПа з часом витримки 1 година, що дозволило вперше в практиці абразивного матеріалознавства отримати полімерні композити, придатні для прецизійного формоутворення профілю з використанням алмазного правлячого інструменту, за низькотемпературною технологією, властивою полімер-абразивним композитам, на протизагу спіканню при 1100-1250 °С, необхідного для керамічних зв'язок, які досі не мали альтернативи в процесах шліфування, що потребують безперервної чи циклічної правки;

Виготовлені шліфувальні інструменти з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язуючих, що дозволило вперше в практиці абразивного матеріалознавства отримати полімерні композити, придатні для прецизійного формоутворення профілю з використанням алмазного правлячого інструменту;

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше реалізований спрямований вплив на структуру та властивості полімерної зв'язки композиційних матеріалів шляхом обробки мономеру або преполімеру високим тиском перед проведенням остаточної полімеризації та показано, що попереднє застосування тисків у діапазоні до 1,6 ГПа дозволяє підвищити вміст фталоціанінових циклів по відношенню до триазинових циклів у складі полімеру в 1,72 рази порівняно з максимальним рівнем, виявленим при аналізі опублікованих джерел;

Вперше показано, що борорганічні речовини-попередники, в яких атом бору зв'язаний одночасно з карбоном та нітрогеном, після попередньої обробки тиском в діапазоні 0,5-1,6 ГПа утворюють у середовищі розплавів фталонітрильних мономерів наночастинки бору з характерними (найбільш імовірними) розмірами

5,2-55,0 нм, причому залежність розміру наночастинок від тиску має екстремальний характер з мінімумом 5,2 нм при тиску 1,25 ГПа;

Виявлено якісну зміну мікромеханічної поведінки фталонітрильних полімерів із вмістом наночастинок бору з найбільш імовірним розміром менше 10 нм, в структурі яких коефіцієнт відношення вмісту фталоціанінових циклів до триазинових перевищує величину 1,0-1,05, а саме, перехід від мікропластичності, властивої всім відомим полімерним зв'язкам, до мікрохрупкості, властивої оксидним стеклам;

Вперше запропонований та реалізований на практиці новий підхід до модифікування поверхні карбонових наповнювачів композитів на теплостійких, зокрема, фталонітрильних зв'язках, а саме, утворення на поверхні парамагнітних активних центрів безпосередньо на атомах карбону шляхом електрохімічного окислення на відміну від традиційного прищеплення органічних функціональних груп, що спричиняє більш міцну адсорбцію макромолекул полімеру до наповнювача та підвищення спротиву термомеханічним навантаженням порівняно з композитами з наповнювачами, модифікованими традиційним способом;

Вперше одержані абразивні композиційні матеріали з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язках, модифікованих наночастинками бору, та експериментально доведене підвищення втомної довговічності деталей з загартованої сталі Р6М5 та титанового сплаву ВТ22, поверхневий шар яких був сформований шляхом шліфування інструментами, виготовленими із згаданих абразивних композитів, в 1,25-1,3 рази порівняно з однотипними виробами, підданими шліфуванню з застосуванням імпортного аналогу, обраного за критерієм максимального позитивного впливу на втомні характеристики відповідних деталей.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальної роботи, аналіз одержаних спектральних даних, встановлення будови отриманих сполук, узагальнення отриманих результатів, пошук і аналіз наукової літератури та формулювання висновків дисертаційної роботи виконані особисто здобувачем.

Постановка задачі та обговорення результатів проведені з науковим керівником доктором технічних наук, проф. Пащенко Євген Олександровичем (Інститут надтвердих матеріалів НАН України). Розробка методів синтезу фталонітрильних зв'язуючих та отверджувачів до них (діамінів), ЯМР та мас-спектроскопія виконувалися у співпраці із к.х.н. Свалявіном О.В. (Інститут органічної хімії НАН України); рентгеноструктурні дослідження проведено у співробітництві із молодшим науковим співробітником Широковим О.В. (Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України); фізико-механічні дослідження виконані у співпраці з проф. А.В. Миронюком (НТУУ «КПІ» ім. І.Сикорського); ІЧ-спектроскопія та інтерпретація результатів виконувалися із к.т.н. с.н.с. Старіком С.П. (інститут надтвердих матеріалів ім.В.М.Бакуля НАН України); випробування шліфувальних інструментів для загартованих сталей та аналіз результатів виконувалися спільно з к.т.н. с.н.с. Рябченко С.В.; випробування шліфувальних інструментів для титанових сплавів та аналіз результатів, отриманих на стендах в КБ «Прогрес» проводились за сприяння головного технолога к.т.н. Кондратюка Є.В.

Публікації за темою дисертації. За темою дисертації опубліковано 4 статті у фахових міжнародних та вітчизняних журналах: 1 у наукових журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science Core Collection, 3 статті у наукових фахових виданнях, а також отримані 2 патенти на корисні моделі.

Апробація роботи. Результати роботи були представлені і доповідались на наукових конференціях: HighMathTech, 2023 р.; 24-й Міжнародній науково-технічній конференції "Інженерія поверхні та реновація виробів", 26-27 червня 2024 р; IX th Int. Samsonov conf. Materials Science of Refractory Compounds, (MSRC-2024). 27-30 травня 2024 р.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота викладена на 125 сторінках машинописного тексту та складається зі вступу, 6 розділів, висновків, переліку використаних джерел (147 найменувань). Робота містить 17 таблиць та 74 рисунки. Перший та другий розділи (літературний огляд) присвячено аналізу

та систематизації знань про фталонітрильні зв'язуючі та їх використання в різних сферах. У третьому розділі наведено методики синтезу, спектральні та фізико-хімічні характеристики одержаних сполук, матеріали та методи досліджень. В четвертому розділі представлені результати експериментальних досліджень структури та властивостей композитів, процесів полімеризації. П'ятий розділ присвячений дослідженню фталонітрильних композитів, модифікованих карбоновим волокном та його способам модифікації. Шостий розділ присвячений випробуванням шліфувальних кругів у виробництві, вимірюванню їх експлуатаційних характеристик та дослідженню впливу напонувачів на їх фізико-механічні характеристики

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ПОЛІМЕРІВ.

1.1. Загальні відомості.

Оскільки сучасне життя стає технологічно складнішим, попит на екзотичні матеріали з суперечливим поєднанням властивостей постійно зростає. Багато високоефективних полімерів знайшли широке застосування у повсякденному житті та у високотехнологічних сферах. Їх втілення у аерокосмічній, електронній та інших стратегічних галузях промисловості було революційним та дозволяє задовольнити такі вимоги до виробів, як зниження ваги та мінімальне розсіювання енергії. Це досягається шляхом розробки мономерів і полімерів з функціональними реакційноздатними групами та основними ланцюгами, здатними до адаптації. Завдяки вищому співвідношенню міцності до ваги багато композитів з полімерною матрицею можуть вигравати в конкуренції з металевими конструкціями. Конструкції та технології в сучасній аерокосмічній та космічній техніці вимагають матеріалів, які дозволяли б розширювати температурний діапазон їх використання, зокрема із здатністю витримувати ще більш високі температурні режими. Сьогодні існує безліч сучасних реактопластів та термопластів, які демонструють відмінні характеристики навіть у дуже жорстких умовах [15–18]. Деякі з відомих систем являють собою термореактивні смоли, такі як епоксидні, фенольні смоли, бісмалеїміди (BMI), ціанатні ефіри, поліїміди, фталонітрили та термопласти, такі як поліефірсульфону (PES), полі(ефірефіркетон) (PEEK) та поліефіріміди) [19-22]. Відносно новим представником цього класу матеріалів є фталонітрильні полімери, які були розроблені для усунення наявних недоліків термореактивних смол. Вдале поєднання корисних властивостей фталонітрилів дозволяє їх вивести на передній рівень високопродуктивних матеріалів.

Фталонітрильні полімерні матриці відносяться до класу високотемпературних полімерів із широким діапазоном потенційних застосувань. Загальна формула фталонітрильних зв'язуючих (рис.1.1) може бути складена з

двох фталонітрильних фрагментів, з'єднаних зв'язуючим містком R, який, як правило, є ланцюгом ароматичних кілець, пов'язаних різними групами.

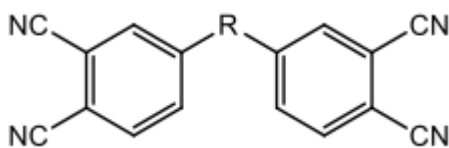


Рисунок 1.1. Загальна формула фталонітрильних зв'язуючих.

Фталонітрили протягом кількох десятиліть використовувалися для виробництва фарб. У 1934 році Дент і Лінстед виявили, що фталоціанін при 560 °С в атмосфері азоту виганяється без розкладання [23]. Ця подія привела дослідників до синтезу термостійких полімерів на основі фталоціаніну. У 1958 році Марвел і Мартін вперше спробували ввести фталоціаніновий фрагмент у структуру полімеру, однак отриманий полімер мав низьку молекулярну масу [24]. Згодом було синтезовано безліч різних фталонітрильних мономерів та полімерів на їх основі.

Нині полімерні композиційні матеріали (ПКМ) знаходять дедалі більше широке застосування в аерокосмічній, морській та електронних областях. Наприклад, використання ПКМ при створенні літаків та двигунів нового покоління дозволяє кардинально знизити вагу виробів, а, отже, підвищити паливну ефективність літаків та збільшити корисне навантаження. Тому для вирішення багатьох завдань потрібні матеріали зі стабільними експлуатаційними характеристиками в окисному середовищі при температурах вище за 350 °С. У зв'язку з цим актуальним напрямком є розробка унікальних полімерних матриць із максимально можливою теплостійкістю [18]. Розробка теплостійких зв'язуючих пов'язана з рішенням двох основних принципових завдань – вибором хімічної будови полімерної матриці та способу її переробки при виготовленні композиційного матеріалу. Основні вимоги до високотемпературних зв'язуючих відображені в наступних положеннях: (1) Полімерна матриця не повинна розм'якшуватися аж до 450°C, що може бути реалізовано шляхом введення в

полімерний ланцюг ароматичних та гетероциклічних фрагментів та утворення зшитої тривимірної полімерної сітки, яка знижує рухливість ланцюгів макромолекул та забезпечує сильну міжмолекулярну взаємодію [18]. (2) Полімеризація, поліконденсація (затвердіння) повинна проходити без виділення газоподібних продуктів, та попереднє затвердіння повинно проходити при температурах близьких до температур затвердіння епоксидних або бісмалеїмідних зв'язуючих для забезпечення сумісності технологічного та допоміжного обладнання. (3) Температура розм'якшення (плавлення або склування) повинна бути якомога нижче для забезпечення широкого інтервалу переробки та отримання ПКМ. Даним високим вимогам задовольняють полімерні матриці на основі фталонітрилів (ФН). При описі процесів, пов'язаних з тривимірними зшитими полімерами, у науковій літературі прийнято використовувати технологічні терміни. При описі процесів полімеризації мономерів з утворенням тривимірного зшитого полімеру використовується термін затвердіння або запобігання. Олігомери або суміші мономерів та олігомерів прийнято, зокрема, називати смолами. Суміші, призначені для затвердіння, що містять мономери або олігомери, ініціатори або каталізатори затвердіння, прийнято називати зв'язуючими. Каталізатори, ініціатори прийнято називати затверджувачами або отверджувальними агентами. Процеси, пов'язані з термічною обробкою отверджуємих зв'язуючих після гелірування або запобігання при фіксованій температурі, прийнято називати постзатвердженням. Затверділі зв'язуючі прийнято називати полімерними матрицями. Під препрегом розумітимемо попередньо просочений зв'язуючим армуючий наповнювач.

Переваги та особливості фталонітрильних полімерів:

- Висока термостійкість.
- висока температура склування (350–400°C) та висока температура експлуатації (320°C та вище — довготривала витривалість).
- Зазнають адитивної полімеризації, під час реакції затвердіння не утворюються леткі речовини.

- Відносно низька в'язкість розплаву (400–600 сП) дозволяє використовувати її у процесі трансферного формування смоли.
- Обробка традиційними методами, такими як формування в автоклаві, лиття, лиття під тиском, пресування, формування намоткою волокна.
- Підвищена розчинність у полярних апротонних розчинниках.
- Широкий температурний діапазон застосування, який значно перевищує показники високотемпературних композитів на основі бісмалеїмідів (БМІ) і поліїмідів.
- Необмежений термін зберігання форполімеру.
- Більша стійкість до окислювального впливу, ніж її мають епоксидні смоли, бісмалеїміди та традиційні термореактивні поліїміди.
- Найкраще збереження механічних властивостей при підвищених температурах порівняно із іншими сучасними високотемпературними смолами.

1.2. Синтез фталонітрильних мономерів.

Основоположником тематики фталонітрильних зв'язуючих для застосування у ПКМ є Тедді Келлер [25]. Під його керівництвом було отримано безліч різних фталонітрильних мономерів, олігомерів, полімерів на їх основі, розроблені методи формування ПКМ [26]. Відомо, що властивості та характер затвердіння фталонітрильних зв'язуючих, головним чином, залежать від хімічної структури зв'язуючого містка, що з'єднує кінцеві фталонітрильні фрагменти. Іншими словами, властивості фталонітрильних мономерів можна змінювати, варіюючи структуру зв'язуючого фрагмента. У результаті було синтезовано безліч нових фталонітрильних мономерів, що містять різні зв'язуючі фрагменти, такі як іміди [27, 28, 29], ароматичні ефіри [30, 31], бісфенол А [32], сульфоновий [33] та ін. Основним компонентом для синтезу фталонітрильних мономерів є 4-нітрофталонітрил, який легко вступає в реакції нуклеофільного заміщення з різними нуклеофілами (феноли, спирти та ін.) [34]. Синтез, як правило, проводять у диполярних апротонних розчинниках, таких як диметилформамід (N-метилпіролідон, диметилформамід і диметилацетамід) [35], диметилсульфоксид

(ДМСО) [33, 36] у присутності основи (K_2CO_3). При цьому рівновага зсувається у бік утворення продуктів реакції, так як азотиста кислота, яка видаляється з реакційної суміші внаслідок реакції з карбонатом калію. У більшості випадків реакції протікають практично з кількісними виходами [27, 38]. На рисунку 1.2 наведено типову схему отримання фталонітрильних мономерів.

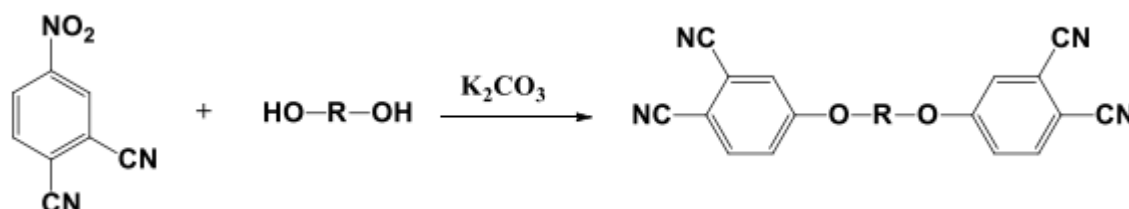


Рисунок 1.2. Схема одержання фталонітрильних мономерів.

Повідомляється також про альтернативний метод конденсації бісфенолів з дибромбензолом з використанням K_2CO_3 , як основи, та $(PPh_3)_3CuBr$, як каталізатора [39].

1.3. Затвердіння фталонітрильних зв'язуючих.

1.3.1. Використання різних отверджувальних агентів.

Полімери фталонітрилів утворюються з мономерів або олігомерів, що містять фталонітрильні групи або на кінцях, або вздовж основного ланцюга. Більшість досліджень, пов'язаних з фталонітриловими системами, зосереджено на двох областях: (1) розробка та синтез мономерів/олігомерів на основі фталонітрилу, що містять різні зв'язки та функціональні групи, та (2) дослідження різних отверджувачів для скорочення їх довготривалого часу полімеризації.

Некаталітична полімеризація фталонітрильної смоли відбувається досить затруднено через відсутність активного водню та жорсткість полімерних ланцюгів, які зростають, що ускладнює доступність реакційноздатних груп та призводить до збільшення часу та температури початку гелеутворення. Введення модифікаторів різної природи активує реакції нітрильних груп, при цьому швидкість термічної полімеризації можна контролювати, регулюючи концентрацію цих добавок і температуру [40,41,42]. У літературі описані різні

умови полімеризації: від 260 °С до температури пост-затвердіння 375 °С протягом 24 годин в атмосфері азоту [43].

Преполімери фталонітрилу полімеризуються за адитивним механізмом з утворенням сильно зшитих гетероциклічних полімерних сіток без виділення летких побічних продуктів. Реакція полімеризації протікає по безлічі реакційних шляхів з утворенням високоароматичних гетероциклічних проміжних продуктів, таких як політріазин, поліімін та поліфталоціанін, що сприяє високій термічній та окислювальній стабільності та механічним властивостям [44]. Для прискорення зшивання додають до смоли невелику кількість каталізаторів, таких як аміни та феноли, у розмірі 1-2 мас.% мономеру [45,46] або солі металів.

Так як полімеризація хімічно чистих зв'язуючих на основі фталонітрилу – надзвичайно повільний процес, що вимагає тривалого часу та високих температур [47], то процес затвердіння можна прискорити, використовуючи різні добавки: феноли [48, 49, 50], ароматичні аміни [51], сильні органічні кислоти [52], солі сильних кислот або амінів [53] та солі металів та метали [54]. Використання того чи іншого типу ініціатора затвердіння впливає на структуру і властивості полімерів, що утворюються, що дає можливість цілеспрямовано задавати властивості зв'язуючого під конкретні завдання (рисунок 1.3) [55].

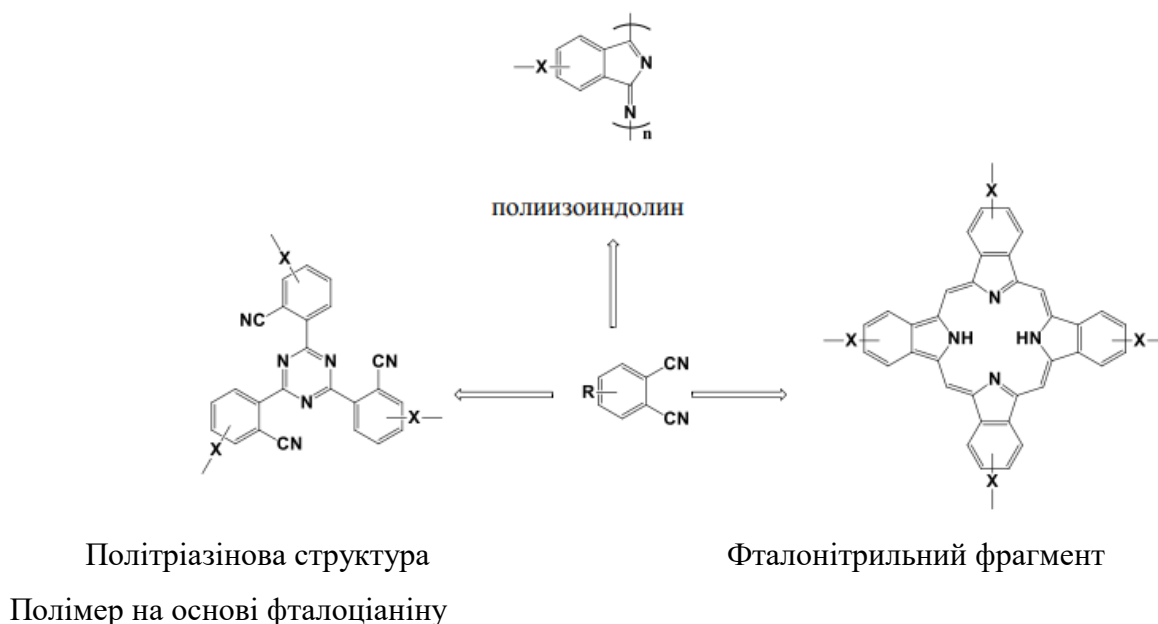


Рисунок 1.3. Різні шляхи затвердіння фталонітрильних зв'язуючих.

Бурчіл досліджував механізм затвердіння фталонітрильних мономерів у присутності амінів та їх солей. У загальному випадку органічні сполуки, що містять нітрильну групу, які не реагують з амінами доти, доки не відбудеться активація ціано-групи електроноакцепторними групами. В даному випадку утворюється амідин, який вступає в подальшу реакцію, в результаті якої відбувається утворення триазинового циклу [53].

Механізм отвердження фталонітрильних мономерів в присутності солей амінів наведено на рисунку 1.4. Відомо, що сильні органічні кислоти та їх солі, такі як п-толуолсульфонова кислота, також можуть використовуватися як каталізатори [56,57].

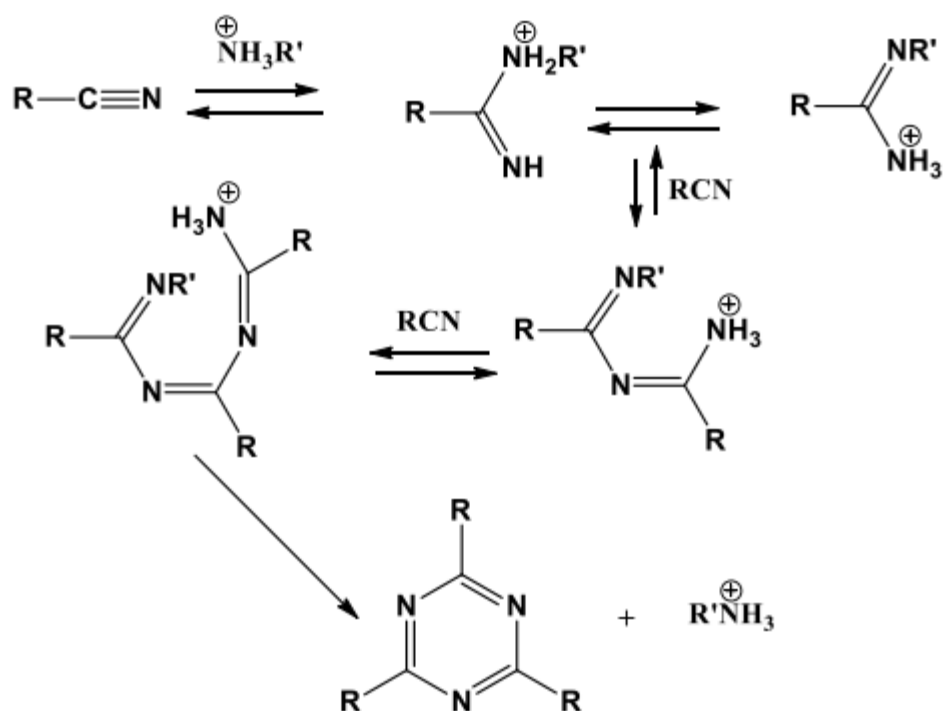


Рисунок 1.4. Механізм затвердіння фталонітрильного зв'язуючого сіллю сильної органічної кислоти/аміну, що використовується як каталізатор.

Прискорення полімеризації амінами відбувається шляхом взаємодії аміногруп з нітрильною групою фталонітрилу з утворенням N-заміщеної 3-іміноізоіндоленінової ланки, яка реагує з іншими нітрильними групами. Шен та ін. показали, що використання простої молекули фталонітрилу, функціоналізованої аміном, як отверджуючого агента замість діамінів може

підвищити щільність зшивки і поліпшити термічні та термоокислювальні властивості отверджених сіток [58].

Тедді Келлер в 1980 році вперше використав ароматичні діаміни для ініціювання реакції полімеризації фталонітрилів [59]. При використанні ароматичних діамінів, як ініціатори полімеризації, відбувається збільшення швидкості протікання реакції, а також зменшується температура затвердіння [60]. Використовувані діаміни повинні мати високу термічну стабільність і низьку летючість при високих температурах, оскільки збільшення леткості діамінів призводить до зменшення швидкості реакції та сприяє утворенню пор в полімерній матриці. Цим умовам задовольняють високомолекулярні ароматичні діаміни [60].

Як зшиваючий агент нітрилу можна використовувати кислоти, які є донорами протонів або акцепторами електронів. Під час кислотно-каталізованої полімеризації реакція відбувається за рахунок електрофільної дії кислотної групи на ціаноланцюги мономеру або преполімерів фталонітрилу. При цьому не дають перевагу сильним неорганічним кислотам, зазвичай мінеральним, через їх високу силу окислення. Можна використати органічні кислоти, включаючи п-толуолсульфонову кислоту, анілін-2-сульфонову кислоту, 8-анілін-1-нафталінсульфонову кислоту, 4-амінофенілфосфонову кислоту та кислоти Льюїса сполук алюмінію та бору. Ці затверджувачі особливо корисні для високоароматичних фталонітрильних мономерів, температура плавлення яких перевищує 200°C [61,62].

У ранніх роботах як отверджувальні агенти використовувалися перехідні метали або їх солі як каталізатори, які є донорами пари електронів, яка необхідна для утворення енергетично вигідного фталоціанінового макроциклу [63,64,65,66]. У цих випадках утворюється зшита полімерна сітка, що складається з фталоціанінових циклічних структур (рис.1.5) [67].

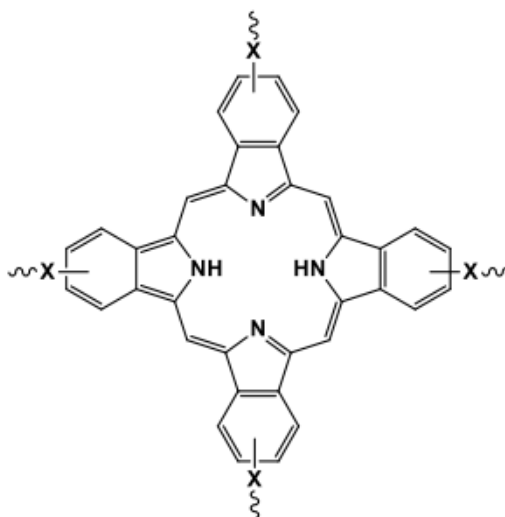


Рисунок 1.5. Структура зшитої полімерної сітки, що складається з фталоціанінових циклічних фрагментів.

У якості промоторів зазвичай перевагу віддають таким металам, як мідь, залізо, цинк та нікель. Також використовуються й інші метали: молібден, ванадій, берилій, срібло, ртуть, олово, свинець, сурма, кальцій, барій, марганець, магній, кобальт, паладій та платина. Як отверджувачі також досліджуються солі металів, зокрема хлорид олова, бромід міді, ціанід міді, фериціанід міді, хлорид цинку, фєроціанід цинку, хлорид заліза та фєриціанід заліза [68,69]. Фталонітрильні смоли, отримані цим методом, не такі термічно стабільні, як потрібно для багатьох застосувань, існують також інші проблеми, пов'язані з цим методом, такі як необхідність великої кількості металів або солей металів для досягнення повної реакції. З'явилась пропозиція використовувати суміш тетрагідрату молібдату амонію і сечовини як можливий отверджувальний агент для фталонітрильних смол [70].

Через низьку диспергованість металу або його солі в системі, в якій відбувається полімеризація, не можна досягти повної конверсії фталонітрильних мономерів у фталоціаніновий полімер. Цю проблему намагалися вирішити, використовуючи як затверджувачі сумісні з системою органічні відновники, такі як гідрокінон [71]. Виявилося, що основна частина гідрокінону залишається не включеною до структури полімеру. Високомолекулярні феноли [72, 73] та

новолачні фенол-формальдегідні смоли [48, 50] також використовуються як ініціатори при полімеризації фталонітрильних мономерів.

Серед фенольних модифікаторів зазвичай використовуються бісфенол А, бісфенол S, бісфенол А6F, резорцин, гідрохінон, 4,4-дигідроксибіфеніл і полісульфон бісфенолу А [74]. Фенольні групи ініціюють полімеризацію нітрилу шляхом утворення іміноєфірів. Проміжні продукти, що утворюються в результаті нітрил-гідроксильних реакцій, вступають у міжмолекулярні реакції з іншими нітрильними групами з утворенням триазинових мереж та ізоіндолів (шляхом внутрішньомолекулярної реакції) і далі реагують з іншими фталонітрилами з утворенням фталоціанінових груп.

Можливі механізми утворення гетероциклічних структур при затвердінні фталонітрилу у присутності фенолів наведено рис.1.6. В роботі [75] як каталізатор полімеризації фталонітрильних мономерів використовувався пентакарбоніл заліза ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Зв'язуюче являло собою комплекс фталоціаніну із залізом, яке при нагріванні перетворювалося на полімер. Цей полімер мав високу термічну стабільність і магнітні властивості.

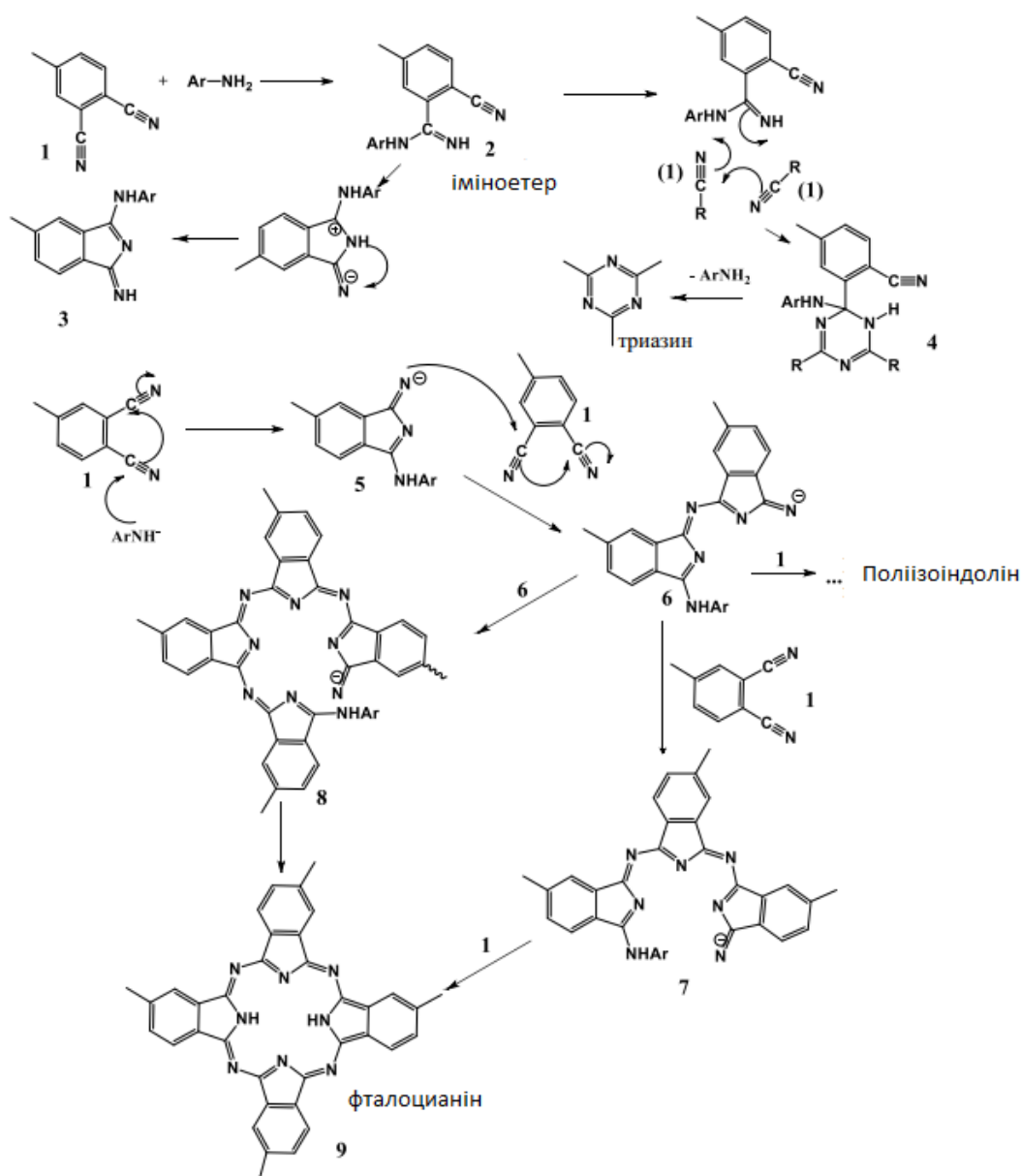


Рисунок 1.6. Можливі механізми утворення гетероциклічних структур, при затвердіння фталонітрилу у присутності фенолів [50, 76].

Деякі дослідники використовували мікрохвильову обробку для прискорення та поглиблення полімеризації фталонітрильних систем. Порівняно із звичайним нагріванням це дає такі переваги, як прискорення процесу полімеризації, високий вихід полімеру та зменшення побічних реакцій [77,78]. Було досліджено можливість отвердження фталонітрильного мономеру на основі нафталіну, що містить імідний зв'язок, під дією мікрохвильового опромінення, при цьому час реакції скоротився з кількох годин до менш ніж 1 години за повної конверсії нітрильних груп [58]. Реакції фталонітрилу в іонних рідких середовищах спільно з

мікрохвильовим опроміненням не тільки скорочують тривалість отвердження, але й збільшують швидкість та вихід реакції. Як іонну рідину для реалізації імідвмісного фталонітрильного мономеру використовували хлорид 1-бутил-3-метилімідазолу.

В цілому, кількість публікацій, присвячених синтезу фталонітрильних мономерів, а також олігомерних систем на їх основі останніми роками швидко зростає. Це свідчить про високу актуальність проведення поглиблених досліджень в цьому напрямку.

1.3.2. Зв'язок між режимом затвердіння та структурою мономеру.

Марвел висловив припущення, що фталонітрильний мономер біс (3,4-диціанофеніловий) ефір має низьку реакційну здатність при полімеризації через жорсткість структури [24]. Келлер і Грифітц виявили, що реакційна здатність мономерів у процесі затвердіння залежить від довжини та структури зв'язуючого містка, що з'єднує фталонітрильні фрагменти. Зв'язуючі, що містять аліфатичні зв'язуючі фрагменти, полімеризуються набагато легше порівняно з мономерами, що містять ароматичні зв'язуючі фрагменти. До того ж температура затвердіння мономерів з ароматичними зв'язуючими фрагментами вище температури затвердіння зв'язуючих, що містять аліфатичні зв'язуючі фрагменти [79]. Низька швидкість полімеризації фталонітрильних зв'язуючих, що містять ароматичний зв'язуючий фрагмент, обумовлена жорсткістю структури, яка зменшує рухливість реакційноздатних груп (рис.1.7) [79]. Однак при збільшенні довжини зв'язуючого фрагмента здатність до отвердження мономерів знижується, що, мабуть, пов'язано із зменшенням концентрації кінцевих фталонітрильних фрагментів [58].

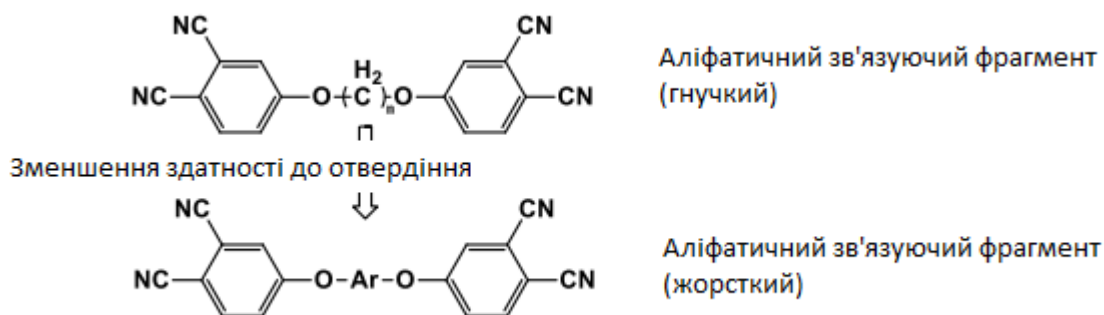


Рисунок 1.7.

Загальна структура отвердженої сітки залежить від типу і кількості зшиваючого агента. Утворення проміжних продуктів підтверджується переважно спектроскопічними методами. Слабке ІЧ- Фур'є-поглинання при 1563 і 1325 см^{-1} характерне для триазинової сітки, а поглинання при 1010 см^{-1} обумовлено фталоціанінами. Поглинання ІЧ-Фур'є при 1600 см^{-1} (C=N) та 3300 см^{-1} (N-H) вказує на ізоіндолові структури. У ЯМР ^1H протони, що резонують між 9 і 9,3 м.д., характерні для протонів NH, які можна віднести до протонів ізоіндолового типу. Піки при хімічних зрушеннях у сильному полі між 8 та 9 м.д. вказують на фталоціаніни, а різкий дублет при 9 м.д. характерний для триазинових кілець [80,81]. В УФ-видимому спектрі олігомери фталонітрилу дають дві сильні смуги поглинання. Перша смуга в області близько 290-380 нм обумовлена ізоіндоловими структурами, а друга смуга в області 620-750 нм показує утворення фталоціанінів [78].

Крім того, для повністю затвердженого фталонітрильного полімеру спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання при 2230 см^{-1} (-CN), яка становить 30% від інтенсивності вихідного мономеру, оскільки подальша реакція нітрільних груп, що протікає з утворенням триазинових кілець, ускладнюється просторовими труднощами.

Дуже часто спостерігаються характеристичні піки, що відповідають різним структурам, що свідчить про протіканні реакції затвердіння одночасно з різних механізмів. Але зараз детально процес полімеризації не вивчений у зв'язку з тим,

що всі функціональні групи присутні від початкових стадій полімеризації і присутні в кінцевій полімерній матриці у суттєвих кількостях.

Механізм адитивного отвердження фталонітрильних систем гарантує, що під час полімеризації виділяється мало летких речовин або вони взагалі відсутні, що призводить до отримання сильно зшитих полімерів з сітчастою структурою без пор, які відрізняються хорошими механічними властивостями, високою термоокислювальною стабільністю при підвищених температурах, підвищеною вогнестійкістю та низьким водопоглинанням.

Високі механічні та термомеханічні властивості у поєднанні з можливістю формування композитів без пор надають фталонітрильним полімерам перевагу над сучасними високотемпературними полімерами [82,83]. Механічні характеристики чистих фталонітрильних смол були або більшими, або порівнянними з іншими термореактивними смолами.

1.4. Висновки до розділу.

Фталонітрильні полімерні матриці відносяться до класу високотемпературних полімерів із широким діапазоном потенційних застосувань. Використання даних полімерів дозволяє знизити вагу виробів.

Основні вимоги до високотемпературних полімерів: 1) температура розм'якшення полімеру не повинна бути нижче 450°C, 2) полімеризація/поліконденсація повинні проходити без виділення газоподібних продуктів для запобігання утворення пористого матеріалу, 3) температура плавлення має бути низька для можливості переробки полімерів методами лиття. Отвердження це утворення зшитого тривимірного полімеру.

Серед основних переваг фталонітрильних полімерів є висока термостійкість, висока температура склування та висока температура експлуатації, під час реакції затвердіння не утворюються леткі речовини, широкий температурний діапазон застосування, який значно перевищує показники високотемпературних композитів на основі бісмалеїмідів (БМІ) і поліїмідів, більша стійкість до окислювального впливу, ніж її мають епоксидні смоли, бісмалеїміди та традиційні

термореактивні полііміди, краще збереження механічних властивостей при підвищених температурах порівняно із іншими сучасними високотемпературними смолами.

Всі властивості фталонітрильного зв'язуючого залежать від хімічної структури зв'язуючого містка, що з'єднує кінцеві фталонітрильні фрагменти. Для отримання термостійких полімерів цей місток має бути ароматичного характеру.

Загалом для синтезу фталонітрилів використовують 4-нітрофталонітрил та феноли або спирти в апротонних розчинниках. Полімеризація фталонітрильних мономерів майже не відбувається без ініціаторів. В якості ініціаторів отвердження використовують феноли, ароматичні аміни, сильні органічні кислоти, солі сильних кислот або амінів та солі металів або метали. Механізми полімеризації сильно залежать від природи ініціаторів і структура полімерів може варіюватися у дуже широких межах.

Загальна структура отвердженої сітки залежить від типу і кількості зшиваючого агента. Утворення проміжних продуктів підтверджується переважно спектроскопічними методами. Глибина полімеризації визначається по інтенсивності характерної смуги поглинання на ІЧ-спектрах, що відповідає нітрильним групам

РОЗДІЛ 2. ВЛАСТИВОСТІ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ МОНОМЕРІВ ТА ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ ОСНОВІ.

2.1. Термічна та термоокислювальна стійкість.

До основних факторів, від яких залежить термічна стійкість полімерів, можна віднести: (1) міцність хімічних зв'язків основного ланцюга макромолекули; (2) резонансна стабілізація (40 – 70 Ккал/моль); (3) наявність додаткових зв'язків (водневий зв'язок 5 – 10 Ккал/моль, диполь-дипольні взаємодії, Ван-дер Ваальсові сили та ін); (4) ступінь полімеризації та молекулярно-масовий розподіл; (5) молекулярна симетрія (регулярність структури та кристалічність); (6) жорсткість

внутрішньоланцюгової структури; (7) наявність поперечних зшивок; (8) чистота полімеру; (9) механізм розриву зв'язків (рекомбінація, деполімеризація).

Міцність хімічних зв'язків основного ланцюга макромолекули є найбільш важливим фактором, що впливає на термостійкість полімеру. Різниця між енергіями розриву C–C і C=C зв'язків пояснює, чому полімери, які мають високу термостабільність, переважно складаються з резонансно стабілізованих ароматичних чи гетероциклічних структур. Енергія зв'язку C–F вища, ніж енергія C–H зв'язку, таким чином, слід очікувати, що перфторовані ароматичні структури мають більш високу термостабільність у порівнянні з їх водневмісними аналогами. Однак при введенні перфторароматичних груп та перфтораліфатичних фрагментів у структуру полімеру в більшості випадків виникають синтетичні складності, до того ж це часто призводить до значного подорожчання полімеру. Енергія розриву N–N зв'язку досить низька, але гетероциклічні полімери, такі як полі-1,3,4-оксидіазоли, що містять N–N зв'язки, мають достатню термостабільність завдяки резонансній стабілізації структури [84]. Додаткові зв'язки (водневий зв'язок, диполь-дипольні) взаємодії, Ван-дер-Ваальсові сили) роблять великий внесок у стабілізацію полімеру. Завдяки цим силам відбуваються міжмолекулярні взаємодії між ланцюгами полімеру, і вони впливають на такі властивості, як температура склування та модуль пружності.

Чистота полімеру також є важливим фактором, що впливає на термостійкість. Полімери, що містять домішки металів або металоорганічних сполук, як правило, є менш термостійкими в порівнянні з їх аналогами, які містять дані домішки. Домішки металів або металоорганічних сполук каталізують розкладання полімерів при високих температурах, особливо в присутності повітря. Метали або металоорганічні сполуки часто потрапляють до складу полімерів, так як вони використовуються як каталізатори при синтезі мономерів та/або полімеризації [85].

Більшість факторів, розглянутих вище, від яких залежить термічна стабільність полімерів впливають і на фталонітрильні полімери. Полімери на основі фталонітрilів мають сильнорозвинену тривимірну полімерну структуру,

що складається з резонансно-стабілізованих ароматичних гетероциклічних структур (політріазин, поліізоіндолін, поліфталоціанін). Зв'язки даних гетероциклічних структур мають високі енергії дисоціації, що свідчить про високу термічну стабільність фталоціанінових та політріазинових структур. До того ж для більшості фталонітрильних полімерів характерний низький вміст "активних" атомів водню (наприклад, на аліфатичних замісниках) у структурі полімеру, що надає їм високу термоокислювальну стабільність. «Активні» атоми водню легко окислюються, що призводить до термічної деструкції полімеру [86].

Термічна стабільність фталонітрильних полімерів може змінюватися залежно від структури зв'язуючого фрагмента фталонітрильного мономеру, вибору отверджуючого агента та умов постотвердження.

Порівняльне дослідження термічної стабільності фталонітрильних композитних систем з відповідними композитами різних вискоєфективних матричних смол показало, що фталонітрили мають температуру початку термодеструкції близько 500°C з твердим залишком >70% у більшості вивчених зразків. Графіт-фталонітрилові композити зберігають свою міцність на розрив до температур, близьких до 538°C при короткому часі витримки (400 с), тоді як графіт-епоксидні системи, які використовуються як основний компонент у конструкціях ракет і літаків, демонструють швидке зниження міцності на розрив вже при 260°C. Це демонструє значний потенціал олігомерних систем на основі фталонітрилових смол, як зв'язуючих для виготовлення конструкційних та функціональних матеріалів [87].

2.2. Кисневий індекс фталонітрильних полімерних матриць.

Кисневий індекс (KI) є параметром, що характеризує горючість і пожежонебезпечність матеріалу. Коксовий залишок може виступати як критерій для оцінки кисневого індексу (KI) полімерів за рівнянням Ван Кревелена [88] Кисневий індекс (KI) - мінімальний об'ємний відсотковий вміст кисню в киснево-азотній суміші, при якому можливе горіння свічкоподібного матеріалу після

займання [89]. Для полімерів, що не містять галогени у своєму складі, КІ можна лінійно виразити через коксовий залишок [88]:

$$KI = 17,5 + 0,4 [KZ], \text{ де } KI - \text{кисневий індекс, } KZ - \text{коксовий залишок (\%).}$$

З цього рівняння випливає, що чим вищий коксовий залишок полімерного матеріалу, тим більшою пожежостійкістю він має. Для фталонітрильних полімерів характерні високі значення коксового залишку (60-80% в атмосфері азоту). Матеріали, у яких КІ становить 26 або вище, відносяться до пожежостійких [89]. Наприклад, КІ полімеру на основі 1,6-біс(3,4-диціанофенокси) нафталіну, обчисленого за рівнянням ван Кревелена дорівнює 48 [90]. Таким чином, фталонітрильні полімери мають високу пожежостійкість. У таблиці 10 наведено термічні та термоокислювальні характеристики фталонітрильних мономерів та затверділих полімерів на їх основі. З таблиці 10 видно, що фталонітрильні полімери мають високі термічні і термоокислювальні характеристики.

2.3. Вологопоглинання фталонітрильних полімерів.

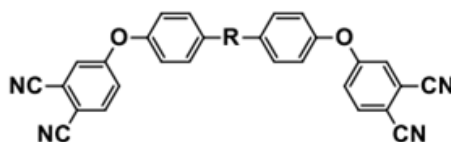
Вологопоглинання є важливою характеристикою зв'язуючих ПКМ. Вологопоглинання обчислюється за наступним рівнянням:

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

де M_1 і M_2 маса полімеру в сухому стані та після витримання у воді. Полімери на основі фталонітрилів мають невеликі значення вологопоглинання, зазвичай менше 4% мас. [33, 35, 36, 90].

2.4. Огляд існуючих фталонітрильних зв'язуючих.

У дослідницькій лабораторії військово-морських сил США було розроблено фталонітрильні мономери, що містять ароматичні зв'язуючі фрагменти, з'єднані за допомогою простих ефірних зв'язків. Серед них мономери 4,4'-біс(диціанофенокси) біфеніл (BPh), 2,2-біс [4-(3,4-диціанофенокси)феніл]пропан (BAPh) і 2,2-[4-(3,4-диціанофенокі)феніл]гексафторпропан (6FPh) привернули до себе особливе увага дослідників (рисунок 2.1) [18].



№	R	Сполука
1	—	BPh
2	CH ₃ CCH ₃	BAPh
3	CF ₃ CCF ₃	6FPh

Рисунок 2.1. Структури фталонітрильних мономерів, що містять ароматичні фрагменти, з'єднані за допомогою ефірних зв'язків.

Для затвердіння мономерів як отверджуючого агента був використаний м-АФБ (таблиця 2.1). Структура зв'язуючого фрагмента досить сильно впливає на характер затвердіння та властивості полімеру. Температура початку полімеризації для 6FPh (250-252°C) нижче, ніж для BAPh (270°C). Автори припускають, що 6FPh більше сприйнятливий до нуклеофільної атаки діаміну у зв'язку з тим, що є електроноакцепторна -C(CF₃)₂-група, тоді як мономер BAPh містить електронодонорну -C(CH₃)₂-групу. Також було досліджено окисне старіння полімерів при нагріванні протягом 100 годин при температурі 315 і 343°C (таблиця 1). Результати показали, що полімер, що містить -(CF₃)₂- групу, має більш високу термоокислювальну стабільність порівняно з полімерами на основі BAPh та BPh. Експлуатаційні характеристики при високих температурах для всіх трьох фталонітрильних полімерів виявилися вищими в порівнянні з поліімідним полімером ПМР-15 [18, 91].

Таблиця 2.1 Окислювальне старіння різних фталонітрильних полімерів при нагріванні протягом 100 годин при 315 °C та 343 °C (у дужках вказано втрату маси у %).

Полімер	Втрата маси в г/см ² при різних температурах	
	315 °C	343 °C
ВАPh	0,003 (1,4%)	0,016 (4,9 %)
ВPh	0,002 (< 1 %)	0,019 (5,8 %)
6FPh	0,002 (< 1 %)	0,007 (2,5%)
ПМР-15	0,014	0,027

Значення модулів пружності фталонітрильних полімерів наведено на рисунку 2.2. З графіка видно, що модуль пружності полімеру на основі ВАPh вищий у порівнянні з ВPh та 6FPh.

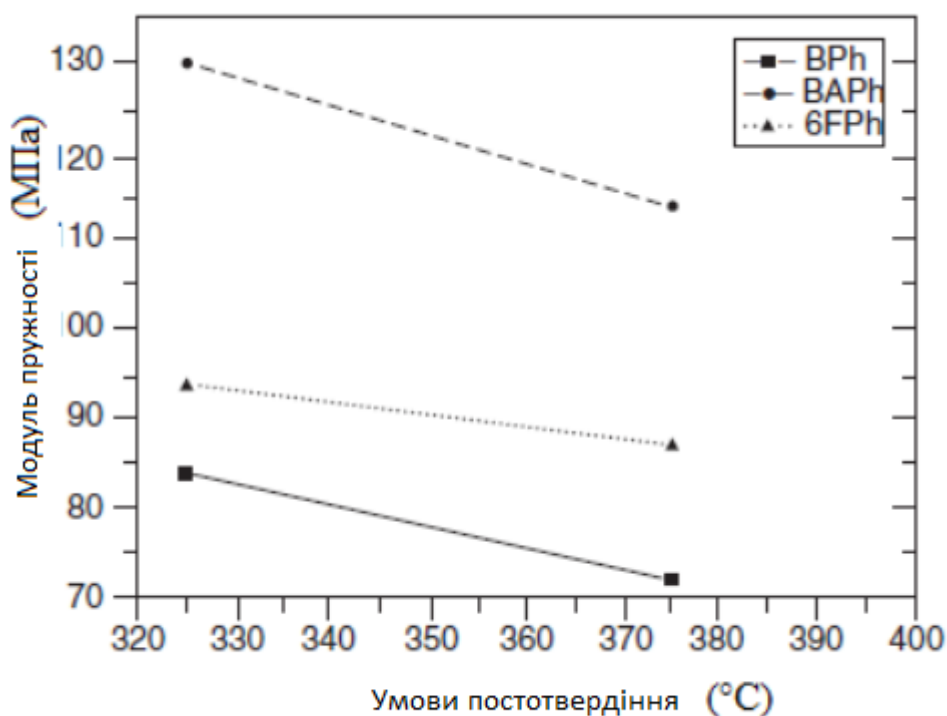


Рисунок 2.2. Значення модулів пружності для полімерів на основі ВPh, ВАPh, 6FPh.

Термогравіметричний аналіз показав, що постзатверджені зразки не розкладаються до 450°C, а вихід коксового залишку для полімерів на основі 6FPh і ВАPh, становив приблизно 50-60% в атмосфері азоту [18].

Термореактивні полііміди, які широко застосовуються при отриманні високотемпературних ПКМ, демонструють аналогічні значення механічних властивостей, але вони не мають такої ж термостійкості і стійкості до окислення, що спостерігається у матеріалів на основі фталонітрильних зв'язуючих [92]. Крім того, при затвердінні поліімідів виділяється велика кількість газоподібних речовин, тоді як при затвердінні ФН зв'язуючих не відбувається виділення ніяких низькомолекулярних продуктів, що призводять до утворення пор [93].

Були синтезовані мономері, що містять фталонітрильні та імідні зв'язуючі фрагменти [27, 94, 95]. На рисунку 2.3 наведено типову структуру та метод синтезу мономеру [27].

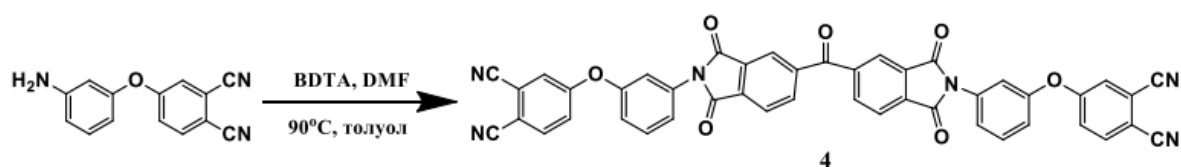
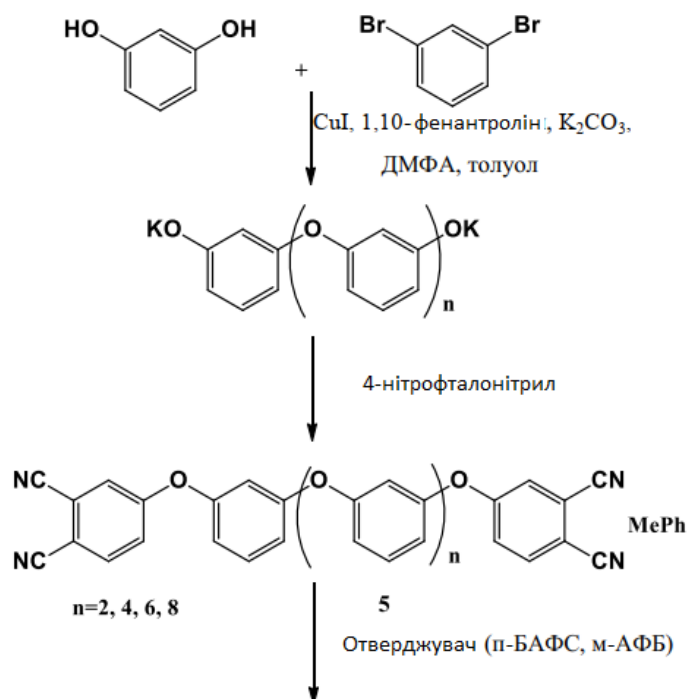


Рисунок 2.3. Синтез фталонітрильного мономеру, що містить імідний фрагмент (4) [27]

Діамін м-АФБ був використаний як отверджуючий агент. В роботі використовували такі режими затвердіння: нагрівання при 210°C протягом 4 годин, 260°C протягом 8 годин, 316°C протягом 16 годин, 350°C протягом 4 годин, 375°C протягом 12 чи 24 годин. Для фталонітрильних мономерів, що містять бісфенольні зв'язуючі фрагменти [27, 96], при збільшенні температури твердіння від 350°C до 375°C термічна стабільність полімеру збільшується, а для фталонітрильних мономерів, що містять імідний фрагмент, спостерігається протилежний ефект (відбувається падіння термоокислювальної стабільності). При затвердінні в однакових умовах термічна та термоокислювальна стабільність полімеру на основі імідовмісних фталонітрильних мономерів вище, ніж для полімеру на основі бісфенолвмісних мономерів. Оскільки термоокислювальна стійкість імідного фрагмента менша, ніж стабільність ароматичних гетероциклічних структур (триазин, фталоціанін, полізоіндолін), що утворюються в процесі полімеризації, при нагріванні полімеру спочатку

відбувається деструкція імідного кільця [27]. Як уже говорилося, одним із недоліків фталонітрильних мономерів є висока температура плавлення та низький інтервал перероблюваності, так як при полімеризації в'язкість суміші мономер/затверджувач швидко зростає, що дозволяє використовувати тільки дуже низькі концентрації затверджувача. До того ж маленький інтервал перероблюваності ускладнює формування великогабаритних виробів. Інтервал переробності можна збільшити, зменшуючи температуру плавлення мономера, а для цього необхідно збільшити гнучкість зв'язуючого фрагмента.

Групою Т. Келлера була синтезована серія фталонітрильних олігомерів на основі резорцину (МЕРh), що мають низькі температури розм'якшення [97]. Для синтезу олігомерів була використана модифікована реакція Ульмана [98, 99] між дигалогенбензолом та бісфенолом. В результаті цієї реакції утворюється проміжний олігомерний продукт, що містить кінцеві гідроксильні групи, яким за допомогою реакції нуклеофільного заміщення з 4-нітрофталонітрилом прикріплюють фталонітрильні фрагменти (рисунок 2.4).



Олігомерні фталонітрильні термореактивні полімери

Рисунок 2.4. Схема синтезу фталонітрильних олігомерів (МЕРh), що мають низькі температури плавлення та полімерів на їх основі.

Як ініціатор були використані м-АФБ та п-БАФС (таблиця 1). Термічний аналіз показав, що термоокислювальна стабільність фталонітрильних полімерів не залежить від вибору ініціатора, а залежить від режиму затвердіння фталонітрильних мономерів з різними зв'язуючими фрагментами. Також проведено порівняльну характеристику фталонітрильних олігомерів (MEPh) з фталонітрильними мономерами RPh та BPh (рисунок 2.5).

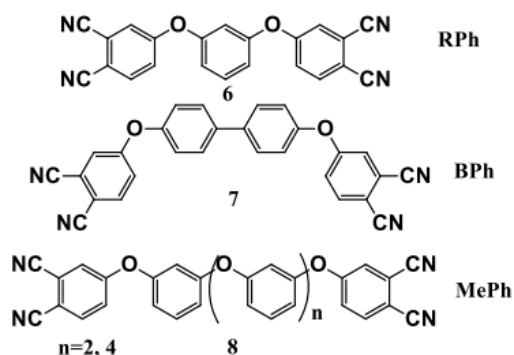


Рисунок 2.5. Структури фталонітрильних мономерів RPh, BPh та MEPh.

Термічна та термоокислювальна стабільність полімерів на основі RPh та BPh виявилася вищою, ніж для полімерів на основі MEPh ($n = 2$ і $n = 4$), коли процес постотвердження проводили при температурі 375°C. Це, мабуть, пов'язано з більш високою щільністю поперечних крос-зшивок у полімерах на основі RPh та BPh. Однак термічні характеристики полімерів на основі олігомерних фталонітрилів можна покращити при проведенні постотвердження протягом 8 годин при 425 °C [97]. Динамічний механічний аналіз показав, що модуль пружності всіх полімерів на основі фталонітрилу, що містять резорцинові фрагменти (RPh і MEPh), при температурі 40 °C був близько 1 ГПа. Модуль пружності фталонітрильного полімеру на основі BPh становив близько 100 ГПа при 40°C. Така велика різниця в модулі пружності, на думку авторів роботи, обумовлена вищою жорсткістю структури полімеру, утвореного фталонітрильним мономером, що містить біфенільний фрагмент [97]. Однак автори не наводять даних про повторне проведення даного експерименту та підтвердження такого аномально високого значення модуля пружності. Температури склування повністю затверділих фталонітрильних полімерів виявилися вищими 450°C. Температура початку

розкладання для всіх полімерів (RPh, BPh і MPh) склала близько 500°C. До того ж слід згадати, що коксовий залишок для всіх затверджених олігомерів був понад 70%, а для MPh з $n=4$ – вище 80%. Переробка фталонітрильного мономеру на основі бісфенолу А (BAPh-мономер) (рисунк 2.6) ускладнена через невеликий інтервал перероблюваності (55°C), оскільки мономер плавиться при 195°C, а реакція затвердіння вже починається приблизно за 250°C. До того ж термореактивний полімер, що утворюється, є досить крихким через високу щільність зшивок. У роботах [32, 100] було синтезовано фталонітрильний олігомер, що містить фрагменти бісфенолу-А (BAPh-олігомер) (рис. 2.6).

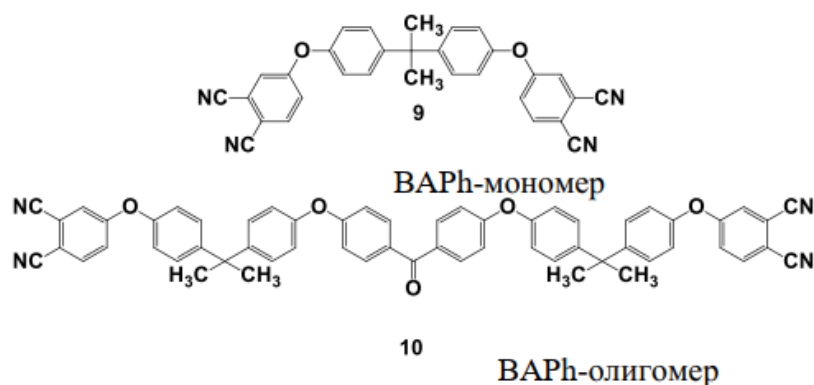


Рисунок 2.6. Структурні формули BAPh-мономера (9) та BAPh-олігомеру (10).

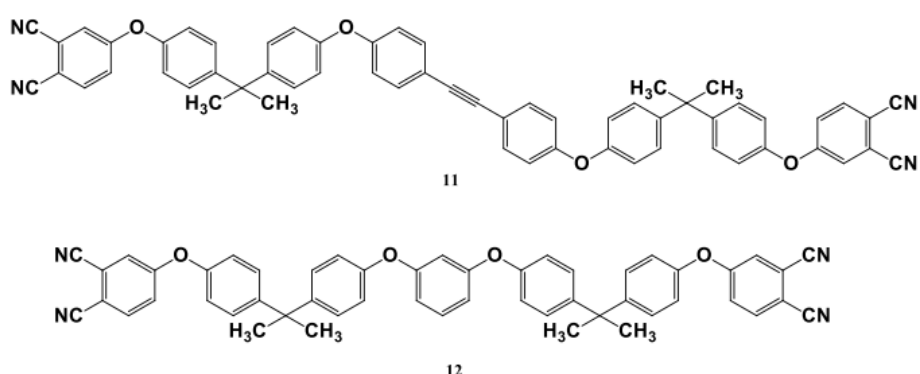


Рисунок 2.7. Структурні формули алкенів-олігомеру (11) і олігомеру, що не містить алкенільних груп (12).

Китайськими дослідниками були синтезовані та досліджені фталонітрильні олігомери з різною довжиною ланцюга, що містять додаткові нітрильні групи (рис. 2.8) [101].

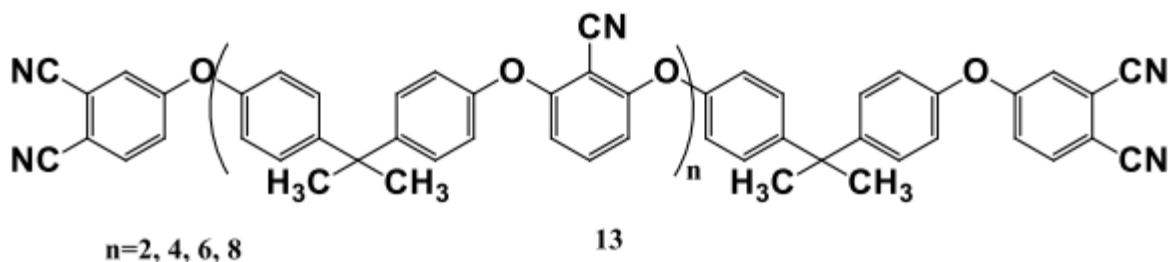


Рисунок 2.8. Структура фталонітрильного олігомеру з додатковими нітрильними групами (13).

Дані олігомери мають низькі температури склування ($\sim 60^\circ\text{C}$) і починають полімеризуватися при 220°C у присутності (2-6% мас.) ініціатора 2,6-біс(4-діамінобензокси) бензонітрилу. Вихід коксового залишку повністю затверджених зв'язуючих в інертній атмосфері (N_2) при 800°C становив близько 65%, а в атмосфері кисню при 600°C близько 70%. Деструкція полімерів в атмосфері азоту починалася при нагріванні вище за 460°C . При збільшенні концентрації отверджуючого агента відбувається покращення термічних характеристик полімерів. Однак при збільшенні довжини фталонітрильних олігомерів n від 2 до 8 відбувається зменшення термічної стабільності полімерів. Введення додаткових нітрильних груп призводить до збільшення швидкості утворення крос-зшивок та збільшення термічної стабільності полімеру [101]. При розробці полімерів, що володіють стабільними експлуатаційними характеристиками в окисному середовищі при високих температурах, у структуру полімеру вводять термічно стабільні структурні фрагменти, такі як ароматичні та гетероциклічні кільця або різні гетероеlementи: кремній, кисень або фосфор [30]. Дослідницькою групою Т. Келлера були отримані фталонітрильні олігомери, що містять трифенілфосфіноксидний фрагмент [30]. Схема синтезу олігомерів (14a, 14b) наведена на рисунку 2.9.

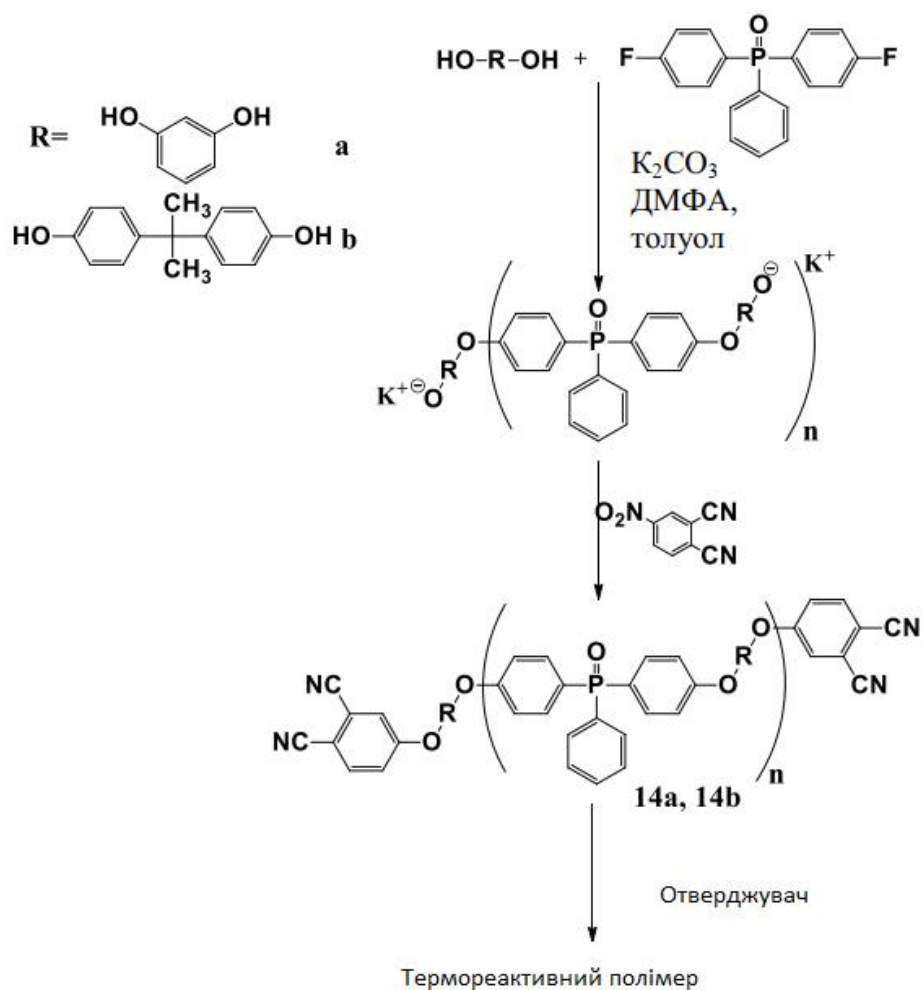


Рисунок 2.9. Трифенілфосфіноксид-олігомери.

Дані олігомери мають досить гнучкий зв'язуючий фрагмент між реакційноздатними фталонітрильними групами, тому вони починали розм'якшуватися вже при 75-90 °С і повністю переходили у в'язкотекучий стан при 150°С. Процес затвердіння олігомерів 14a і 14b проводили при 375-400 °С в присутності 3% мас. п-БАФС (таблиця 3). Дані олігомери мали широкий інтервал перероблюваності (~100 °С). Затверділі полімери мали високий вихід коксового залишку при нагріванні до 1000 °С в атмосфері азоту (60-65%). Втрата 5% маси в атмосфері повітря відбувалася за температури близько 490°С. ДМА аналіз показав лінійне зменшення модуля пружності при нагріванні до 400 °С від 2800 МПа до 500 МПа, що свідчить про відсутність розкльовання [30]. Порівняно з полімерами на основі кетон-містких фталонітрильних олігомерів (10 і 15) (рисунок 2.10)

[32,102] полімери, отримані з олігомерів 14a і 14b, мали більш високу термоокислювальну стабільність [30].

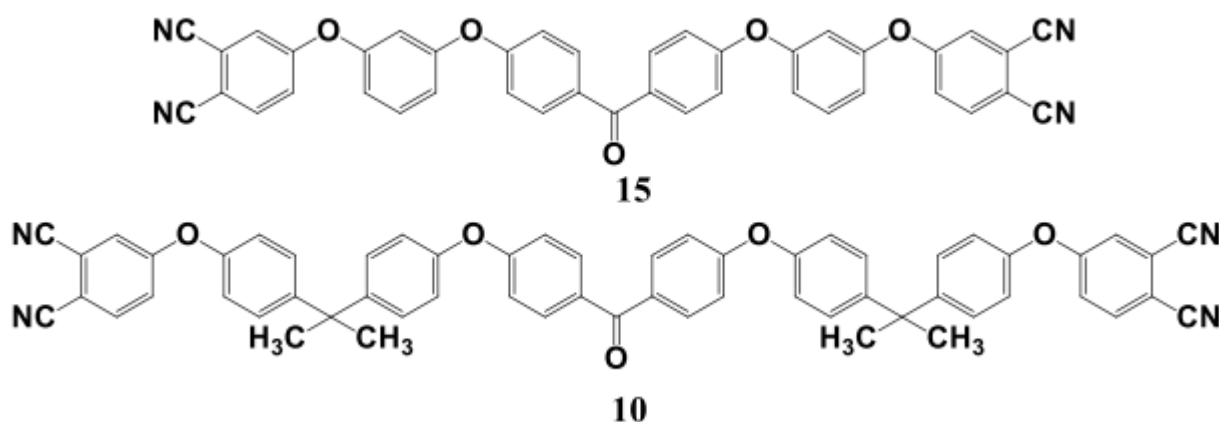


Рисунок 2.10. Структурні формули кетонвмісних фталонітрильних олігомерів [30,32,102].

При витримуванні в атмосфері кисню при 400°C втрата маси фталонітрильних полімерів, що містять трифенілфосфіноксидний фрагмент, склала 7,9-10,8%, у той час як полімери на основі кетонвмісних фталонітрильних олігомерів (10 та 15) втрачали 17,1-20,4 % маси. При тривалому витримуванні при високих температурах в окисному середовищі спостерігалось розтріскування полімерів, проте полімери на основі 14a та 14b розтріскувалися меншою мірою порівняно з полімерами на основі кетонвмісних фталонітрильних олігомерів (10 і 15).

Через високу жорсткість структури та сильні міжмолекулярні взаємодії фталонітрильні мономери мають низьку розчинність, що обмежує їх застосування. Хоча введення гнучких сегментів у основний ланцюг фталонітрильних мономерів і призводить до поліпшення розчинності та перероблюваності, однак у цьому випадку відбувається зменшення термічної стабільності. Раніше було помічено, що введення кремній-вмісних фрагментів в структуру ароматичних полімерів, таких як поліефіри та поліамідіміди, призводить до поліпшення розчинності та термічної стабільності [103, 104].

Китайські вчені з огляду на цей факт синтезували кремній-вмісні фталонітрильні мономери [105]. Схема синтезу мономерів наведено рисунку 2.11.

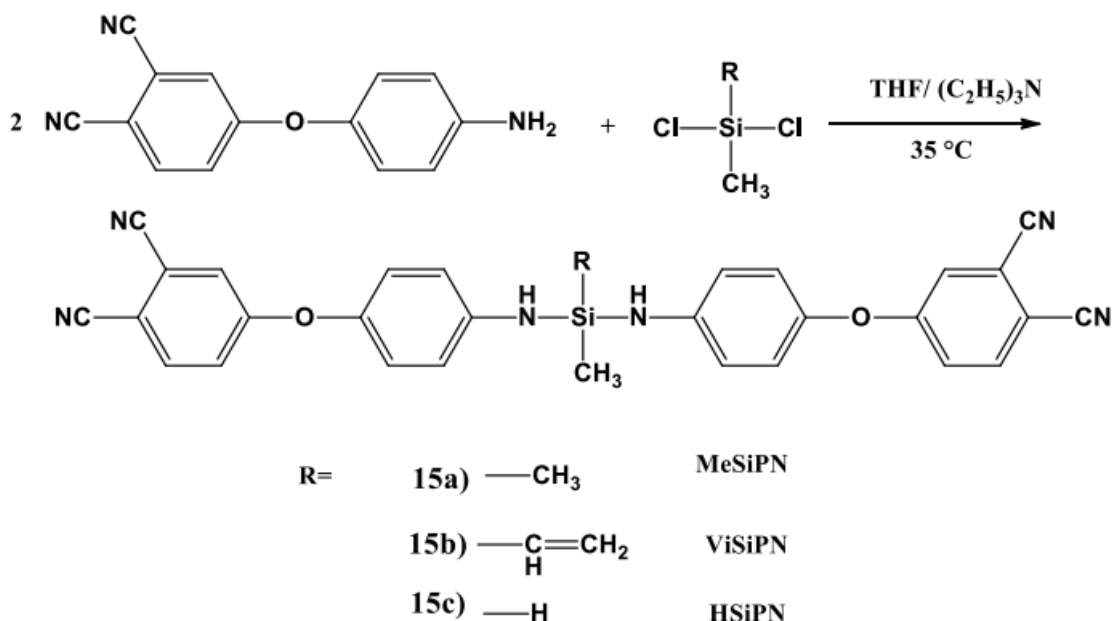


Рисунок 2.11. Схема синтезу кремній-вмісних фталонітрильних мономерів: MeSiPN, ViSiPN, HSiPN [105].

За даними дослідників отримані мономери добре розчинялися в органічних розчинниках, таких як тетрагідрофуран, ацетон, диметилформамід та ін., мали невеликі температури плавлення (40-59 °C) і є гідролітично стабільні на повітрі. ДСК аналіз показав, що MeSiPN, ViSiPN і HSiPN здатні до самоініційованого затвердіння, причому екзотермічні піки, що відповідають самоініційованим реакціям, з'являються в інтервалі 255-281°C (рисунок 2.12) [105].

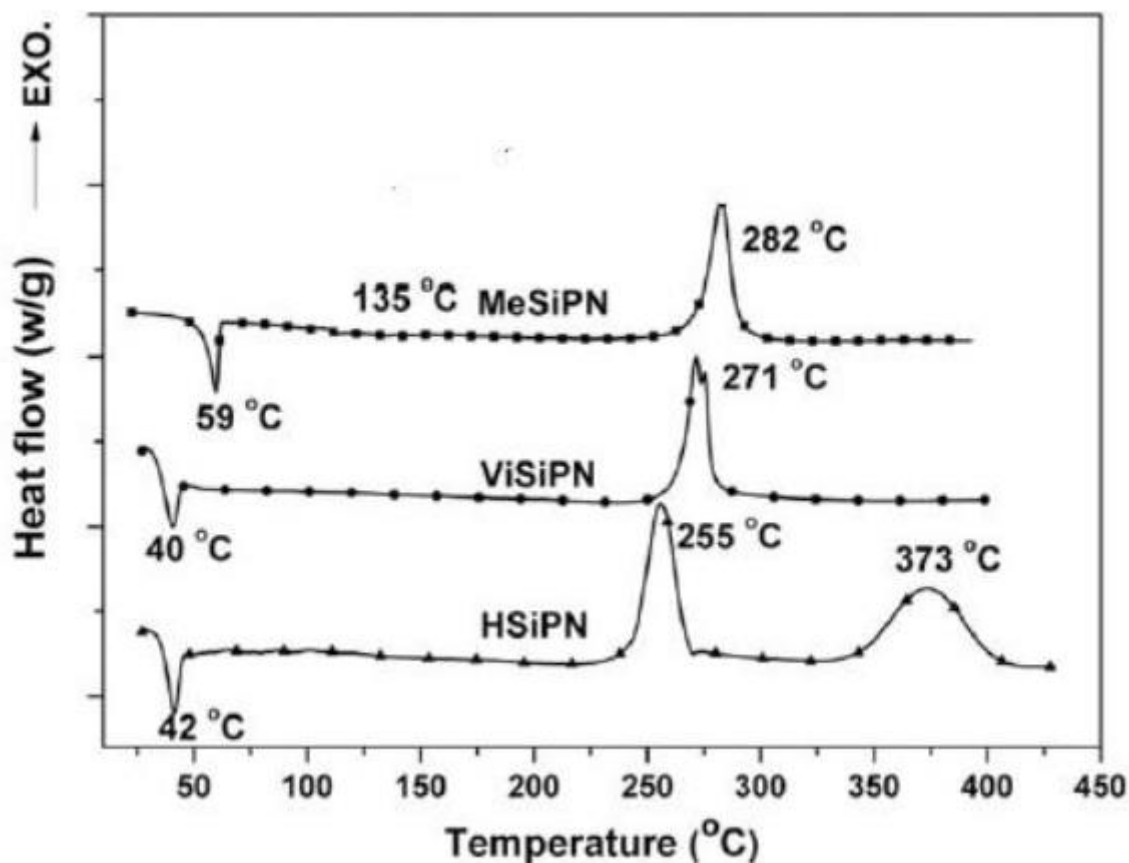


Рисунок 2.12. ДСК термограма кремнійвмісних фталонітрильних мономерів [86].

Для HSiPN на ДСК термограмі, крім основного екзотермічного піку при 255°C, який пов'язаний з реакцією ціано-груп, з'являється екзотермічний пік при 373 °C, який обумовлений реакцією дегідрогеніювання між Si-H і N-H (рисунок 2.13) [105].

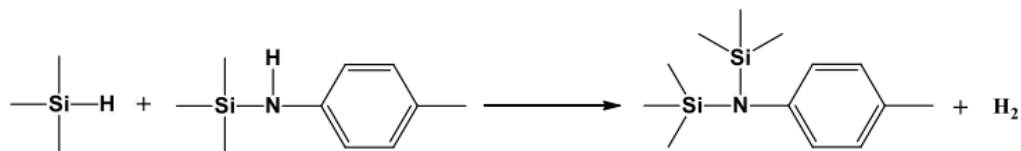


Рисунок 2.13. Реакція дегідрогеніювання, що протікає при затвердінні HSiPN.

Затверділі полімери на основі кремнійвмісних фталонітрилів мали високу термостійкість та не розкладалися при нагріванні до 450°C. Втрата 5% маси в атмосфері азоту відбувалася в діапазоні температур 535-570°C та 543-562°C в атмосфері повітря [106]. Іншим перспективним напрямом досліджень,

спрямованих на покращення перероблюваності, є розробка фталонітрильних мономерів, що мають низьку температуру плавлення та здатних до самоініційованого затвердіння. Здібністю до самоініціювання полімеризації мають зв'язуючі на основі фталонітрилів, що містять у молекулярній структурі аміно- або гідроксильні групи [106, 107, 108, 109]. Групою китайських дослідників було розроблено фталонітрильні мономери, що містять аміногрупу і здатні до самоініційованої полімеризації (рисунк 2.14) [110, 107]

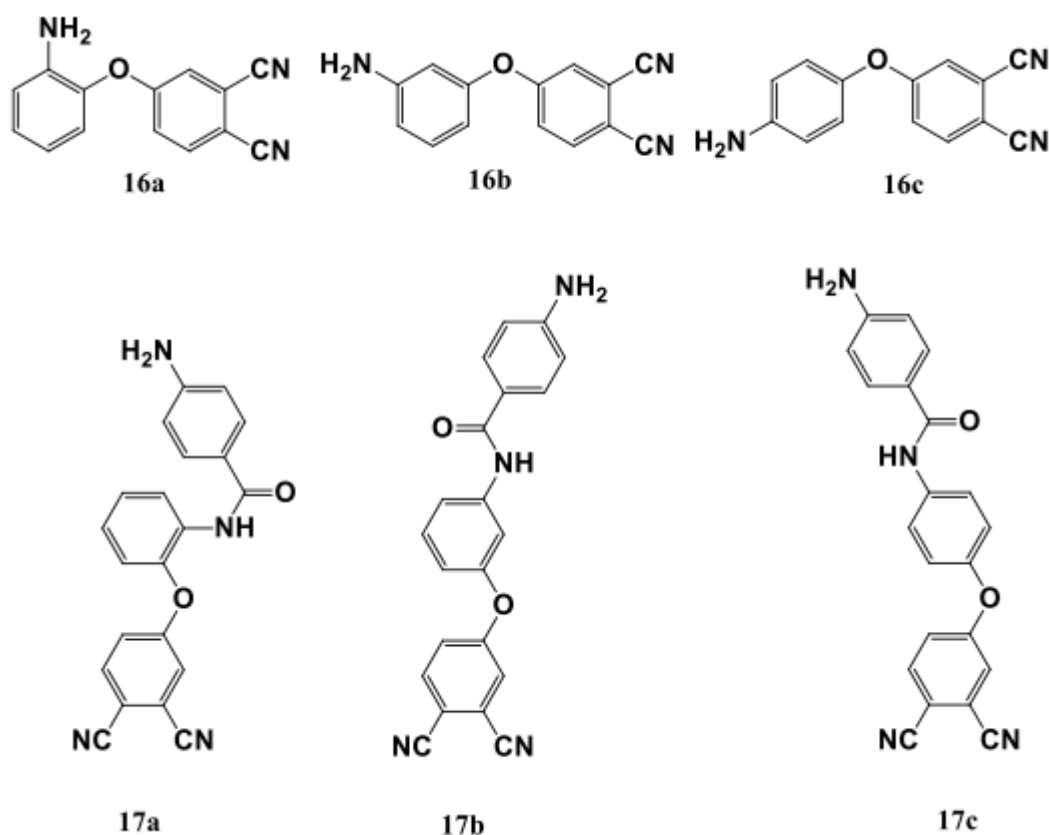


Рисунок 2.14. Фталонітрильні мономери, що містять аміногрупу, та здатні до самоініційованої полімеризації [107, 110].

Таблиця 2.2. Температури плавлення та ентальпії затвердіння фталонітрильних мономерів, що містять аміногрупу

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

З таблиці 2.2 видно, що температури плавлення сильно залежить від структури мономерів. Причому орто-заміщені мономери (16a та 17a) мають найменші температури плавлення, що, мабуть, пов'язано з утворенням слабших міжмолекулярних водневих зв'язків. Тому для них характерний найбільший інтервал перероблюваності [107,110]. У порівнянні з системою фталонітрил/діамін для самоініційованих мономерів в результаті реакції затвердіння характерне виділення великої кількості тепла. Така відмінність пов'язана із вмістом великої кількості аміногруп, що беруть участь у реакції затвердіння. Кінцеві затверділі полімери мають високу термоокислювальну стабільність. Описані затверділі полімери мають температуру склування вище $500^\circ C$. Усі затверділі полімери на основі 16(a-c) та 17(a-c) втрачають 5% маси при температурі близько $510^\circ C$ в атмосфері повітря та близько $520^\circ C$ в атмосфері азоту. Також для них характерний високий вихід коксового залишку (понад 70%) при $900^\circ C$ [107,110].

2.5. Переробка фталонітрильних зв'язуючих.

Переробка ФН зв'язуючих широко досліджується, оскільки має велике значення для виготовлення полімерних композиційних матеріалів. Додавання отверджуючого агента (1,5-2%) до розплаву фталонітрильного мономеру та перемішування протягом 10-15 хвилин з наступним охолодженням до кімнатної температури призводить до утворення зв'язуючого (В-стадія). Зв'язуюче, що утворюється, є достатньо крихким і його можна подрібнити до порошкоподібного стану. Схематично принцип одержання композитів на основі фталонітрилів

наведено на рисунку 2.15. Властивості фталонітрильних зв'язуючих сильно відрізняються від інших властивостей традиційних зв'язуючих (епоксидних, ціанових ефірів, бісмалеїмідів та ін). В разі фталонітрилів, суміш, отримана в результаті додавання отверджувача до мономеру, необхідно відразу ж використовувати або різко охолоджувати, оскільки ці мономери миттєво починають полімеризуватися в розплаві в присутності агента, що отверджує.

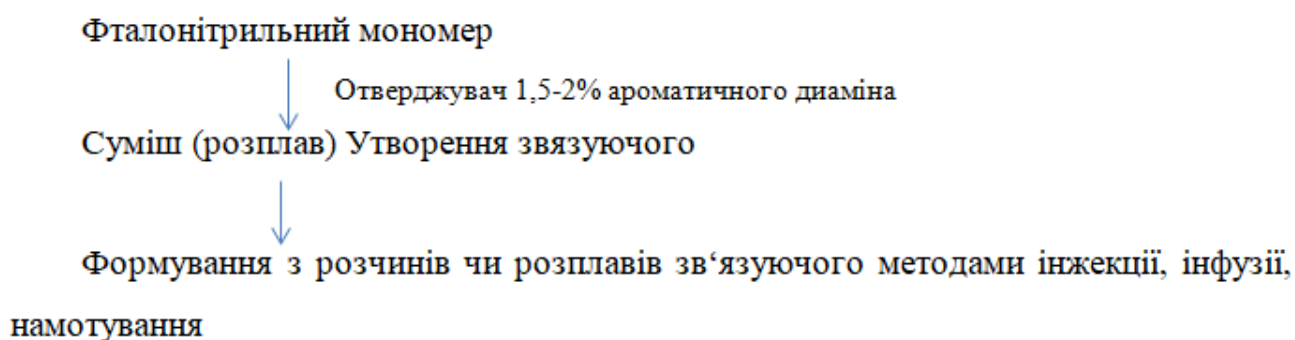


Рисунок 2.15. Схема переробки фталонітрильних зв'язуючих

Для фталонітрильних зв'язуючих характерні такі особливості:

- Розплав фталонітрильного зв'язуючого має надзвичайно низьке значення в'язкості (менше $0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$) [105]. Завдяки цьому для формування фталонітрильних зв'язуючих можуть бути використані недорогі, що не вимагають застосування автоклаву, методи: лиття під тиском у формі (RTM), метод вакуумної інфузії (RIM) та метод намотування;

- Так як у процесі полімеризації фталонітрильних мономерів не відбувається виділення легколетких продуктів, то це дозволяє використовувати недорогий метод формування – лиття під тиском у формі (RTM);

- Фталонітрильні зв'язуючі в процесі полімеризації та після затвердження виявляють невеликий екзотермічний ефект [111], що дозволяє виготовляти товстостінні вироби, тому що вдається уникнути виникнення температурного градієнта, що часто спостерігається при виготовленні композиційних матеріалів.

Процес затвердіння фталонітрильних мономерів повністю відрізняється від швидкої екзотермічної реакції затвердіння, що відбувається між фенілетинільними реакційноздатними групами поліімідів [112, 113].

2.6. Висновки до розділу.

1. Проведений аналіз сучасної науково-технічної та патентної літератури показав перспективність фталонітрильних сполук для виготовлення високотеплостійких зв'язуючих та ПКМ на їх основі для застосування в різних областях (авіаційній, космічній та ін).

2. Розроблені на сьогоднішній день фталонітрильні зв'язуючі мають високу термічну та термоокислювальну стабільності, високі механічні властивості, низьке вологопоглинання та високу пожежостійкість. Затвердіння фталонітрильних зв'язуючих характеризується низьким екзотермічним ефектом і не призводить до утворення низькомолекулярних летких продуктів, що дозволяє отримувати матеріали з високими експлуатаційними характеристиками, а також формувати товстостінні вироби. За рівнем механічних характеристик ПКМ на основі фталонітрильних зв'язуючих перевершують традиційні теплостійкі зв'язуючі на основі поліімідів.

3. Недоліком існуючих на сьогоднішній день фталонітрильних зв'язуючих є висока температура плавлення мономерів, що зумовлює низьку технологічність таких зв'язуючих та обмежує їх застосування для отримання ПКМ з їхньої основи. Знаходження фталонітрильних мономерів при нормальній температурі у твердому стані не дозволяє використовувати їх для отримання препрег.

РОЗДІЛ 3. ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.

3.1. Матеріали та методи досліджень.

Щоб задовольнити потребу в масштабованих синтетичних методах, ми зосередили наше дослідження на розробці надійних, та відтворюваних протоколів для синтезу таких сполук, як фталонітрили, мономери на основі тріазину,

ароматичні боросиланові олігомери та ряд діамінних отверджувачів [114]. Ці сполуки можуть вступати в реакції співполімеризації, завдяки сумісним функціональним групам, що має потенціал для створення композиційних матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками [115]. На подальших етапах нашого дослідження, через серії паралельних полімеризацій, натхнених комбінаторним підходом, ми прагнемо оцінити вплив кожного компонента на кінцеві характеристики полімеру (рис. 3.1). Такий систематичний підхід не лише полегшує визначення оптимальних рецептур полімерів, а й прокладає шлях до нових застосувань у високотемпературних середовищах.

Наші зусилля, спрямовані на встановлення масштабованих синтетичних протоколів, мотивовані багатообіцяючим потенціалом цих матеріалів у різних технологічних сферах. Аналізуючи взаємодію та ефекти різних полімерних компонентів, ми прагнемо розробити комплексний підхід до отримання вдосконалених термостійких полімерів, здатних задовольнити суворі вимоги сучасної промисловості.

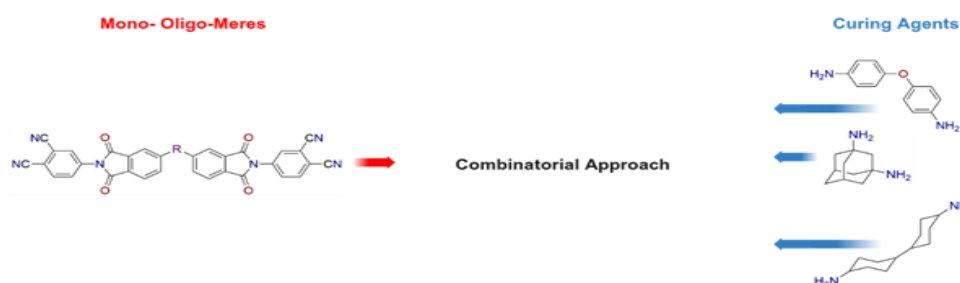


Рисунок 3.1. Візуалізація концепції підходу, натхненого комбінаторною хімією, до проектування нових термостійких матеріалів.

Усі наведені нижче хімікати та розчинники використовувалися в тому вигляді, в якому вони були придбані. Були використані наступні реагенти: 4,4'-діаминодифеніл-оксид (ДДО), 4,4'-оксидифталевий ангідрид (CAS 1823-59-2), діангідрид бензофенонтетракарбонової кислоти (CAS 2421-28-5), 3-діетилборилпіридин (CAS 89878-14-8-3), льдяна оцтова кислота та інші розчинники (ТОВ «ХімЛаборРеактив»). Обидва тетранітрилу були синтезовані у

лабораторії ІОХ НАН України. При модифікуванні використовувалося карбонове волокно T300 компанії Japan Toray Co, ельборовий шліфпорошок янтарний КР (CBN2). З метою регулювання швидкості полімеризації, ініційованої ароматичними амінами, частину ДДО (10%) заміщували діамінофероценом [142]

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводився на термогравіметричному аналізаторі TA Instruments TGA Q50 зі швидкістю нагріву $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ (в атмосфері азоту або повітря) та продуванням $40\text{ мл}/\text{хв}$, діапазон температур експерименту від 50 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. С. Диференційну скануючу калориметрію (ДСК) проводили на TA Instruments DSC Q2000 зі швидкістю нагріву $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері азоту та продуванням $50\text{ мл}/\text{хв}$ від 50 до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплофізичні властивості визначали за допомогою аналізатора динамічного механічного термічного аналізу (ДМА) TA Instruments DMA Q800 від $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ швидкості нагріву $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ і частоті $1,0$ Гц. Процедура отвердження була наступною: $240\text{ }^{\circ}\text{C}/2$ години, $280\text{ }^{\circ}\text{C}/2$ години, $300\text{ }^{\circ}\text{C}/2$ години, $320\text{ }^{\circ}\text{C}/2$ години та $350\text{ }^{\circ}\text{C}/4$ години; Розмір зразка становив $45,0 \times 10,0 \times 2,5\text{ мм}$.

Інфрачервоні спектри (FTIR) записували за допомогою Nicolet is10 у таблетках KBr між 4000 і 400 см^{-1} на повітрі. Спектри відбиття в УФ- та видимому діапазонах аналізували за допомогою спектрофотометра (Spekol 1500 Analytik Jena AG, Німеччина) при довжині 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) з температурою крекінгу $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реологічні аналізи проводили на приладі TA Instruments AR 2000ex за температури від 220 до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ при швидкості нагрівання $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Морфологію поверхні термореактивних матеріалів охарактеризували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (ZEISS EVO 50 XVP (CarlZeiss, Німеччина) та енергодисперсійного спектрометра (Ultim Max 100 (Oxford) із напиленням золотом. Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) знімалися на ЕПР-спектрометрі Bruker Elexsys-580 (Німеччина).

Рентгеноструктурний аналіз проводився на установці SmartLab SE (Rigaku Corporation, Японія)

3.2. Синтез фталонітрильних мономерів.

Схема синтезу фталонітрилів наведена на рис.3.2:

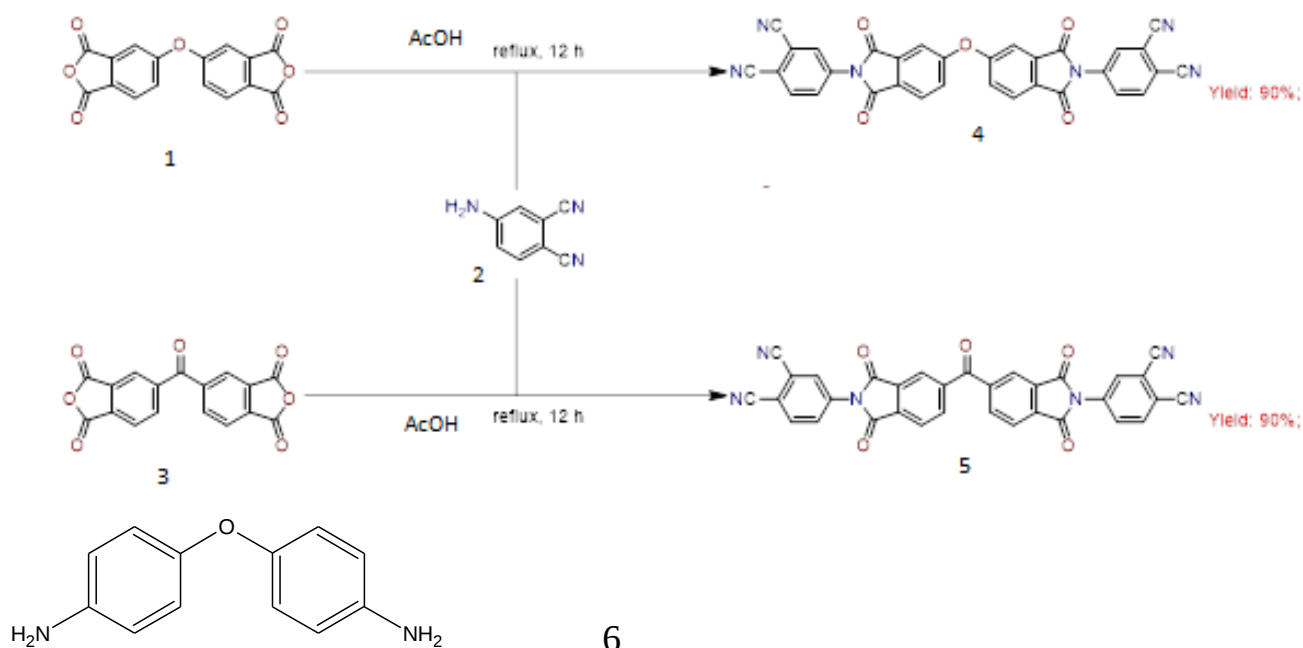


Рисунок 3.2. Схема синтезу фталонітрилів.

Методики синтезу:

1) 30 г речовини (1) залили льодяною оцтовою кислотою (1 л), нагріли при перемішуванні до 120 С із зворотнім холодильником та додали 23 г речовини (2). Перемішували 12 годин. Спочатку розчин стає прозорим жовтим, потім випадає осад іміду (4). Після закінчення реакції розчин охолоджують та фільтрують. Осад ретельно промивають водою для позбавлення від оцтової кислоти, а потім етилацетатом для позбавлення від вихідних речовин та гексаном. Білий осад висушують. Вихід сполуки (ФН4) 51 г 90%.

2) 30 г речовини (3) залили льодяною оцтовою кислотою (1 л), нагріли при перемішуванні до 120 С із зворотнім холодильником та додали 18 г речовини (2). Перемішували 12 годин. Спочатку розчин стає прозорим жовтим, потім випадає осад іміду (5). Після закінчення реакції розчин охолоджують та фільтрують. Осад ретельно промивають водою для позбавлення від оцтової кислоти, а потім етилацетатом для позбавлення від вихідних речовин та гексаном. Білий осад висушують. Вихід сполуки (ФН5) 50 г 90%.

Структури фталонітрилів підтверджуються ЯМР спектрами на рис.3.3-3.6

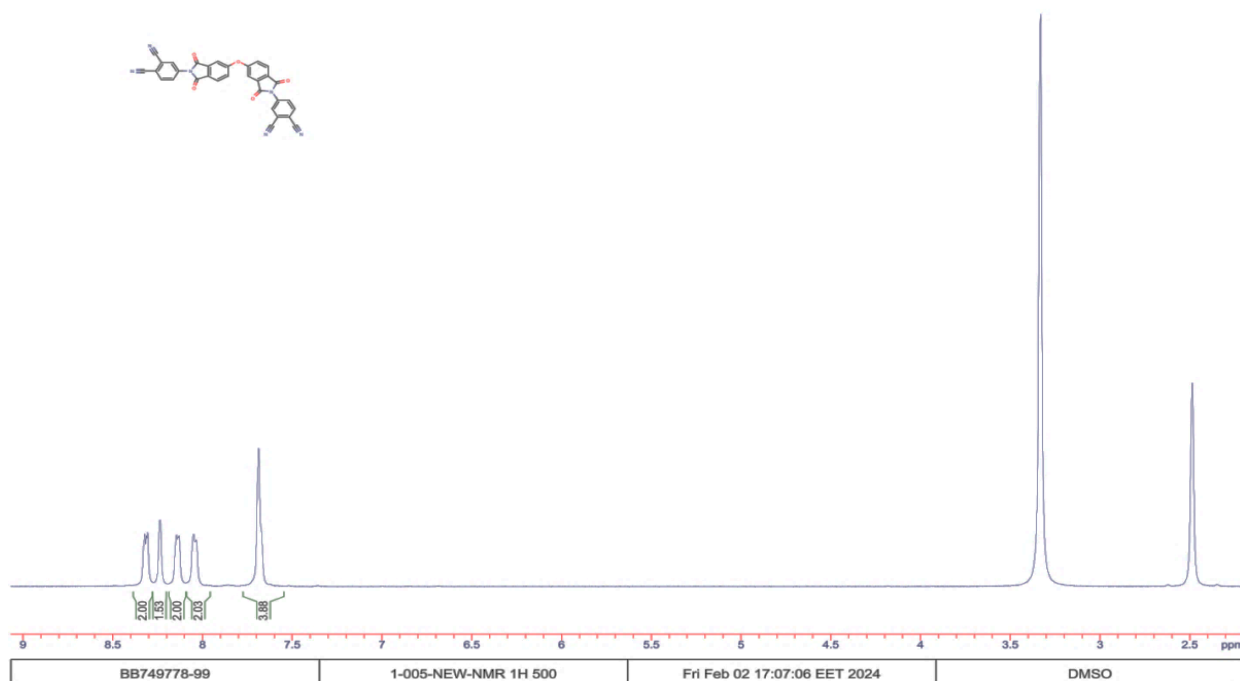


Рисунок 3.3. ЯМР H^1 спектр ФН4.

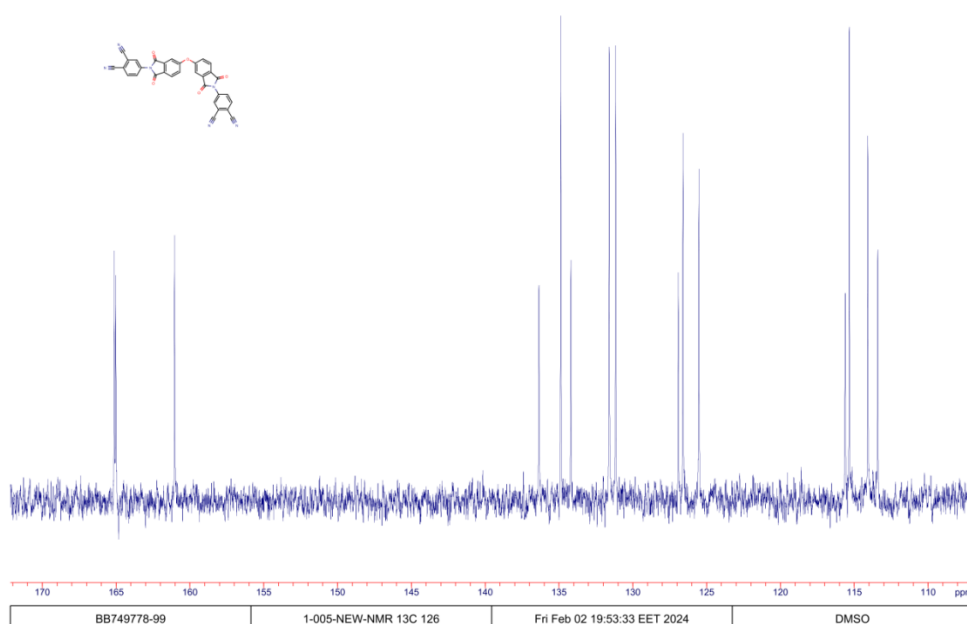


Рисунок 3.4. ЯМР спектр C^{13} ФН4 (15 нееквівалентних сигналів вуглецю відповідно до структури).

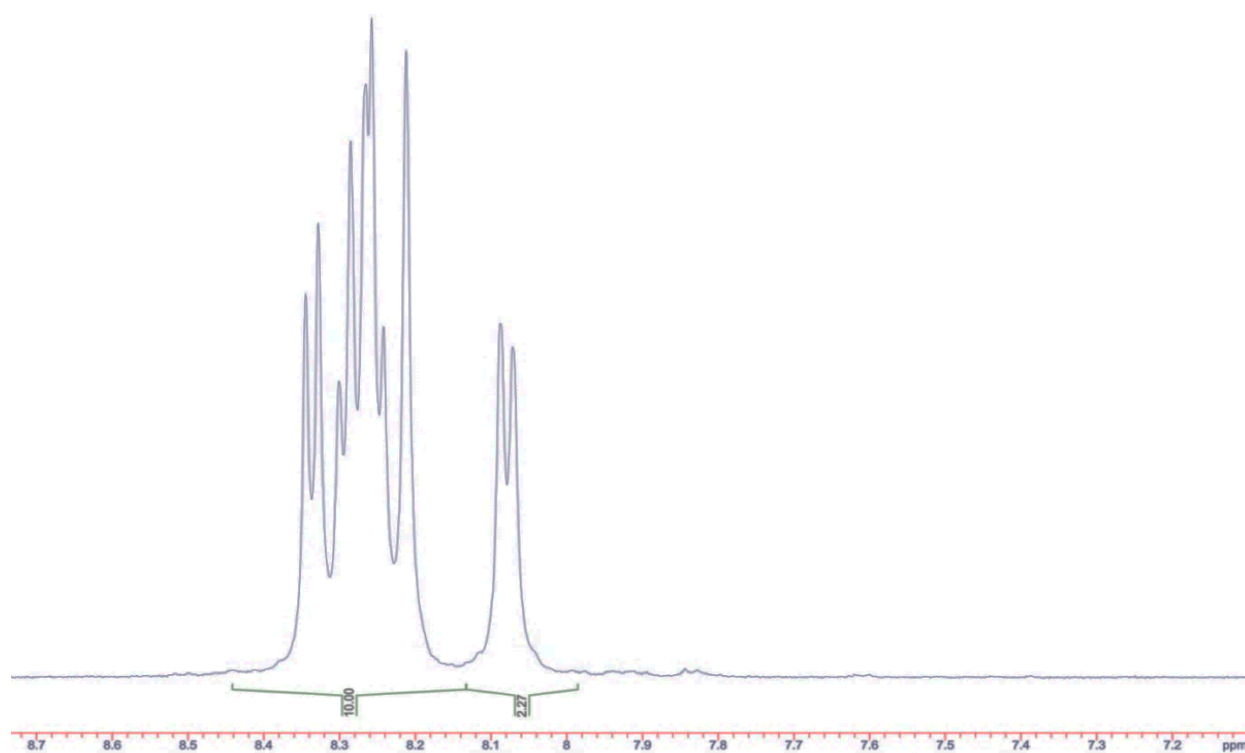


Рисунок 3.5. ЯМР H^1 спектр для фталонітрилу 5 у ДМСО.

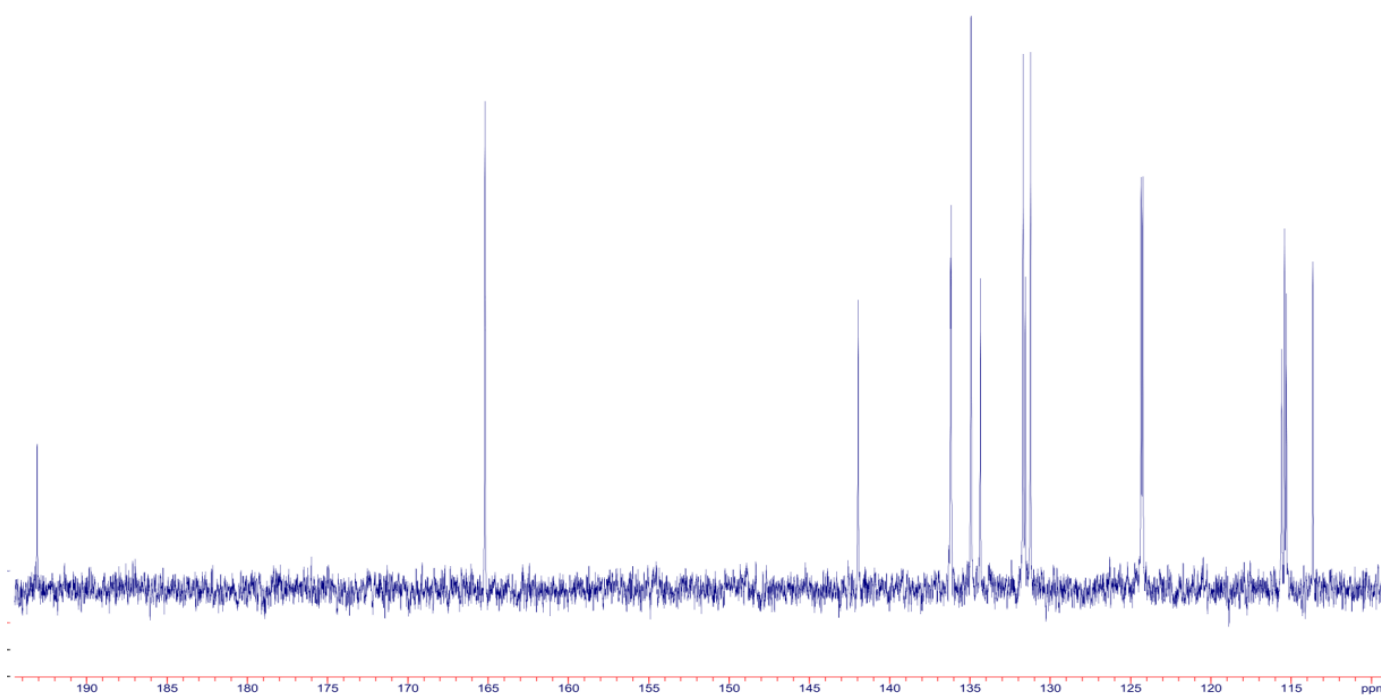
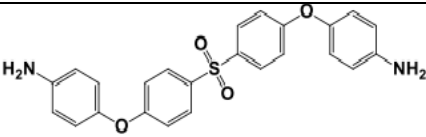
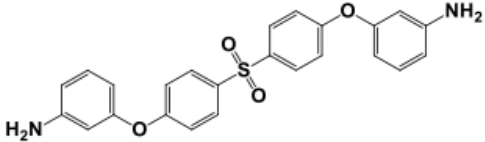
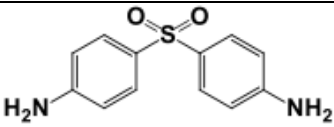
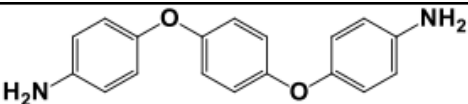
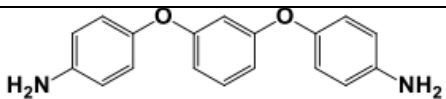
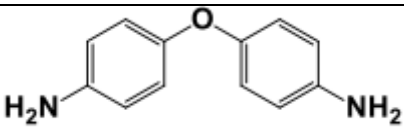


Рисунок 3.6. ЯМР ^{13}C для ФН5 у ДМСО (16 нееквівалентних сигналів вуглецю відповідно до структури).

3.3. Синтез ароматичних діамінів – ініціаторів отвердження фталонітрилів

Деякі комерційно доступні ароматичні діаміни, які використовуються для затвердіння фталонітрильних мономерів, наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Комерційно доступні ароматичні діаміни, що використовуються для затвердіння фталонітрильних мономерів[60,111,116].

Формула діаміну	Назва	Шифр	Тпл, °С
	Біс[4-(4-амінофенокси) феніл] сульфон	п-БАФС	195
	Біс[4-(3-амінофенокси) феніл] сульфон	м-БАФС	132-135
	4, 4'-діамінодіфенілсульфон	ДДС	155
	1,4-біс (4-амінофенокси)бензол	п-АФБ	173
	1,3-біс (3-амінофенокси)бензол	м-АФБ	114-116
	4,4'-оксидіанілін	ДДО	186-192

Повідомляється, що лінійний фосфазен або циклічні фосфазеновмісні аміни полімеризують нітрильні функціональні групи. Отверджувачі на основі фосфазенів (біс-, трис- та тетракіс-малеїмідофенокси-трифеноксициклотрифосфазенові смоли) збільшують швидкість затвердіння, а також надають полімерам вогнестійкість [117,118].

Схеми синтезу деяких амінів наведені на рис.3.7:

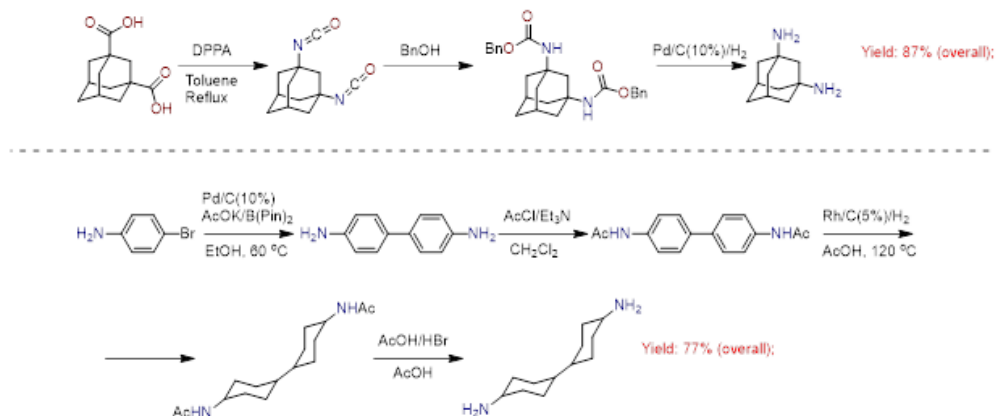


Рисунок 3.7. Одержання діамінових отверджувачів: 1,3-діаміноадамантану та [1,1'-бі(циклогексан)]-4,4'-діаміну.

3.4. Висновки до розділу.

Синтезовані 2 фталонітрильних мономери з різним типом містків у молекулах (-O- та C=O). Виходи фталонітрилів приблизно 90% і вище. Методика синтезу була підібрана індивідуально з можливістю легкого масштабування та зробити синтез більш дешевим і енерговитратним. Дані фталонітрильні мономери мають у складі імідні групи, тому їх взаємодія з лужними середовищами протипоказана, так як імідні цикли можуть розкриватися. Також у рамках наукової роботи було синтезовано декілька діамінів для полімеризації та комбінування з ними. Аліфатичні діаміни синтезовані у вигляді дигідрохлоридів, їх суміщення з фталонітрилами можливе тільки у присутності триетиламіну. Виходячи з цього, для подальшої роботи був вибраний ароматичний діамін (ДДО), який дає термостійкі полімери та є значно дешевшим і доступним, а таких полімеризація з ним відбувається досить легко. Структури фталонітрилів підтверджуються ЯМР спектрами ^1H та ^{13}C . Мас спектрометрія не в змозі їх ідентифікувати, тому що ці молекули руйнуються в процесі аналізу. Наведений список комерційно доступних діамінів. В роботі пропонується дослідження полімерів методами комбінаторної хімії.

РОЗДІЛ 4. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ.

4.1. Одержання фталонітрильних полімерів на основі синтезованих вихідних сполук.

Отримані зразки полімерів та проведено їх рентгеноструктурний аналіз (рис.4.1):

1) отриманих полімеризацією фталонітрилу ФН4 з діаміном у фенолі за методикою (s0627)

2) термічна полімеризація чистого фталонітрилу ФН4 у присутності CuCl за методикою (s0628)

3) полімеризація фталонітрилів ФН4 і ФН5 з 30% мас. Діаміну з ФН4 це s0630, а з ФН5 це s0629

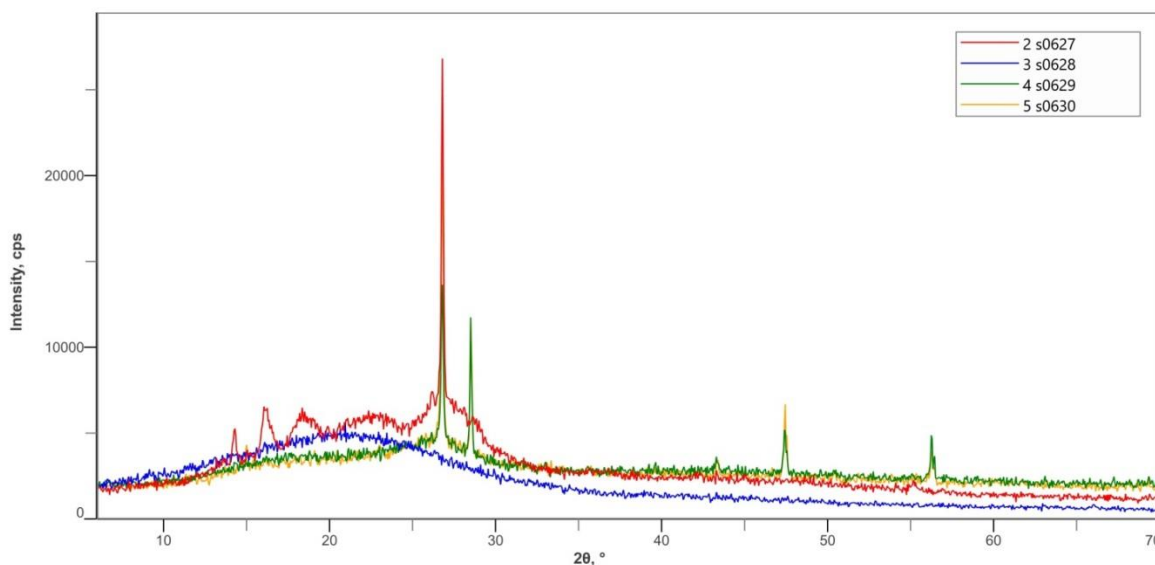


Рисунок 4.1. РСА отверджених полімерів

Як бачимо з аналізу, кількість аморфної фази полімеру, одержаному у фенолі, максимальна.

4.2. Регулювання процесу полімеризації.

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

При затвердінні зв'язуючих нітрильні групи сусідніх молекул реагують між собою, що призводить до утворення зшитої тривимірної сітки з ароматичними гетероциклічними структурами у вузлах і, як наслідок, забезпечує високу термічну стабільність. Однією з головних переваг зв'язуючих на основі фталонітрилів є те, що в процесі затвердіння не відбувається виділення низькомолекулярних летких продуктів. Це дозволяє отримати непористі полімерні матриці з високими експлуатаційними характеристиками

На рисунку 4.2 наведено фотографії, отримані під час дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) поверхні руйнування зразка полімеру

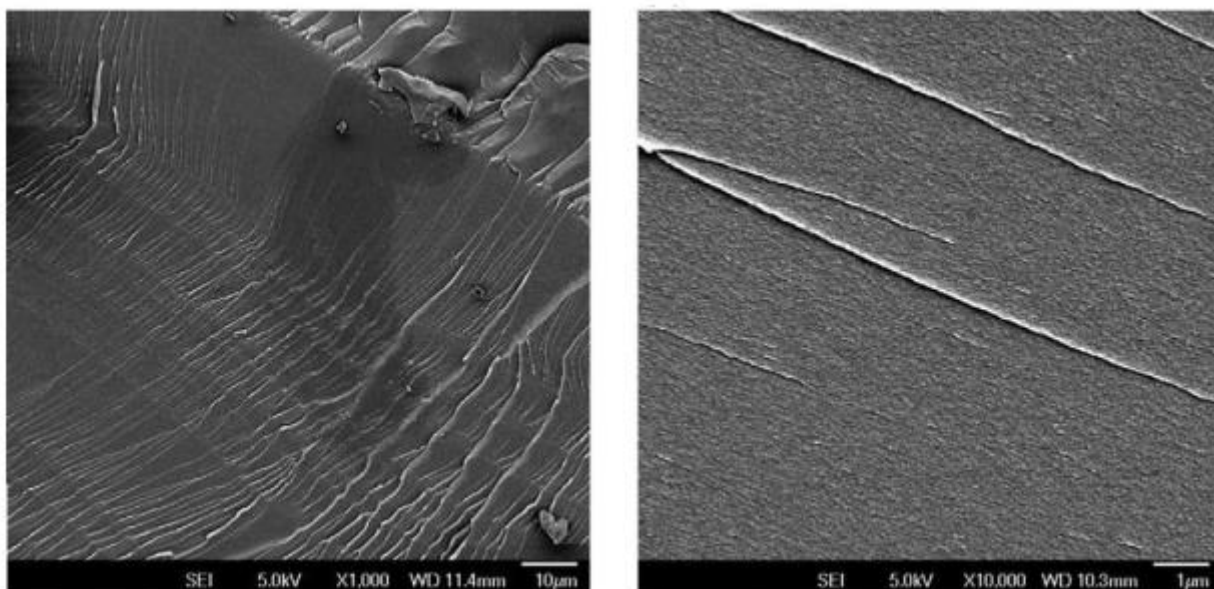


Рисунок 4.2. Поверхня розриву полімеру на основі ФН4 при (a) x1000, (b) x10000 збільшенні.

Отвердження полімеру було досліджене за допомогою ДСК. Це дозволило визначити технологічні режими переробки та отримання композиційних матеріалів та виробів з них на основі даних смол та наповнювачів. Мономерна форма ФН4 продемонструвала лише один ендотермічний пік близько 237°C, пов'язаний з її плавленням, що дозволяє припустити, що реакції отвердження для ціаногруп не мають автокаталітичного характеру. З термограми (рис. 4.3) видно, що при додаванні CuCl при 260°C з'являється екзотермічний пік, що відноситься до затвердіння мономеру, тоді як зазвичай термограми в таких умовах екзотермічний пік затвердіння не спостерігається у зв'язку з надто повільним процесом затвердіння та, відповідно, тепловиділення. Ця поведінка при затвердінні може бути використана для зменшення часу затвердіння.

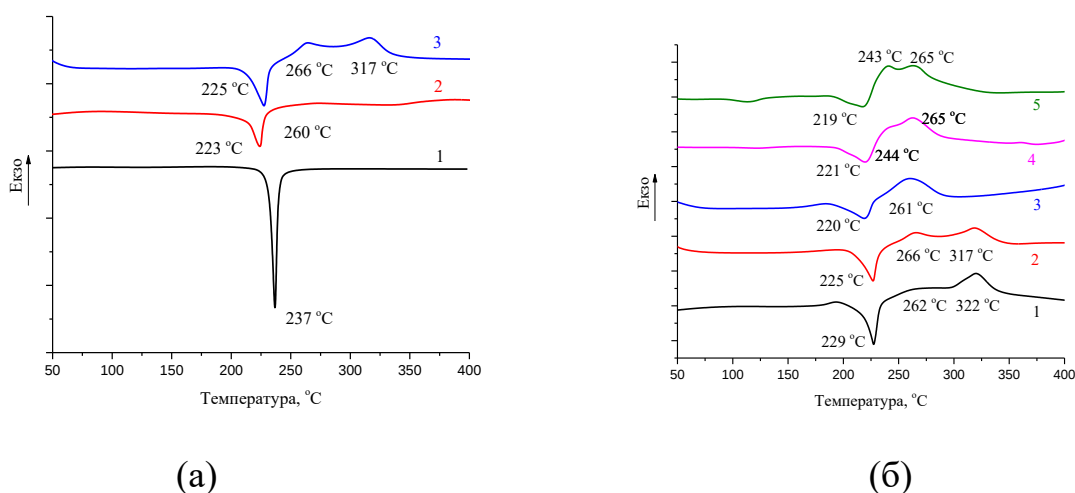


Рисунок 4.3. Криві ДСК ФН4 та представників двох типів преполімерів на його основі: 1- фталонітрил ФН4, 2- ФН4,модифікований CuCl (10 мас%), 3- ФН4, модифікований ДДО (10 мас%) (а); криві ДСК преполімерів на основі ФН4, модифікованого ДДО в різних концентраціях: 1-5 мас.%, 2-10 мас. %, 3-15 мас. %, 4-20 мас. %, 5-30 мас. % (б) діапазон температур експерименту от 50 до 400 °С, швидкість нагрівання 10 °С/хв. (в атмосфері азоту), продувка 50 мл/хв.

В цілому, збільшення частки ДДО, введенного в систему з метою модифікування фталонітрилу, знижує термостійкість полімерів, що утворюються. Для знаходження допустимого компромісу між теплостійкістю отверджених

зв'язуючих і технологічністю отримання виробів з них було досліджено ряд синтезованих олігомерних систем з різним співвідношенням фталонітрильного компонента і модифікатора. У разі додавання 10 мас.% ДДО екзотермічний пік зміщувався у бік нижчої температури (225 °С), після чого з'являвся слабкий екзотермічний пік близько 266 °С, що вказує на те, що отвердження викликано реакцією між ДДО і ціаногрупою. Навпаки, при введенні ДДО (5,00 мас.%) в композицію з ФН4 спостерігався один ендотермічний пік при 229 °С і два нових екзотермічних піку при 262 °С і 322 °С, що вказує на паралельне протікання двох типів процесів. Крім того, продукт модифікування фталонітрилу ДДО має температуру плавлення, що значно відрізняється від температури плавлення окремих компонентів (наприклад, рис. 4.4), що свідчить про утворення продукту, який являє собою преполімер, а не суміш двох речовин.

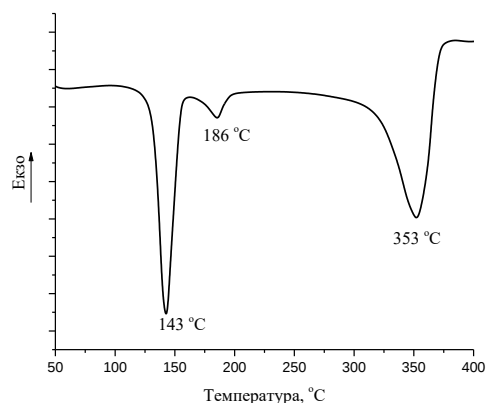


Рисунок 4.4. Крива ДСК продукту реакції ДДО з ФН4 в мольному співвідношенні 2:1.

При подальшому збільшенні вмісту ФН4 інтенсивність екзотермічного піку при температурі близько 262 °С ставала сильнішою, тоді як екзотермічний пік близько 322 °С мав тенденцію поступово зміщуватися вперед у бік нижчої температури. Крім того, ентальпія реакції отвердження такої композиції збільшувалася при 260°С, але різко зменшувалася при 320°С. Екзотермічний пік при температурі 320 °С змістився до положення 243 °С на кривих для композицій із вмістом олігоіміду 20 і 30 мас.%. Результати показали, що конверсія ціаногруп

значно прискорюється і має тенденцію відбуватися при більш низькій температурі за рахунок збільшення вмісту активних атомів водню в преполімері, обумовленого введенням ДДО.

Таблиця 4.1. Ступінь отвердження преполімерів на основі ФН4, модифікованого ДДО з різним масовим вмістом.

Вміст модифікатора, мас %	ΔH (Дж/г)		Ступінь отвердження
	$\Delta H_{\text{повна}}$	$\Delta H_{\text{залишкова}}$	
5	455,25	10,88	97,61
10	427,83	6,59	98,27
15	567,69	6,53	98,33
20	525,55	9,09	98,46
30	462,93	7,73	98,85

З таблиці 4.1 видно, що ступінь конверсії фталонітрильних груп для всіх преполімерів перевищує 97%.

Використання каталізатора на основі ацетилацетонату міді та толуолсульфокислоти ($\text{Cu}(\text{AcAc}) / \text{TsOH}$) зменшує час і температуру затвердіння фталонітрильних мономерів порівняно із зразками, затвердженими у присутності Бис[4-(4-амінофенокси) феніл] сульфон (п-БАФС), проте у разі використання ДДО відбувається повніше затвердіння.

Полімеризація фталонітрильних мономерів, як правило, відбувається у дві стадії. На першій стадії при температурі 250-260°C при нагріванні суміші фталонітрильного зв'язуючого з ароматичним діаміном на кривій ДСК спостерігаються ендотермічні піки та один екзотермічний пік. Ендотермічні піки відносяться до процесу плавлення вихідних компонентів суміші, а поява екзотермічного піку пов'язана з протіканням швидкої реакції (10-15 хвилин) між діаміном та мономером. Типова крива ДСК, що спостерігається при

полімеризації фталонітрильних мономерів присутності ароматичних діамінів, на прикладі ФН4 і 30% мас. ДДО (ініціатор), наведена на рис 4.5.

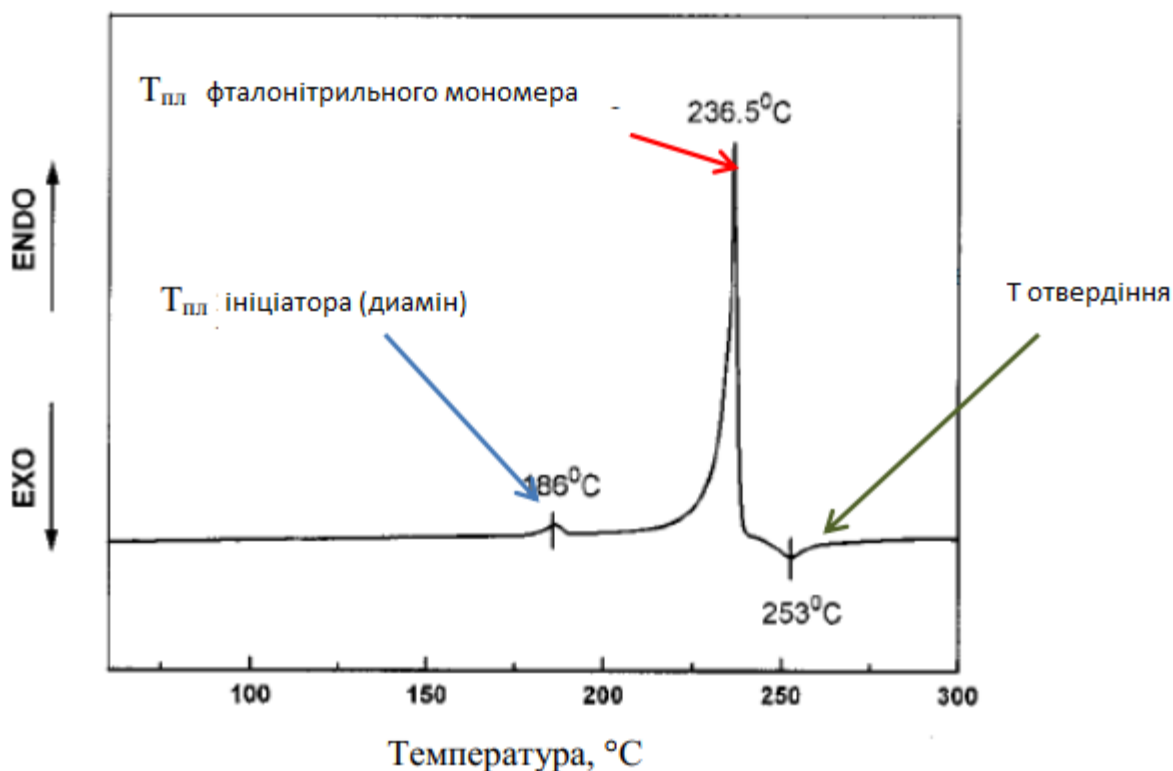


Рисунок 4.5. Типова ДСК крива затвердіння фталонітрильних мономерів присутності ароматичних діамінів на прикладі ФН4 (30% мас.) ДДО (ініціатор).

Зв'язуюче, отримане на першій стадії в результаті реакції фталонітрильного мономеру з діаміном, іноді називають В-стадією зв'язуючого і зазвичай має низьке значення температури склування. Наприклад, зв'язуюче, утворене при затвердінні ФН4 має температуру склування в інтервалі температур 70–90°C. Такі зв'язуючі розчиняються в багатьох органічних розчинниках і можуть протягом тривалого часу зберігатися при кімнатній температурі. З літературних джерел відомо, що внаслідок реакції нуклеофільного приєднання аміну до фталонітрилу утворюється ізоіндолін [119, 120]. На підставі цього факту вважається, що при термічній полімеризації фталонітрильного мономеру в присутності ароматичних діамінів утворюється поліізоіндолін [121].

Механізм утворення поліізоіндолінової структури наведено на рис. 4.6.

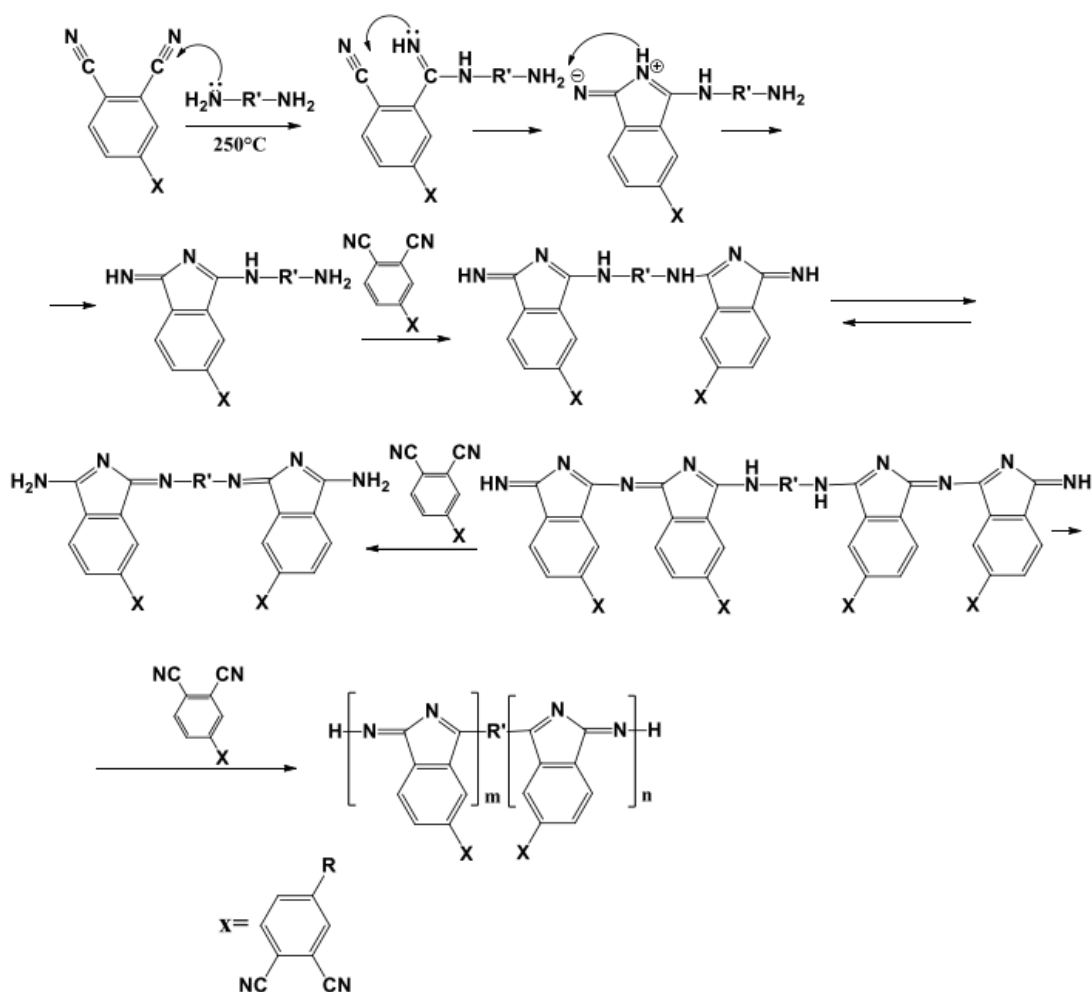


Рисунок 4.6. Механізм утворення поліізоіндолінової структури при затвердінні фталонітрильних зв'язуючих ароматичними діамінами при 250°C.

На другій стадії формполімер нагрівають протягом тривалого часу при підвищених температурах (325-375 ° C) (постотвердження). При цьому відбувається перегрупування з утворенням тривимірної полімерної сітки, що складається з триазинових структур (рис. 4.7) [48]. Отриманий термостійкий, нерозчинний полімер має високу температуру склування, а також має високу термічну та термоокислювальну стабільність. Умови проведення постотвердження можуть впливати на механічні властивості полімеру. У таблиці 3.3 наведено дані щодо впливу умов постотвердження на межу міцності при розтягуванні полімеру на основі ФН4. При витримуванні полімеру за температури

315°C протягом 100 годин спостерігається зниження межі міцності через окислення на повітрі.

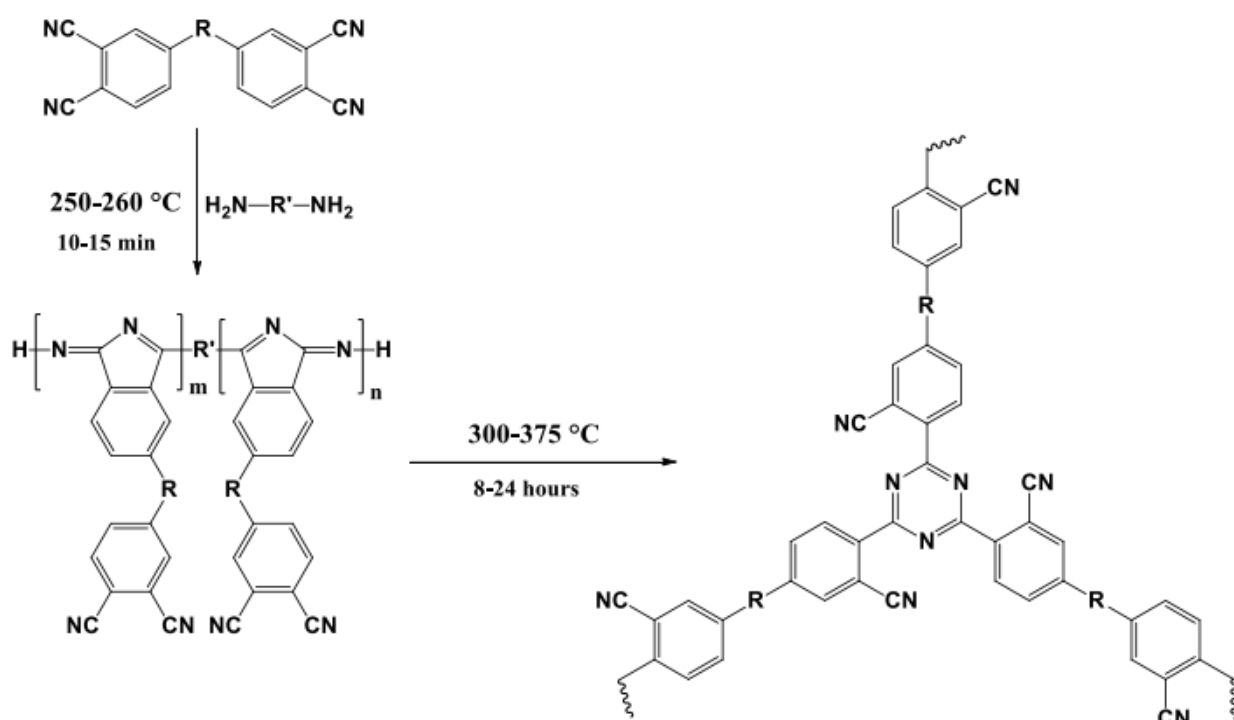


Рисунок 4.7. Затвердіння та постотвердження фталонітрильних зв'язуючих .

Таблиця 4.2. Вплив умов твердження на механічні властивості полімеру на основі ФН4.

T(°C)	Умови отвердження/постотвердження		Межа міцності при розтягуванні [МПа]
	Час (год)	Атмосфера	
315	24	Повітря	94±17
350	12	Аргон	94±21
375	12	Аргон	80±7
315	100	Повітря	72±5

Швидкість виділення теплоти в результаті реакції постотвердження лежить нижче межі виявлення калориметра, що свідчить про дуже повільне протікання процесу. Реакція полімеризації у присутності 30% діаміну за стандартних умов затвердіння проходить приблизно протягом 30- 48 годин. До того ж, при

використанні стандартних умов затвердіння достатньо складно отримати повністю затверділий полімер через випаровування отверджувального агента. Використання мікрохвильового випромінювання дозволяє значно прискорити реакції утворення крос-зшивок, в результаті яких утворюється тривимірна полімерна сітка і знизити температуру проведення процесу.

4.3. Дослідження в'язкості фталонітрильних полімерів.

Нами були проведені реологічні випробування для двох типів синтезованих систем, отриманих взаємодією фталонітрилів ФН4 і ФН5 з ДДО для аналізу їх поведінки при отвердженні. Чистий ФН4 показав низьку в'язкість (0,1 Па·с) до 400 °С через повільну швидкість його полімеризації (рис. 4.8).

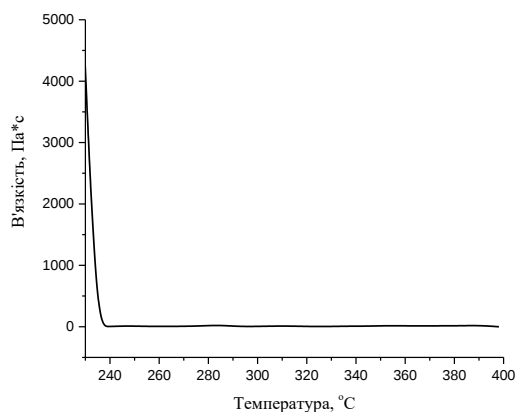


Рисунок 4.8. Реологічна поведінка ФН4.

З додаванням ДДО (8 мас.%) в'язкість системи різко знизилася при 220 °С (мінімальна в'язкість становить 0,3 Па·с), що передбачає підвищену гнучкість модифікованого молекулярного ланцюга олігомеру (рис. 4.9 та 4.10).

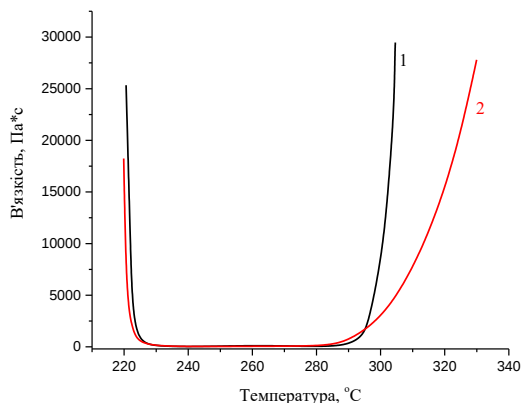


Рисунок 4.9. Співставлення реологічної поведінки олігомерної системи ФН4-ДДО (8%) (1) та ФН5-ДДО (8%) (2).

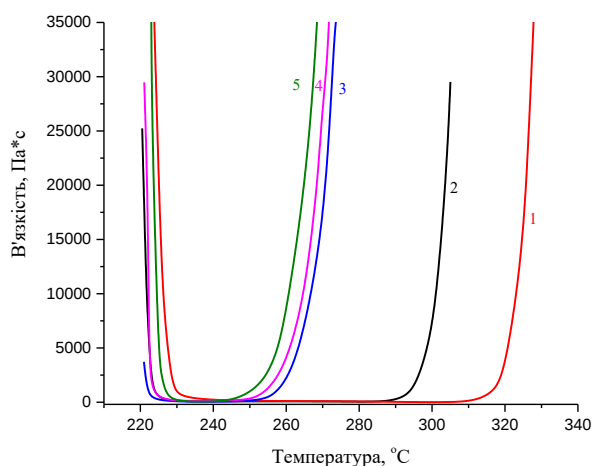


Рисунок 4.10. Реологічні криві олігомерів на основі ФН4, модифікованого ДДО з масовою часткою 1-5 мас.%, 2-8 мас.%, 3-15 мас.%, 4-20 мас.%, 5-30 мас.%. Швидкість нагрівання 2°C на хвилину.

При нагріванні цієї олігомерної системи до 277 °C в'язкість поступово зростала, що вказує на початок гелеутворення. У порівнянні з ФН5, модифікованим ДДО, в'язкість продукту реакції ФН4 з ДДО на початковому етапі демонструвала аналогічну поведінку (мінімальна в'язкість становить 3 Па·с), а потім різко зросла приблизно при 287 °C (на 10 °C вище, ніж у продукту модифікування ФН5 ДДО), забезпечуючи розширене вікно переробки. У цілому нині, зростаючий нахил реологічної кривої після гелеутворення може

опосередковано вказувати на зміни у швидкості отвердження [74]. Таким чином, різкий нахил реологічної кривої вище 287 °С ще раз підтвердив прискорення полімеризації, обумовлене модифікацією фталонітрильного компонента ДДО. Крім того, при збільшенні вмісту ДДО з 5 до 30 мас.% (рис. 4.10) вікно переробки олігомерної композиції значно звужувалося і відповідно знижувалася температура, що відповідає запуску процесу гелеутворення.

Динамічна в'язкість розплавів фталонітрильних зв'язуючих залежить як від реакційної здатності і концентрації діаміну, так і від температури розплаву. Ароматичний діамін ДДО має низький тиск пари (летючість) при високих температурах порівняно з іншими ароматичними діамінами. Також через наявність електроноакцепторних груп п-БАФС, м-БАФС, ДДС є менш реакційноздатними в порівнянні з ароматичними діамінами, що містять електронодонорні групи (п-АФБ, м-АФБ, ДДО). Використання як ініціаторів полімеризації ароматичних діамінів, що містять кисень, дозволяє збільшити інтервал перероблюваності завдяки їх малій реакційній здатності. В'язкість фталонітрильних зв'язуючих змінюється в залежності від концентрації затверджувального агента (рис. 4.11)

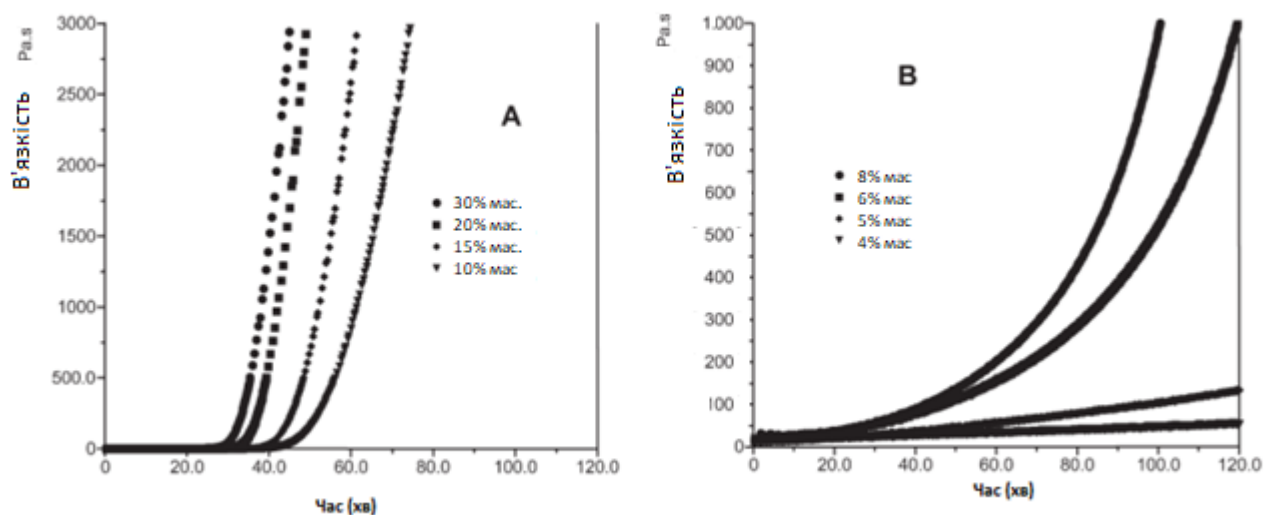


Рисунок 4.11. В'язкість фталонітрильних зв'язуючих як функція від концентрації ДДО та часу при 240 °С. (А) Для ФН4, що містять 30-10% мас. діаміну та (В), що містять 8-4 % мас. діаміну.

З емпіричних даних було знайдено, що оптимальна концентрація ДДО для отвердіння фталонітрильних мономерів становить 30 мас. %.

На рисунку 4.12 показано, як змінюються в'язкості фталонітрильних розплавів чотирьох зв'язуючих в залежності від типу використовуваних діамінів як затверджувачів при температурі 260 ° С.

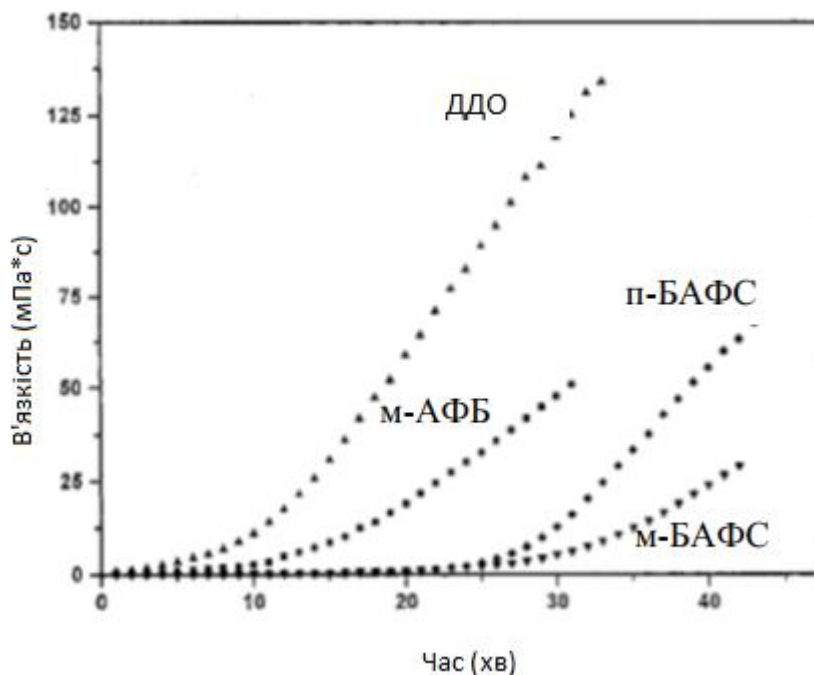


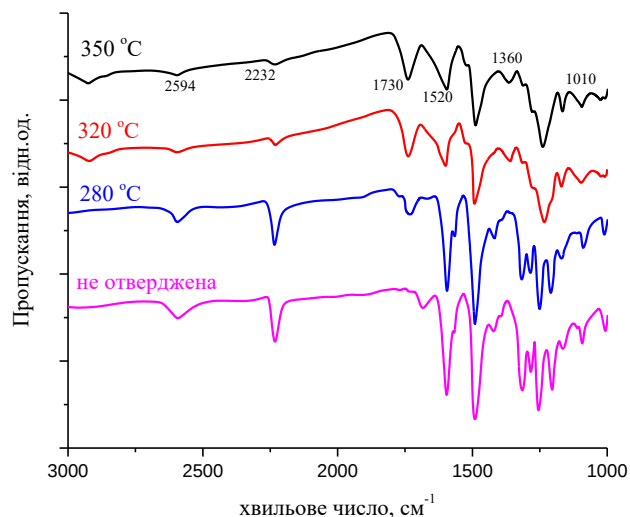
Рисунок 4.12. Залежність в'язкості розплавів фталонітрильних зв'язуючих від типу використовуваних діамінів як затверджувачів при температурі 260°С на прикладі ФН4.

4.4. Аналіз механізму впливу діамінодіфенілоксида на полімеризацію фталонітрилів.

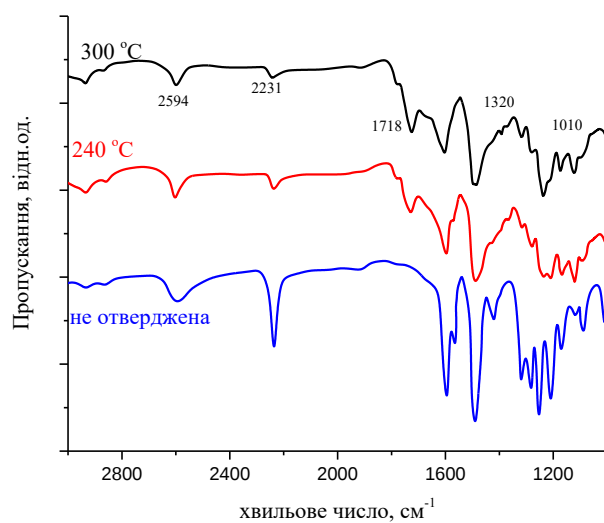
Результати показали, що ступінь полімеризації преполімеру підвищувалася із збільшенням вмісту ДДО в умовах експерименту.

Для аналізу структурних перетворень у модифікованих олігомерних системах у процесі отвердження використовували дані ІЧ-спектроскопії (FTIR).

Для композиції з 10% ДДО (рис. 4.13) пік поглинання, що спостерігається при 2232 (або 2220) см^{-1} , був віднесений до вільної ціаногрупи, і його інтенсивність, очевидно, зменшувалась в ході розвитку процесу отвердження.



(a)



(б)

Рисунок 4.13. ІЧ-спектри форполімерів із вмістом ДДО 10 (а) та 30 (б) мас. %.

Спектри ІЧ реєструвалися в діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в атмосфері повітря.

Після отвердження при 280 °C утворюються ізоіндолові структури, що підтверджується появою смуги при 1730 cm^{-1} [123,124,125]. Крім того, після отвердження при 320 °C були виявлені смуги при 1360 cm^{-1} і 1520 cm^{-1} , пов'язані з розтягуванням триазинового кільця [126]. Тим часом слабка смуга поглинання при 1010 cm^{-1} була віднесена до валентного коливання фталоціанінового кільця [124,127]. Наявність фталоціанінових кілець, що утворилися в ході реакції отвердження олігомерної системи, що містить ДДО, була також підтверджена УФ-спектрами (рис. 4.17).

Інфрачервоні спектри вказують на необхідні функціональні групи, але залишки нітрільних груп вказують на недостатність полімеризації (рис. 4.14, 4.15), порівнюючи с даними таблиць 4.3 і 4.4

Таблиця 4.3. Сигнали функціональних груп у ФН4.

Sample No.	Compound	Imide (cm^{-1})	Nitrile (cm^{-1})	Aromatic (cm^{-1})	—Si(CH ₃)— (cm^{-1})	—C(CF ₃) ₂ — (cm^{-1})	—CO— (cm^{-1})	Ether (cm^{-1})
3	XII	1775 1720 1360 740	2220	1595 1485 1080	—	—	—	1275

ATR

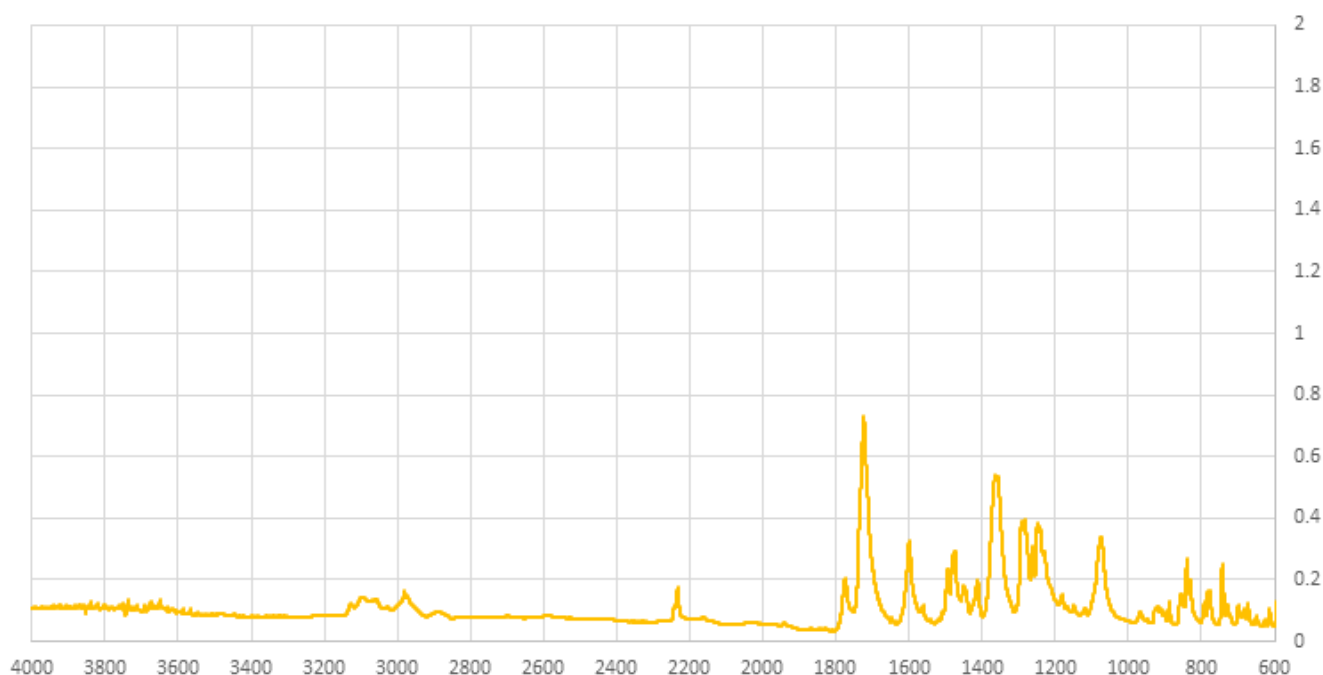


Рисунок 4.14. ІЧ спектр ФН4, отвердженому з ДДО.

Таблиця 4.4. Сигнали функціональних груп у ФН5

Sample No.	Compound	Imide (cm ⁻¹)	Nitrile (cm ⁻¹)	Aromatic (cm ⁻¹)	—Si(CH ₃)— (cm ⁻¹)	—C(CF ₃) ₂ — (cm ⁻¹)	—CO— (cm ⁻¹)	Ether (cm ⁻¹)
4	ХІІІ	1780 1725 1360 715	2220	1595 1490 1080	—	—	1665	—

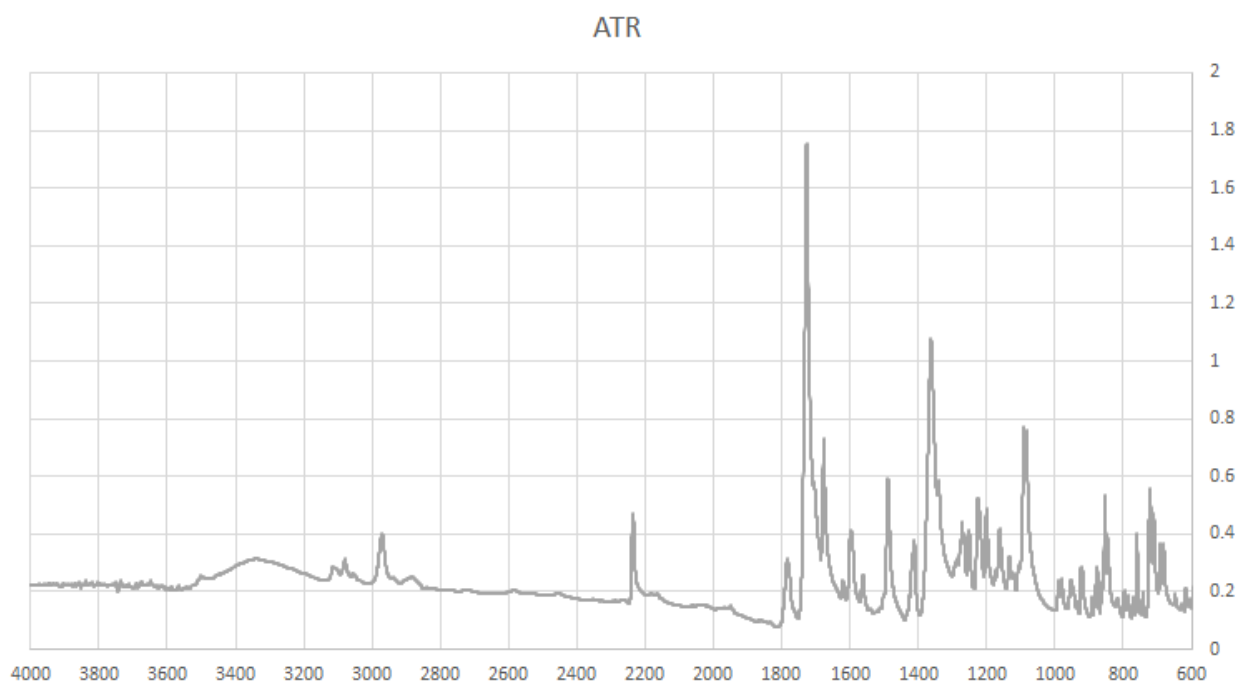


Рисунок 4.15. ІЧ спектр ФН5, отвердженому з ДДО.

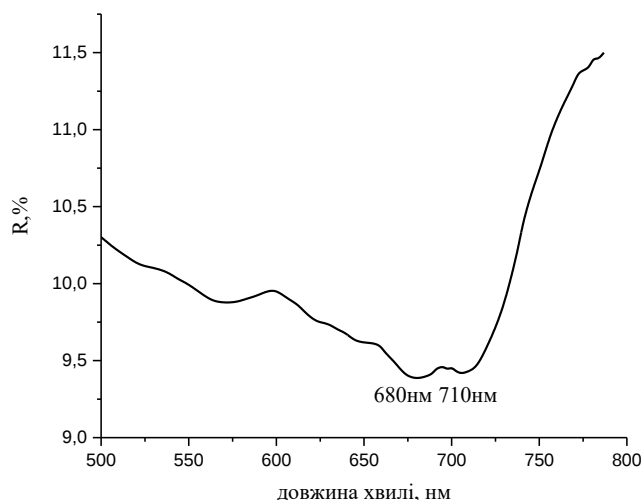


Рисунок 4.16. Спектр відбиття в системі ФН4-ДДО в УФ- та видимому діапазоні.

Два піки відбиття при 680 нм і 710 нм були віднесені до характерних піків, обумовлених присутністю фталоціанінових кілець [128]. Більш того, не спостерігалось явних змін у ІЧ-спектрі полімеру, що містить 10 мас.% ДДО, отвердженого при 350 °С, порівняно зі спектром полімеру, отриманого при 320 °С. Екзотермічний пік при температурі близько 317 °С на кривій ДСК для цієї системи відображав реакцію формування триазинових та фталоціанінових кілець, тоді як екзотермічний пік при 266 °С був пов'язаний з утворенням ізоіндолових структур. Крім того, інтенсивність смуги при 2594 cm^{-1} , пов'язаної з розтягуванням зв'язків N-H в ДДО, явно послаблювалася в процесі отвердження, що вказує на участь відповідних зв'язків у реакції отвердження. В цілому, зміни в ІЧ-спектрах для олігомерної системи, модифікованої ДДО, на різних стадіях її полімеризації вказують на помітні відмінності у формуванні полімерної сітки, порівняно з процесами, що протікають у вихідному фталонітрilі.

В той же час, смуга поглинання ціаногруп у ІЧ-спектрах вихідного фталонітрilьного мономеру зазнавала значно менших змін у процесі отвердження. У свою чергу, інтенсивність смуги 2232 cm^{-1} (валентні коливання) у спектрах, отриманих для олігомерної системи ФН4-ДДО, зменшувалася з

підвищенням температури, що вказує на каталітичну сополімеризацію мономерів за рахунок включення ДДО в полімерну сітку.

Крім того, для ФН4 з 30 мас.% ДДО після отвердження при 240 °С інтенсивність поглинання ціаногрупи (2231 см^{-1}) значно знизилася, з'явилися характерні смуги триазинового та ізоіндолового кілець при 1320 см^{-1} і 1718 см^{-1} відповідно (рис. 4.13 б).

Крім того, з підвищенням температури отвердження інтенсивність поглинання, обумовлена присутністю ізоіндолових кілець, стала більшою, ніж у термореактивних матеріалів, отверджених при 240 °С. У поєднанні з даними, представленими на рисунках 4.13а і 4.13б очевидно, що температура утворення триазинових і фталоціанінових кілець поступово змінювалася від 320°С до 243°С із зміною кількості модифікатора (ДДО) від 10 до 30 мас.%.

Отже, при отвердженні фталонітрилів у присутності ДДО 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 таких композицій за даними ДСК. Більш того, при подальшому збільшенні вмісту модифікуючого агента інтенсифікується взаємодія фталонітрильного мономеру з аміногрупами з утворенням додаткових проміжних продуктів реакції, що приводить до утворення триазинових та фталоціанінових кілець при нижчих температурах, що приводить до прискореного формування більш термостійких структур.

Дослідження одержаних фталонітрильних полімерів показало, що добре узгоджується з опублікованими даними, що в структурі полімерів в різних співвідношеннях присутні кілька типів циклів. Найбільш значну роль відіграє співвідношення фталоціанінових груп до триазинових (рис.4.17).

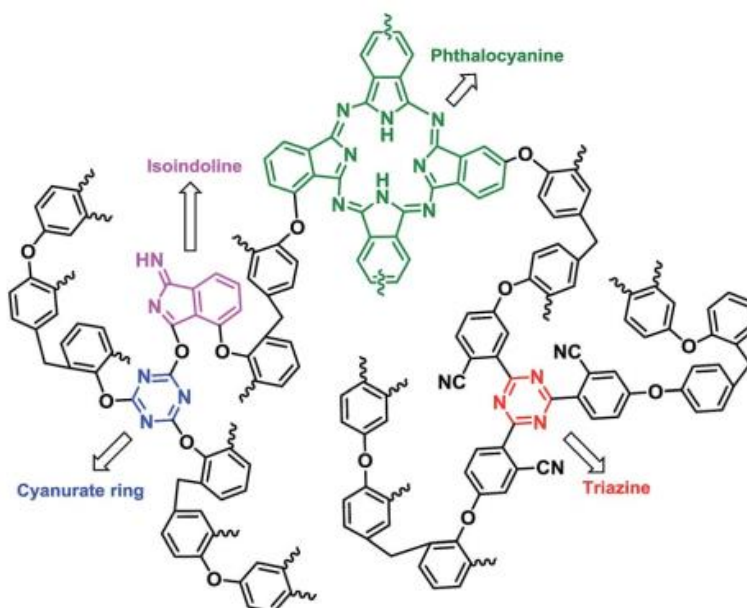
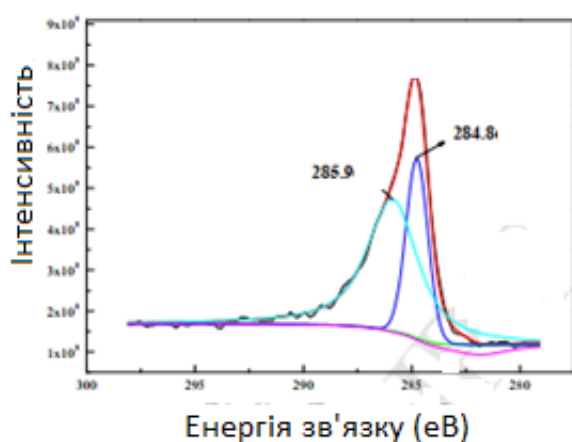


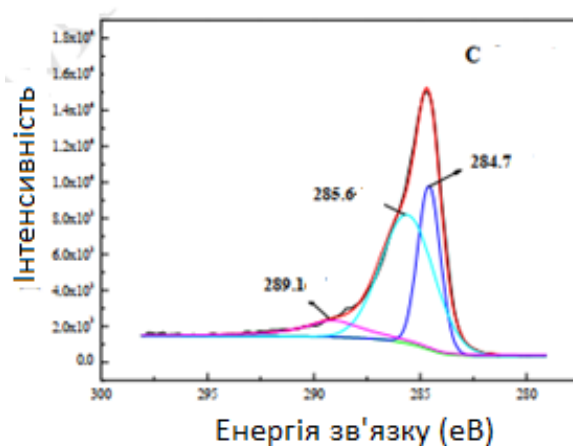
Рисунок 4.17. Структура полімеру, отвердженому ДДО.

Співвідношення можна визначати ІЧ спектроскопією, але рентгено-фотоелектронна спектроскопія має більшу точність. XPS спектрами визначали інтенсивності піків, по яких визначали співвідношення груп (рис. 4.18, 4.19), попередньо витримали мономер під високими тисками, що вплинуло на напрямок полімеризації.

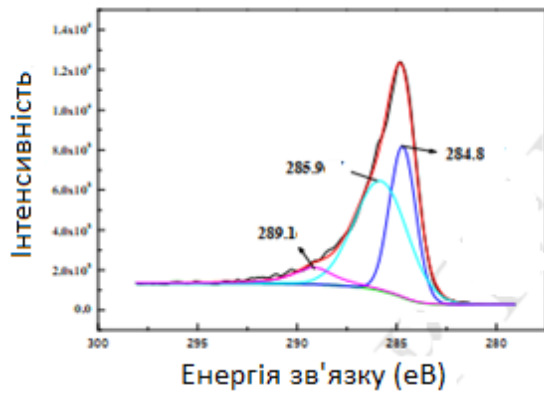
а)



б)



в)



г)

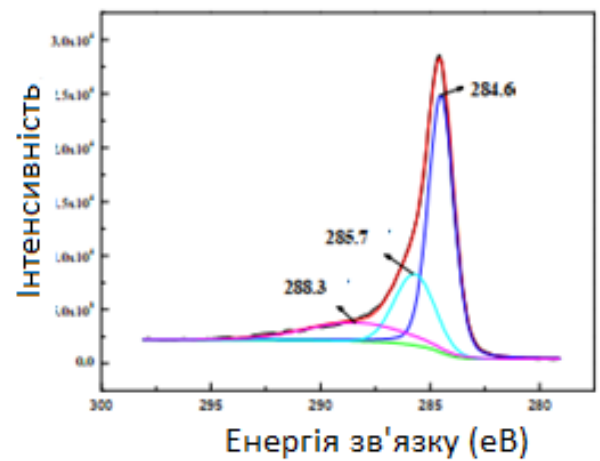
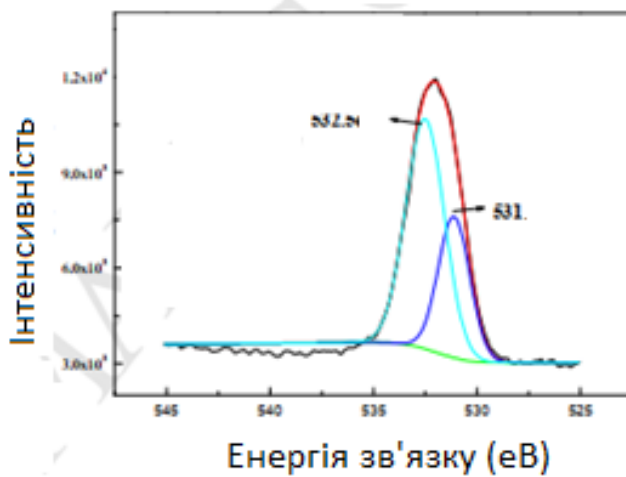
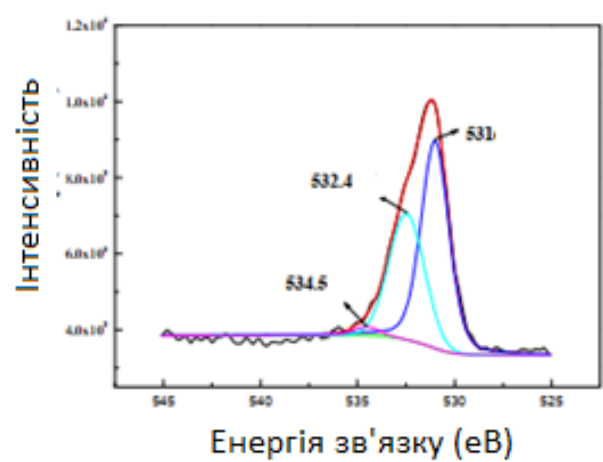


Рисунок 4.18. XPS спектри (рентгено-фотоелектронна спектроскопія) по вуглецю (відносні частки циклів) продукту полімеризації мономеру, попередньо обробленого при тиску: а) – 0,75 ГПа, б) – 1,0 ГПа, в) – 1,25 ГПа, г) – 1,5 ГПа.

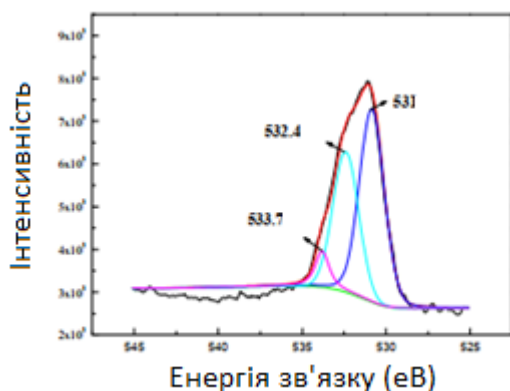
а)



б)



в)



г)

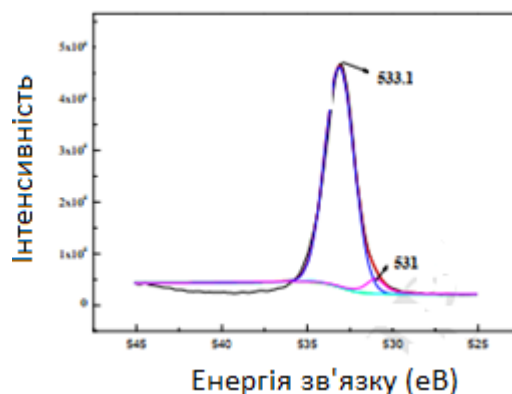


Рисунок 4.19. XPS спектри (рентгено-фотоелектронна спектроскопія) по кисню (відносні частки циклів) продукту полімеризації мономеру, попередньо обробленого при тиску: а) – 0,75 ГПа, б) – 1,0 ГПа, в) – 1,25 ГПа, г) – 1,5 ГПа.

Попередньо оброблені тиском композити на основі фталонітрилів були доповані наночастинками бору. Сполука бору розкладалася у композиті при нагріванні. Встановлена залежність, що чим більше фталоціанінових груп у композиті, тим менший середній розмір наночастинки бору (рис. 4.20):

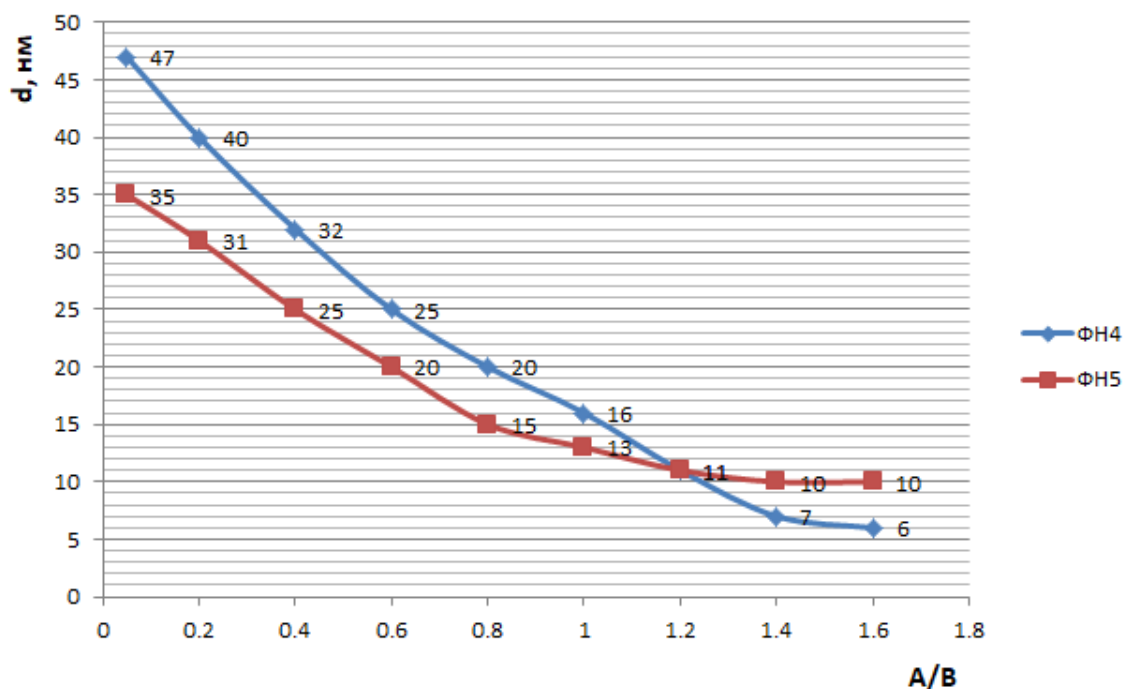


Рисунок 4.20. Залежність середнього діаметру наночастинок бору від співвідношення фталоціанінових до триазинових циклів.

У свою чергу вміст фталоціанінових циклів зростає при підвищенні тиску, яким оброблювали попередньо мономер. Чим більше тиск, тим більше вміст фталоціанінових груп.

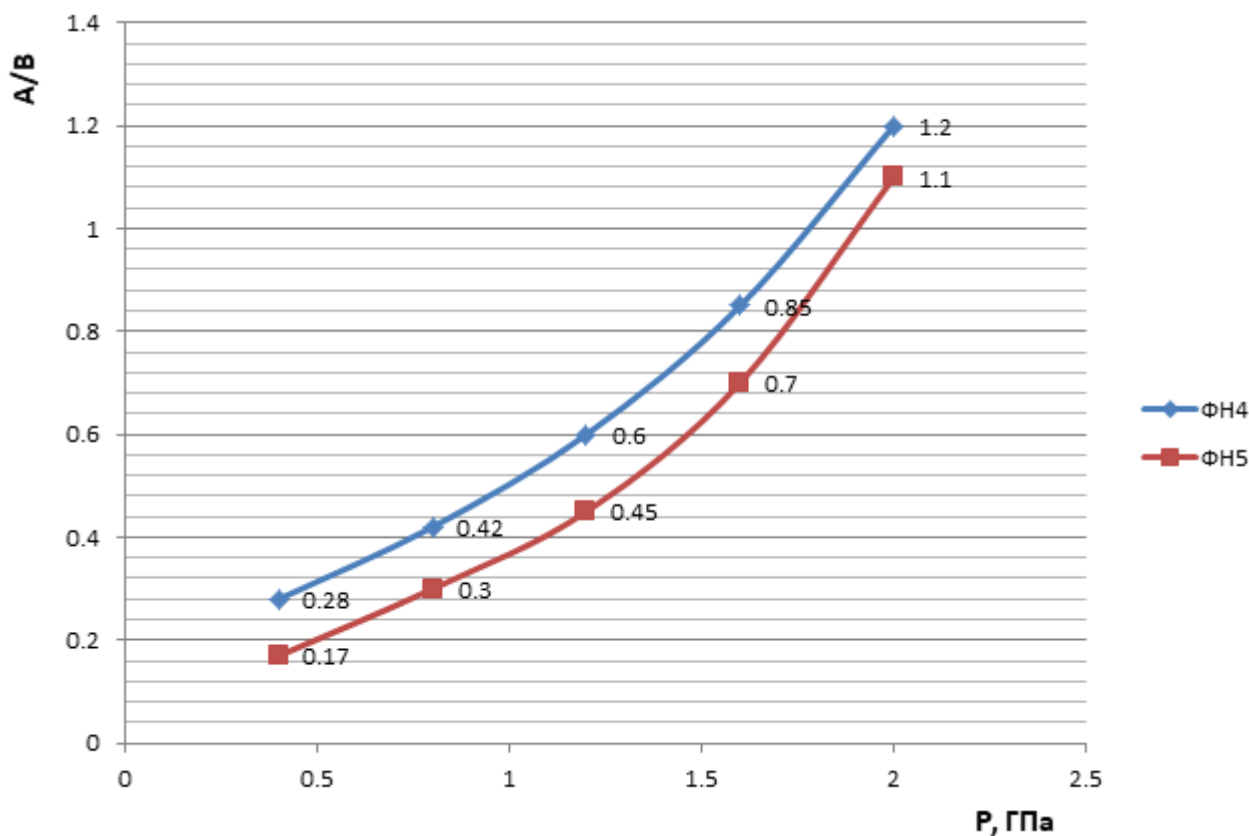
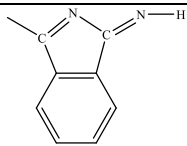
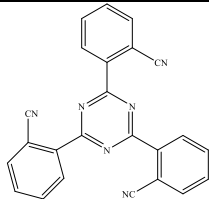
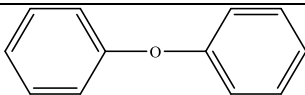
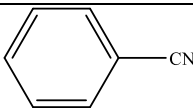
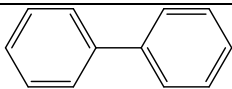


Рисунок 4.21. Залежність співвідношення фталоціанінових та триазинових циклів у складі фталонітрильного полімеру від тиску попередньої обробки олігомерного зв'язуючого

Для оцінки механізму отвердження олігомерів на основі фталонітрилів були також залучені методи газової хроматографії та мас-спектрометрії (таблиця 4.5).

Таблиця 4.5. Склад летких компонентів, що виділяються продуктом отвердження фталонітрилу, модифікованого ДДО при 800 °С.

№	Продукти руйнування при 800 °С (леткі продукти)	Вміст(%)
1		31,00
2		27,05
3		22,30
4		11,65
5		7,60

Леткі продукти деструкції отриманих термореактивних матеріалів, що утворюються при 800 °С, переважно складаються з фрагментів триазинового кільця та ізоіндолових структур. При цьому в продуктах піролізу не виявлено фталоціанінову кільцеву структуру, оскільки вона залишається переважно у складі коксового залишку.

Ці дані, а також результати ІЧ та УФ-спектроскопії, дають можливість підтвердити, що в ході реакцій отвердження подібних систем утворюється велика кількість триазинових та фталоціанінових структур з певним співвідношенням між ними, яке залежить від технологічної передісторії зразка, із значно меншою кількістю ізоіндолових структур.

Ці результати загалом показали, що полімеризація фталімідів може бути прискорена за рахунок введення модифікуючого агента з високою каталітичною активністю і великою кількістю активних атомів водню, а структури тріазину та

ізоіндолу, що утворюються в реакції отвердження, дозволяють ввести в реакцію полімеризації більше нітрильних груп.

4.5. Визначення основних характеристик полімеру.

4.5.1. Дослідження термічної та термоокислювальної стабільності продуктів отвердження модифікованих фталонітрильних зв'язуючих.

Загалом полімери, отримані із фталонітрильних мономерів, що містять жорсткі ароматичні зв'язуючі фрагменти, такі як феніленовий або біфеніленовий, мають більш високу термічну стабільність і модуль пружності в порівнянні з полімерами, отриманими з мономерів, що містять алкільні та інші термічно нестійкі фрагменти. Від вибору отверджуючого агента залежить структура отриманого полімеру, а тим самим його термічні характеристики. До того ж використання металовмісних отверджувальних агентів призводить до зменшення термоокислювальної стабільності фталонітрильних полімерів. При збільшенні тривалості та температури постотвердження в основному відбувається збільшення ступеня затвердіння, внаслідок чого утворюються крос-зшивки і формується розвиненіша тривимірна полімерна сітчаста структура, що призводить до збільшення температури склування ($T_{ст}$) (рис. 4.22) та термічної стабільності полімеру.

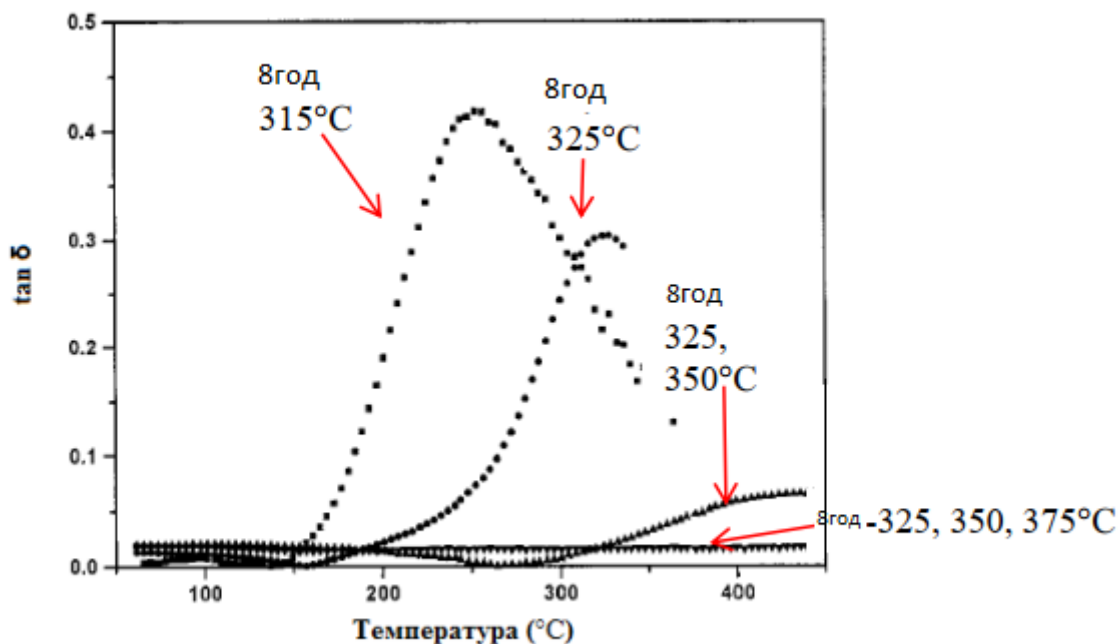


Рисунок 4.22. Вплив умов постотвердження на температуру склування фталонітритрильного полімеру.

Вплив умов постотвердження на термічну стабільність полімеру на основі ФН4 показано на рисунку 4.23. На ньому а, б, с, d – зразки полімеру, постотверджені за таких умов: (а) 270°C протягом 5 год, 300°C протягом 5 годин; (б) 270°C протягом 5 годин, 300°C протягом 5 годин, 340°C протягом 5 годин; (с) 270 °C протягом 5 год, 300 °C протягом 5 годин, 340 °C протягом 5 год, 370 °C протягом 5 год; (d) 300°C протягом 5 годин, 340°C протягом 5 год, 370°C протягом 5 год, 400°C протягом 5 год.

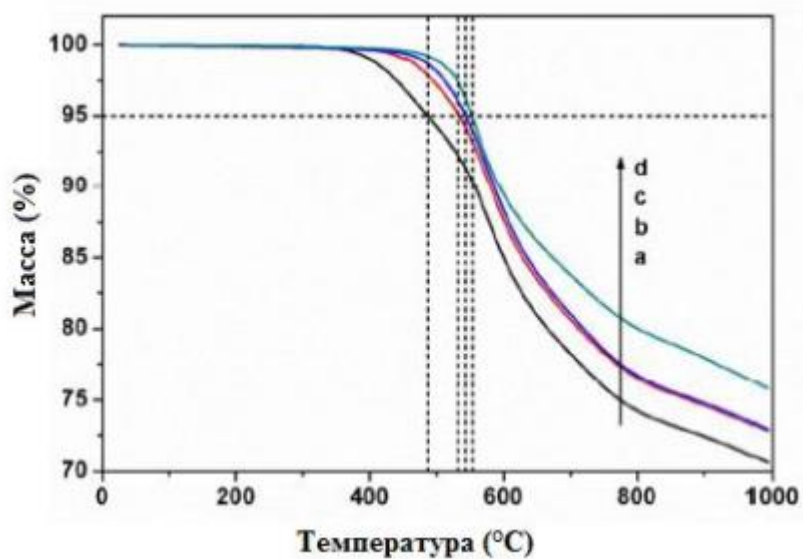


Рисунок 4.23. Вплив умов отвердження на термічну стабільність полімеру на основі ФН4.

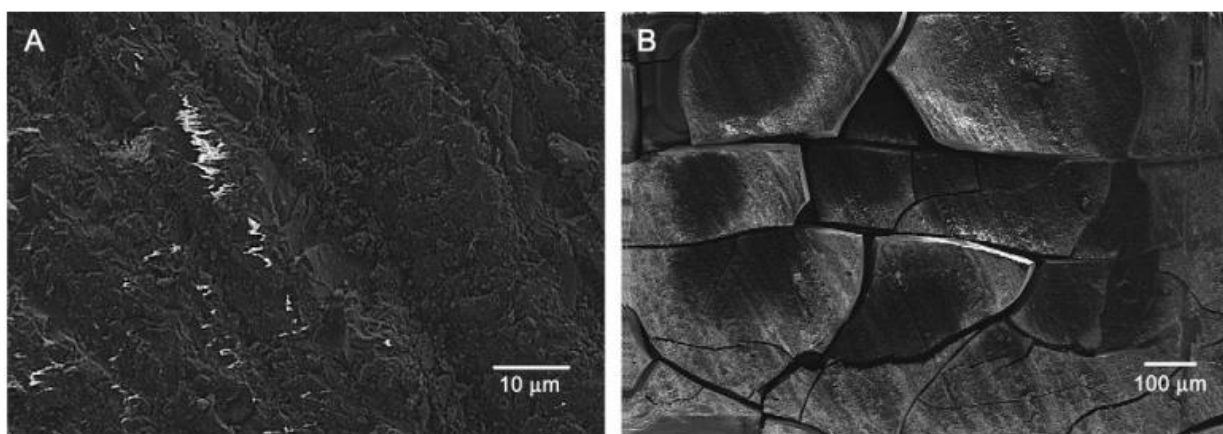


Рисунок 4.24. Фотографії, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії, при дослідженні полімеру на основі ФН4: До (А) та після (В) довготривалого термоокислювального старіння.

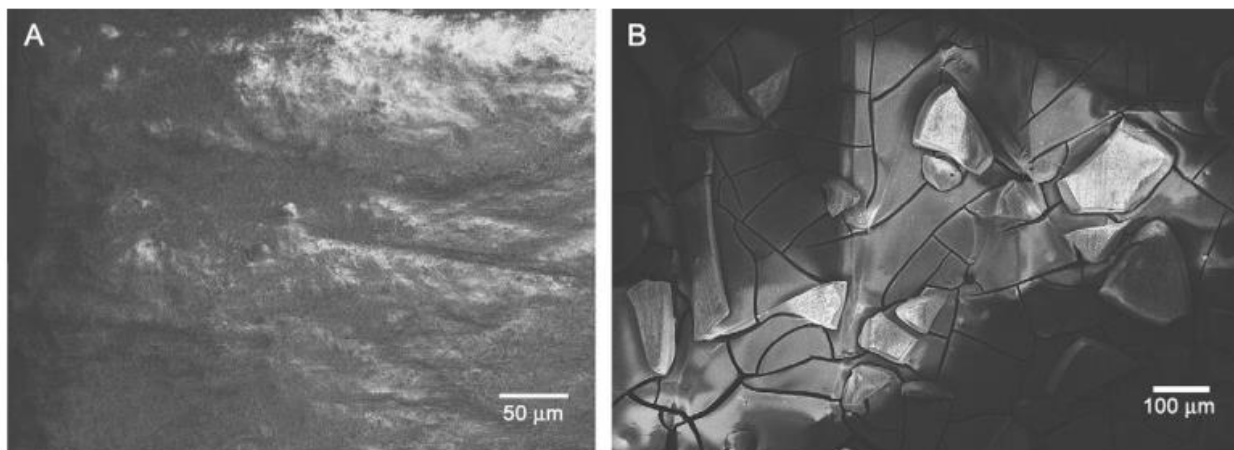
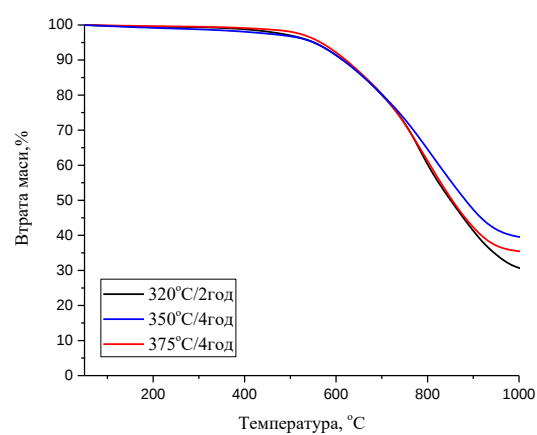
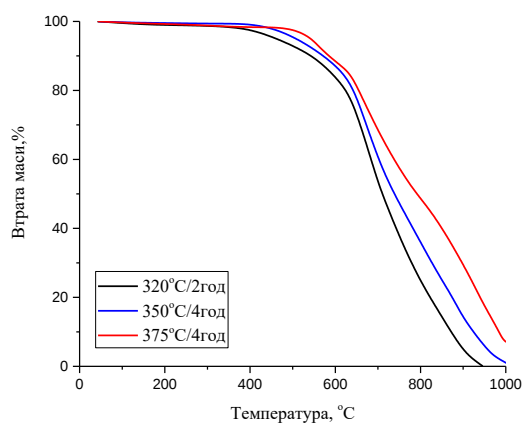


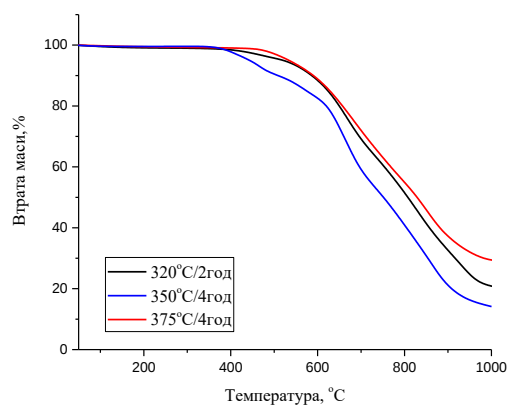
Рисунок 4.25. Фотографії, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії, при дослідженні полімеру на основі ФН5: До (А) та після (В) тривалого термоокислювального старіння.

Термічну та термоокислювальну стабільність отриманих полімерів досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА) при температурі 50–1000 °С в атмосфері N_2 та на повітрі (рис.4.26, рис. 4.27 та табл. 4.6).

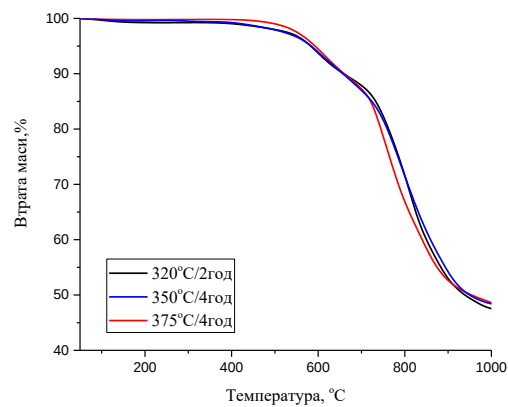


(a)

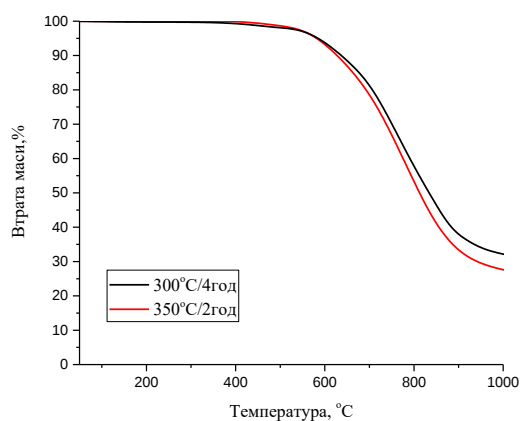
(б)



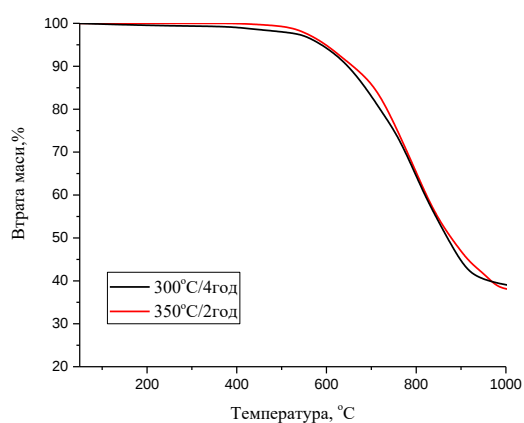
(B)



(Г)

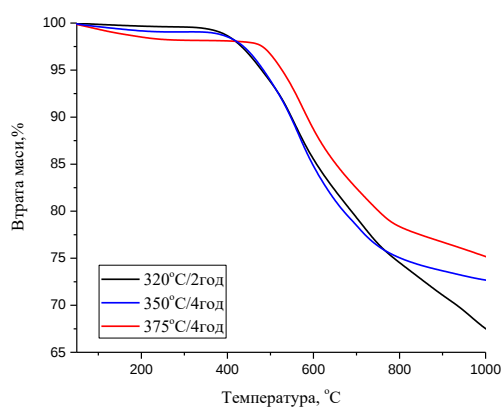


(д)

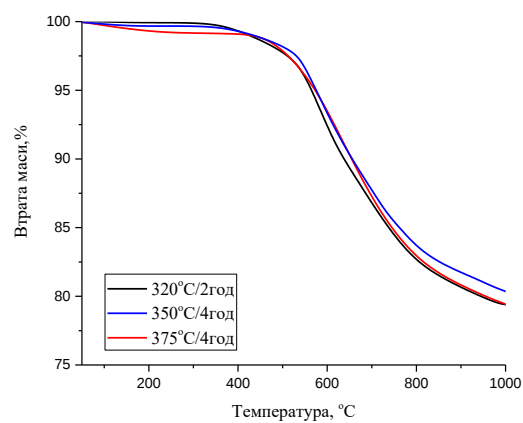


(е)

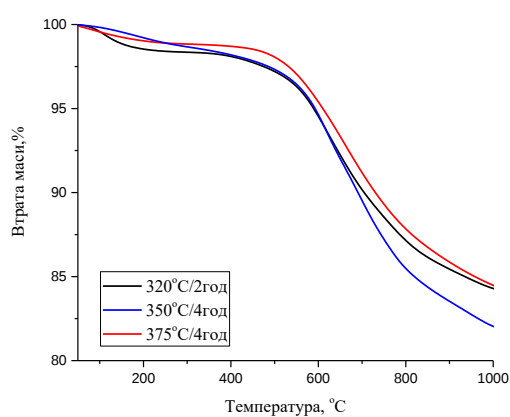
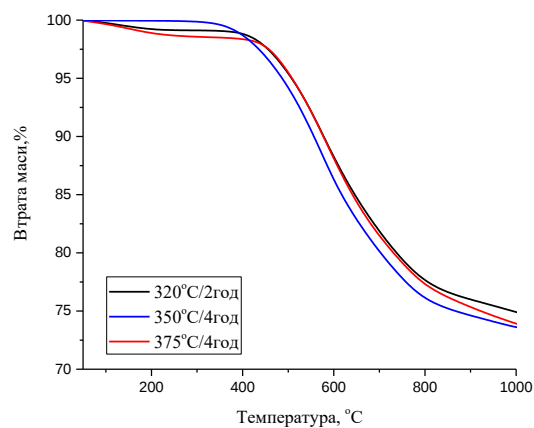
Рисунок 4.26. Криві ТГА для системи ФН4–ДДО (а) та для системи ФН5–ДДО із вмістом модифікатора 5, 10, 15, 20, 30 мас. % (б, в, г, д, е відповідно) в атмосфері повітря; продувка 40 мл/хв.



(а)

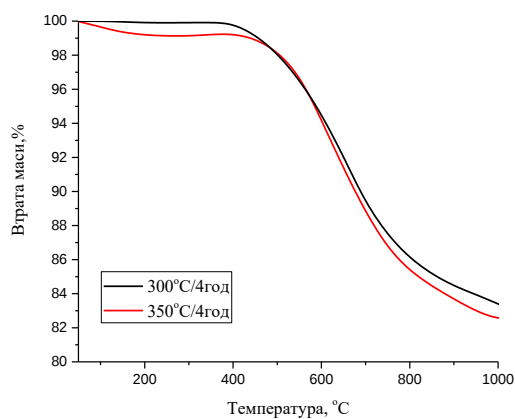


(б)

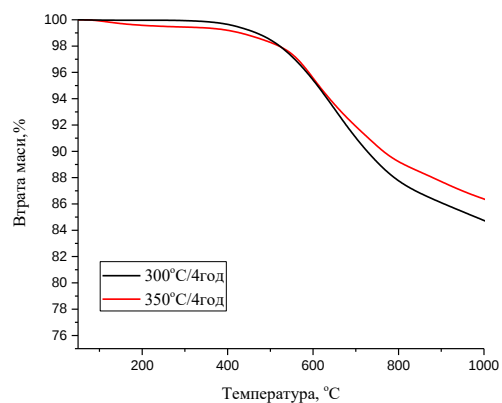


(в)

(г)



(е)



(ж)

Рисунок 4.27. Криві ТГА для системи ФН4–ДДО (а) та для системи ФН5–ДДО із вмістом модифікатора 5, 10, 15, 20, 30 мас. % (б, в, г, д, е відповідно) в атмосфері азоту; продувка 40 мл/хв.

Таблиця 4.6. Термічна стабільність преполімерів ФН4 та ФН4–ДДО, отверджених при різних температурах.

Вміст модифікатора, мас%	Умови отвердження	В азоті(N ₂)		В повітрі	
		Td5(°C)	Коксовий залишок	Td5(°C)	Коксовий залишок
ФН4+CuCl	320 °C/2год	487	67,41	462	0,00
	350 °C/4год	492	72,60	516	0,80
	375 °C/4год	538	75,80	542	6,40
5	320 °C/2год	492	73,53	460	13,97
	350 °C/4год	534	74,79	537	21,78
	375 °C/4год	535	73,86	547	28,45
10	320 °C/2год	570	79,30	568	31,10
	350 °C/4год	580	80,30	565	40,60
	375 °C/4год	578	79,50	575	35,90
15	320 °C/2год	590	84,21	591	48,22
	350 °C/4год	596	82,09	597	47,61
	375 °C/4год	609	84,20	597	48,40
20*	320 °C/4год	594	83,31	595	32,20
	375 °C/4год	592	83,23	596	28,64
30	320 °C/4год	613	84,87	598	38,93
	375 °C/4год	615	86,52	598	38,17

* модифікатор–ДДО

В атмосфері N₂ Td5 становила 487 °C і 538 °C для немодифікованого полімеру, отриманого шляхом отвердження при 320 °C і 375 °C відповідно, при цьому різниця була викликана густиною зшивки та зміною співвідношення вмісту циклічних структур різної будови. У той же час для сополімеру ФН4 з ДДО, отвердженого при 375 °C, Td5 склала 580 °C, тобто збільшилася на 42 °C, а коксовий залишок залишився на рівні 80%.

Підвищення термічної стабільності при введенні в реакційну систему ДДО можна пояснити його вищою каталітичною активністю, обумовленою більшою рухливістю атомів водню NH-груп у складі таких сполук порівняно з чистим фталонітрилом у присутності CuCl. Це приводить до більш глибокої конверсії ціаногруп (в процесі отвердження) за більш низької температури. В окислювальному середовищі термореактивні структури, що утворюються в процесі отвердження композицій, що містять CuCl, не демонструють достатньої стійкості. Порівняно з ними фталонітрильні полімери, модифіковані ДДО з концентрацією 5-30% мас. показали значно кращу термічну стабільність як в інертному, так і в окислювальному середовищі за тієї ж температури і часу термообробки.

Полімери, отримані з таких олігомерних композицій, отвердженні при різних температурах, проявляли майже однакові термічні властивості та спротив термоокислюванню. Рівноважний ступінь конверсії нітрильних груп для олігомерів, модифікованих ДДО, досягається близько 320 °С, тоді як для композицій, що модифікованих CuCl, характерна температура становить 375 °С. Цей результат можна пояснити більш високою реакційною здатністю аміногруп, пов'язаних з імідними циклами. Такий ефект проявився для всіх досліджених концентрацій модифікаторів. У зв'язку з виявленою високою активністю діамінів в реакціях сополімеризації з фталонітрилами, виникає питання про присутність і роль вільних радикалів у реакційних системах, що розглядаються. Ця проблема заслуговує на окреме, глибше вивчення. Крім того, температури 5% втрати маси для сополімерів, що містять діаміни, мають близькі значення на повітрі і в атмосфері азоту, що свідчить про високу термоокислювальну стабільність подібних систем. Зокрема, цей показник для полімеру, отриманого з реакційної композиції, що містила 15 мас.% олігонітрилу, досягав 597 °С, а коксовий залишок при 1000 °С становив 48,40% на повітрі. Це вказує на неадитивний характер впливу діаміна модифікатора на властивості полімеру, що сприяє значному підвищенню термічної стабільності та стійкості до термічного окислення фталонітрильних систем. Однак термічна та термоокислювальна

стабільність термореактивних полімерів пов'язана також із густину зшивки [49]. При вмісті ДДО більше 20 мас.% велика кількість аміногруп вступала в реакцію з ціаногрупами, що знижувало густину зшивання отвердженого продукту і призводило до зниження термостійкості.

Мікрофотографії поверхні термореактивного матеріалу, отриманого сополімеризацією фталонітрилу 4 з ДДО (10 мас.%), до і після випробувань ТГА (на повітрі), представлені на рис.4.28:

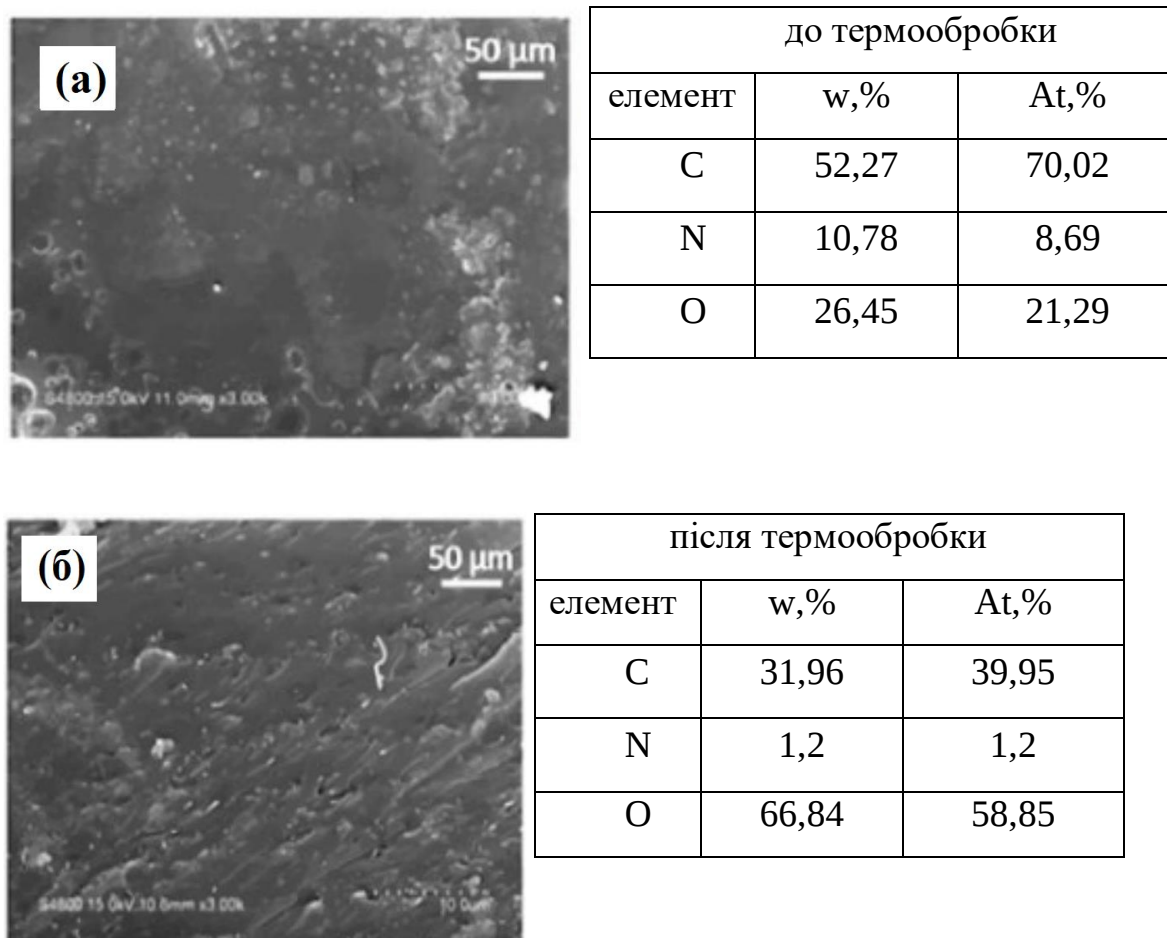


Рисунок 4.28. Електронномікроскопічні зображення та елементний склад поверхні модифікованого ФН4 до (а) та після (б) термообробки.

При цьому морфологічні особливості поверхні термореактивних матеріалів демонструють очевидні відмінності для зразків до та після термоокислювальної обробки. Зокрема, елементний аналіз свідчить про збільшення вмісту кисню та

азоту на поверхні зразків при окислювальній обробці. Крім того, реакційноздатні групи, що містять С і N поступово вступали в реакцію з киснем і перетворювалися на сполуки С/О та N/O. У той же час на поверхні термореактивного матеріалу утворювався ущільнений дегідрогенізований шар складу C_xN_y , що запобігає інтенсивній дифузії окислювального агента.

4.5.2. Термомеханічні властивості.

Динамічний механічний аналіз (ДМА) використали для опису термомеханічних властивостей обох груп досліджуваних полімерів (рис. 4.29).

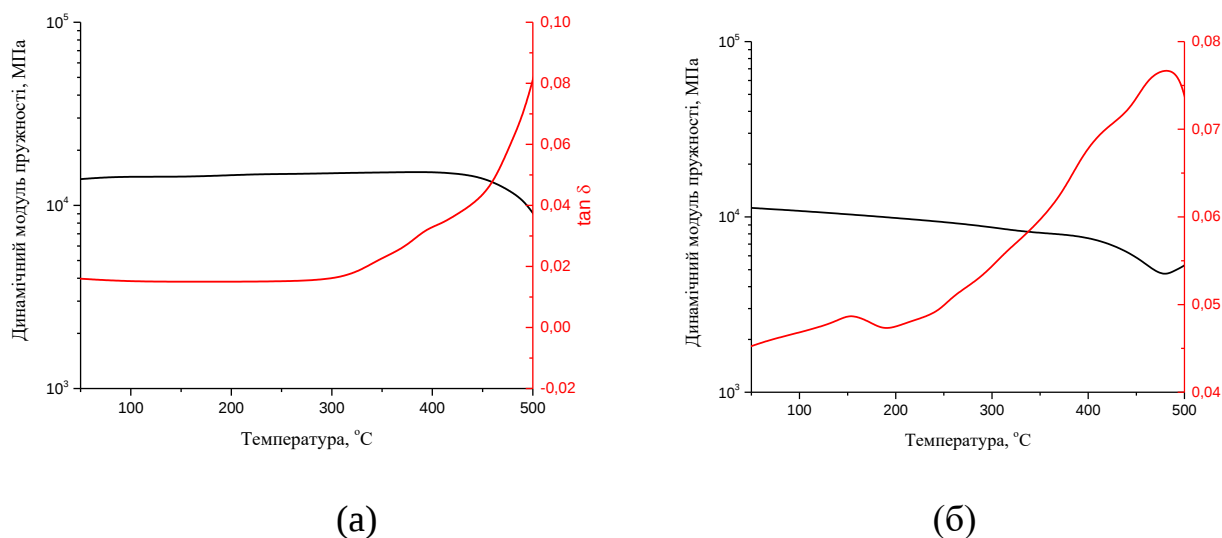
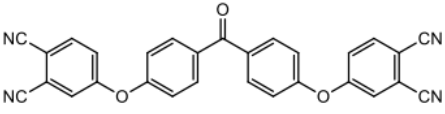
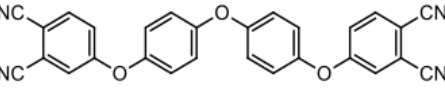
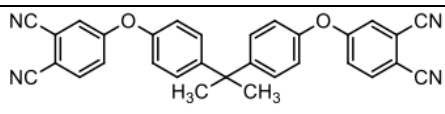
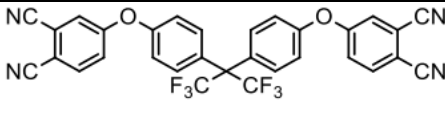
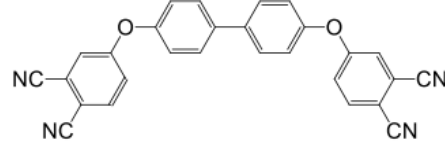
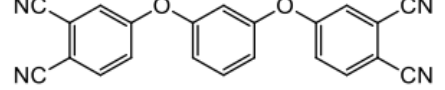
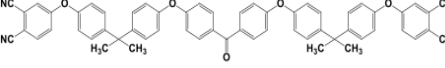
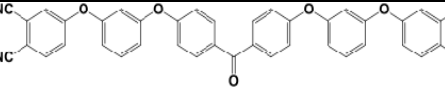


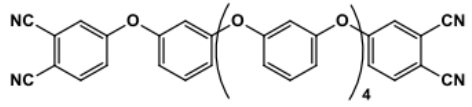
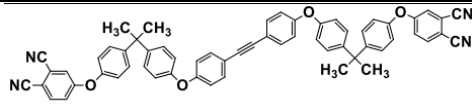
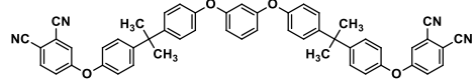
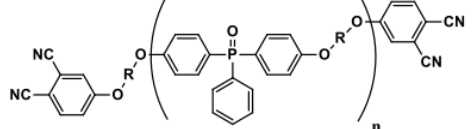
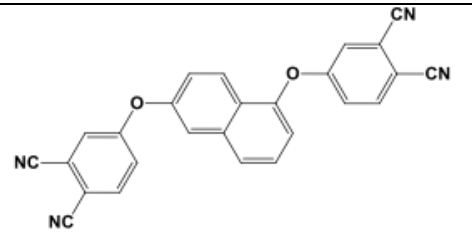
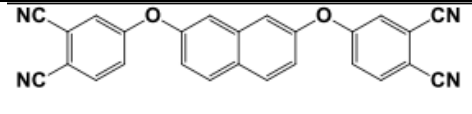
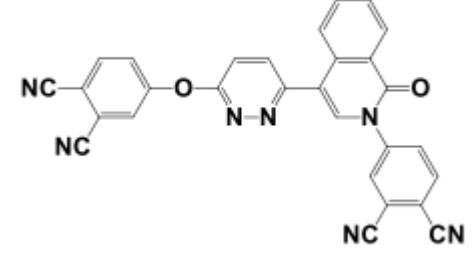
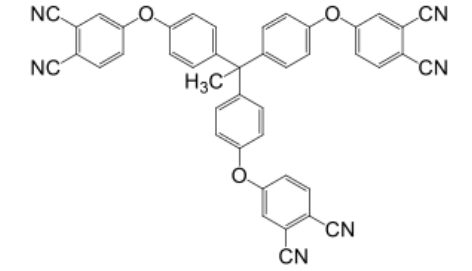
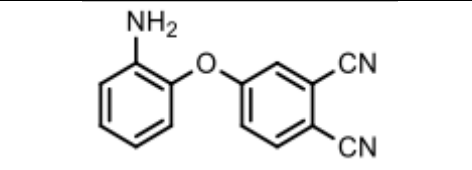
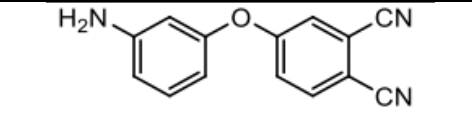
Рисунок 4.29. Результати ДМА термореактивних продуктів отвердження систем ФН4-ДДО (а) та ФН4-CuCl (б); швидкість нагрівання 5 °C/хв. , частота-1.0 Гц.

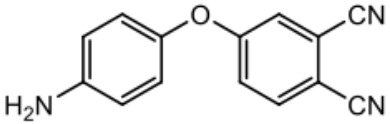
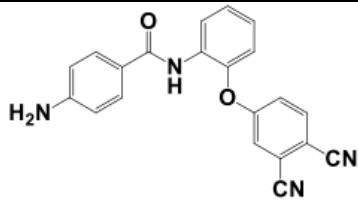
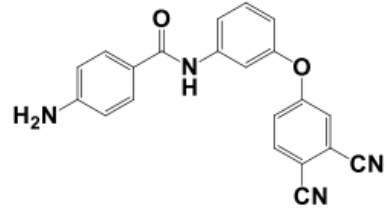
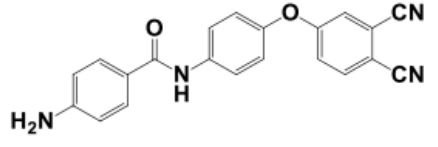
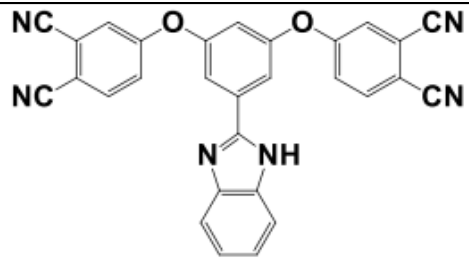
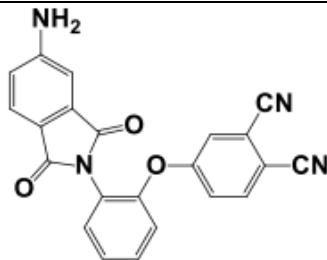
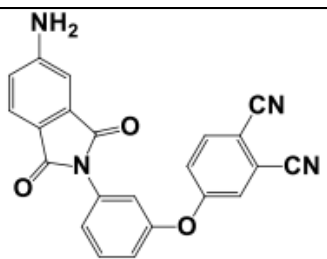
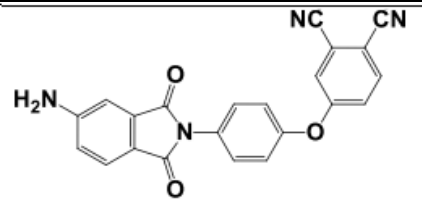
З підвищенням температури модуль пружності отверджених матеріалів практично не змінився, що дозволяє припустити, що обидві смоли мають високі термомеханічні властивості. Модуль пружності полімеру на основі ФН4, модифікованого ДДО, досягав 15,6 ГПа, тоді як модуль пружності отвердженої композиції, модифікованої CuCl, становив 10,9 ГПа. Ця тенденція зберігається для всіх досліджених концентрацій двох типів фталонітрилів. Більш того, $\tan \delta$ для отверджених композицій з ДДО не мав повного піку, навіть коли температура

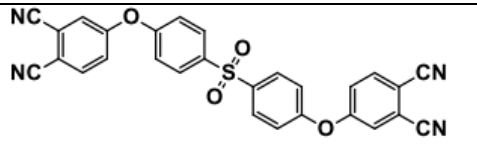
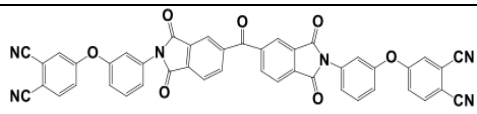
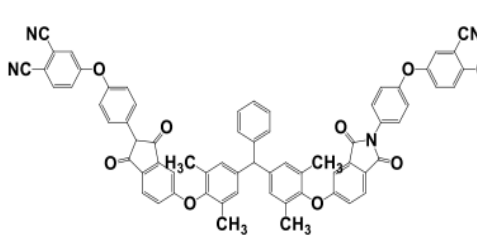
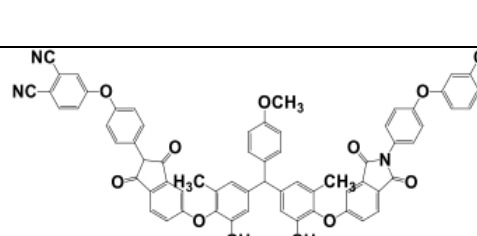
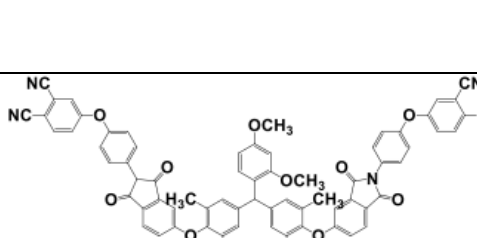
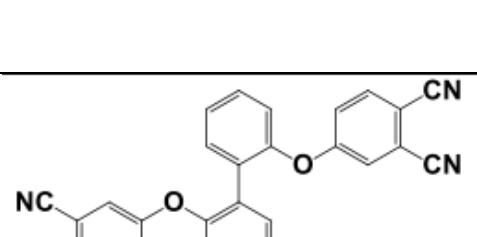
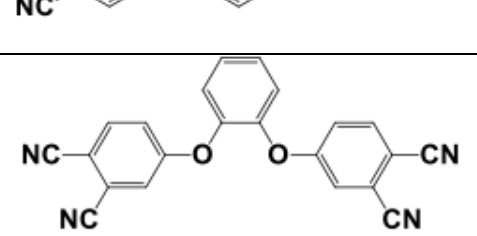
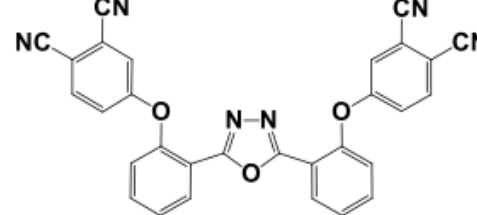
наближалася до 500 °С, порівняно з полімерами на основі композицій з CuCl (максимум tg фіксується при 474 °С). Таким чином, сополімери з ДДО мають робочі температури, що перевищують ці ж показники для CuCl полімерів.

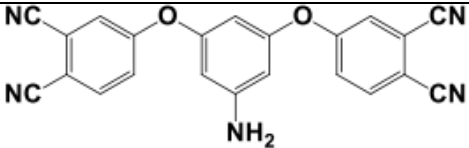
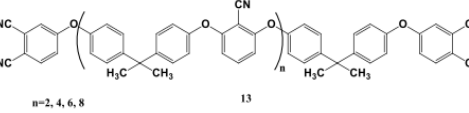
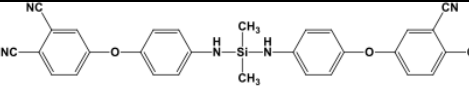
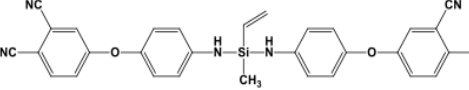
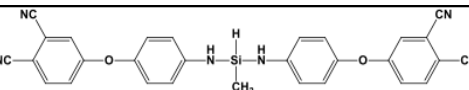
Таблиця 4.7. Термічні характеристики фталонітрильних мономерів та затверділих полімерів на їх основі.

Структурна формула	Tпл/Tст, °С, мономера	Tст., °С полімера	T5% (°С) N ₂ /повітря	КО N ₂ /повітря, %	Посилання
	216-218				[25]
	191-193				[129]
	194-200	>450	490/450	72-73(N ₂)	[37]
	235-238	>450	500/460	67,5 (N ₂)	[37]
	235	>450	500	71-73(N ₂)	[37]
	185-190	>500	527	70(N ₂)	[111]
	75	>550	~570	80 (N ₂) (повітря)	[130]
	60	>550	78 (N ₂) (повітря)		[131]

	42	>550	513	73 (N ₂)	[97]
	60-80	>450	495/505	70 (N ₂)	[130]
	60-80	>450	70(N ₂)		[32]
	75-90	>450	~490/495	56-65/4,3-8	[30]
	222	>465	553/549	75,80	[90]
	195	411	495/506	70/0	[36]
	291-292		506– 514/ 519 – 521	76 – 78/ 39-41	[121]
	105	>380	556/543	79	[35]
	121.7	582	527/505	74/0	[110]
	172.5	565	430/441	73/17,6	[110]

	135	580	528/518	75,1/1,8	[110, 105]
	88	>500	517/496	75	[107]
	181	>500	506/501	66	[107]
	239	>500	531/502	69	[107]
	250	>450	555/543	80/25	[141]
	100	465	529/520	70/0	[132]
	204	435	525/514	67/0	[132]
	242	465	528/514	62/0	[132]

	230-233	337	418 – 436/ 441 – 450	57-59	[33]
	246	>450		60-65 (N ₂)	[27]
	242-246	>450	533/424	76/48	[133]
	251-254	>450	429/421	74/45	[133]
	256-261	>450	428/416	73/43	[133]
	156	350	444/437	64/0	[134]
	189	>500	490/488	69/0	[134]
	266	>500	512/500	69/15	[134]

	214	>350	530	70,6	[135]
	~60	>450	500-511/ 498-511	66- 76/36-61	[101]
	59	>450	539/558	80,2/12,5	[105]
	40	>450	541/543	82,4/11,3	[105]
	42	>450	570/562	82,6/10,1	[105]

4.5.3. Вологопоглинання.

Важливою характеристикою полімерів є вологопоглинання. Так максимальне вологопоглинання для полімеру на основі ФН5 спостерігалось при кип'ятінні в дистильованій воді протягом 50 годин і становило близько 3%. На рис. 4.30 наведена залежність вологопоглинання від тривалості кип'ятіння в дистильованій воді.

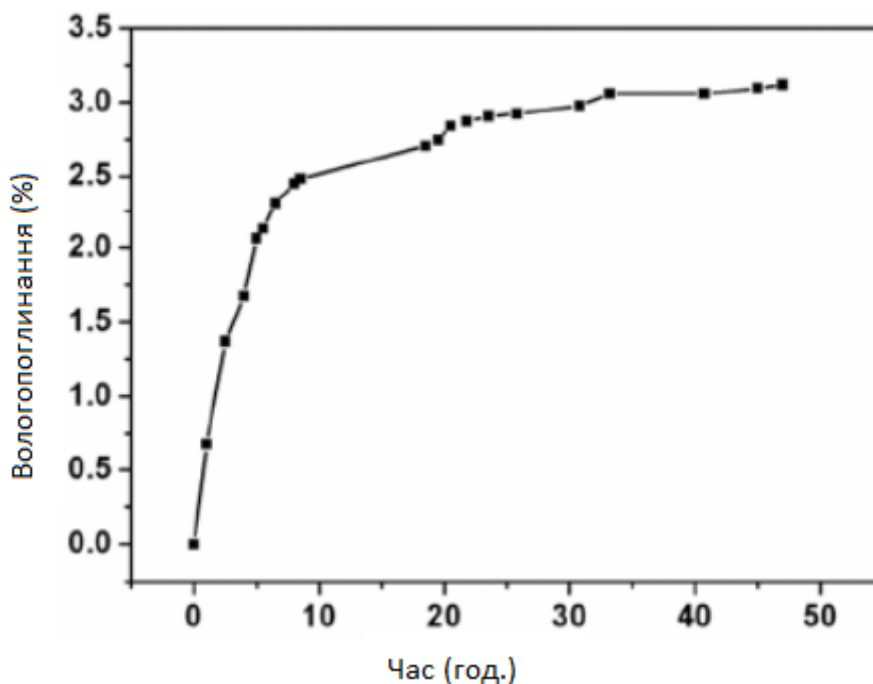


Рисунок 4.30. Вологопоглинання полімеру на основі ФН5.

Для полімеру на основі ФН4 при витримуванні в дистильованій воді протягом місяця вологопоглинання досягало 2,5% мас. Дослідження за допомогою динамічного механічного аналізу показало, що для вологонасиченого полімеру на основі ФН5 відбувається зменшення температури склування з 411 °С до 400 °С (рис. 4.31). Крім наявності α -релаксаційних процесів (T_g) спостерігається пік при 140°C, який може бути пов'язаний з впливом поглиненої води на властивість полімеру та β -перехід. Поглинена вода діє як пластифікатор у полімерній матриці, вона зменшує міжмолекулярні сили, що зумовлює збільшення рухливості молекулярних ланцюгів. Крім того, слід зазначити, що полімер на основі ФН5, що містить 2,5% мас. води, мав високий модуль пружності 3,3 ГПа при 30 °С, який показує, що вологопоглинання лише трохи впливає на модуль пружності фталонітрильних полімерів. Максимальне вологопоглинання для полімеру на основі ФН5 при витримуванні в дистильованій воді протягом 69 днів становило 3,3% мас. Для вологопоглиненого полімеру також спостерігається зниження температури склування на 15 °С порівняно з сухим полімером.

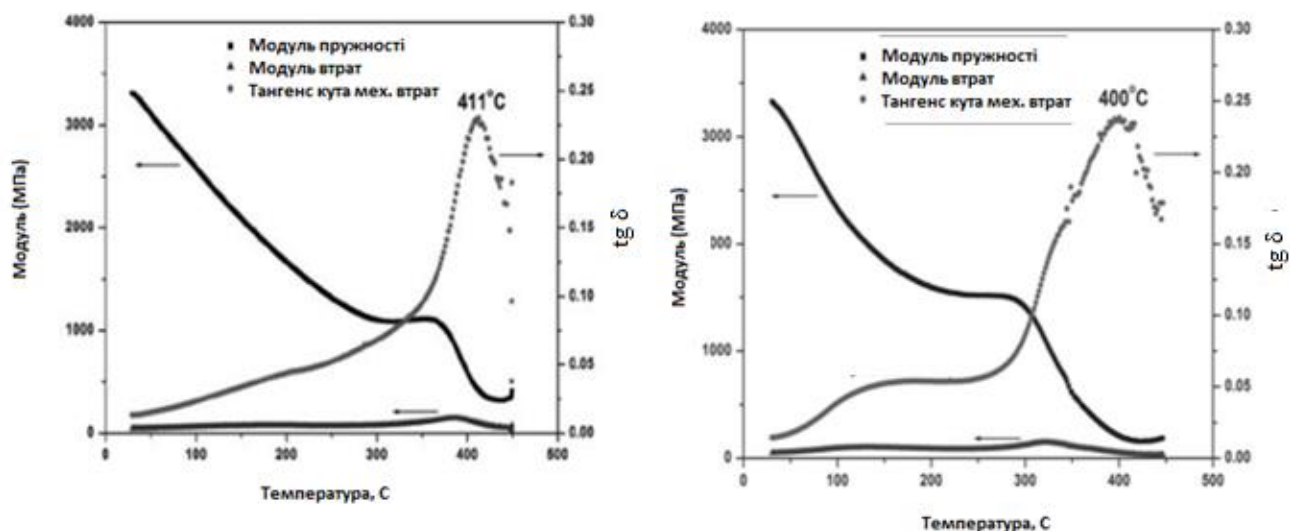


Рисунок 4.31. Динамічний механічний аналіз полімерів на основі ФН5: (А) сухого полімеру з ДДО; (В) полімеру містить 2.5 % (мас.) води після вологопоглинання (швидкість нагрівання 5 °С/хв).

Модуль пружності (E') відноситься до жорсткості матеріалу, в той час як модуль втрат (E'') є мірою енергії коливань, перетвореної на теплову енергію. $\tan \delta$ характеризує механічне демпфірування або внутрішнє тертя в'язкопружної системи. Вологопоглинання фталонітрильних полімерів аналогічне з вологопоглинанням більшості поліамідів. Низьке вологопоглинання полімеру на основі фталонітрилів обумовлено високим ступенем зшивки між молекулярними ланцюгами та маленьким концентрацією гідрофільних груп.

4.6. Висновки до розділу.

Досліджені умови полімеризації фталонітрильних мономерів з використанням діаміна ДДО з додаванням діаміну ферецену, як соініціаторів отвердження та проведено рентгеноструктурний аналіз даних полімерів. Аналіз підтвердив, що структури, що утворюються при отвердженні двох використаних типів мономерів, суттєво залежать від умов полімеризації. При термічній полімеризації зафіксована присутність кристалічної фази, здатної аморфізуватись

при зміні умов отвердження. Визначили основні характеристики отриманих полімерів такі, як термічна та термоокислювальна стабільність, досліджені термомеханічні властивості, вологопоглинання. Полімери доували наночастинками бору шляхом введення у мономер борорганічної речовини попередника з подальшою обробкою реакційної системи тиском в діапазоні 0,7–1,6 ГПа. Визначений оптимальний тиск, а саме 1,25 ГПа, яким треба попередньо обробляти мономер перед полімеризацією з метою утворення в полімері максимального вмісту фталоціанінових фрагментів. Показано, що вміст фталоціанінових структурних фрагментів впливає на розмір наночастинок бору.

РОЗДІЛ 5. МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ.

5.1. Електрохімічний синтез парамагнітних активних центрів на поверхні частинок та волокон наповнювачів.

Для модифікування та подальшого виготовлення зразків композиційних матеріалів використовували карбонове (вуглецеве) волокно T300 компанії Toray Co.

Обробка карбонового волокна полягала в наступному: зразок волокна піддавали електролізу з використанням імпульсів змінної полярності в кислому електроліті з вмістом: 1–8 % (за масою) надсірчанокислового калію $K_2S_2O_8$ та 0,2–0,7 % (за масою) сульфату церію (IV) $Ce(SO_4)_2$. В ході експериментів варіювалися співвідношення тривалості прямого та зворотного імпульсів струму та їх інтенсивності для утворення парамагнітних центрів різної концентрації. Це дозволило звести до мінімуму виникнення типових для окисленої поверхні вуглецю гідроксильних, альдегідних та карбоксильних функціональних груп, які є вразливими до термічно активованої десорбції.

Типові спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), пов'язані із парамагнітними центрами, досліджували на ЕПР-спектрометрі Bruker Elexsys-580 (Німеччина).

Порівняння концентрацій парамагнітних центрів, згенерованих за різних технологічних режимів обробки карбонових волокон, проводили з використанням еталонних розчинів стабільного радикалу дифенілпікрилгідрозилу в 1,2,4-трихлорбензолі. Оскільки згадані центри мали однакову фізико-хімічну природу, була використана оцінка їх кількості, отримана шляхом співставлення інтенсивності ЕПР-спектрів оброблених волокон з інтенсивністю спектру для розчину, який містив відому концентрацію стабільного радикалу.

Оцінку ефективності модифікування поверхні карбонового волокна за описаною методикою проводили в два етапи. На першому етапі був досліджений вплив концентрації імплементованих парамагнітних центрів на міцність адсорбційного зв'язування фталонітрильного мономера з поверхнею волокна. Для цього зразок модифікованого волокна обробляли розчином ФН5.

Концентрація розчину становила 50 г/л. Після обробки протягом 10 хв, зразок висушували в вакуумі за температури 80 °С, тобто нижче температури плавлення мономера. Далі зразок промивали чистим диметилформамідом, повторно висушували і визначали масу неекстрагованого залишку мономера, використовуючи аналітичні ваги Axis ANZ 160C з високою точністю вимірювання 0,0001 г.

Другий етап – вивчення впливу модифікування поверхні карбонового волокна індукованими парамагнітними центрами на кількість та міцність коксового залишку, який утворюється за високотемпературного впливу на матеріал. Величини коксового числа отримані після термообробки композитів за 850 °С протягом 1 год в атмосфері азоту та на повітрі, та проведена оцінка міцності відповідних коксових залишків на стиск за кімнатної температури. Величину коксового залишку оцінювали методом термогравіметричного аналізу з використанням приладу TA Instruments TGA Q50. Міцність продукту коксування

при стиску та величину модуля Юнга для нього визначали стандартними методами механічних випробувань.

Для кількісної оцінки ступеня сумісності карбонового волокна інтерпретували інформацію, одержану методами диференційної скануючої калориметрії (ДСК) та малокутової рентгенівської дифракції. ДСК проводили на TA Instruments DSC Q2000 зі швидкістю нагріву 10 °C/хв в атмосфері азоту та продуванням 50 мл/хв за температури від 50 °C до 400 °C.

Починаючи з 2010 року, почали з'являтися патенти компаній, що працюють в області виробництва чи застосування ФН зв'язуючих. Так, у патенті китайського університету [119] описується метод отримання вихідних компонентів для фталонітрильних матриць. Компанія Raytheon (США) у 2010 році спочатку запатентувала метод отримання композиційних матеріалів на основі фталонітрилів [119], а потім [137] у патенті на виготовлення обтічника для ракети з композиційних матеріалів як високотемпературного зв'язуючого, у тому числі, було названо фталонітрили. Компанія Maverick, що спеціалізується на поліімідних зв'язуючих, запатентувала склад на основі фталонітрилів MVK-3 [138], комерційно доступний у вигляді зв'язуючого для RTM (resin transfer molding – просочування під тиском у формі) у Maverick Corp.; у вигляді препрегів у Renegade Materials і TenCate Advanced Composites; у вигляді вихідних компонентів у JFC Technologies Inc [139]. Eikos Inc. (США) комерціалізувала фталонітрильні мономери, розроблені їх партнером JFC Technologies Inc (США) [140]. Властивості комерційно доступних фталонітрильних зв'язуючих не наводяться виробниками у відкритому доступі. Таким чином, стало можливим створювати на базі фталонітрильних зв'язуючих композиційні матеріали з високими експлуатаційними характеристиками [139]. Компанія GKN Westland Aerospace Inc. (США) використовувала фталонітрильні зв'язуючі для виробництва частин авіаційного двигуна з вуглецевої тканини шляхом просочення під тиском у формі (RTM) [140]. Зв'язуючі на основі фталонітрилів у таких областях, як авіаційна, космічна, а також виробництво субмарин [141], можуть замінити деталі з титану, поліімідні та інші високотемпературні зв'язуючі.

По вогнестійкості фталонітрилові композити значно перевершують інші органічні полімерні композити. Це єдині матеріали, що відповідають вимогам щодо займистості стандарту MIL-STD-2031 для використання полімерних композитів на борту підводних човнів ВМФ [141–145]. Чудова стійкість цих матеріалів до займання пояснюється кількома факторами, включаючи їхню високу термічну стабільність і низьке виділення легкозаймистих летких речовин, а також утворення великої кількості коксу під час деструкції [124]. Час займання фталонітрилу приблизно на 30% більше, ніж у бісмалеїмідних або епоксидних систем. Крім того, фталонітрильна система демонструє значно менше тепловиділення, ніж інші полімерні композити.

Оптична щільність та відносна кількість токсичних газів (CO , HCN та HCl) значно нижча у композитів фталонітрил/карбон. Наприклад, кількість CO , що виробляється композитом фталонітрил/карбон, становить 40 млн^{-1} , у той час як викиди CO для інших композитів, армованих карбоволокном, становлять для поліїмідних композитів 200 млн^{-1} , фенольних – 300 млн^{-1} , бісмалеїнімідних – 300 млн^{-1} , епоксидних – 280 млн^{-1} та вінілефірних – 230 млн^{-1} . Композити фталонітрил/вуглець демонструють низьке водопоглинання, тобто $<1\%$ після витримки у воді протягом 16 місяців [146]. Ці комбінації привабливих властивостей роблять фталонітрилові системи перспективними для розробки високоефективних композитів із застосуванням в сучасних аерокосмічній, оборонній та морській галузях. Різні синтезовані фталонітрилові основні ланцюги, а також їх температурні властивості наведені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Займистість композитів з карбоволокном (оцінка відносно стандарту MIL-STD-2031 standard).

Матриця смоли	Макс. швидкість тепловіприміювання	Випередження запалювання	
		Тепловий потік 50 кВ/м^2	Тепловий потік 100 кВ/м^2
MIL-STD-2031	150	150	60

епоксидна	232	105	40
бісмалеїмідна	285	141	38
фенольна	133	Без запалювання	25
поліімідна	85	Без запалювання	55
фталонітрильна	106	Без запалювання	59
Вініловий естер	187	67	24

Модифікування поверхні карбонового волокна, яке здатне суттєво змінити умови міграції агентів окислення в структурі композиту, може впливати на загальний вихід летючих продуктів деструкції полімерної складової, а також підвищувати вихід коксового залишку. Таким чином, модифікування може значно уповільнити деградацію композиту, сприяючи утворенню міжфазового шару з меншою проникністю, більшою густиною та механічною міцністю.

Однак недостатня термостабільність хімічних зв'язків функціональних груп, прищеплених в процесі модифікування, з поверхнею карбонового волокна, може звести нанівець позитивний вплив модифікування в умовах високої температури. Для уникнення цього небажаного ефекту розроблено якісно новий підхід, що полягав в наступному: зразки волокна, призначеного для подальшого виготовлення композиту, піддавали електролізу з використанням імпульсів змінної полярності в кислому електроліті.

Натомість, на поверхні оброблених волокон утворювалась доволі висока концентрація парамагнітних центрів, які можна трактувати, як неспарені електрони, пов'язані з окремими поверхневими атомами карбону, або з окремими доменами таких атомів. Механізм утворення таких центрів, які, по суті, є радикалами, або, в разі наявності локалізованого на них електричного заряду, іон-радикалами, вбудованими в поверхню карбонового волокна, потребує подальших досліджень. Кількісна оцінка вмісту імплементованих парамагнітних центрів для використаних в експериментах зразків карбонового волокна знаходиться у діапазоні $(0,7 \div 9,5) \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ і залежить від режиму електрохімічної обробки. Типові спектри ЕПР, пов'язані із згаданими прамагнітними центрами, наведені на рис. 5.1.

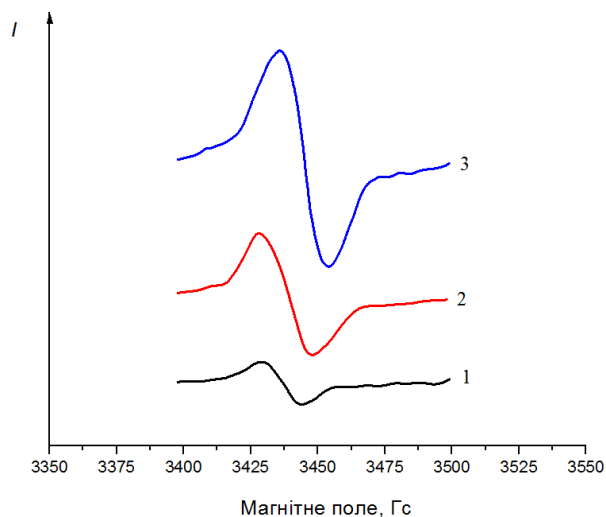
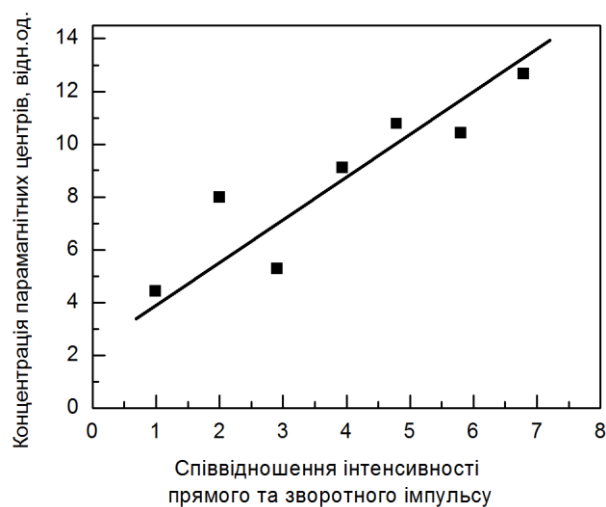


Рисунок 5.1. Спектр ЕПР парамагнітних центрів, індукованих на поверхні карбонового волокна шляхом електрохімічного окислення. Одержана концентрація парамагнітних центрів становить: $0,75 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (1); $3,1 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (2); $9,1 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (3).

Основними параметрами електрохімічного впливу на карбонове волокно, які варіювалися в ході експериментів, були співвідношення тривалості прямого та зворотного імпульсів струму та їх інтенсивності. Залежність концентрації парамагнітних центрів у складі оброблених карбонових волокон від згаданих параметрів наведені на рис. 5.2, а, б.



а



б

Рисунок 5.2. Концентрація парамагнітних центрів на поверхні карбонового волокна в залежності від: тривалості прямого і зворотного імпульсів струму при співвідношенні їх інтенсивності (прямого до зворотного) 2 : 1 (а); інтенсивності прямого і зворотного імпульсів струму при співвідношенні їх тривалості (прямого до зворотного) 4 : 1 (б).

5.2. Дослідження впливу індукованих парамагнітних центрів на властивості композиційних матеріалів.

На першому етапі для оцінки ефективності модифікування поверхні карбонового волокна досліджено вплив концентрації імплементованих парамагнітних центрів на міцність адсорбційного зв'язування фталонітрильного мономера поверхнею волокна. Для цього зразок модифікованого волокна обробляли розчином мономера в диметилформаміді. Подальших досліджень вимагає розуміння механізму адсорбційного зв'язування фталонітрильного мономера парамагнітними центрами на поверхні карбонового волокна, настільки міцного, що воно унеможливорює екстракцію розчинником, з яким мономер має необмежену сумісність. Можна припустити, що в його основі лежить одна з форм утворення комплексів з переносом заряду між поверхневими атомами (або кластерами атомів) карбону та молекулами мономера. Результати співставлення маси неекстрагованого залишку мономера з концентрацією парамагнітних центрів на поверхні модифікованого карбонового волокна представлені на рис. 5.3.

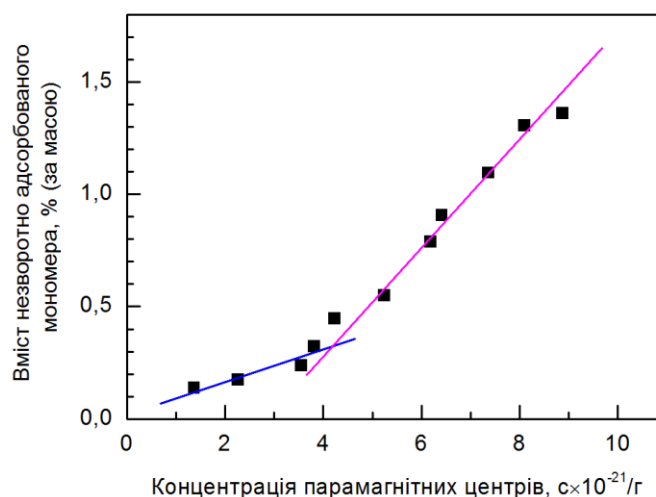


Рисунок 5.3. Залежність маси неекстрагованого залишку мономера від концентрації парамагнітних центрів на поверхні карбонового волокна.

Характер залежності дозволяє припустити зміну механізму адсорбції при перевищенні порогу концентрації парамагнітних центрів, що дорівнює приблизно $4 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (див. точку перетину прямих на рис. 5.3). Складається враження, що вище цієї, порогової для даної системи, концентрації, адсорбція починає відбуватись не тільки на вільних парамагнітних центрах, а й на первинних адсорбованих молекулах фталонітрильного мономера. Питання про існування оптимальної концентрації парамагнітних центрів на поверхні модифікованого карбонового волокна наразі залишається відкритим, оскільки кількість зв'язаного карбоною поверхнею мономера зростала в усьому досягнутому діапазоні концентрацій індукованих поверхневих радикалів. Безпосередній вплив модифікування поверхні волокна на термостійкість фталонітрильних полімерів у складі композитів оцінювався методом термогравіметричного аналізу (рис. 5.4).

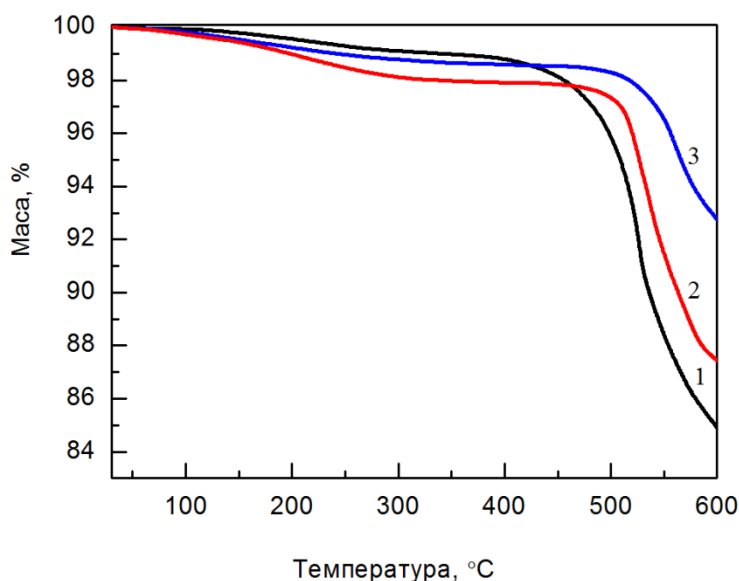


Рисунок 5.4. Температурна залежність втрати маси, що характеризує вплив модифікації поверхні карбонового волокна індукованими парамагнітними центрами з різною концентрацією: $0,75 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (1); $3,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (2); $8,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (3) на термостійкість фталонітрильної матриці волокнистого композита.

Модифікування поверхні карбонового волокна індукованими парамагнітними центрами чинить значний вплив на кількість та міцність коксового залишку, який утворюється за високотемпературного впливу на матеріал. Величини коксового числа, отримані після термообробки зразків композитів за 850°C протягом 1 год в атмосфері азоту та на повітрі, показані на рис. 5.5, а оцінка міцності відповідних коксових залишків на стиск за кімнатної температури – на рис. 5.6.

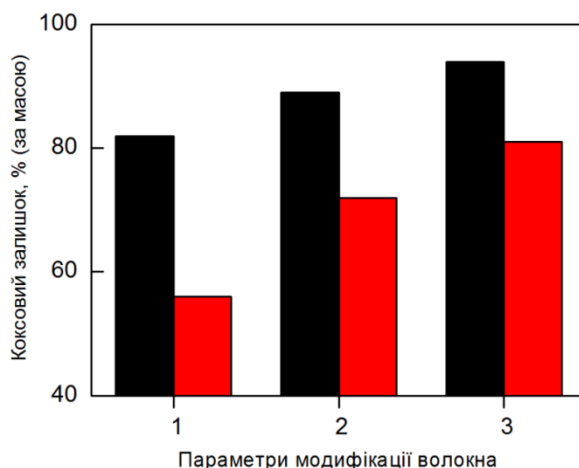


Рисунок 5.5. Коксовий залишок фталонітрильних композитів, армованих карбоновим волокном, після термообробки протягом 1 год за 850 °С в атмосфері азоту (чорні стовпці) та на повітрі (червоні стовпці) на різних волокнах: немодифікованому волокну (1); волокну з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $3,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (2); волокну з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $8,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (3).

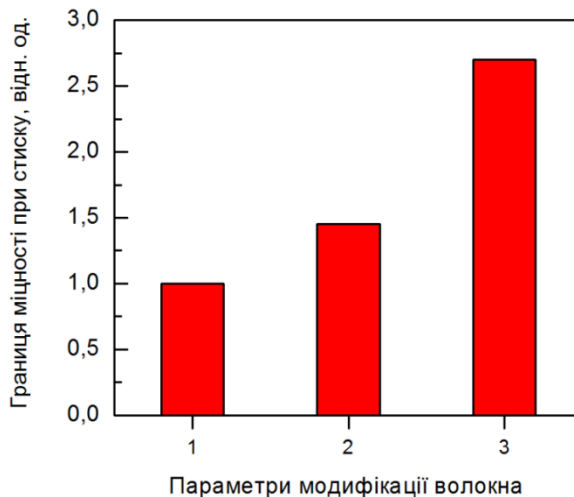


Рисунок 5.6. Границя міцності при стиску коксового залишку фталонітрильних композитів, армованих різними карбоновими волокнами: немодифіковане волокно (1); волокно з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $3,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (2); волокно з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $8,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (3).

Важливою особливістю фталонітрильних полімерів та виготовлених з них композиційних матеріалів є їхня здатність до утворення щільного коксового

залишку, що зберігає достатньо високі показники механічної міцності після втрати 12–15 % маси внаслідок термічного впливу за 800–850 °С, як продемонстровано даними з рис. 5.5, 5.6. Це пов'язано з формуванням конденсованих поліциклічних структур з високим ступенем орієнтації, які еволюціонують у напрямку C_xN_y -полімерів з мінімальним вмістом бічних функціональних груп. В цьому контексті важливим питанням, яке потребує подальших досліджень, є можливість існування поперечних зв'язків між C_xN_y -площинами. У разі присутності в матеріалі неорганічних нанокластерів механізмом тривимірного зв'язування може бути утворення міжплощинних поліядерних координаційних сполук з перерозподілом електронної густини між C_xN_y -циклами та колективізованими орбіталями наночастинок. Вказані величини коксових чисел та показники міцності коксових залишків можуть зберігатися за температури, яка значно перевищує вищезгадані 850 °С, за умови скорочення часу експозиції.

Модифікація поверхні карбонового волокна електрохімічним індукуванням парамагнітних центрів підвищує як межу міцності при згині армованих композитів на фталонітрільних зв'язках на понад 30 % з 390 МПа до 520 МПа, так і величину відповідного модуля пружності більш ніж на 50 % з 75 ГПа до 115 ГПа (рис. 5.7, а, б).

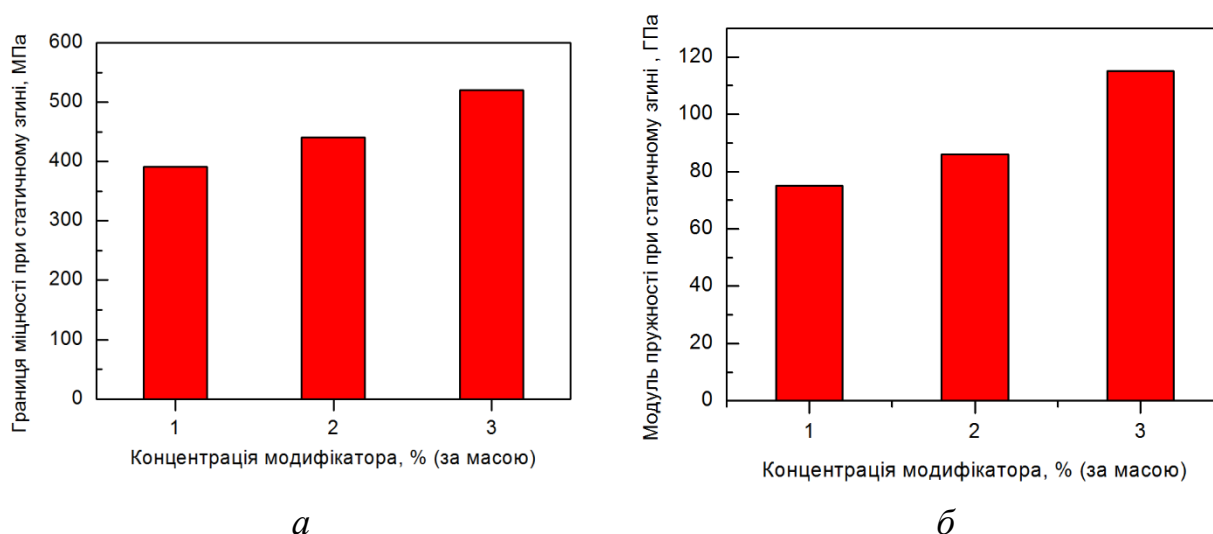


Рисунок 5.7. Вплив модифікування поверхні карбонового волокна парамагнітними центрами на границю міцності при статичному згині (а) та на

модуль пружності при статичному згині (σ): немодифіковане волокно (1); волокно з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $3,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (2); волокно з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $8,5 \times 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (3).

На рис.5.8 показано фото, як виглядає на зламі частина волокна не покрити зв'язуючим з модифікованою (а) та немодифікованою (б) поверхнею. Бачимо, що адгезія зі зв'язуючим значно вище у модифікованого волокна

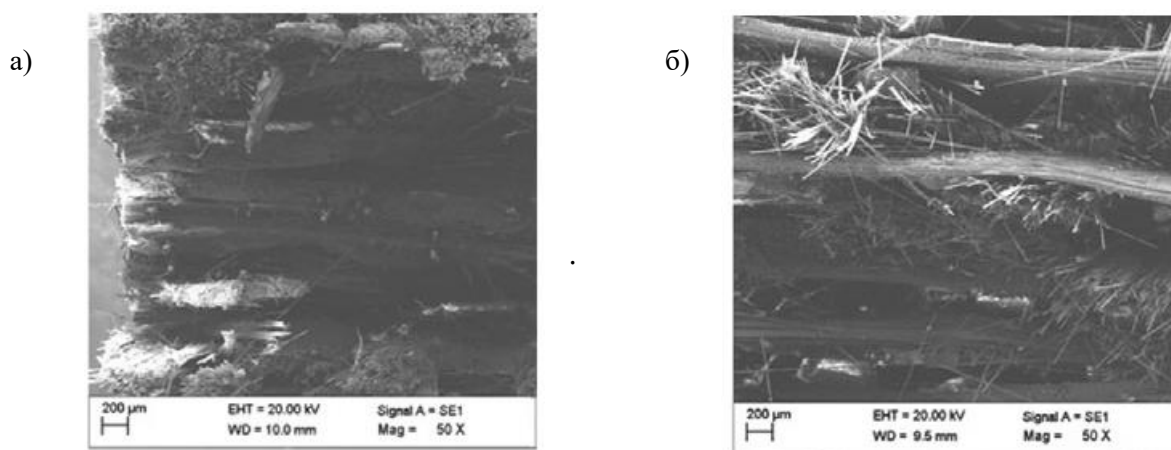


Рисунок 5.8. Поверхні зламу волокнистих композитів з немодифікованим волокном та модифікованим вуглецевим волокном.

Важливо, що композиційні матеріали на фталонітрильних зв'язуючих зберігають високі показники міцності за високої, як для органічних полімерів, температури. Так, композити, армовані немодифікованим волокном, зберігають не менш ніж 45–55 % від вихідного показника границі міцності при згині за температури випробувань 450 °С. У разі армування волокном з поверхнею, модифікованою парамагнітними центрами, в згаданих умовах зберігається 65–80 % вихідної міцності, залежно від технологічної передісторії зразка. Слід зазначити, що можливості використання фталонітрильних зв'язуючих далеко не обмежуються виготовленням волокнистих композитів, як конструкційних матеріалів. Композиційні матеріали на основі фталонітрилів не тільки поєднують високі показники міцності та теплостійкості з незвично високими для полімерів твердістю та модулем пружності, але також мають напівпровідникові властивості.

Вони є широкозонними напівпровідниками, чутливими до різних інструментів інженерії зонної структури. Такі системи становлять значний інтерес для застосування при створенні нових інструментальних та триботехнічних матеріалів, а також композитів з перспективними каталітичними, оптичними та електрофізичними характеристиками. Модифікування поверхні волокнистих та дисперсних карбоновмісних наповнювачів створює потенціал підвищення функціональних характеристик всіх згаданих класів матеріалів.

5.3. Дослідження фізико-механічних властивостей наповнених матеріалів на основі фталонітрilів.

Потенційно високий рівень механічної міцності та жорсткості композитів на фталонітрilьних зв'язуючих створює передумови для їх використання як для створення робочого шару інструментів з надтвердих матеріалів, так і для виготовлення корпусів інструментів. Тому було визнано доцільним дослідити також властивості композитів, наповнених вуглецевими волокнами. Отриманні знання створюють перспективу виготовлення корпусів для інструментів складної форми. Які поєднуюватимуть високу експлуатаційну надійність із здатністю до демпфування вібрацій, що виникають у зоні абразивного різання. На основі ФН4 були створені та досліджені полімерна матриця та односпрямовані композити, армовані вуглецевим волокном ІМ7.

Формполімер був отриманий в результаті взаємодії фталонітрilьного мономеру і отверджуючого агента (1.5-2.3% мас. ДДО). Препрег був виготовлений просоченням вуглецевого волокна розчином формполімеру в суміші розчинників (90% диметилацетамід та 10% N-метилпіролідон). Для отримання ПКМ на основі фталонітрilу було обрано наступний режим затвердіння: нагрівання протягом 1 години при 250°C та 3 години при 325°C зі швидкістю нагрівання та охолодження 4°C/хв [145].

Затверділий при 375°C полімер не розскловується при температурах нижче 450°C. Порівняльна характеристика фталонітрilьної матриці без армуючого

волокна зі стандартною поліімідною матрицею ПМР-15 наведені у таблиці 4.2 [147].

Таблиця 5.2. Механічні властивості полімерних матриць з ФН та ПМР-15 [146].

Параметр	ФН матриця	ПМР-15 матриця
σ (МПа)	80	43-84
E (ГПа)	4,4	4
ε (%)	1,2	1,4-2,5
Міцність при згинанні (МПа)	80	76
Модуль при згинанні (ГПа)	4,2	3,2
Тріщиностійкість, G_{IC} (Дж/м ²)	120-130	87
Температура склування (°C)	>375	327
Водопоглинання (в % за 24 год)	0,2	0,4
(в % за 2 тижні)	0,6	1,6

Як видно з таблиці 5.2, характеристики міцності фталонітрильні матриці по всіх параметрам, крім максимального подовження при розриві, перевершують поліімідну матрицю. Причому виграв у температурі склування становить понад 50°C. Механічні властивості композиційних матеріалів залежать від різних факторів, включаючи параметри переробки (час, температура та тиск), тип і орієнтацію армуючого волокна, від якості препрега, умов отвердження (проведення в атмосфері азоту або повітря), розміру та форми зразка, та від складу композиту (тип волокна та зв'язуючого), і від пористості композиту. Порівняльна характеристика механічних властивостей полімерних композиційних матеріалів на основі фталонітрильної та ПМР-15 матриць, армованих вуглецевим волокном ІМ7, наведена у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Механічні властивості однонапрямлених ПКМ із ФН та ПМР-15, армованих вуглецевими волокнами ІМ7.

Параметр	ФН/ІМ7	ПМР-15/ІМ7
σ_{0° (МПа)	2000	2500
E_{0° (ГПа)	183	146
Подовження 0° , ε (%)	1,00	1,6
σ_{90° (МПа)	41	29
E_{90° (ГПа)	10	9
Подовження 90° , ε (%)	0,4	0,5
Міцність на згинання 0° (МПа)	2350	1530
Модуль при згинанні 0° (ГПа)	174	122
Подовження при згинанні 0° (%)	1,3	1,3
Міжшаровий зсув (МПа)	85	105

З таблиці 5.3 видно, деякі параметри, що характеризують механічні властивості, для фталонітрильних композитів вище, а інші параметри аналогічні з композитами на основі ПМР-15.

Міцність при розтягуванні перпендикулярно до напрямку волокон σ_{90° у ПКМ на основі фталонітрильної матриці на 40% вище, ніж у ПКМ на основі ПМР-15. Даний показник найкраще характеризує перевагу ФН по відношенню до поліімідних матриць, так як розтягування 90° в ПКМ залежить тільки від зв'язуючого і вплив волокна на цей показник практично відсутній. Крім того, міцність при згинанні для ПКМ на основі ФН на 53% вище, ніж у ПКМ на основі ПМР-15, що також побічно свідчить про вищу міцність при стисканні, оскільки згинання характеризує одночасне навантаження зразка в режимі розтягування та стиснення. Дещо менша міцність при розтягуванні, мабуть, обумовлена меншою граничною деформацією ФН матриці, що призводить до неповної реалізації міцності волокон при розтягуванні. Також були досліджені механічні властивості ПКМ на основі фталонітрилів при двох різних умовах після затвердження (таблиця 5.4).

Таблиця 5.4. Вплив умов пост-затвердіння на механічні властивості ПКМ на основі фталонітрилу.

Параметр	ФН/ІМ7 умови постотвердження: 8год-350°C, 8год- 375°C	ФН/ІМ7 умови постотвердження: 8год-325°C
σ_{0° (МПа)	2000	2100
E_{0° (ГПа)	183	172
Подовження 0° , ε (%)	1,00	1,14
σ_{90° (МПа)	41	33
E_{90° (ГПа)	10	10
Подовження 90° , ε (%)	0,4	0,33
Міцність на згинання 0° (МПа)	2350	2380
Модуль при згинанні 0° (ГПа)	174	183
Подовження при згинанні 0° (%)	1,3	1,3
Міцність на згинання 90° (МПа)	80	79
Модуль при згинанні 90° (ГПа)	11	10
Подовження при згинанні 90° (%)	0,6	0,5
Міжшаровий зсув (МПа)	85	80

Механічні характеристики ПКМ, підданих постотвердженню при 325°C протягом 8 годин, майже аналогічні з характеристиками полімерних композиційних матеріалів, що отверджені при підвищених температурах: при 350°C протягом 8 годин та 375°C протягом 8 годин. На підставі отриманих даних було запропоновано, що для покращення термічних та механічних властивостей ПКМ досить короткого періоду постотвердження 2-8 годин при 375 ° С.

5.4. Висновки до розділу.

Досліджене застосування карбонового волокна як наповнювача до фталонітрильних полімерів. Вперше карбонове волокно модифікували електрохімічним шляхом з метою створення парамагнітних активних центрів на його поверхні. При створенні таких центрів посилюється зв'язок волокна із полімером, що визначилося методами екстракції та електронною мікроскопією поверхні зламу з волокном. Показано, що модифікування поверхні карбонового волокна, яке здатне суттєво змінити умови міграції агентів окислення в структурі композиту, може впливати на загальний вихід летючих продуктів деструкції полімерної складової, а також підвищувати вихід коксового залишку. Таким чином, модифікування може значно уповільнити деградацію композиту, сприяючи утворенню міжфазового шару з меншою проникністю, більшою густиною та механічною міцністю. Визначені механічні властивості ПКМ та коксовий залишок після термічної деструкції. Показано, що комплекс властивостей композиту суттєво покращується із збільшенням концентрації парамагнітних центрів на поверхні наповнювача.

РОЗДІЛ 6. ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛІФУВАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТІВ НА ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ ЗВ'ЯЗКАХ.

Досягнутий рівень фізико-механічних властивостей фталонітрильних полімерів та їх хороша адгезія до поверхні порошків кубічного нітриду бору та подрібненого карбонового волокна, використаного в якості наповнювача розроблених композитів, дозволили створити абразивні інструменти з високою стійкістю при шліфуванні таких важкооброблюваних матеріалів, як загартовані сталі та титанові сплави. Оскільки йдеться про два широкі класи матеріалів, які використовуються для виготовлення різноманітних, у тому числі критично важливих, конструкційних та інструментальних виробів, для досліджень були використані їх типові, розповсюджені представники, а саме, сталь Р6М5 (HRC 62-64) та титановий сплав ВТ22, який є важливим в авіаційній промисловості.

Нами було проведено дослідження працездатності шліфувальних кругів на фталонітрильній зв'язці ФН4 та CBN на гібридній зв'язці при обробці загартованих швидкоріжучої сталі Р6М5 (HRC 60).

Досліджувалась працездатність шліфувальних кругів діаметром 100 мм (типу 12A2-45 100x6x5x32 CBN 125/100 100%). Обробка загартованої сталі проведена в умовах торцевого шліфування на заточувально-шліфувальному верстаті 3Б642 (рис. 6.1).



Рисунок 6.1. Шліфування загартованої сталі кругом із бурштинового КНБ.

Режими шліфування:

- швидкість абразивного круга $v_{кр.} - 15$ м/с;
- подовжена подача $s_{пр.} - 2$ м/хв.;
- поперечна подача $s_{поп.} - 0,02$ мм/дв.хід; $0,04$ мм/дв.хід; $0,06$ мм/дв.хід;

Шліфувалася торцева поверхня пластини розміром 120x30x5 мм із загартованої швидкоріжучої сталі типу Р6М5 (HRC 60). При дослідженні працездатності шліфувальних кругів контролювались:

- кількість зняття обробленого матеріалу, в грамах (гр.);
- знос шліфувального круга, в грамах (гр.);
- відносний знос круга на 1 грам знятого матеріалу;
- потужність шліфування, $N_{ef.}$ в Ват;
- шорсткість обробленої поверхні зразка, Ra в мкм.

Результати дослідження працездатності шліфувальних кругів показали, що обробка загартованої сталі Р6М5 дуже ефективна кругами із бурштинового КНБ.

Круги із бурштинового КНБ шліфують загартовану сталь рівномірно, без напруження та не «припікають» поверхню обробленого матеріалу.

Результати показників працездатності шліфувальних кругів із бурштинового КНБ приведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1.

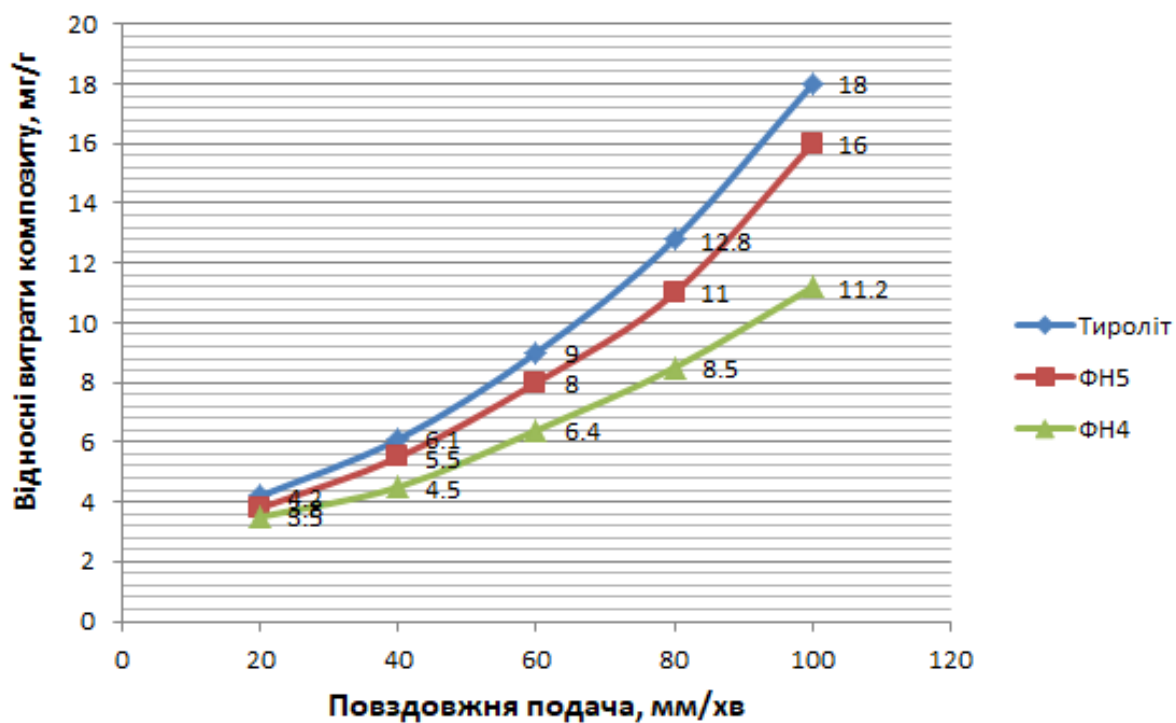
поперечна подача, $s_{nop.}$ мм/дв.хід	зняття обробленого матеріалу, г	знос круга, мг	відносний знос круга, q мг/г	потужність шліфування, $N_{ef.}$ Ват	шорсткість обробленої поверхні, Ra мкм.
0,02	23	6	0,4	100	0,63
0,04	25	32	2,0	120	0,72
0,06	20	50	4,0	150	0,81

Відносний знос круга на 1 грам знятого матеріалу розраховувався відносно зносу круга з КНБ до кількості зняття обробленого матеріалу за період шліфування і складає від 0,4 мг/г при поперечній подачі $s_{nop.} = 0,02$ мм/дв.хід до 4,0 мг/г при поперечній подачі $s_{nop.} = 0,06$ мм/дв.хід. Потужність шліфування $N_{ef.}$ визначалась різницею загальної потужності $N_{заг.}$ та потужності холостого ходу $N_{хх.}$. За весь період шліфування потужність $N_{ef.}$ складала 100 – 150 Ват.

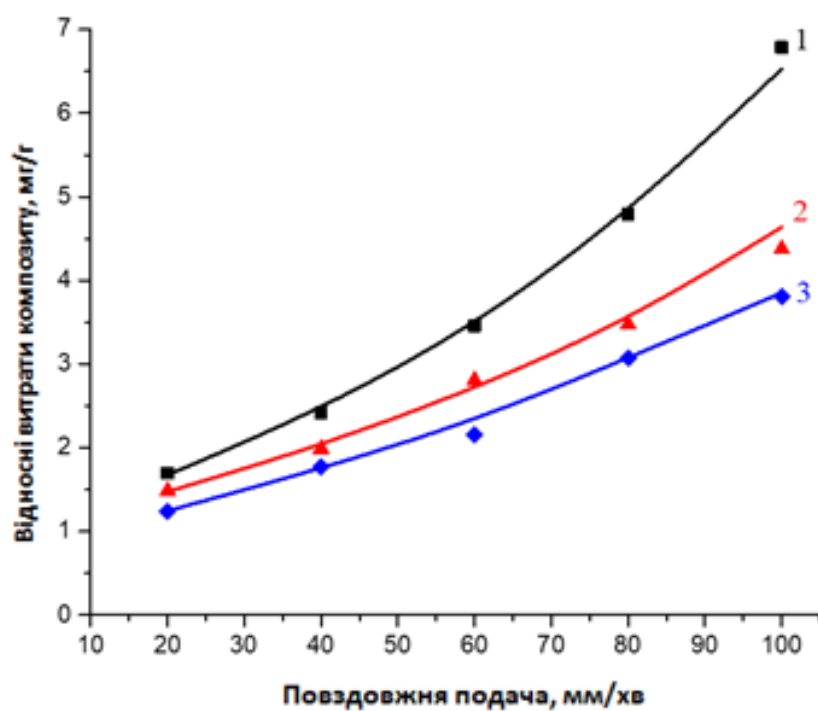
Шорсткість обробленої поверхні замірялась вздовж торцевої поверхні шліфованого зразка та складала від Ra 0,63 до 0,81.

Шліфувальні круги форми 1А1 на фталонітрильних зв'язках ФН4 та ФН5 випробувались в умовах ЗМКБ «Івченко-Прогрес». На рисунку 6.2 (а,б) наведені дані про залежність відносних витрат абразиву (CBN125/100) від повздовжньої подачі при шліфуванні сталі Р6М5 (а), та титанового сплаву ВТ22 (б).

а)



б)



1 – композит на бісмалеїмідному зв'язуючому (Tyrolit, Австрія)

2 – композит на фталонітрилі ФН4

3 – композит на фталонітрилі ФН5

Круги 1A1 150x10x5x32, CBN 125/100 100%

Рисунок 6.2. Залежність відносних витрат абразиву від подачі інструменту на сталь Р6М5 (а) і титановий сплав ВТ-22 (б).

Глибина різання в обох випадках становила 0,05 мм. за прохід. Дослідження проводили на спеціальному стенді в умовах ЗМКБ «Івченко-Прогрес». Були використані шліфувальні крути типу 1А1 150×10×5×32, виготовлені з використанням фталонітрильних зв'язуючих ФН4 та ФН5, обраних з групи мономерів, синтезованих в ході досліджень. Для порівняння був використаний шліфувальний круг фірми Tirolyt (Австрія) на бісмалеїмідній зв'язці, того ж типорозміру, що містив аналогічний за розміром та міцністю зерен порошок кубічного нітриду бору. Слід зазначити, що вибір бісмалеїмідного зв'язуючого для порівняльного аналізу властивостей та експлуатаційних характеристик композитів пов'язаний з його широким розповсюдженням та застосуванням у виробництві високоякісного та, відповідно, високовартісного сегменту абразивних інструментів з надтвердих матеріалів. Інший розповсюджений тип зв'язуючого, а саме, феноло-формальдегідні смоли, мають помітно нижчий рівень властивостей, і в останні роки використовуються переважно для виготовлення інструментів з звичайних абразивів, таких, як різні марки корунду та карбиду силіцію. Для покращення триботехнічних характеристик композицій на фталонітрильних зв'язуючих до їх складу були також введені порошки нітридних стекел в кількості 5% по об'єму. Дані для порівняння властивостей розроблених фталонітрильних зв'язуючих з широко використовуваними аналогами наведені в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2. Властивості фталонітрильних полімерів та широко використовуваних аналогів.

Тип полімеру	Межа міцності при стиску, МПа	Межа міцності при згині, МПа	Модуль пружності при стиску, ГПа	Т 5%, К	Коефіцієнт тертя по сталі Р6М5	Коефіцієнт тертя по сплаву ВТ22
Полімер на	81	115	4,1	713	0,41	0,49

ФН4					0,27*	0,33*
Полімер на ФН5	88	101	4,7	728	0,31 0,22*	0,54 0,4*
Поліамідоїмід	71	111	2,1	603	0,51	0,72
Фенол- формальдегідн ий полімер	64	61	1,3	584	0,38	0,68

* - для фталонітрильних композицій, що містять 5% по об'єму порошку нітридного скла [122].

В усіх трьох випадках в ході випробувань шліфувальних кругів на фталонітрильних зв'язках, та на бісмалеїмідній зв'язці спостерігалось очікуване збільшення відносних витрат абразиву при збільшенні подачі інструменту. При мінімальній величині подачі три досліджені зразки шліфувальних кругів продемонстрували практично однаковий рівень зносостійкості. Проте, при більш інтенсивних режимах шліфування визначилась перевага інструментів, виготовлених на фталонітрильних зв'язуючих. У випадку сплаву ВТ22 найменші витрати кубічного нітриду бору при максимальній застосованій подачі продемонстрував абразивний композит на основі фталонітрильного мономеру ФН5. При шліфуванні сталі Р6М5 обидва абразивні композити на фталонітрильних зв'язуючих виявили перевагу над імпорнтним аналогом, проте найбільш стійким в цьому випадку виявився інструмент з композиту ФН4. Такі відмінності в контактній поведінці близьких за фізико-хімічною природою полімерних зв'язок свідчать про наявність певних молекулярних механізмів, які зумовлюють виявлену експериментальну картину. Проте, на даній стадії теоретичного осмислення згаданих процесів, ми зупинилися на розгляді деяких кореляцій між властивостями досліджених абразивних композитів, усередненими для достатньо великих (не-мікроскопічних) об'ємів полімерного композиту. Відповідні дані наведені в таблиці 6.3:

Таблиця 6.3. Температурні залежності мікротвердості для фталонітрильних полімерів ФН4 та ФН5, а також бісмалеїмідного полімеру.

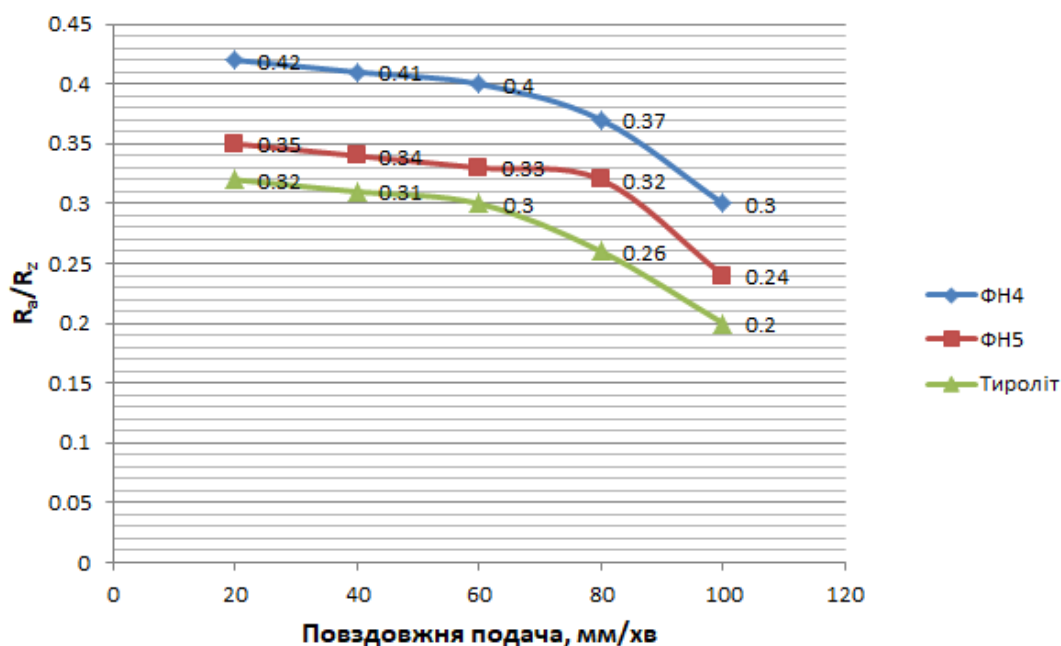
Тип полімеру	Температура, °С	Мікротвердість, ГПа
Полімер на ФН4	20	4,55
	150	4,51
	200	4,48
	$T_{5\%} = 556$	3,80
Полімер на ФН5	20	4,40
	150	4,40
	200	4,28
	$T_{0,5} = 562$	3,61
Бісмалеїмідний полімер	20	2,71
	150	2,05
	200	1,21
	$T_{5\%} = 386$	0,51

Наведені дані свідчать про несподівано високий ступінь стабільності мікротвердості композитів на фталонітрильних зв'язуючих в широкому діапазоні температур, який співпадає з характерним інтервалом температур в зоні абразивного різання для наведених вище умов обробки. Це, в свою чергу, можна трактувати, як здатність фталонітрильних полімерів до підключення додаткових каналів неруйнівного розсіювання енергії, що надходить у матеріал ззовні, у відповідь на посилення інтенсивності зовнішнього впливу. При цьому, мікротвердість досліджених фталонітрильних зв'язок незначно змінюється до температури втрати 5% маси ($T_{5\%}$) за даними термогравіметричного аналізу, яка значно перевищує максимальні температури в зоні різання для обох оброблюваних сплавів, що фіксуються в межах застосованих режимів шліфування. З іншого боку, мікротвердість бісмалеїмідних полімерів, як, доречі, і інших розповсюджених зв'язуючих абразивних композитів (феноло-формальдегідних, епоксидних, поліхіноксалинових), поводить себе цілком очевидним, класичним чином, тобто починає швидко зменшуватись при температурах, значно нижчих від їх $T_{5\%}$. Це температури, які, як правило, виникають у зоні різання при наведених вище параметрах процесу шліфування.

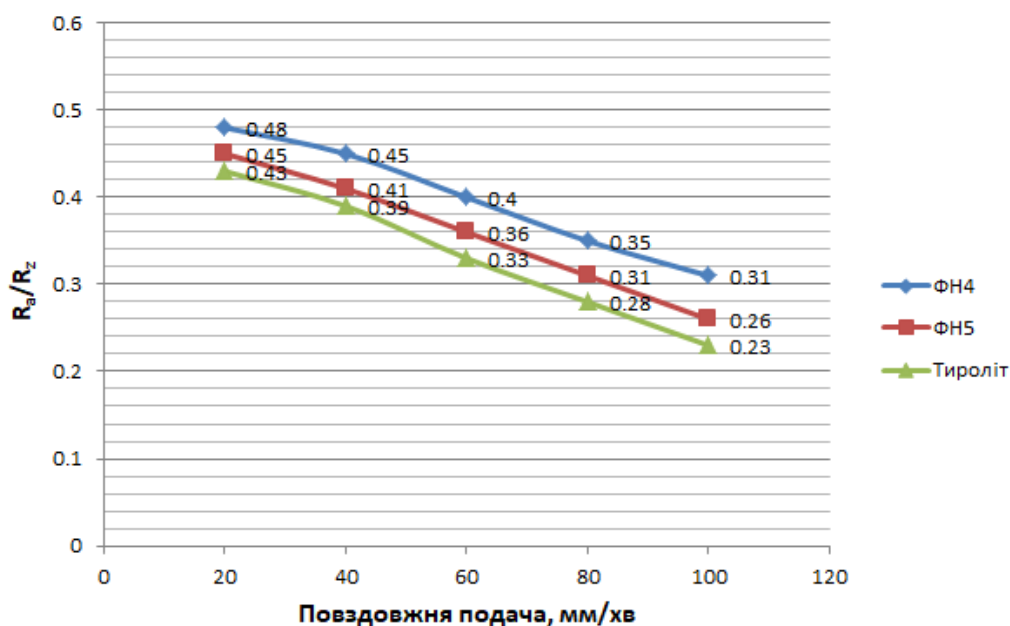
Характер наведених на рисунку 5.2 експериментальних залежностей добре узгоджується з величинами коефіцієнтів тертя порівнюваних полімерів по сталі Р6М5 та титанановому сплаву ВТ22 відповідно. При терттю по сталі ці величини при нормальному навантаженні 0,5 МПа становлять 0,51 для бісмалеїмідного полімеру; 0,41 для полімеру на основі ФН4; 0,31 для полімеру на основі ФН5. При застосуванні сплаву ВТ22, як контртіла, найбільш утрудненим залишається тертя для бісмалеїмідного полімеру (коефіцієнт тертя становить 0,72). В той же час, для полімеру ФН4 коефіцієнт тертя становить 0,49, а для полімеру ФН5 він підвищується до величини 0,54. Ці дані добре корелюють з результатами порівняльних випробувань, наведених на рисунку 6.2, згідно яких інструмент з композиту на зв'язці ФН4 демонструє найкращі показники при обробці сплаву ВТ22, а інструмент на зв'язці ФН5 – при обробці загартованої сталі Р6М5.

Оскільки кінцевою комплексною проблемою, на вирішення якої були спрямовані дослідження, є вплив структури і складу абразивного композиту на підвищення втомної довговічності оброблюваних сплавів через сформовані особливості контактної поведінки інструментального матеріалу, важливо було також оцінити характер мікрорел'єфу поверхонь оброблюваних матеріалів, утвореного в динамічному контакті з розробленими зв'язками. Відповідні дані наведені на рисунку 6.3:

а)



б)



ФН4 – композит на фталонітрилі ФН4

ФН5 – композит на фталонітрилі ФН5

Тироліт – композит на бісмалеїмідному зв'язуючому (Tyrolit, Австрія)

Круги 1A1 150x10x5x32, CBN 125/100 100%

Рисунок 6.3. Залежність співвідношення параметрів шорсткості поверхні R_a та R_z від подачі інструменту для титанового сплаву ВТ-22 (а) та сталі Р6М5 (б).

Відомо, що втомні тріщини та їх зародки, які стають причиною втомного руйнування виробів при циклічних навантаженнях, утворюються не безпосередньо на поверхні, а на глибині близько 100 мкм та глибше. Проте, пошкодження поверхні деталей в процесі механічної обробки, зокрема, утворення концентраторів напружень, є визнаним механізмом зниження їх втомної довговічності. Найбільш узагальненим проявом присутності концентраторів напружень на поверхні оброблених зразків є нерівномірність її мікрорел'єфу, сформованого в процесі шліфування. Існують глибокі дослідження, які аналізують особливості багатьох параметрів мікрогеометрії поверхонь різних

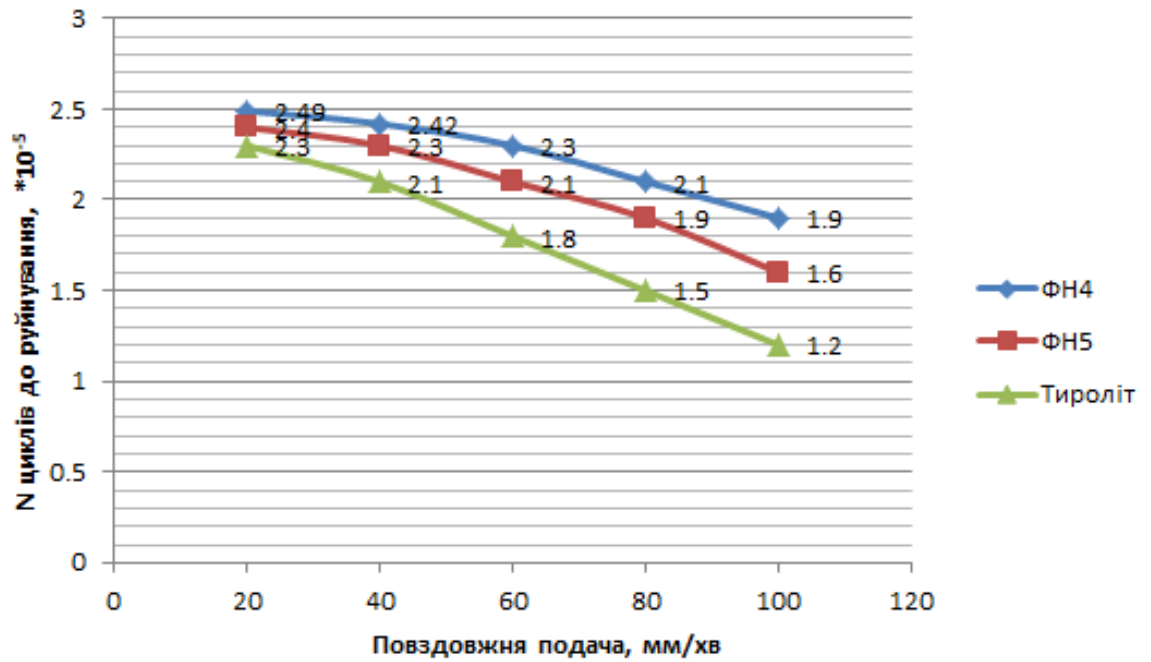
класів матеріалів, зумовленої впливом абразивних інструментів на зв'язках різної природи [136] . В наших експериментах ми виявили, що відношення середньоарифметичного відхилення профілю на базовій довжині R_a до параметру R_z (висота нерівностей профілю по десяти точках з найбільшим відхиленням на базовій довжині) зменшується із збільшенням швидкості подачі інструменту для обох досліджуваних фталонітрильних зв'язок, та і для стандартної, широко використовуваної бісмалеїмідної зв'язки фірми Tytolit. В своєму аналізі ми виходили з того, що зменшення відношення двох згаданих параметрів відображає збільшення присутності на обробленій поверхні виступів та западин з екстремально великим відхиленням від середньої лінії, які з високою імовірністю пов'язані з сильними локальними спалахами сил та температури. При цьому, найбільше зниження згаданого співвідношення, що відібражає зменшення ступеня рівномірності поверхні, утвореної в процесі шліфування, із збільшенням швидкості подачі інструменту, спостерігалось для бісмалеїмідної зв'язки. Найкращий результат з точки зору здатності абразивного композиту запобігати пришвидженню пошкодження поверхні виробу із збільшенням інтенсивності шліфування зафіксований у випадку сплаву VT22 для зв'язки на основі фталонітрильного мономеру ФН4, а для сталі Р6М5 – для зв'язки на основі фталонітрильного мономеру ФН5. Співставлення цих даних з результатами, представленими на рисунку 6.2, підтверджують нашу концепцію, згідно якої зносостійкість абразивного композиту визначається не тільки його фізико-механічними показниками, а й особливостями його енергообміну з конкретним матеріалом, що обробляється. Саме тому найбільш стійкий композит у наших експериментах спричиняв найменше пошкодження поверхні виробів в процесі шліфування. Вибірковість впливу відносно невеликих відмінностей у хімічному складі та механічних властивостях двох обраних фталонітрильних полімерів на результати їх контактної взаємодії з матеріалами, що обробляються, заслуговує на увагу. Можна припустити, що в її основі лежить механізм, пов'язаний з напівпровідниковими властивостями поліфталонітрилів. Зокрема, йдеться про здатність останніх утримувати велику кількість електронів, інжектованих з металу

через міжфазовий контакт, в пастках, які утворюються в їх забороненій зоні. Об'ємна концентрація таких електронів в контактних прошарках полімеру, вплив їх видалення з електронної підсистеми металів різної природи на їх деформованість на мікроскопічному рівні, глибина енергетичних пасток, кінетика їх заповнення та спустошення в умовах контактної зони може демонструвати значно сильнішу залежність від незначних змін у складі полімеру, ніж, наприклад, їх межа міцності при згині чи стиску.

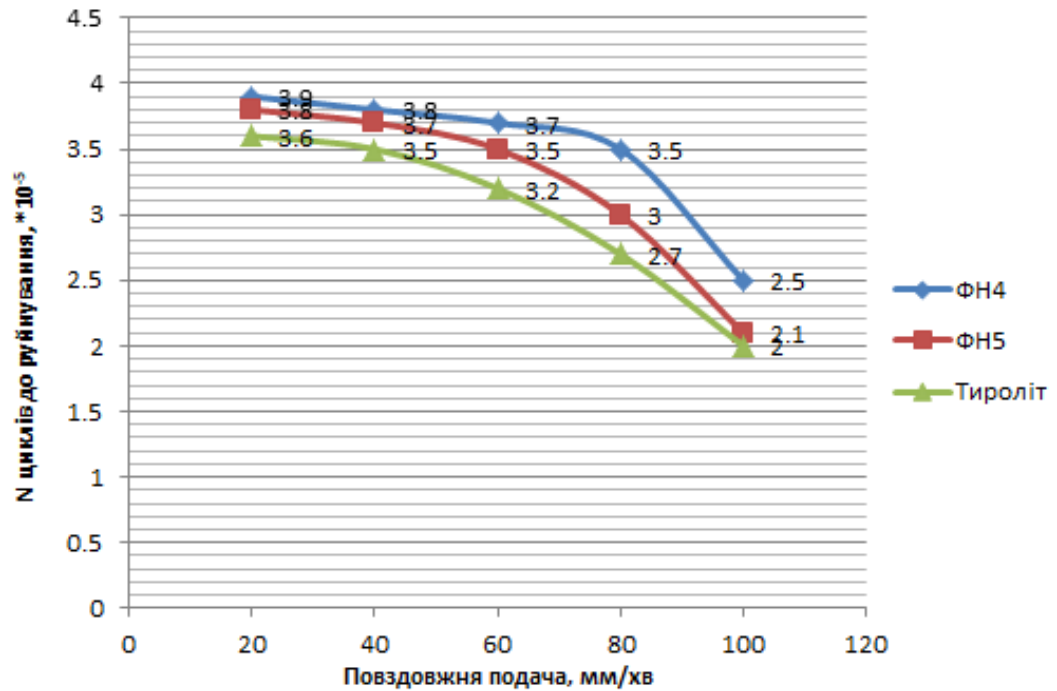
Тісний зв'язок будови пасток у забороненій зоні напівпровідникових фталонітрилів та концентрації захоплених ними інжекттованих з металічного контртіла електронів із співвідношенням різних типів циклічних структур у складі полімерів є беззаперечною. Це може лежати в основі як експериментально зафіксованої вибіркової контактної поведінки полімерних систем, що не мають великих відмінностей у макроскопічних властивостях, так і самого ефекту, що полягає у вираженому впливі процесу контактування з синтезованими полімерними зв'язками абразивних композитів на втомну довговічність оброблених виробів. Ці ефекти потребують подальших поглиблених досліджень.

Попри суто гіпотетичний на даний час характер наведених вище міркувань, вони створюють теоретичну платформу, яка дозволяє з єдиних позицій аналізувати дослідні дані відносно відмінностей у стійкості інструментів на різних полімерних зв'язках, мікрогеометрії сформованих в контакті з ними поверхонь та втомній довговічності оброблених деталей. Зокрема, на рисунку 6.4 наведені дані про вплив швидкості подачі інструменту з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язках ФН4 та ФН5, а також на бісмалеїмідній зв'язці фірми Tirolut при шліфуванні титанового сплаву VT22 та загартованої сталі Р6М5 на втомні показники оброблених виробів.

а)



б)



ФН4 – композит на фталонітрилі ФН4

ФН5 – композит на фталонітрилі ФН5

Тироліт – композит на бісмалеїмідному зв'язуючому (Tyrolit, Австрія)

Круги 1A1 150x10x5x32, CBN 125/100 100%

Рисунок 6.4. Залежність втомної довговічності зразків сталі Р6М5 (а) та титанового сплаву ВТ-22 (б) від подачі інструменту.

В добрій кореляції з даними щодо стійкості інструментів на відповідних композитах та рівномірності мікрогеометрії сформованих в процесі шліфування поверхонь, наведені результати підтверджують перевагу фталонітрильних зв'язок як абразивних систем, здатних мінімізувати миттєві локальні силові впливи на поверхневі шари матеріалів, що обробляються, зберігаючи при цьому високий рівень зносостійкості. Одержані дані підтвердили перевагу абразивного композиту на фталонітрильному мономері ФН4 для обробки сплаву ВТ22, тоді як абразивний композит на зв'язці ФН5 продемонстрував найкращі показники при шліфуванні загартованої сталі Р6М5.

Слід зазначити, що саме якісні показники сформованих поверхневих шарів оброблених деталей та, в кінцевому рахунку, втомні характеристики одержаних виробів є найбільш об'єктивними кінцевими критеріями порівняльної оцінки роботи абразивних композиційних матеріалів. Очевидно, що стійкість інструменту залишається важливим показником, однак, з точки зору економічної доцільності, а також соціальних та безпекових аспектів, саме надійність та довговічність виробів, виготовлених з використанням абразивного інструменту, має бути вирішальним фактором при його виборі. Стосовно абразивних композитів на фталонітрильних зв'язках можна констатувати, що вони вдало поєднують хороший рівень стійкості, конкурентоспроможної з кращими світовими аналогами, із значною перевагою в створенні таких поверхневих шарів оброблених ними деталей, які забезпечують зростання втомних показників виготовлених виробів.

При виготовленні прецизійних виробів шляхом шліфування особливу роль відіграє не стільки загальне зменшення витрат надтвердого абразиву, скільки здатність інструменту зберігати вихідний профіль ріжучої поверхні для забезпечення відповідності виготовлених деталей вимогам креслення. Вивчення розмірної стійкості композитів на фталонітрильних зв'язуючих не входило до

завдань даної роботи. Натомість, дослідження були спрямовані на вирішення такої технологічної задачі, як створення абразивних композитів на полімерних зв'язках, придатних для правки типовими алмазними правлячими інструментами, застосовуваними в сучасному машинобудуванні.

На даний час єдиним придатним для правки типом абразивних інструментів з використанням надтвердих чи звичайних абразивів, який серійно виготовляється, є композити на керамічних зв'язках. За комплексом властивостей такі композити цілком обґрунтовано займають свою нішу у виробництві серед інших типів інструментальних матеріалів. Проте, їх виготовлення потребує високих температур та, переважно, вільного спікання. Останнє в даному випадку є не перевагою, а недоліком, оскільки пов'язане з ризиком деформації чи розтріскування, особливо при виготовленні виробів великих діаметрів з кубічного нітриду бору. Напроти, шліфувальні інструменти на полімерних зв'язках, які виготовляють при температурах до 300-400 °С, припускають проведення полімеризації зв'язуючих в пресформах з доступних, недорогих сталей. Так досягається значна економія енергії, відсутність виробничого браку та висока відтворюваність структури та властивостей інструментальних виробів.

Фталонітрильні композити за нашими даними, згідно аналізу доступних джерел, є єдиним наразі відомим типом абразивних композитів на полімерних зв'язках, придатних для правки та прецизійного відновлення профілю правлячими алмазними інструментами. На рисунку 6.5 наведені зображення поверхні шліфувальних кругів на бісмалеїмідній зв'язці фірми Tirolut що містить зерна кубічного нітриду бору B126, та на фталонітрильній зв'язці ФН4, наповненої аналогічними за розмірами зернами того ж абразиву.

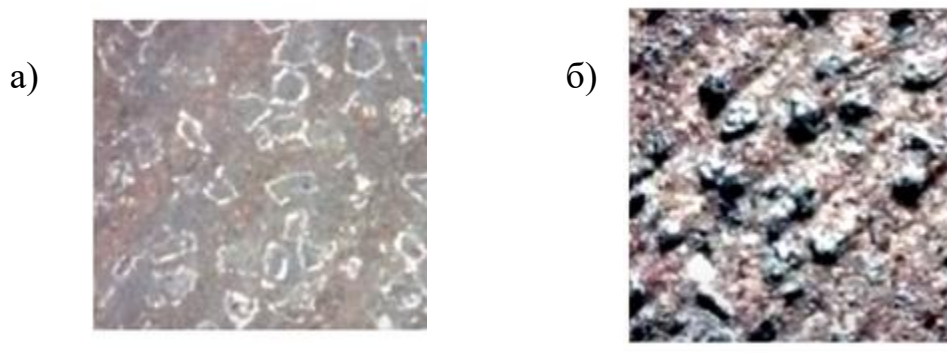
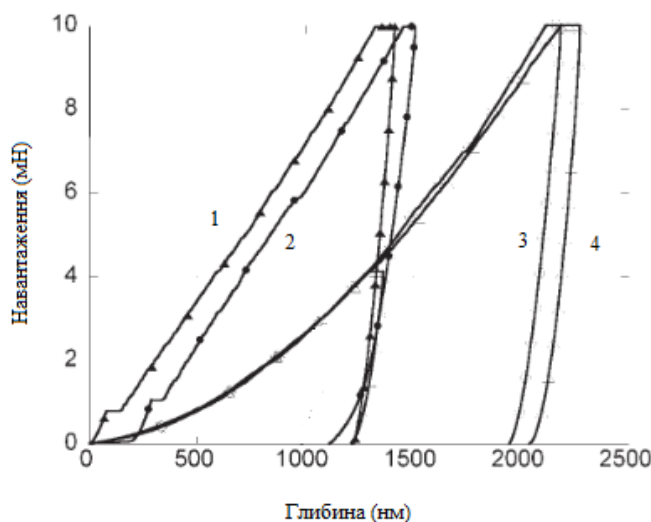


Рисунок 6.5. Поверхня шліфувальних кругів фірми Tirolyt (а) та на ФН4 (б) після правки алмазним правлячим роліком.

На поверхні шліфувального круга на типовій полімерній зв'язці (в даному випадку – на основі бісмалеїмідного полімеру) при спробі правки алмазним роликом швидко утворюється зглажений блискучий шар без абразивних зерен, які виступають над поверхнею зв'язки. При цьому знос абразивного інструменту повністю припиняється, так само, як і процес різання та зйому припуску, як такий. Така поведінка є характерною для всіх відомих полімерних зв'язок. З цієї причини цей тип абразивних композитів, попри його численні технологічні переваги, не використовується на операціях шліфування, які передбачають прецизійне формоутворення з використанням правлячих інструментів. На противагу типовим полімерним зв'язкам, композиції на фталонітрильних зв'язуючих піддаються правці алмазними правлячими інструментами так само ефективно, як керамічні композиції. Це відкриває можливість їх широкого використання для шліфування таких критично важливих деталей, як лопатки турбін, підшипники, зубчасті колеса, пари тертя та різьбові вироби високої точності, виготовлені з найбільш важкооброблюваних сплавів та високотемпературної кераміки.

Особливості мікромеханічної поведінки композитів на фталонітрильних зв'язуючих можуть бути проілюстровані результатами їх наноіндентування у порівнянні з відповідними даними для типової керамічної зв'язки (натрійборосилікатного скла) та типових полімерних зв'язок (рис. 6.6).



- 1 – натрійборсилікатне скло
 2 – фталонітрильний полімер із співвідношенням фталоціанінових до триазинових груп 1,25
 3 – фталонітрильний полімер із співвідношенням фталоціанінових до триазинових груп 0,7

Рисунок 6.6.

Як підтверджують наведені дослідні дані, фталонітрильний полімер із співвідношення фталоціанінових до триазинових циклів в його структурі, яке становить 1,25, за поведінкою при наноіндентуванні є практично повним аналогом керамічної композиції. В той же час, бісмалеїмідний полімер, так само, як і фталонітрильний полімер із співвідношенням фталоціанінових до триазинових циклів демонструє схильність відповідати на сильно локалізований вплив індентора скоріше посиленням деформуванням. Тут слід також зважати на значно більший характерний час β -релаксації для поліфталонітрилу з високим вмістом фталоціанінових циклів, який відображає спротив рухливості коротких відрізків полімерної структури, і є для них у 5,1 -5,8 разів більшим, ніж для поліфталонітрилу з переважанням триазинових циклів, та в 14,1-17,1 разів більший, ніж для бісмалеїмідного полімеру. Такий результат є наслідком всього застосованого комплексу технологічних прийомів для спрямованого впливу на структуру розроблених фталонітрильних зв'язок, який включає попередню обробку мономерів високим тиском, модифікування їх структури введенням наночастинок бору та вибір ароматичних амінів для отвердження композицій.

6.1. Висновки до розділу.

Були виготовлені шліфувальні круги типу 12A2-45 100x6x5x32 CBN 125/100 100% та проведені їх випробування при обробці загартованої сталі Р6М5.

При порівнянні із шліфувальними кругами фірми Tyrolit (Австрія), що розглядаються, як базові високоякісні імпортні аналоги для операцій такого типу, виготовлені інструменти на фталонітрильному зв'язуючому на основі ФН5 продемонстрували суттєву перевагу з точки зору зносостійкості та якісних показників сформованих оброблених поверхонь

Показані переваги у порівнянні із світовими аналогами таких як Tyrolit. Композити для шліфувальних кругів для обробки загартованої сталі були виготовлені на основі ФН5, а для обробки титанового сплаву ВТ22 – на основі ФН4. Отверджувачем був ароматичний діамін ДДО, що містив 10% мас. діамінофероцену. Мономери попередньо оброблялись тиском 1,25 ГПа, та були доповані наночастинками бору. Наповнювачем було подрібнене карбонове волокно, модифіковане шляхом створення парамагнітних центрів на поверхні в процесі електрохімічного окислення. Випробування шліфувальних кругів типу 1A1 150x10x5x32 CBN 125/100 100% проводились з використанням стендової бази з МКБ «Івченко-прогрес» при обробці загартованої сталі Р6М5 та титанового сплаву ВТ22. Аналогом для порівняльних випробувань були шліфувальні круги фірми Tyrolit того ж типорозміру. Результати випробувань підтвердили перевагу шліфувальних інструментів на розроблених фталонітрильних зв'язках над високовартісним імпортним аналогом. Зафіксовано суттєве підвищення втомної довговічності зразків матеріалів, оброблених із застосуванням інструментів на розроблених зв'язках. Підтверджена придатність абразивних композитів на розроблених фталонітрильних зв'язках для прецезійної правки стандартними алмазними правлячими інструментами, що є першим подібним результатом серед відомих композицій з надтвердих матеріалів на полімерних зв'язках.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.

Синтезовані фталонітрильні мономері з циклоїмідними ядрами на основі 4,4'-окси-біс-тетракарбонового ангідриду та 4,4'-карбоніл-біс-тетракарбонового ангідриду з виходом 71% та 81% на вихідний ангідрид, з технологічним вікном переробки в полімери 220-290°C та максимально досяжною конверсією нітрильних груп при полімеризації 91 та 94% відповідно;

Досліджений процес модифікування фталонітрильних мономерів нанодисперсними частинками бору шляхом введення сполуки бору з масовою долею 12% з подальшою обробкою суміші при тисках в діапазоні 0,5-1,6 ГПа, та виявлено, що мінімальний розмір наночастинок, які утворюються при подальшій полімеризації, становить 5,2-5,5 нм для обох видів мономеру при тиску обробки, що становить 1,25 ГПа, та залишається стабільним при подальшому збільшенні тиску;

Визначене співвідношення фталоціанінових та триазинових циклів у складі фталонітрильних полімерів, допованих наночастинками бору, та показано, що найбільший вміст фталоціанінових циклів, які забезпечують високий рівень міцності та теплостійкості полімеру, а саме – 1,2:1, досягається при тиску попередньої обробки мономерної суміші 1,25 ГПа, що узгоджується з умовами формування найменших за розміром наночастинок бору, та значно перевищує максимально відомий з доступних публікацій рівень 0,7:1.

Вперше здійснене модифікування поверхні вуглецевих матеріалів (карбонових волокон) шляхом генерування парамагнітних центрів, тобто неспарених електронів, зв'язаних з поверхневими атомами карбону, на відміну від традиційного прищеплення молекулярних фрагментів різної природи. Показано, що новий метод модифікування забезпечує підвищення модуля пружності композитів на фталонітрильних зв'язуючих в 1,3 рази порівняно з використанням немодифікованого наповнювача, та збільшення коксового залишку в 1,15-1,25 рази порівняно з використанням карбонового волокна, модифікованого аміносиланом;

Вивчені механічні властивості композиційних матеріалів на синтезованих фталонітрильних зв'язуючих, наповнених карбоновими волокнами, з метою виготовлення корпусів абразивних інструментів, які поєднують малу питому вагу ($1,75-1,85 \text{ г/см}^3$), високий модуль пружності (до 6,5 ГПа) та високу хімічну стійкість в рідких технологічних середовищах, що застосовуються на сучасних шліфувальних оброблюючих центрах з ЧПУ;

Досліджена мікромеханічна поведінка композиційних матеріалів на фталонітрильних зв'язуючих, які піддавали попередньому впливу тисків 0,5 та 1,25 ГПа, модифікованих наночастинками бору, у порівнянні з натрій-боросилікатним склом, що широко застосовується, як керамічне зв'язуюче, а також з традиційними зв'язуючими полімер-абразивних композитів, а саме, феноло-формальдегідним полімером та поліамідоїмідом. Виявлена практична тотожність пружно-пластичної та дисипативної поведінки полімеру з фталонітрильного зв'язуючого, попередньо підданого тиску 1,25 ГПа та скла на протипагу традиційним полімерним зв'язкам;

Відпрацьовані технологічні параметри виготовлення шліфувальних інструментів форм 1A1 та 12A2-45 з кубічного нітриду бору на фталонітрильних зв'язуючих з температурою отвердження до $300-350^\circ\text{C}$ у сталевих пресформах при зусиллі притиску 50 МПа з часом витримки 1 година, що дозволило вперше в практиці абразивного матеріалознавства отримати полімерні композити, придатні для прецизійного формоутворення профілю з використанням алмазного правлячого інструменту, за низькотемпературною технологією, властивою полімер-абразивним композитам, на протипагу спіканню при $1100-1250^\circ\text{C}$, необхідного для керамічних зв'язок, які досі не мали альтернативи в процесах шліфування, що потребують безперервної чи циклічної правки;

Випробування інструментів з кубічного нітриду бору на розроблених фталонітрильних зв'язуючих в умовах підприємства ЗМКБ «Івченко-Прогрес» показали, що шліфування деталей з титанового сплаву BT-22 та загартованої сталі P6M5 згаданими інструментами забезпечує підвищення втомної довговічності

оброблених виробів в 1,2-1,35 рази порівняно із зразками, обробленими кращими світовими аналогами, при більшій, або співставній стійкості інструменту та продуктивності обробки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Cassidy, P. E.; Aminabhavi, T. M.; Reddy, V. S. Heat-Resistant Polymers. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000.
2. Mark, H. F. Encyclopedia of polymer science and technology, 15 volume set; Wiley New York, NY, USA, 2014.
3. Kumar, D.; Gupta, A. D.; Khullar, M. Heat-resistant thermosetting polymers based on a novel tetrakisaminophenoxycyclotriphosphazene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2003, 31 (11), 2739-2745. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080311109>.
4. Kumar, D.; Razdan, U.; Gupta, A. D. Heat-resistant polymers from melt-processable bisimido-bisphthalonitriles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1993, 31 (3), 797-804. <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310326>.
5. Butt, M. S.; Akhtar, Z.; Zafar-uz-Zaman, M.; Munir, A. Synthesis and characterization of some novel aromatic polyimides. *European Polymer Journal* 2005, 41 (7), 1638-1646. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.01.016>.
6. (a) Hasegawa, M.; Hoshino, Y.; Katsura, N.; Ishii, J. Superheat-resistant polymers with low coefficients of thermal expansion. *Polymer* 2017, 111, 91-102. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.028>. (b) Krishnaraj, C.; Jena, H. S.; Leus, K.; Van Der Voort, P. Covalent triazine frameworks – a sustainable perspective. *Green Chem.* 2020, 22 (4), 1038-1071. <https://doi.org/10.1039/c9gc03482j>.
7. Zhou, H.; Zhou, Q.; Zhou, Q.; Ni, L.; Chen, Q. Highly heat resistant and thermo-oxidatively stable borosilane alkynyl hybrid polymers. *RSC Adv.* 2015, 5 (16), 12161-12167. <https://doi.org/10.1039/c4ra14352c>.
8. Inoue, K.; Nakamura, H.; Ariyoshi, S.; Takagi, M.; Tanigaki, T. Heat-resistant polymers prepared from [(4'-(2-vinyl)-4-biphenyl)oxy]pentachlorocyclotriphosphazene. *Macromolecules* 2002, 22 (12), 4466-4469. <https://doi.org/10.1021/ma00202a015>.
9. Yu, G.; Liu, C.; Wang, J.; Li, X.; Jian, X. Heat-resistant aromatic S-triazine-containing ring-chain polymers based on bis(ether nitrile)s: Synthesis and properties.

Polymer Degradation and Stability 2010, 95 (12), 2445-2452.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.011>.

10. Achar, B. N.; Fohlen, G. M.; Parker, J. A. Studies on heat-resistant thermosetting phthalocyanine polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 1984, 29 (1), 353-359. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290133>.

11. Zhou, J.; Wang, J.; Jin, K.; Sun, J.; Fang, Q. s-Triazine-based functional monomers with thermocrosslinkable propargyl units: Synthesis and conversion to the heat-resistant polymers. *Polymer* 2016, 102, 301-307.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.027>.

12. Sastri, S. B.; Keller, T. M. Phthalonitrile polymers: Cure behavior and properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1999, 37 (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).

13. (a) Zhang, Y.; Huang, Y.; Liu, X.; Yu, Y. Studies on the silicone resins cured with polymethylsilazanes at ambient temperature. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 89 (6), 1702-1707. <https://doi.org/10.1002/app.12433>. (b) Takekoshi, T.; Terry, J. M. High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups. *Polymer* 1994, 35 (22), 4874-4880. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90746-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90746-3).

14. Burchill, P. J. On the formation and properties of a high-temperature resin from a bisphthalonitrile. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2003, 32 (1), 1-8. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080320101>.

15. S. Lin, E.L. Pearce, *High Performance Thermosets: Chemistry, Properties, Applications*, Hanser Publishers, New York, 1993.

16. J.P. Critchley, G.J. Knight, W.W. Wright, *Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials*, first ed., Plenum Press, New York, 1983.

17. P. Cassidy, *Thermally Stable Polymers: Synthesis and Properties*, Marcel Dekker, New York, 1980.

18. K.K. Singh, P.K. Sarkar, J. Farhan, P. Deepak, Review paper on processing technique of polymer matrix composites: current and future trends, *J. Eng. Appl. Sci.*

6 (3) (2011) 216–221.

19. C.P. Reghunadhan Nair, Advances in addition cure phenolic resins, *Prog. Polym. Sci.* 29 (5) (2004) 401–498.

20. J.M. Margolis, *Engineering Thermoplastics Properties and Applications*, first ed., CRC press, UK, 1985.

21. S. Beland, *High performance Thermoplastic Resins and Their Composites*, first ed., William Andrew publishers, New York, 1990.

22. R. Chandra, L. Rajabi, Recent advances in bismaleimides and epoxy-bismaleimide for-

mulations and composites, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* 46 (1) (2006) 61–96.

23. Dent C.E., Linstead R.P. Copper Phthalocyanines. Part IV // *J. Chem. Soc.* 1934. P. 1027–1031

24. Marvel C.S., Martin M. M. Polymeric Phthalocyanines // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1197–1199.

25. Keller T.M., Griffith J.R. Polyphthalocyanine resins // US Patent 4234712. 1980.

26. Sastri S.B., Greenbelt M.D., Keller T.M. Fiber-reinforced phthalonitrile composite cured with low-reactivity aromatic amine curing agent // US 6001926. 1999.

27. Keller T.M. Imide-containing phthalonitrile resin // *Polymer*. 1993. V.34. P. 953-955.

28. Achar B.N., Fohlen G.M., Parker J.A. Studies on heat-resistant thermosetting phthalocyanine polymers // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1984. V. 29. P. 353-359.

29. Liu C., Wang J.Y., Lin E.C., Zong L.H., Jian X.G. // *Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. P. 460-468.

30. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Synthesis and properties of aromatic ether phosphine oxide containing oligomeric phthalonitrile resins with improved oxidative stability // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 6234-6240.

31. Keller T.M. Synthesis and Polymerization of Multiple Aromatic Ether Phthalonitriles // *Chemistry and Materials*. 1994. V. 6. P. 302.

32. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Synthesis and Properties of a Bisphenol A Based Phthalonitrile Resin // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 4136–4143.
33. Peng X., Sheng H., Guo H., Naito K., Yu X., Ding H., Qu X., Zhang Q. Synthesis and properties of a novel high-temperature diphenyl sulfone-based phthalonitrile polymer // High Perform. Polym. 2014. V. 26. №7. P. 837-845.
34. Keller T.M., Price T.R., Foranski C.F. Characterization of the Cure of Diether-Linked Phthalonitrile Resins // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 26. P.337-350.
35. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Tang C., Qu X., Zhang Q. Synthesis and thermal properties of a novel high temperature alkyl-center-trisphenolic-based phthalonitrile polymer // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 142. P. 740-747.
36. Yu X., Kimiyoshi N., Kang C., Qu X., Zhang Q. Synthesis and Properties of a HighTemperature Naphthyl-Based Phthalonitrile Polymer // Macromol. Chem. Phys. 2013. V. 214. P. 361-369.
37. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile Polymers: Cure Behavior and Properties // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 2105–2111.
38. Keller T.M. Phthalonitrile-based High Temperature Resin // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 3199-3212.
39. M. Laskoski, M.B. Schear, A. Neal, D.D. Dominguez, H.L. Ricks-Laskoski, J. Hervey, T.M. Keller, Improved synthesis and properties of aryl ether-based oligomeric phthalonitrile resins and polymers, Polymer 67 (2015) 185–191.
40. T.M. Keller, T.R. Price, Amine-cured bisphenol-linked phthalonitrile resins, J. Macromol. Sci., Chem. 18 (6) (1982) 931–937.
41. S.B. Sastri, T.M. Keller, Phthalonitrile polymers: cure behavior and properties, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 37 (13) (1999) 2105–2111.
42. K. L. Mittal, Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, CRC Press, US, 5, 2009, 1-73.
43. M. Sankarapandian, T.E. Glass, J.E. McGrath, P. Mack, M. Smith, P. Glatkowski, J. Conroy, J. Piche, Toughening and cure optimization of fire resistant

biphenyl, ISAMPE 45 (2000) 1214–1221.

44. P.J. Burchill, On the formation and properties of a high-temperature resin from a bisphthalonitrile, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 32 (1) (1994) 1–8.

45. T. M. Keller, T. R. Price, Pyrolyzed amine cured polymer of dithioether-linked phthalonitrile monomer, US patent 5202414, 1993.

46. A.A. Kuznetsov, G.K. Semenova, Perspective thermally stable thermoset binders for polymer composite materials, *Russ. J. Gen. Chem.* 80 (10) (2010) 2170–2180.

47. Keller T.M., Price T.R. Amine-Cured Bisphenol-Linked Phthalonitrile Resins // *J. Macromol Sci. Chem.* 1982. V. 18. P. 931–937.

48. Sumner M.J., Sankarapandian M., McGrath J.E. Flame retardant novolac–bisphthalonitrile structural thermosets // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 5069.

49. Augustine D., Mathew D., Reghunadhn N. End-functionalized thermoplastictoughened phthalonitrile composites: influence on cure reaction and mechanical and thermal properties // *Polym. Int.* 2014. V. 64. P. 146–153.

50. Augustine D., Mathew D., Reghunadhan N. Phenol-containing phthalonitrile polymers –synthesis, cure characteristics and laminate properties // *Polym. Int.* 2013. V. 62. P. 1068–1076.

51. Keller T.M., Price T.R., Alexandria Va. Pyrolyzed amine cured polymer of dithioetherlinked phthalonitrile monomer // US 5202414. 1993.

52. Keller T.M. Strong organic acid cured phthalonitrile resins for high temperature applications.// *Polym. Prepr.* 1992. V. 33. P. 422.

53. Burchill P.J. On the formation and propertie of a high-temperature resin from a bisphthalonitrile // *J. Polym Sci Part A Polym Chem.* 1994. V. 32. P. 1.

54. Woehrle D., Schulte B . Polymeric phthalocyanines and their precursors, 15. Syntheses of alkylenedioxy bridged polymeric phthalocyanines and their absorption capacities for organic solvents in comparison to other phthalocyanines. // *Macromol. Chem.* 1994. V. 189. P. 1229.

55. Zhou S., Hong H., Zeng K., Miao P., Zhou H., Wang Y., Liu T., Zhao C., Xu G., Yang G. Synthesis, characterization and self-promoted cure behaviors of a new

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

56. Keller T.M., Sastri S.B. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 1885–1890.

57. Keller T.M. Synthesis and Polymerization of Multiple Aromatic Ether Phthalonitriles // Chem. Mater. 1994. V. 6(3). P. 302–305.

58. Laskoski M., Dominguez D. D., Keller T. M. Synthesis and properties of a bisphenol A based phthalonitrile resin. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2005. Vol. 43, no. 18. P. 4136–4143.

59. Keller T.M., Price T.R., Griffith J.R. Polymerization studies on aromatic bis (phthalonitrile) monomers // Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr. 1980. V. 43. P. 804–807.

60. Sastri S.B., Keller T.M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 1998. V. 36. P. 1885–1890.

61. P. J. Burchill, T. M. Keller, Curing phthalonitrile resins with acid and amine. US Patent 5237045, 1992.

62. T. M. Keller. Curing phthalonitrile with acid. US patent 5247060, 1993

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

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

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

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

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

68. T. R. Walton, Metal phthalocyanines as catalysts for curing phthalonitrile prepolymers. US patent 5051493, 1991.

69. M. A. Iman, S. B. Sastri, T. M. Keller, Lightweight high damping porous metal/phtha- lonitrile composites. US patent 5895726, 1999.
70. Z. Weng, J. Fu, L. Zong, C. Liu, J. Wang, X. Jian, Temperature for curing phthalonitrile- terminated poly(phthalazinone ether nitrile) reduced by a mixed curing agent and its curing behavior, RSC Adv. 5 (112) (2015) 92055–92060.
71. Snow A.W., Griffith J.R. Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1614–1624.
72. Keller T.M. Phenolic-cured phthalonitrile resins// US Patent 4410676 A. 1983.
73. Chen Z., Yang X., Xu M., Liu X. Preparation and properties of bisphenol A-based bisphthalonitrile polymers // High Perform. Polym. 2014. V. 26. P. 3–11.
74. Melamine modified phthalonitrile resins: synthesis, polymerization and properties / J. Ye, Q. Li, S. Zhang, et al. Polymer. 2022. Vol. 256. P. 125156.
75. Jia K., Zhao R., Zhong J., Liu X. Preparation and characterization of iron phthalocyanine polymer magnetic materials // Mater. Sci: Mater Electron. 2010. V. 21. P. 708– 712.
76. D'Ascanio A.M. A Study of solvent and metal effects on the formation of phthalocyanines at room temperature. магистр.дисс. 1999.
77. Synthesis and curing of a novel amino-containing phthalonitrile derivative / K. Zeng et al. Chinese Chemical Letters. 2007. Vol. 18, no. 5. P. 523–526
78. Synthesis and properties of high temperature phthalonitrile polymers based on o, m, p-dihydroxybenzene isomers / X. Chen et al. RSC Advances. 2015. Vol. 5, no. 98. P. 80749–80755.
79. Keller T.M., Griffith J.R. The Synthesis of a New Class of Polyphthalocyanine Resins // Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 1980. V.132. P. 25-34.
80. Keller T. M. Imide-containing phthalonitrile resin. Polymer. 1993. Vol. 34, no. 5. P. 952–955
81. Improved synthesis and properties of aryl ether-based oligomeric phthalonitrile resins and polymers / M. Laskoski et al. Polymer. 2015. Vol. 67. P. 185–191.

82. Novel d- and f-metal phthalocyaninates based on 4-(2,4,5-trichlorophenoxy)phthalonitrile. Synthesis, spectroscopic and fluorescent properties / A. Botnar et al. *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1205. P. 127626.
83. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases / H. Tomoda et al. *Chemistry Letters*. 1980. Vol. 9, no. 10. P. 1277–1280
84. Frazer H., Wallenberger F. T. Poly(1,3,4-oxadiazoles): A new class of polymers by cyclodehydration of polyhydrazides // *J. Polym. Sci. Part A. V. 2*. P. 1157-1169.
85. Hergenrother P. M. The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: an Overview // *High Perform. Polym.* 2003. V. 15. P. 3.
86. Mittal K.L. Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications // VSP, Utrecht. 2005.
87. A novel high-temperature naphthyl-based phthalonitrile polymer: synthesis and properties / F. Zhao et al. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4, no. 16. P. 8383
88. Krevelen D.W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials // *Polymer*. 1975. V. 16. P. 615–620.
89. Lin C.H., Wang C.S. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties // *Polymer*. 2001. V. 42. № 5. P. 1869-1978.
90. Zhao F., Liu R., Kang C., Yu X., Kimiyoshi N., Qu X., Zhan Q. A Novel HighTemperature Naphthyl-Based Phthalonitrile Polymer: Synthesis and Properties// *RSC Adv.*, 2014.
91. Warzel M.L., Keller T.M. Tensile and fracture properties of a phthalonitrile polymer // *Polymer*. 1993. V.34. P. 663-666.
92. Ghosh M.K., Mittal K.L. Polyimides: fundamentals, and applications. New york: Marcel dekker, 1996.
93. Critchley J.P., Knight G.J., Wright W.W. // *Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials*. 1983. Plenum Press. New York.
94. Keller T.M. Phthalonitrile monomers containing imide and/or phenoxy linkages, and polymers thereof // US patent 5,132,396. 1992.

95. Keller T.M. Polymer from diimido-di-phthalonitrile // US patent 5,262,514. 1993.
96. Keller T.M., Moonay D.J. SA MPE Symp. 1989. V. 34. P. 941.
97. Dominguez D.D., Keller T.M. Low-melting Phthalonitrile Oligomers: Preparation, Polymerization and Polymer Properties // High Perform. Polym. 2006. V.18. P. 283.
98. F. Ullmann. Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenylathersalicylsaure // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1904. V. 37, P. 853–854.
99. Lindley J. Copper assisted nucleophilic substitution of aryl halogen // Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 1433–1456.
100. Laskoski M., Neal A., Keller T.M., Dominguez D., Klug C.A., Saab A. P. Improved Synthesis of Oligomeric Phthalonitriles and Studies Designed for Low Temperature Cure // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry. 2014. V. 52. P. 1662.
101. Du R., Li W., Liu X. Synthesis and thermal properties of bisphthalonitriles containing aromatic ether nitrile linkages // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 2178–2183.
102. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. ACS symposium series: fire and polymers IV. V. 922. 2006. P. 378-388.
103. Tagle, Luish, Claudio A.T. Leonardo I.P. Silicon-containing aromatic poly(esters) derived from bis(4-carboxyphenyl)methyl-r-silane and bis(4-(hydroxymethyl) phenyl)methyl-rsilane: synthesis, characterization and thermal studies // J. Chil. Chem. Soc. 2012. V. 57. P. 1166-1169.
104. Sava I., Hamciuc E. SiliconContaining Aromatic Poly(AmideImide)s // Rev. Roum. Chim. 2007. V. 52. P. 127-133.
105. Zhang Z., Li Z., Zhou H., Lin X., Zhao T., Zhang M., Xu C. Self-Catalyzed SiliconContaining Phthalonitrile Resins with Low Melting Point, Excellent Solubility and Thermal Stability // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40919.
106. Cao G.P., Chen W.J., Wei J.J., Li W.T., Liu X.B. Synthesis and characterization of a novel bisphthalonitrile containing benzoxazine // eXPRESS Polymer Letters. 2007. V.1. № 8. P. 512–518.

107. Badshah A., Kessler M., Heng Z., Zaidi J.H., Hameed S., Hasan A. An efficient approach to prepare ether and amide-based self-catalyzed phthalonitrile resins // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 3617.
108. Xu M., Liu M., Dong • S., • Liu X. Design of low temperature self-cured phthalonitrilebased polymers for advanced glass fiber composite laminates // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. P. 8108–8116.
109. Shenga H., Penga X., Guoa H., Yua X., Naitob K., Qua X., Zhanga Q. Synthesis of high performance bisphthalonitrile resins cured with self-catalyzed 4-aminophenoxy phthalonitrile // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 577. P. 17– 24.
110. Zhou H., Badashah A., Luo Z., Liu F., Zhao T. Preparation and property comparison of ortho,meta, and para autocatalytic phthalonitrile compounds with amino group // *Polym. Adv. Technol.* 2011. V.22. P. 1459–1465.
111. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 4614–4618.
112. Fang X.M., Rogers D.F., Scola D.A. A study of the thermal cure of a phenylethynylterminated imide model-compound and a phenylethynyl-terminated imide oligomer (peti-5) // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 3. P. 461–470.
113. Hergenrother P.M. The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview// *High. Perform. Polym.* 2003. V. 15. P. 375–394.
114. Seino, H.; Mochizuki, A.; Ueda, M. Synthesis of aliphatic polyimides containing adamantyl units. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1999, 37 (18), 3584-3590. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19990915\)37:18<3584::aid-pola5>3.0.co;2-r](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19990915)37:18<3584::aid-pola5>3.0.co;2-r).
115. Achar, B. N.; Fohlen, G. M.; Parker, J. A. Studies on heat-resistant thermosetting phthalocyanine polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 1984, 29 (1), 353-359. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290133>.
116. Hinkley J.A. Network structure in bisphthalonitrile polymers // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984. V. 29. P. 3339–3347.

117. Sastri S. B., Armistead J. P., Keller T. M. Phthalonitrile-carbon fiber composites. *Polymer Composites*. 1996. Vol. 17, no. 6. P. 816–822.
118. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases / H. Tomoda et al. *Chemistry Letters*. 1980. Vol. 9, no. 10. P. 1277–1280
119. Siegl W.O. Metal ion activation of nitriles. Syntheses of 1, 3-bis (arylimino) isoindolines // *J. Org. Chem*. 1977. V. 42. P. 1872–1878.
120. Elvidge J.A., Linstead R.P. A New Type of Cross-conjugated Macrocycle, related to the Azaporphins // *J. Chem. Soc*. 1952. P. 5000–5007.
121. Yu G., Liu C., Li X., Wang J., Jian X., Panb C. Highly thermostable rigid-rod networks constructed from an unsymmetrical bisphthalonitrile bearing phthalazinone moieties // *Polym. Chem*. 2012. V. 3. P. 1024.
122. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бичихін В.М., Курганов Р.М.: *Вплив складу лугостійких нітридних стекел на їх структуру та властивості*, журнал Інструментальне матеріалознавство, Київ, ІНМ ім. В.М.Бакуля НАН України, 2023, №26, с. 375-381. <https://doi.org/10.33839/2708-731X-24-1-375-381>
123. Sastri S. B., Keller T. M. Phthalonitrile polymers: cure behavior and properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1999. Vol. 37, no. 13. P. 2105–2111.
124. Keller T. M. Imide-containing phthalonitrile resin. *Polymer*. 1993. Vol. 34, no. 5. P. 952–955
125. Improved synthesis and properties of aryl ether-based oligomeric phthalonitrile resins and polymers / M. Laskoski et al. *Polymer*. 2015. Vol. 67. P. 185–191.
126. 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. Vol. 54, no. 24. P. 3819–3825.
127. Synthesis and properties of a thioether bonded phthalonitrile resin / S. Bai et al. *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 24. P. 101352.

128. Synthesis, polymerization, and properties of the allyl-functional phthalonitrile / X. Zou et al. Journal of Applied Polymer Science. 2014. Vol. 131, no. 23. P. N/a.

129. Keller T.M., Griffith J.R. Polyphenylether-bridged polyphthalocyanine // US Patent 4259471. 1981.

130. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Alkyne-Containing Phthalonitrile Resins: Controlling Mechanical Properties by Selective Curing // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2013. V. 51. P. 4774–4778.

131. Fowler G.E. Phthalonitrile composites // US 7,642,336 B2. 2010.

132. Badshah A., Kessler M.R, Heng., Hasan A. Synthesis and Characterization of SelfCatalyzed Imide-Containing Pthalonitrile Resins // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2010. V. 48. P. 5916–5920.

133. Selvakumar P., Padmini K., Sarojadevi M., Leelavathy M. F.. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Imide-Containing Phthalonitrile Polymers // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2010 V. 47. P. 76–88.

134. Badshah A., Kessler M.R, Heng Z., Hasan A. Synthesis and characterization of phthalonitrile resins from ortho-linked aromatic and heterocyclic monomers // Polym. Int. 2014. V. 63. P. 465–469.

135. Zeng K., Zhou K., Tang W.R., Tang Y., Zhou H. F., Liu T., Wang Y.P., Zhou H.B., G.Yang. Synthesis and curing of a novel amino-containing phthalonitrile derivative // Chin. Chem. Lett. 2007. V. 18. P. 523–526.

136. Лавриненко В.И.,Ильницкая Г.Д.,Пасичный О.О.,Смоквица В.В.,Девицкий А.А.,Шатохин В.В.,Романко Л.А.,Зайцева И.Н.,Тимошенко В.В.,Ищенко Е.В.,Гайдай С.В.: Влияние физико-химических характеристик композиционного инструментального материала на износостойкость шлифовального инструмента, Сборник научных трудов «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения", ІСМ В.Н.Бакуля НАН України, 2015 №(вип): 18, с. 434-440

137. Facciano A.B. Composite missile nose cone // US 7681834 B2. 2010

138. Trevet F.W. System and methods for modified resin and composite material // US 20080176987 A1. 2008
139. McConnell V.P. Resins for the Hot Zone, Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles// High-Performance Composites 18.08.2009, p. 49.
140. Black S. Are high-temp thermosets ready to go commercial?// High-Performance Composites 01.11.2004
141. Synthesis and Properties of a High-Temperature Naphthyl-Based Phthalonitrile Polymer / X.-Y. Yu et al. Macromolecular Chemistry and Physics. 2013. Vol. 214, no. 3. P. 361–369.
142. Патент України на корисну модель № 159318. Спосіб отримання алмазовмісного інструментального композита на основі полімерних металоценів, 2025
143. Synthesis and thermal properties of a novel high temperature alkyl-center-trisphenolic-based phthalonitrile polymer / H. Sheng et al. Materials Chemistry and Physics. 2013. Vol. 142, no. 2-3. P. 740–747.
144. Augustine D., Mathew D., Reghunadhan Nair C. P. One component propargyl phthalonitrile novolac: Synthesis and characterization. European Polymer Journal. 2015. Vol. 71. P. 389–400.
145. Synthesis and properties of a novel high temperature pyridine-containing phthalonitrile polymer / Z. Xi et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2016. Vol. 54, no. 24. P. 3819–3825.
146. A novel curing agent for phthalonitrile monomers: Curing behaviors and properties of the polymer network / S. Ji, P. Yuan, J. Hu, et al. Polymer. 2016. Vol. 84. P. 365–370.
147. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. // Polym. Comp. 1996. V. 17. P. 816.