

Научная статья

УДК 544.122.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-41-56

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ОЛИГОИМИДЫ С ФЕНИЛЭТИНИЛЬНЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ

А.В. Гавриш¹, К.Р. Ахмадиева¹, А.Л. Шошева¹, М.А. Лаврин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор по имидным олигомерам с фенилэтинильными группами. Раскрыты физико-химические свойства различных олигомеров, описаны новые серии имидных олигомеров с фенилэтинильными группами, проанализированы термическая стабильность, температуры стеклования и температуры отверждения. Рассмотрены современные подходы к синтезу и переработке фенилэтинильных имидных олигомеров. Приведены разработки в области PETI-полиимидов, а также представлено влияние молекулярной массы олигомера PETI-5 на различные свойства.

Ключевые слова: имидные олигомеры, фенилэтинильные группы, молекулярная масса, термическая стабильность, олигомер PETI-5

Для цитирования: Гавриш А.В., Ахмадиева К.Р., Шошева А.Л., Лаврин М.А. Термореактивные ароматические олигоимиды с фенилэтинильными реакционноспособными группами // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-41-56.

Scientific article

THERMOSETTING OLIGOIMIDES WITH PHENYLETHYNYL REACTIVE GROUPS

A. V. Gavrish¹, K. R. Akhmadieva¹, A. L. Shosheva¹, M. A. Lavrin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A review of imide oligomers with phenylethynyl (PE) groups is presented. Physico-chemical properties of different oligomers are disclosed, new series of imide oligomers with phenylethynyl groups are described, thermal stability, glass transition temperatures (T_g) and curing temperatures are analyzed. The effect of molecular weight of PETI-5 oligomer on various properties is also presented.

Keywords: imide oligomers, phenylethynyl groups, molecular weight, thermal stability, oligomer PETI-5

For citation: Gavrish A.V., Akhmadieva K.R., Shosheva A.L., Lavrin M.A. Thermosetting oligoimides with phenylethynyl reactive groups. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-41-56.

Введение

В настоящее время исследование и поиск новых полимеров, обладающих уникальным сочетанием свойств, для различных сфер применения привлекают наибольшее внимание. Связующие и клеи, способные выдерживать высокие температуры, а также

применяться в аэрокосмической и электронной отраслях, являются одними из наиболее востребованных. Важное значение в этих областях могут иметь олигомеры, содержащие фенилэтинильные группы, и полимеры на их основе [1].

Основными преимуществами данных олигомеров, используемых в качестве связующих, являются длительный срок хранения при комнатной температуре, универсальность в синтезе мономеров, широкое технологическое окно переработки для неотвержденных материалов, а также высокие физико-механические характеристики и устойчивость к растворителям для отвержденных связующих [2].

Исследования в области РЕТИ-полиимидов с фенилэтинильными группами (phenylethynyl-terminated polyimide) начинались в 1985 году. Так, РЕТИ-олигоимиды синтезируют двухстадийным способом: на первой стадии при взаимодействии ангидридов карбоновых кислот с диаминами получают соответствующую олигоамидокислоту в N-метилпирролидоне (N-МП), затем форполимер имидизируют в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина либо проводят термическую поликонденсацию с азеотропной отгонкой низкомолекулярных продуктов. Для снижения температуры плавления олигоимидов при разработке РЕТИ-составов применяют мономеры несимметричного строения, мономеры содержащие «шарнирные» группы, а также смеси мономеров для уменьшения регулярности основной цепи [3].

Строение возможных олигоимидов с различным положением фенилэтинильных реакционных групп представлено на рис. 1.

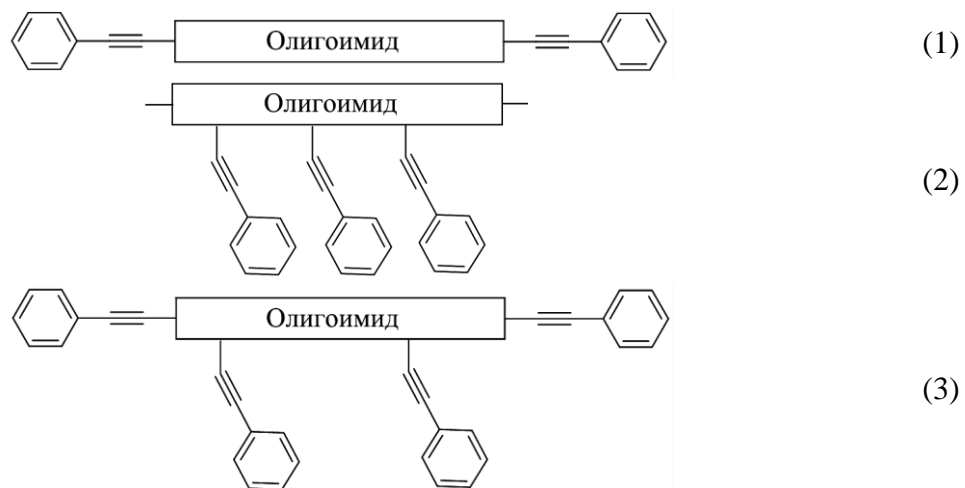


Рис. 1. Строение олигоимидов с фенилэтинильными реакционными группами на концах цепи (1), в основной цепи олигомера (2) и при смешанном расположении (3)

Из большого количества изученных структур фенилэтинильных олигоимидов наилучшим сочетанием необходимых свойств обладает олигомер с концевыми фенилэтинильными реакционными группами [4]. Подвергая имидные олигомеры термическому отверждению при температуре 370 °С, которое протекает без выделения летучих веществ, обеспечивают такие важные характеристики, как превосходная термическая стабильность, механическая прочность, высокие адгезия и ударная вязкость.

Олигоимиды с фенилэтинильными реакционноспособными группами

В США в начале 1990-х годов проводилась обширная программа по разработке технологий и материалов для гражданских сверхзвуковых (2,4 Маха) пассажирских самолетов. При разработке связующих для полимерных композиционных материалов (ПКМ)

и клеев усилия исследователей были сосредоточены на олигоимидах с фенилэтинильными реакционными группами, прежде всего из-за их технологичности, температуры эксплуатации и длительной термоокислительной стабильности. В программе предполагалось, что материал сможет сохранять свои прочностные свойства при температуре 177 °С в течение 60000 ч [5].

Требовалось разработать связующее для конструкционных ПКМ, обладающих высокими технологическими и эксплуатационными свойствами. Неотвержденное связующее должно было иметь возможность изготовления в различных формах материала (расплав, раствор, клей, порошок), способность перерабатываться по различным технологиям (автоматизированная укладка ленты, автоклавное формование и др.), иметь нетоксичный состав, длительный срок хранения при комнатной температуре, формоваться при давлении <1,4 МПа и температуре не более 370 °С.

Полимерные композиционные материалы на основе разрабатываемого связующего должны были иметь высокие механические свойства в диапазоне температур от -54 до +177 °С, длительную работоспособность при температуре 177 °С – не менее 60000 ч, устойчивость к воздействию окружающей среды, отсутствие микротрещин (после термоциклирования под нагрузкой), устойчивость к растворителям (толуол, метилэтилкетон, этиленгликоль, гидравлическая жидкость, щелочной очиститель) и приемлемую стоимость конечных изделий [6].

В первую очередь исследователями были получены имидные олигомеры с молекулярной массой от 3000 до 9000 г/моль, с концевыми фенилэтинильными группами, с использованием (4-(3- или 4-аминофенокси)-4'-фенилэтинилбензофенона, 3,4'-оксидианилина (ODA) и 4,4'-оксидифталевого ангидрида (ODPA) [7]. Полученные олигомеры показали хорошие технологические характеристики, а отвержденные полимеры, в свою очередь, обладали превосходными физико-механическими свойствами. Так, при склеивании титана под давлением 0,34 МПа с конечной температурой отверждения 350 °С значения прочности клеевых соединений при сдвиге составляют 44,4 МПа (при температуре испытания 25 °С) и 34,5 МПа (при температуре испытания 177 °С) [8]. Значения прочности при сдвиге клеевых соединений сохранялись в течение 30000 ч при температуре 177 °С. Такие свойства ПКМ, как прочность при сжатии с открытым отверстием составляла 372 МПа, а прочность при сжатии после удара: 302 МПа [9–11]. После отверждения при температуре 350 °С в течение 1 ч, полиимид РЕТИ-1 имел температуру стеклования, равную 249 °С.

Полиимид, обладающий указанными характеристиками, представлен на рис. 2 и известен как РЕТИ-1.

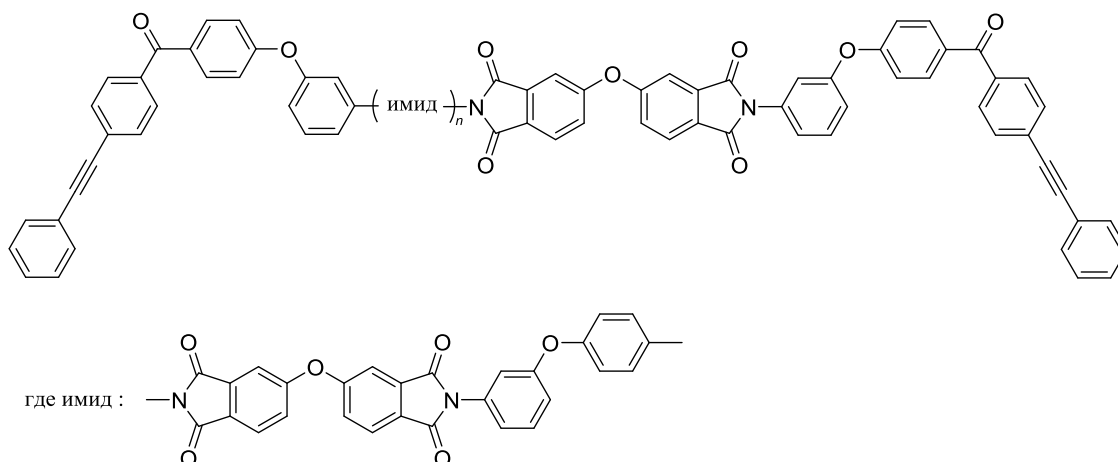


Рис. 2. Полиимид РЕТИ-1 с фенилэтинильными концевыми группами

При отверждении полиимидов (рис. 3) возможно образование различных структур в зависимости от режима отверждения. Механизм процесса отверждения до конца не изучен, но предполагается, что основной реакцией является взаимодействие этилильных групп с образованием двойных связей [5].

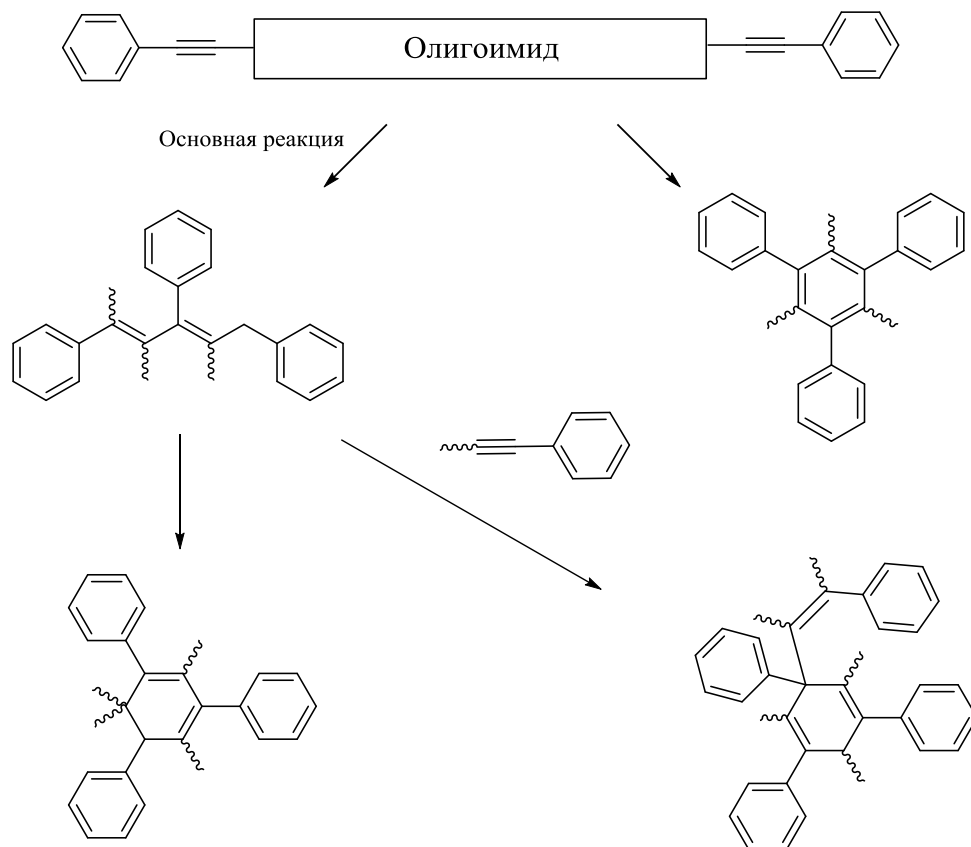


Рис. 3. Предполагаемые процессы отверждения PETI-олигоимидов

В преддверии потенциальных проблем с материалами типа PETI-1 (олигомеры на основе ODA являются дефицитными и дорогими) параллельно велась работа и над другими материалами. В поисках материалов с лучшими свойствами был синтезирован олигоимид PETI-5 [12, 13]. Для его синтеза используют мономеры 3,3',4,4'-диангидрид бифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA), 3,4'-оксиданилин (3,4'-ODA), 1,3-бис(3-аминофенокси)бензол (APB) и 4-фенилэтинилфталевый ангидрид (PEPA). Схема синтеза полиимидного связующего PETI-5 представлена на (рис. 4).

Для оценки влияния молекулярной массы на свойства были приготовлены три различные версии PETI-5 с теоретическими среднечисловыми молекулярными массами: 2500, 5000 и 10000 г/моль [13–15]. При этом были получены как растворы полиамидной кислоты, так и имидизированные порошки. Путем смещения соотношения мономеров в пользу диаминов с использованием соответствующего количества 4-фенилэтинилфталевый ангидрида были получены три олигомера с различной молекулярной массой. Образцы с молекулярной массой 2500, 5000 и 10000 г/моль в порошкообразном виде отверждали в течение 1 ч при температурах 300, 325, 350 или 375 °C для определения температуры стеклования. Результаты и условия отверждения представлены на рис. 5 [15].

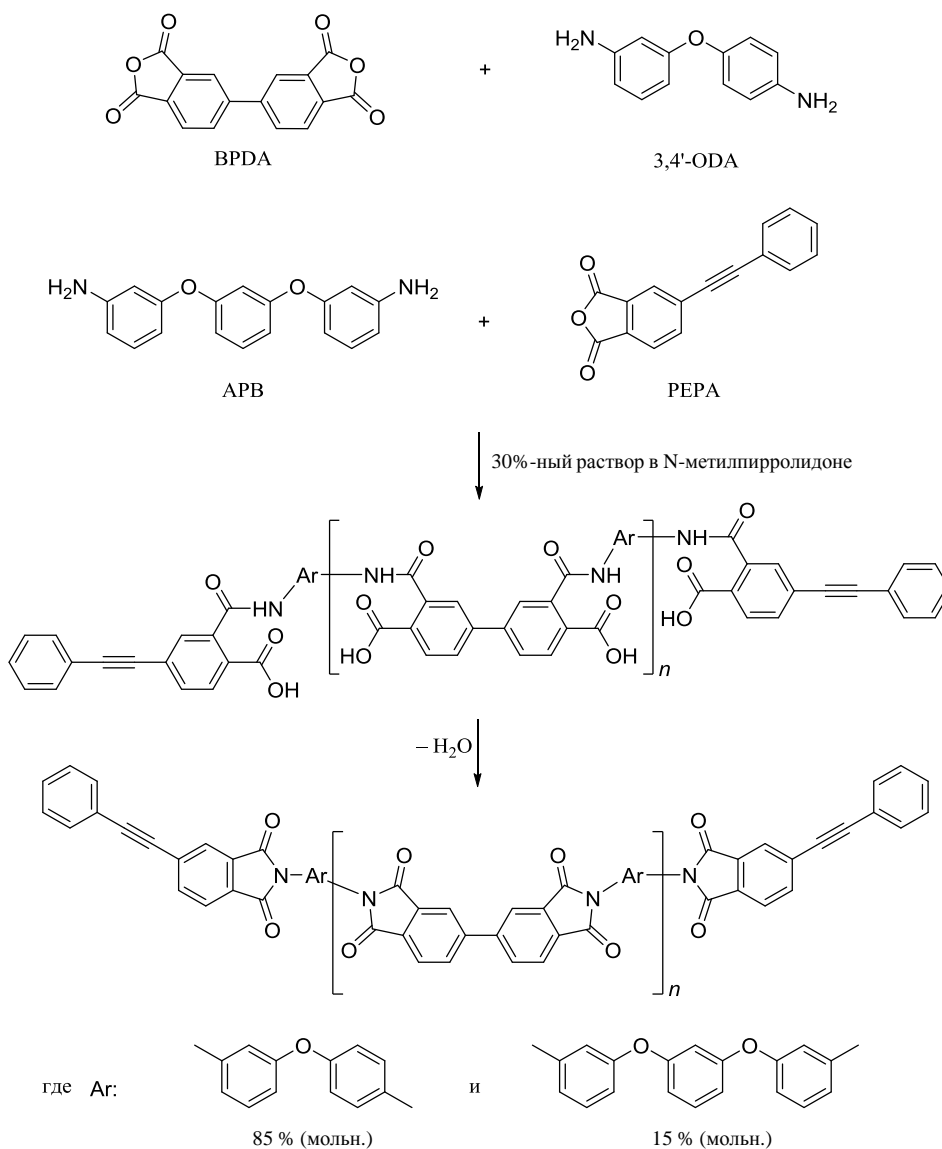


Рис. 4. Схема получения связующего РЕТІ-5

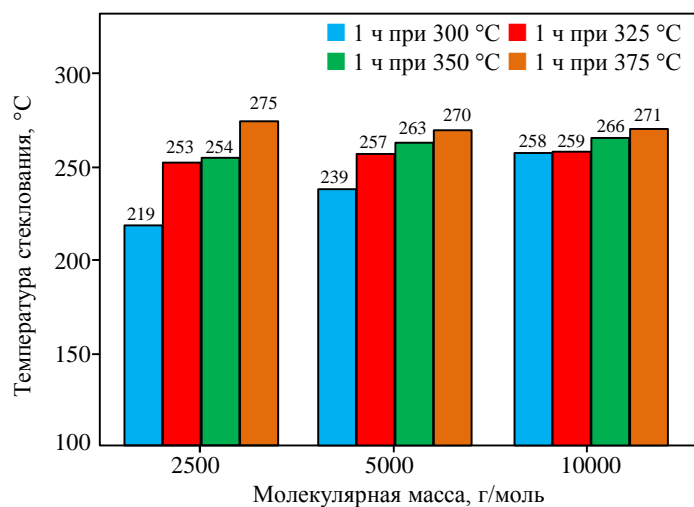


Рис. 5. Условия отверждения и соответствующие значения температуры стеклования для образцов РЕТІ-5 с различными молекулярными массами

Показано, что температура стеклования возрастает с увеличением температуры отверждения. Все три материала показали температуру стеклования 270 °С или больше после 1 ч выдержки при температуре 375 °С. Температуры стеклования в диапазоне 255–265 °С определены при температурах отверждения 325 и 350 °С. При наиболее низкой температуре отверждения в 300 °С температуры стеклования меньше для материалов с молекулярной массой 2500 и 5000 г/моль. Это свидетельствует о том, что после выдержки в течение 1 ч при температуре 300 °С в этих двух вариантах образца РЕТИ-5 протекают очень незначительные реакции.

Для дальнейшего изучения влияния продолжительности и температуры выдержки на температуру стеклования выбран вариант с молекулярной массой 5000 г/моль. Выдержка в течение 0,5 ч при температурах 325 и 375 °С дала наилучший результат. Температура стеклования при описанном режиме выдержки оказалась равной 274 °С [16–18].

Результаты исследования влияния температуры и продолжительности выдержки показывают, что режим, включающий температуру 375 °С, необходим, так как только в этом случае независимо от величины молекулярной массы получены самые высокие значения температуры стеклования.

Дальнейшие исследования в области РЕТИ-полиимидов связаны с получением и исследованием свойств имидных олигомеров с подвесными фенилэтинильными группами (обозначение РРЕИ) и олигомеров, содержащих как подвесные, так и терминальные фенилэтинильные группы (обозначение РТРЕИ), схемы получения которых показаны на рис. 6 [4–6].

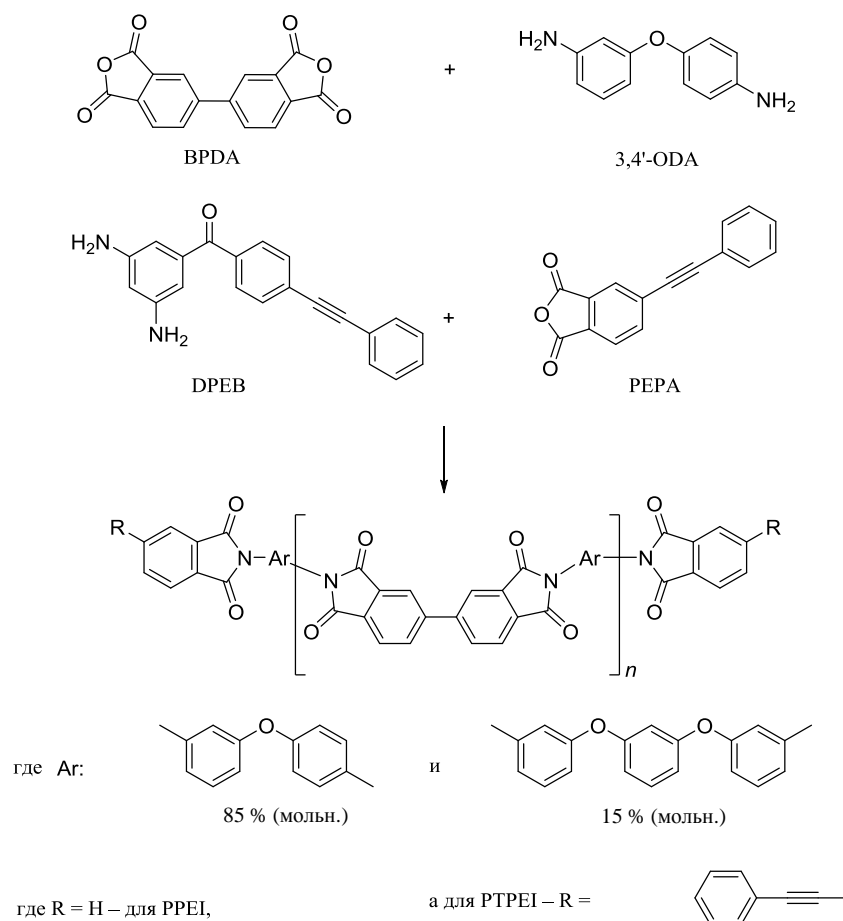


Рис. 6. Схема получения РЕТИ-полиимидов с фенилэтинильными реакционными группами в основной цепи полимера (РРЕИ) и со смешанным расположением (РТРЕИ); DPEB – 3,5-диамино-4-фенилэтинилбензофенон

Свойства отвержденных фенилэтинилсодержащих полимеров, сравнение концевых (РЕТИ-5), подвесных (РРЕИ) и подвесных/концевых (РТРЕИ) групп (каждый полиимид с расчетной молекулярной массой 5000 г/моль) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства фенилэтинилсодержащих имидных олигомеров и полиимидов

| Олигомер | Температура плавления, °С | Первоначальная температура стеклования, °С | Температура стеклования отвержденных образцов, °С | Минимальная вязкость расплава при температуре 371 °С, Па · с |
|----------|---------------------------|--|---|--|
| РЕТИ-5 | 286 | 210 | 270 | 100 |
| РРЕИ | – | 209 | 279 | 600 |
| РТРЕИ | 282 | 231 | 313 | 1150 |

Как и ожидалось, полиимид РЕТИ-5 имеет самую низкую температуру отверждения, а также самую низкую вязкость расплава. Лучшим материалом с точки зрения переработки также является полиимид РЕТИ-5. Свойства при растяжении неориентированных тонких пленок из этих же полимеров приведены в табл. 2. Полимеры РРЕИ (подвесной) и РТРЕИ (подвесной/концевой) демонстрируют лучшие свойства при растяжении при температуре 177 °С.

Таблица 2

Механические свойства фенилэтинилсодержащих полиимидов при растяжении

| Олигомер | Температура испытания, °С | Прочность при растяжении, МПа | Модуль упругости, ГПа | Относительное удлинение при растяжении, % |
|----------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|---|
| РЕТИ-5 | 23 | 129,6 | 3,1 | 32 |
| | 177 | 84,1 | 2,3 | 83 |
| РРЕИ | 23 | 177,2 | 3,9 | 7 |
| | 177 | 64,1 | 2,6 | 9 |
| РТРЕИ | 23 | 139,3 | 3,4 | 10 |
| | 177 | 78,6 | 2,2 | 9 |

Полиимиды РЕТИ-5, РРЕИ и РТРЕИ содержат соответственно 18; 15 и 33 % (мольн.) фенилэтинильных групп [8–11]. Подвесные фенилэтинильные группы в олигомере РРЕИ расположены вдоль цепи случайным образом. Этот факт и то, что мольный процент фенилэтинильных групп в этой группе на 3 % меньше, чем у полиимида РЕТИ-5, по-видимому, можно объяснить термическими реакциями и более высокой температурой стеклования для отвержденного олигомера РРЕИ (по сравнению с полиимидом РЕТИ-5).

Наибольшее содержание фенилэтинильных групп – в олигомере РТРЕИ. Это обеспечивает в отвержденном полимере высокую плотность поперечных связей, что в свою очередь приводит к низкой энергии разрушения и высокой температуре стеклования. Логично предположить, что и значения модуля упругости при температурах 23 и 177 °С будут высокими благодаря той же высокой плотности сшивки. Но, как можно заметить из данных, представленных в табл. 2, это предположение не подтвердилось. Возможно, это связано с небольшим количеством испытанных образцов и качеством тонких пленок. В табл. 3 приведены механические свойства композитов на основе образцов РЕТИ-5, РРЕИ и РТРЕИ [5].

Таблица 3

Механические свойства композитов из полиимидов РЕТИ-5, РРЕИ и РТРЕИ

| Свойства | Температура испытания, °С | Значения свойств для олигомера | | |
|---|---------------------------|--------------------------------|------|-------|
| | | РЕТИ-5 | РРЕИ | РТРЕИ |
| Прочность при сжатии образца с открытым отверстием, МПа | 23 | 429 | 397 | 448 |
| | 177 | 318 | 308 | 366 |
| Прочность при сжатии образца после удара, МПа | 23 | 317 | 297 | 242 |

Видно, что образец с открытым отверстием из подвешного/концевого фенилэтинильного имидного олигомера РТРЕИ имел наилучшие результаты прочности при сжатии при двух предложенных температурах и ожидаемо самый низкий показатель прочности при сжатии после удара. Это связано с высокой плотностью поперечных связей и низкой вязкостью смолы, которые и снижают прочность при сжатии.

При продолжительном изучении свойств фенилэтинильных имидных олигомеров получены фенилэтинильные ароматические полиимиды, обладающие высокой температурой стеклования и отвечающие требованиям метода пропитки под давлением (RTM) [19, 20]. Несколько ароматических олигомеров с фенилэтинильной концевой группой, которую, в свою очередь, получили из 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (6-FDA), синтезированы с помощью однокомпонентной высокотемпературной полимеризации (рис. 7). Полиимиды PETI-O, PETI-F и PETI-P получали взаимодействием диангирида 6-FDA с тремя различными диаминами: 3,4'-оксиданилином (3,4'-ODA), *m*-фенилендиамином (*m*-PDA) и 2,2'-бис(трифторметил)бензидином. Полиимиды PETI-A, PETI-B и PETI-C были синтезированы при реакции 6-FDA со смесью таких диаминов, как 3,4'-ODA и *m*-PDA, при различных мольных соотношениях (рис.7).

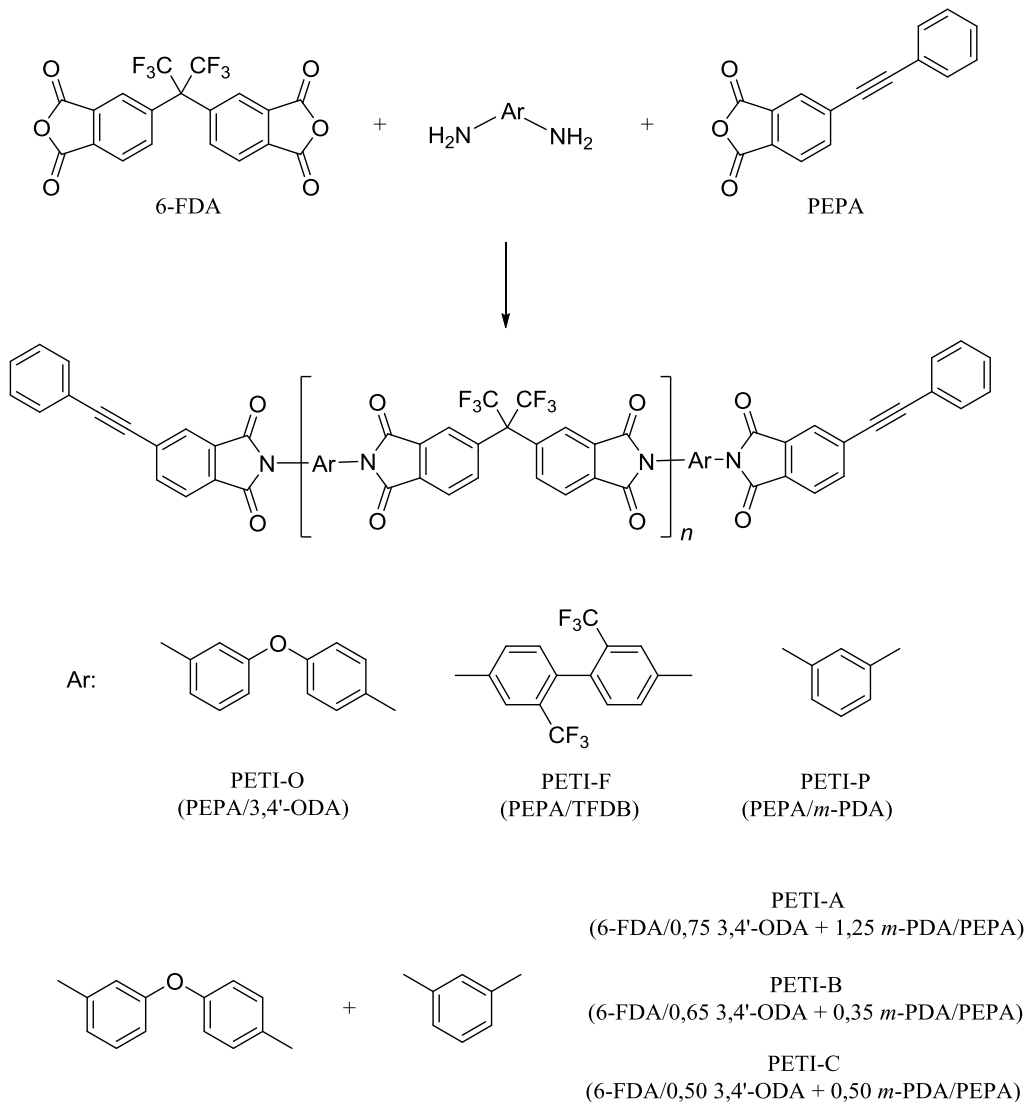


Рис. 7. Структура фторированных PETI-полиимидов

Полученные таким методом олигоимиды демонстрируют низкую минимальную вязкость расплава (<1 Па·с) и хорошую текучесть при плавлении с широким температурным диапазоном переработки. Два образца имидных олигомеров демонстрируют хорошую стабильность плавления при температурах 280–290 °С, что соответствует требованиям метода пропитки под давлением. В табл. 4 приведены некоторые физические свойства исследуемых образцов.

Таблица 4

Физические свойства исследуемых образцов

| Образец олигомера | Молекулярная масса, г/моль, определенная гель-проникающей хроматографией | Температура, °С, определенная дифференциальной сканирующей калориметрией | | Температура стеклования, °С, образца, отвержденного при температуре 380 °С в течение 2 ч |
|-------------------|--|--|-----------|--|
| | | стеклования | плавления | |
| РЕТИ-О | 1346 | 157 | 246 | 363 |
| РЕТИ-F | 1303 | 170 | 272 | 438 |
| РЕТИ-P | 1333 | 158 | – | 398 |
| РЕТИ-A | 1333 | 147 | 245 | 380 |
| РЕТИ-B | 1287 | 148 | 242 | 382 |
| РЕТИ-C | 1302 | 144 | 242 | 391 |

Проведенное исследование показало, что сополимеризация полиимида РЕТИ с помощью соединений 3,4'-ODA и *m*-PDA достигает превосходного баланса между термостойкостью, технологичностью и механическими свойствами.

Необходимо отметить, что сополимеризация не оказывает негативного влияния на механические свойства отвержденных смол. Олигомеры РЕТИ-О и РЕТИ-А используют для пропитки под давлением (RTM) – в частности, олигомер РЕТИ-А имеет низкую температуру переработки (280 °С) и высокую температуру стеклования: 380 °С [21]. Отвержденный образец олигомера РЕТИ-А обладает хорошими механическими свойствами с прочностью при растяжении 62,2 МПа и удлинением при растяжении 3,4 %.

Современные разработки в области РЕТИ-полиимидов

При дополнительном исследовании синтезирован имидный олигомер с двумя фенилэтинильными группами (рис. 8) на каждом конце молекулы [5]. Молекулярная масса полученного олигомера составила ~9000 г/моль. Температура стеклования отвержденной структуры на 8 °С больше, чем у отвержденного РЕТИ-1. После дальнейших испытаний полученного олигомера с двумя концевыми фенилэтинильными группами на каждом конце молекулы выявлено, что его свойства практически идентичны свойствам олигомера РЕТИ-1. Дальнейшее исследование имидного олигомера с двумя фенилэтинильными группами на данный момент не проводилось.

Для улучшения свойств уже изученных имидных олигомеров принято решение о модификации тех образцов, характеристики которых уже известны. Так, в работах [22–24] для модификации выбран имидный олигомер РЕТИ-5 с фенилэтинильной концевой группой. Для его модификации использован 2,4,6-триаминопиримидин. Главная цель исследования – снижение вязкости расплава (по сравнению с имидным олигомером РЕТИ-5 первичного состава) благодаря образованию разветвленных олигомерных цепей. Модифицированный фенилэтинильный имид назван МРЕИ. Проведено сравнение отдельных характеристик между имидным олигомером РЕТИ-5 и одного варианта МРЕИ с молекулярной массой ~5000 г/моль. Изготовив и отвердив оба варианта фенилэтинильного имида и проведя выходной анализ, выявлено, что модуль упругости и прочность при

растяжении, а также температура стеклования имида МРЕИ больше, чем у РЕТИ-5. Удивили также данные по минимальной вязкости расплава имидного олигомера МРЕИ – значение при температуре 335 °С составило 60 Па·с, в то время как для олигомера РЕТИ-5 при той же температуре значение равно 1000 Па·с. При такой огромной разнице в значениях вязкости расплава можно предположить, что изготовление композитов из имидного олигомера МРЕИ будет легче, проще и доступнее.

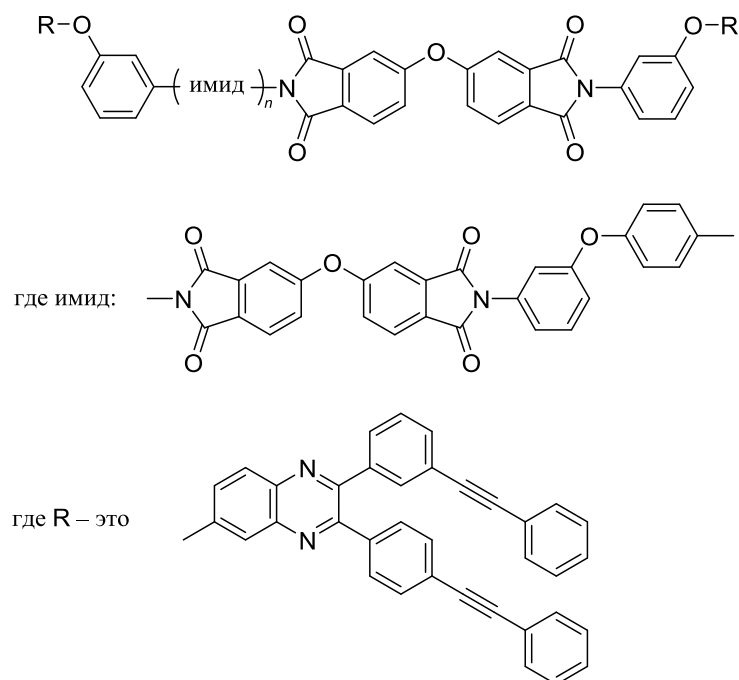


Рис. 8. Олигоимид с двумя фенилэтинильными реакционными группами

Однако при проведении дальнейшего исследования выявлено, что композиты на основе олигомера МРЕИ требуют более высоких температур для удаления летучих веществ, а также большего значения давления (1,38 МПа) с конечной температурой отверждения 371 °С. К сожалению, даже это не все негативные моменты, с которыми столкнулись исследователи. Проведя дальнейшие испытания, было доказано, что ПКМ на основе олигомера МРЕИ имеют большую пористость. Композиты, изготовленные из олигомера РЕТИ-5 практически в тех же условиях (при давлении <0,69 МПа) пор не имели. На основе этого исследования, можно сделать вывод, что начальные свойства олигомера МРЕИ и композита РЕТИ-5 сопоставимы друг с другом.

В исследовательском центре LaRC (NASA, США) синтезирован вариант полиимида РЕТИ-9 с фенилэтинильными концевыми группами (молекулярная масса ~1125 г/моль). За основу взяты 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновая кислота (BPDA) и 25,5%-ный раствор диангирида, а также 3,4'-ODA и 1,3-бис(3-аминофеноксид)бензол (АРВ) в молярном соотношении 25:75 [25–28].

Данный вариант имидного олигомера имеет температуру стеклования ~265 °С, что аналогично связующему РЕТИ-5 с температурой стеклования ~270 °С, которое обрабатывается в автоклаве.

Различные типы полиимида (РЕТИ-8 и РЕТИ-9), разработанных в компании LaRC, подвергали вакуумной инфузии методом VaRTM при высокой температуре, который назван HT-VaRTM. При этом методе линии подачи смолы, герметика и упаковочные материалы, а также инструменты должны выдерживать высокотемпературный

цикл обработки [29–32]. Текучесть данных полиимидных расплавов позволяет использовать их для переработки методом HT-VaRTM. Методом регулировки цикла обработки достигнуто содержание пор <3 %.

В исследовательском центре NASA разработаны два олигомера с фенилэтинильными концевыми группами, марок PЕTI-298 и PЕTI-330 [33]. Эти новые имидные олигомеры – основные компоненты для применения в композитах, которые сочетают возможность переработки без использования автоклава или сложного (продолжительного) цикла отверждения и способность выдерживать высокие рабочие температуры: ≥ 288 °С в течение 1000 ч. Данные высокотемпературные ПКМ востребованы в современных аэрокосмических транспортных средствах для применения в деталях и сборочных единицах авиационных двигателей [34–36].

В табл. 5 отображены результаты термического анализа для отвержденных образцов марок PЕTI-298 и PЕTI-330. Образцы отверждали в течение 1 ч при температуре 371 °С в алюминиевой ячейке при дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таблица 5

Свойства отвержденных образцов марок PЕTI-298 и PЕTI-330

| Олигомер | Температура стеклования, °С, определенная методом | |
|----------|---|----------------------------|
| | дифференциальной сканирующей калориметрии | термомеханического анализа |
| PЕTI-298 | 298 | 281 |
| PЕTI-330 | 330 | 313 |

Разработку олигомеров PЕTI-298 и PЕTI-330 начали по программе «Высокоскоростной гражданский транспорт». Необходимо было получить смолу на основе олигомера PЕTI, которая подошла бы для изготовления композитов, армированных углеродными волокнами, с помощью методов RTM и RI, в которых применяются связующие низкой вязкости [37]. По требованию программы приемлемой была температура отверждения при 250 °С. Одним из мономеров, используемых изначально при синтезе смолы PЕTI, предназначенной для метода RTM, был 1,3-бис(3-аминофеноксибензол) (АРВ). Несмотря на то что этот мономер обеспечивал необходимую технологичность полученному материалу, он также способствовал снижению температуры стеклования. В связи с этим исследование данного мономера прекращено и начата новая работа по применению других изомеров АРВ (1,3,4-АРВ и 1,4,4-АРВ) и определению их влияния на технологичность RTM, температуру стеклования отвержденной смолы и композита.

Приготовленные с использованием мономера 1,3,4-АРВ композиции обеспечивали смолам высокую температуру стеклования, а также низкую и стабильную вязкость расплава, необходимую для RTM-технологии. Таким образом, этот диамин выбран для использования в следующем поколении смол PЕTI при переработке методом RTM и является основным компонентом в олигомерах PЕTI-298 и PЕTI-330. Смолы для трансферного формования марок PЕTI-298 и PЕTI-330 обеспечивают беспрецедентное сочетание технологичности, высокотемпературных характеристик и прочности [38, 39].

При изучении возможности модификации известных имидных олигомеров серии PЕTI обращает на себя внимание статья [40]. Компанией Nexam Chemical разработана терморезистивная полиимидная смола, обозначенная как Neximid MHT-R (MHTR). Она представляет собой низкомолекулярный полиимид с фенилэтинильными реакционными группами, который содержит комбинацию 4-фенилэтинилфталевого ангидрида (PЕРА), сшивателя концевых групп и 4,4'-(1,2-этинил)бисфталевого ангидрида (ЕВРА),

сшивателя основной цепи (рис. 9). Такие оптимизированные комбинации, как РЕРА и ЕВРА (оба типа Neximid), позволяют достичь конечной температуры стеклования $\sim(331\text{--}352)$ °С после выдержки в течение 150 минут при 370 °С.

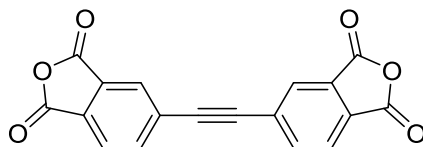


Рис. 9. Формула 4,4'-(1,2-этинил)бисфталевого ангидрида (ЕВРА)

Заключения

В статье представлена информация о химическом строении и физико-механических свойствах фенилэтинилсодержащих олигомеров и полимеров. Значительное количество данных, полученных о РЕТИ-полиимидах, свидетельствует, что применение данного класса материалов конструкционного назначения возможно для длительной эксплуатации при повышенных температурах. Одним из основных факторов, препятствующих их применению, является стоимость.

В настоящее время в мире ведутся работы по разработке высокотермостойких ПКМ конструкционного назначения для применения в многоэтажных разгонных блоках космических ракет, продолжаются исследования во многих других областях, таких как микроэлектроника, оптически активные волокна, мембраны для топливных ячеек, разделительные/барьерные материалы и т. д. Материалы на основе РЕТИ-полиимидов могут занять свою нишу на рынке, аналогичном рынку микроэлектронной индустрии, но при малотоннажности производства их цена достаточно высока.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
2. Scola D.A. Polyimide Resins // ASM Handbook. ASM International. 2001. Vol. 21: Composites. P. 105–119.
3. Жаринов М.А., Петрова А.П., Бабчук И.В., Ахмадиева К.Р. Теплостойкие полиимидные клеи конструкционного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 4. С. 2–8.
4. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
5. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Oligomers and Polymers Containing Phenylethynyl Groups // Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews, 2000. Vol. 40. No. 2. P. 207–230.
6. Jensen B.J., Bryant R.G., Smit J.G., Hergenrother P.M. Adhesive Properties of Cured Phenylethynyl-Terminated imide Oligomers // Journal Adhesion. 1994. Vol. 54. P. 57–66.
7. Vannucci R. Non-MDA Polyimides // High Temple Workshop. 1995. Vol. 15. P. 16–19.
8. Chuang K.C., Kinder J.D., Hull D.L., Rigid-Rod Polyimides Based on Noncoplanar 4,4'-Biphenylenediamines: A Review of Diamines // Macromolecules. 1997. Vol. 30. No. 23. P. 7183–7190.
9. Gray R. Resin Transfer Molding of High Temperature Composites // High Temple Workshop. 1998. Vol. 17. P. 20–22.

10. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. The Effect of Phenylethynyl Terminated Imide Oligomer Molecular Weight on the Properties of Composites // *Journal Composite Materials*. 2000. Vol. 34. No. 7. P. 614–627.
11. Wright M.E., Schorzman D.A., Pence L.E. Thermally Curing Aryl–Ethynyl End-Capped Imide Oligomers: Study of New Aromatic End Caps // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. No. 15. P. 8611–8617.
12. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
13. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.05.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
14. Hong W., Yuan L., Ma Y. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High T_g : Structure–Melt Stability Relationship // *Journal Polymers*. 2021. Vol. 13. P. 903.
15. Cano R.J., Jensen B.J. Effect of Molecular Weight on Processing and Adhesive Properties of the Phenylethynyl-Terminated Polyimide LARCTM-PETI-5 // *Journal Adhesion*. 1997. Vol. 60. P. 113–123.
16. Курносов А.О., Петрова А.П., Славин А.В., Вавилова М.И., Куршев Е.В. Сравнение свойств стеклопластиков на основе полиимидных связующих растворного и расплавного типа // *Труды ВИАМ*. 2022. № 10 (116). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-42-54.
17. Гуняева А.Г., Курносов А.О., Гуляев И.Н., Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
18. Johnston J.A., Li F.M., Harris F.W. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl) phthalic anhydrides // *Journal Polymer*. 1994. Vol. 35. No. 22. P. 4865–4873.
19. Su C.-N., Ji M., Fan L., Yang S.-Y. Phenylethynyl-endcapped oligomides with low melt viscosities and high T_g : Effects of the molecular weights // *High Performance Polymers*. 2011. Vol. 23. P. 352–361.
20. Meyer G.W., Glass T.E., Grubs H.J., McGrath J.E. Synthesis and Characterization of Polyimides Endcapped with Phenylethynylphthalic Anhydride // *Journal of Polymer Science*. 1995. Vol. 33. P. 2141–2149.
21. Jensen B.J., Bryant R.G., Hergenrother P.M. Chemistry and properties of a phenylethynyl terminated polyimide // *Journal of applied polymer science*. 1996. Vol. 59. No. 8. P. 1249–1254.
22. Thermally stable, highly fused quinoxaline composition and method of synthesis: pat. US 3876614A; appl. 17.04.74; publ. 08.04.75.
23. Hergenrother P.M. Acetylene Terminated Phenyl-as-triazine Oligomers and Polymers // *Macromolecules*. 1978. Vol. 11. P. 332–339.
24. Jensen B.J., Chang A.C. Synthesis and Characterization of Modified Phenylethynyl Imides // *High Performance Polymers*. 1998. Vol. 10. No. 2. P. 168–175.
25. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M., Rommel M.L. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive/PETI-5 blends // *Journal High Performance Polymers*. 2000. Vol. 12. P. 323–333.
26. Cano R.J., Jensen B.J. Out of the Autoclave Fabrication of LaRCTM PETI-9 Polyimide Laminates, NASA Langley Research Center Hampton // *Materials Science*. 2013. Vol. 10. P. 56–68.
27. Hou T.H., Cano R.J., Jensen B.J. IM7/LaRCTM MPEI-1 polyimide composites // *High Performance Polymers*. 1998. Vol. 10. No. 2. P. 181–183.
28. Колпачков Е.Д., Курносов А.О., Папина С.Н., Петрова А.П. Особенности формования стеклопластиков на основе PMR-полиимидов // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.

29. Pryde C.A. Effects of Chemical and Physical Changes During Cure // *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1989. Vol. 27. P. 711.
30. Rommel M.L., Connell J., Hergenrother P.M. Neat Resin, Adhesive and Composite Properties of Reactive Additive/PETI-5 Blends // *Materials Science*. 2000. Vol. 23. P. 104–109.
31. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Properties of Imide Oligomers Containing Pendent Phenylethynyl Groups // *Journal Adhesion*. 1997. Vol. 60. No. 15. P. 12–22.
32. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides // *High Performance Polymers*. 2009. Vol. 21. No. 5. P. 648–653.
33. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330 // *Journal Technologies, Inc. Marietta*. 2003. Vol. 21. No. 2. P. 10–15.
34. Hergenrother P.M. Phenylethynyl terminated imide oligomer // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 1988. Vol. 1. P. 61.
35. Hergenrother P.M., Bryant R.G., Jensen B.J., Havens S.J. Phenylethynyl-terminated imide oligomers and polymers therefrom // *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 1994. Vol. 32. P. 3061.
36. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. Polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines // *Journal Composite Materials*. 2002. Vol. 36. No. 19. P. 2250–2255.
37. Hergenrother P.M., Smith J.G. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides // *Journal Polymer*. 1994. Vol. 35. P. 4857–4864.
38. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Ахмадиева К.Р. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (112). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
39. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part 2: Mechanical characterization // *Journal of Composite Materials*. 2018. Vol. 52. No. 2. P. 261–274.
40. Zrida H., Fernberg P., Ayadi Z. Microcracking in thermally cycled and aged Carbon fibrepolyimide laminates // *International Journal of Fatigue*. 2016. Vol. 23. No. 12. P. 26–32.

References

1. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.
2. Scola D.A. Polyimid Resins. *ASM Handbook*. ASM International, 2001, vol. 21: Composites, pp. 105–119.
3. Zharinov M.A., Petrova A.P., Babchuk I.V., Akhmadieva K.R. Heat-resistant polyimide adhesives of structural purposes. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2021, no. 4, pp. 2–8.
4. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Development of the FSUE VIAM in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
5. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Oligomers and Polymers Containing Phenylethynyl Groups. *Journal of Macromolecular Science Part C: Polymer Reviews*, 2000, vol. 40, no. 2, pp. 207–230.
6. Jensen B.J., Bryant R.G., Smit J.G., Hergenrother P.M. Adhesive Properties of Cured Phenylethynyl-Terminated imide Oligomers. *Journal Adhesion*, 1994, vol. 54, pp. 57–66.
7. Vannucci R. Non-MDA Polyimides. *High Temple Workshop*, 1995, vol. 15, pp. 16–19.
8. Chuang K.C., Kinder J.D., Hull D.L., Rigid-Rod Polyimides Based on Noncoplanar 4,4'-Biphenylenediamines: A Review of Diamines. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 23, pp. 7183–7190.
9. Gray R. Resin Transfer Molding of High Temperature Composites. *High Temple Workshop*, 1998, vol. 17, pp. 20–22.
10. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. The Effect of Phenylethynyl Terminated Imide Oligomer Molecular Weight on the Properties of Composites. *Journal Composite Materials*, 2000, vol. 34, no. 7, pp. 614–627.

11. Wright M.E., Schorzman D.A., Pence L.E. Thermally Curing Aryl–Ethyne End-Capped Imide Oligomers: Study of New Aromatic End Caps. *Macromolecules*, 2000, vol. 33, no. 15, pp. 8611–8617.
12. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
13. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 01, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
14. Hong W., Yuan L., Ma Y. Resin Transfer Moldable Fluorinated Phenylethynyl-Terminated Imide Oligomers with High T_g : Structure–Melt Stability Relationship. *Journal Polymers*, 2021, vol. 13, p. 903.
15. Cano R.J., Jensen B.J. Effect of Molecular Weight on Processing and Adhesive Properties of the Phenylethynyl-Terminated Polyimide LARC™-PETI-5. *Journal Adhesion*, 1997, vol. 60, pp. 113–123.
16. Kurnosov A.O., Petrova A.P., Slavin A.V., Vavilova M.I., Kurshev E.V. Comparison of the properties of glass-reinforced plastics based on polyimide binders of solution and melt type. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 03, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-42-54.
17. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aerospace engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
18. Johnston J.A., Li F.M., Harris F.W. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl) phthalic anhydrides. *Journal Polymer*, 1994, vol. 35, no. 22, pp. 4865–4873.
19. Su C.-N., Ji M., Fan L., Yang S.-Y. Phenylethynyl-endcapped oligoimides with low melt viscosities and high T_g : Effects of the molecular weights. *High Performance Polymers*, 2011, vol. 23, p. 352–361.
20. Meyer G.W., Glass T.E., Grubs H.J., McGrath J.E. Synthesis and Characterization of Polyimides Endcapped with Phenylethynylphthalic Anhydride. *Journal of Polymer Science*, 1995, vol. 33, p. 2141–2149.
21. Jensen B.J., Bryant R.G., Hergenrother P.M. Chemistry and properties of a phenylethynyl terminated polyimide. *Journal of applied polymer science*, 1996, vol. 59, no. 8, pp. 1249–1254.
22. *Thermally stable, highly fused quinoxaline composition and method of synthesis*: pat. US 3876614A; appl. 17.04.74; publ. 08.04.75.
23. Hergenrother P.M. Acetylene Terminated Phenyl-as-triazine Oligomers and Polymers. *Macromolecules*, 1978, vol. 11, pp. 332–339.
24. Jensen B.J., Chang A.C. Synthesis and Characterization of Modified Phenylethynyl Imides. *High Performance Polymers*, 1998, vol. 10, no. 2, pp. 168–175.
25. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M., Rommel M.L. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive/PETI-5 blends. *Journal High Performance Polymers*, 2000, vol. 12, pp. 323–333.
26. Cano R.J., Jensen B.J. Out of the Autoclave Fabrication of LaRC™ PETI-9 Polyimide Laminates, NASA Langley Research Center Hampton. *Materials Science*, 2013, vol. 10, pp. 56–68.
27. Hou T.H., Cano R.J., Jensen B.J. IM7/LaRC™ MPEI-1 polyimide composites. *High Performance Polymers*, 1998, vol. 10, no. 2, pp. 181–183.
28. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Papina S.N., Petrova A.P. Specificity of the formation of fiber-glass based on PMR-polyimides. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 12, 2023) DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.
29. Pryde C.A. Effects of Chemical and Physical Changes During Cure. *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1989, vol. 27, pp. 711.

30. Rommel M.L., Connell J., Hergenrother P.M. Neat Resin, Adhesive and Composite Properties of Reactive Additive/PETI-5 Blends. *Materials Science*, 2000, vol. 23, pp. 104–109.
31. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. Properties of Imide Oligomers Containing Pendent Phenylethynyl Groups. *Journal Adhesion*, 1997, vol. 60, no. 15, pp. 12–22.
32. Ghose S., Cano R.J., Watson K.A. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides. *High Performance Polymers*, 2009, vol. 21, no. 5, pp. 648–653.
33. Connell J.W., Smith J.G., Hergenrother P.M. High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330. *Journal Technologies, Inc. Marietta*, 2003, vol. 21, no. 2, pp. 10–15.
34. Hergenrother P.M. Phenylethynyl terminated imide oligomer. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1988, vol. 1, p. 61.
35. Hergenrother P.M., Bryant R.G., Jensen B.J., Havens S.J. Phenylethynyl-terminated imide oligomers and polymers therefrom. *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1994, vol. 32, pp. 3061.
36. Smith J.G., Connell J.W., Hergenrother P.M. Polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines. *Journal Composite Materials*, 2002, vol. 36, no. 19, pp. 2250–2255.
37. Hergenrother P.M., Smith J.G. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides. *Journal Polymer*, 1994, vol. 35, pp. 4857–4864.
38. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadiyeva K.R. Technological features of obtaining high temperature polyimide carbons. Foreign experience (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 15, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
39. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part 2: Mechanical characterization. *Journal of Composite Materials*, 2018, vol. 52, no. 2, pp. 261–274.
40. Zrida H., Fernberg P., Ayadi Z. Microcracking in thermally cycled and aged Carbon fibrepolyimide laminates. *International Journal of Fatigue*, 2016, vol. 23, no. 12, pp. 26–32.

Информация об авторах

Гавриш Александра Викторовна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ахмадиева Ксения Расимовна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шошева Анфиса Львовна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лаврин Максим Александрович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Aleksandra V. Gavrish, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Kseniya R. Akhmediyeva, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anfisa L. Shosheva, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maksim A. Lavrin, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12.07.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.07.2023.
The article was submitted 12.07.2023; approved and accepted for publication after reviewing 24.07.2023.