

Новые макрогетероциклические полимеры для композиционных материалов с высокой температурой эксплуатации

Р. Р. Мухаметов, Ю. И. Меркулова, Е. В. Долгова, А. А. Шимкин

Показано, что системы на основе тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и бис-о-цианаминов — уникальные и наиболее перспективные с точки зрения создания полимерных матриц с температурой эксплуатации до 400 °С. Осуществлен обоснованный выбор полифункциональных мономеров, разработан, исследован и оптимизирован метод получения на их основе олигомеров (связующих), способных образовывать непосредственно на наполнителе при повышенных температурах высокотермостойкие макрогетероциклические структуры полулестничного типа. Разработаны новые термостойкие лестничные гетероциклические полимеры с термостойкостью до 400 °С. Методом спектрального термического анализа исследовано структурирование олигомера по механизму многостадийной ступенчатой изомеризационной полициклизации. Установлены оптимальные температурно-временные параметры проведения процесса. Нанесение связующего на наполнитель может осуществляться по экологически безопасной расплавной и порошковой технологии с получением препрегов с практически неограниченной жизнеспособностью.

Ключевые слова: термостойкий полимер, полициклизация, композиционный материал, связующее, олигомер, термические методы анализа, спектральный метод анализа, электростатическое напыление, препрег.

Введение

Развитие современных высоких технологий требует создания принципиально новых изделий из полимерных и конструкционных материалов, обладающих кроме высоких эксплуатационных и технологических характеристик, способностью сохранять свои свойства при воздействии разных деструктивных факторов. С расширением областей применения полимерных материалов увеличивается не только спрос потребностей и ассортимента, но и качественные требования, предъявляемые к механическим показателям, а также к возможностям переработки с помощью современных энерго- и экологосберегающих методов [1].

Большой интерес к термостойким полимерам, возрастающий с каждым годом, связан с запросами новейших технологий в авиации, космонавтике, ракетной технике, микроэлектронике, радиотехнике и других областях, которые требуют применения все

более разнообразных по своим свойствам полимерных материалов. Создание перспективных авиационных двигателей и современной сверхзвуковой техники инициировало разработку конструкционных углепластиков, обладающих повышенной теплостойкостью, термоокислительной стабильностью и обеспечивающих заданную весовую эффективность.

Создание нового поколения высокопрочных тепло- и термостойких композиционных материалов (КМ) способных сохранять свои эксплуатационные характеристики в окислительной среде до температур 400 – 450 °С, требует разработки новых полимерных матриц, сочетающих высокие физико-механические и термические свойства [2 – 5]. Это связано с необходимостью решения двух основных принципиальных задач — выбором строения полимерной матрицы и разработки способа ее переработки при изготовлении КМ. Заданный уровень рабочих температур требует создания высокотермостойкой и

практически не размягчающейся до 450 °С полимерной матрицы. Это может быть реализовано путем комбинации в полимерной цепи ароматических и гетероциклических структур, то есть за счет введения двухцепочечных лестничных и полу-лестничных структур в цепи макромолекул, снижающих подвижность полимерных цепей и обеспечивающих сильное межмолекулярное взаимодействие, кристалличность и т. п.

В настоящее время именно лестничные полимеры обладают максимально возможной в ряду органических полимеров термоустойчивостью. Согласно расчетам Тесслера [6], разложение полимера лестничного строения связано с разрывом не менее двух простых связей в одном цикле. Температура стеклования лестничных полимеров превышает, как правило, их температуру разложения. Таким образом, задача по разработке связующего на температуры эксплуатации до 400 °С может быть решена путем разработки полимерной матрицы с лестничной структурой.

Цель работы — разработка метода получения олигомеров (связующих), способных образовывать непосредственно на наполнителе при повышенных температурах макрогетероциклические структуры лестничного типа.

Методика эксперимента

Температуру и теплоту фазовых переходов, кинетику химических реакций, чистоту соединений, а также процессы отверждения связующих исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch (Германия) при нагревании от 25 до 400 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере азота 99,999 % (80 мл/мин).

Эффективность процесса структурирования полимерной матрицы и температуру стеклования полученных образцов оценивали методом термомеханического анализа (ТМА) на приборе термомеханического анализа TMA 204 F1 Huregion фирмы Netzsch (Германия) в режиме пенетрации в атмосфере азота 99,999 % (70 мл/мин).

Термостойкость исследуемых композиций изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch (Германия) при нагревании от 35 до 600 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере синтетического воздуха (50 мл/мин), защитный газ — азот 99,999 % (20 мл/мин).

Инфракрасные спектры поглощения образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor

27 (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Для изготовления связующих были использованы тетранитрилы ароматических тетракарбоновых кислот общего строения (рис. 1а), представляющие собой кристаллические порошки с диапазоном температур плавления от 150 до 250 °С. Тетранитрилы использовали без дополнительной очистки.

В качестве второго компонента связующего были использованы бис-о-цианамин (рис. 1б), представляющие собой порошки с температурой плавления от 115 до 208 °С. Перед использованием бис-о-цианамин сушили в вакууме при 80 °С для удаления остаточного растворителя.

Результаты

Исходя из химического строения выбранных мономеров сделано предположение, что образующаяся при их взаимодействии макрогетероциклическая структура будет содержать конденсированные изоиндолный и хиназолиновые циклы, сопряженные с ароматическими фрагментами (рис. 1в).

Синтез олигомеров на основе тетранитрила ароматической тетракарбоновой кислоты и бис-о-цианамин осуществляли при 150–160 °С в расплаве при интенсивном перемешивании, в токе инертного газа [7]. Осуществление указанной реакции приводит к образованию олигомера (связующего), строение которого (две изомерные формы) представлено на рис. 1г.

Формирующаяся в процессе взаимодействия тетрафункциональных мономеров “промежуточная” химическая структура олигомера (рис. 1з) содержит в элементарном звене свободные нитрильные N≡C-группы тетранитрила и бис-о-цианамин. Наличие именно этих функциональных групп обуславливает способность олигомера подвергаться при термообработке изомеризационной внутримолекулярной полициклизации с образованием макрогетероциклической структуры лестничного типа (рис. 1в).

Процесс структурирования связующего исследован методом ИК-спектроскопии путем регистрации уменьшения относительной интенсивности полосы поглощения функциональных N≡C-групп в процессе термообработки олигомера. Изотермический прогрев олигомера при 170 °С в течение 5 и 14 ч (рис. 2) приводит к постепенному уменьшению полосы поглощения при 2213 и 2231 см⁻¹, что свидетельствует о расходовании нитрильных групп в процессе отверждения олигомера и подтверждает реализацию предполагаемого ранее механизма внутримолекулярной изомеризационной полициклизации,

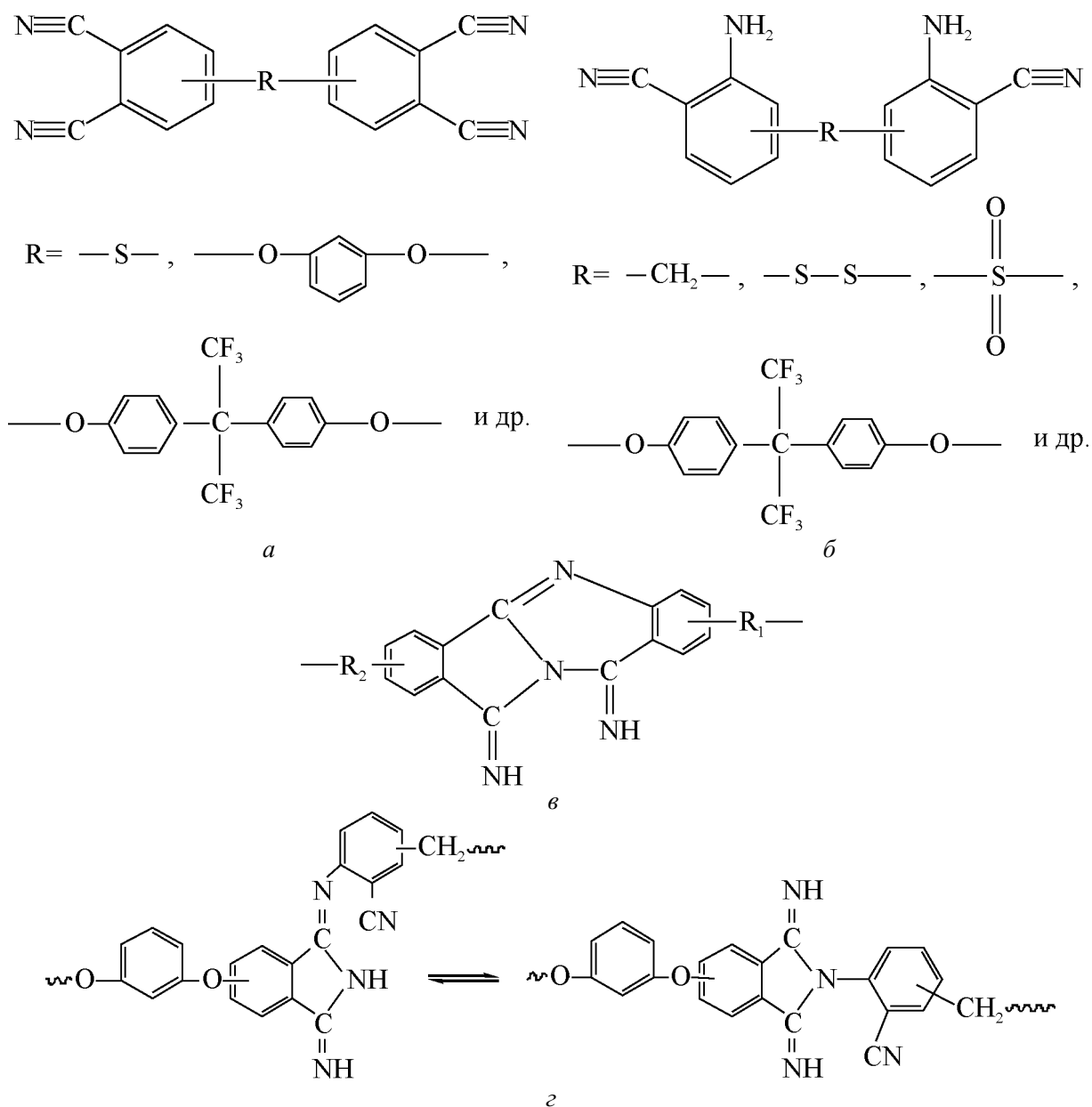


Рис. 1. а — тетранитрилы ароматических тетракарбоновых кислот общего строения, б — бис-о-цианамины, в — макрогетероциклическая структура, образующаяся при взаимодействии выбранных мономеров (а и б), г — олигомер (связующего).

обуславливающую окончательное формирование полимерной матрицы. Дальнейшая термообработка при $300\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к практически полному исчезновению регистрируемой полосы поглощения, что свидетельствует о полном завершении процесса отвержения.

Полученный олигомер представляет собой мелкодисперсный порошок кремового цвета, хорошо растворимый в амидных растворителях и имеющий приведенную вязкость в последнем $0,2 - 0,3$ дл/г.

Олигомер образует при $100 - 130\text{ }^\circ\text{C}$ низковязкий подвижный расплав, гелеобразование которого при $200\text{ }^\circ\text{C}$ протекает за $15 - 25$ мин. Нанесение такого связующего на наполнитель осуществляется из раствора, расплава или методом электростатического напыления, дает возможность получать препреги с практически неограниченной жизнеспособностью. При использовании двух последних методов реализована безопасная и безотходная технология получения полуфабрикатов и КМ на их основе.

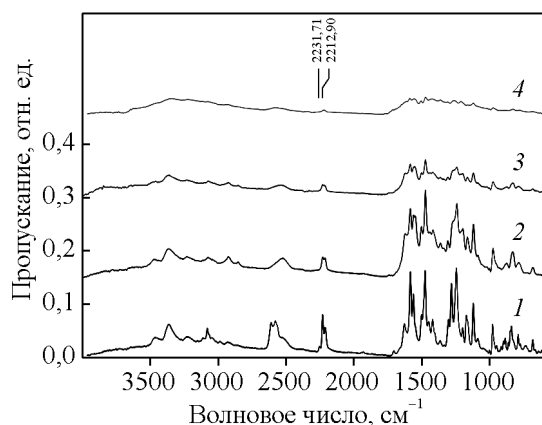


Рис. 2. ИК-спектр олигомера (рис. 1в) (1), выдержанного при 170 °С в течение 5 (2) и 14 ч (3) и при 300 °С в течение 5 ч (4).

Сформированная после термообработки полимерная матрица (неплавкая и нерастворимая) не является сшитым, трехмерным полимером. Свойства, характерные для отвержденного термореактивного связующего, реализуются в данном случае благодаря формированию плотноупакованной, сверхжесткой лестничной структуры, состоящей из регулярно чередующихся ароматических и гетероциклических фрагментов с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия. Такого рода полимеры обладают чрезвычайно высокими тепло- и термостойкостью, находящимися практически на максимально возможном уровне для органических полимеров [8, 9].

Установлено, что наиболее достоверными методами инструментального контроля процесса получения связующих являются калориметрия и жидкостная хроматография. Разработка условий регистрации термограмм ДСК (скорость подъема температуры,

навеска образца, масштабирование сигнала, периодичность отбора проб и т.п.) и проведения анализа методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) (подбор оптимального состава элюента и эталонов-свидетелей) позволила оперативно анализировать промежуточные пробы реакционной массы и контролировать процесс синтеза связующего.

Калориметрические исследования осуществляли на протяжении всего процесса синтеза связующего — получали кривые ДСК исходной реакционной массы непосредственно после плавления и гомогенизации мономеров (рис. 3, кривая 1), а также через определенные промежутки времени. Как видно из рис. 3, на кривой ДСК исходной смеси (рис. 3, кривая 1) присутствуют эндотермический пик в области 149,4 °С, связанный с плавлением исходных мономеров и интенсивный экзотермический пик при 262,7 °С, регистрирующий тепловой эффект реакции полиприсоединения — первого этапа форконденсации, приводящего к образованию олигомера. Регистрации термограмм ДСК при повторном нагревании этого же образца не фиксирует протекания каких-либо экзотермических реакций, что может свидетельствовать об окончании процесса формирования полимерной матрицы.

Принципиальная возможность использования связующих для изготовления на их основе теплонагруженных полимерных композиционных материалов (ПКМ) установлена по результатам ТМА отвержденных полимерных матриц. Результаты именно этих испытаний определяют реальные температурные границы возможной эксплуатации конструкционных ПКМ. Методом ТМА исследована зависимость температуры стеклования связующего, отвержденного в течение различного времени при температурах 250 и 350 °С (рис. 4).

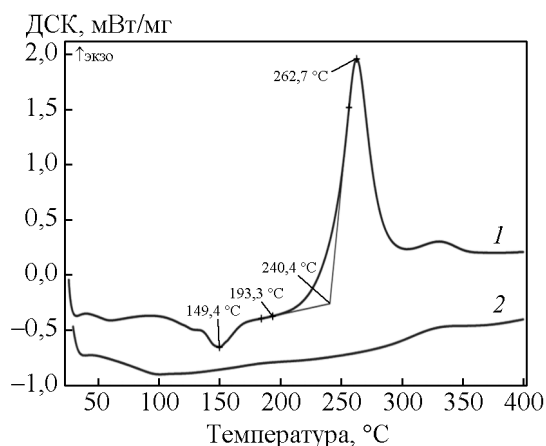


Рис. 3. Кривые ДСК: 1 — олигомер, 2 — отвержденный полимер.

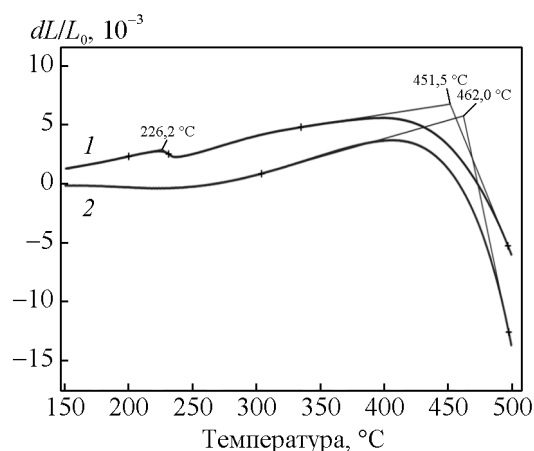


Рис. 4. ТМА кривая связующего, отвержденного в течение 6 ч при температурах, °С: 1 — 250, 2 — 350.

Как следует из рис. 4, увеличение температуры термообработки связующего с 250 до 350 °С приводит к практически полному исчезновению перегибов на кривых ТМА, характеризующих переход системы в высокоэластическое состояние. Для образца, термообработанного при 350 °С, не регистрируется перегиб до 400 °С, обусловленный расстекловыванием матрицы. Очевидно, что уже при 350 °С завершается формирование жесткой макрогетероциклической структуры лестничного типа, температура стеклования которой находится выше температуры начала термоокислительной деструкции. Следовательно, максимальная температура отверждения связующего составляет 350 °С. Проводимая термообработка полимерной матрицы при 400 °С в течение 0,5 ч в инертной среде представляет собой так называемый “термический отжиг” и необходима для уменьшения внутренних напряжений, неизбежно возникающих в отвержденной матрице на основе жесткоцепных полимеров.

В связи с тем, что разработанное связующее должно обеспечить работоспособность ПКМ на его основе при температурах 350–400 °С, отвержденная полимерная матрица должна обладать не только деформационной теплостойкостью при указанных температурах, но и высокой термоокислительной устойчивостью.

Исследование термоокислительной деструкции полимерной матрицы методом ТГА со скоростью нагрева 10 К/мин показало, что температур соответствующая 10 %-й потери массы образца — 581,7 °С, максимальная скорость деструкции наблюдается при 593 °С (рис. 5).

Полученные данные свидетельствуют о высокой термоокислительной устойчивости полученного полимера в условиях динамического нагрева. Более

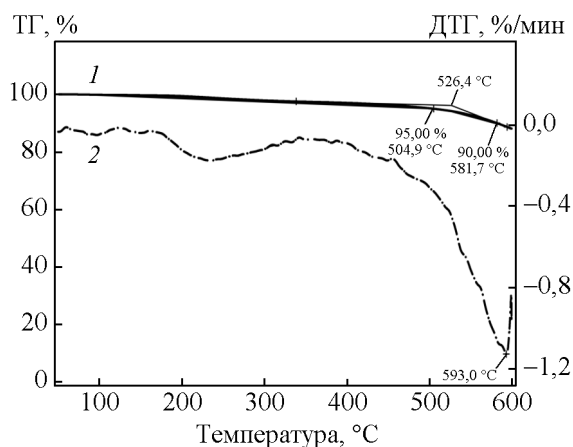


Рис. 5. Кривая ТГА отвержденного связующего (1) и первая производная кривой ТГА (2) в атмосфере кислорода воздуха.

объективную информацию о термостойкости связующего позволяют получить результаты изотермического теплового старения. В связи с этим, исследована длительная термоокислительная устойчивость полимерной матрицы в изотермических условиях при температуре 400 °С (рис. 6). Установлено, что изотермический прогрев в атмосфере кислорода воздухе при 400 °С в течение 20, 30 и 50 часов приводит к потерям массы образцов, составляющим 7, 33 и 92 %, соответственно.

Необходимо отметить, что длительное тепловое старение при температуре 400 °С в присутствии воздуха является чрезвычайно жестким испытанием для любых органических полимеров.

Теплостойкость полимерной матрицы определяется химическим строением и наличием различных уровней структурной организации полимерной сетки. Механическая прочность матрицы зависит от упаковки макроцепей, определяющей ее морфологическую структуру, которая для жесткоцепных полимеров проявляется в виде анизометрических элементов (в отличие от глобулярных, характерных для гибкоцепных макромолекул). Влияние указанных выше факторов, определяющих прочность и теплостойкость полимерной матрицы существенным образом зависит от условий отверждения связующего [8, 9]. Исследование процесса отверждения связующего методами ДСК и ИК-спектроскопии позволило установить температурно-временные параметры достижения практически 100 % конверсии функциональных групп. Формирование полимерной матрицы с высокими физико-механическими характеристиками практически полностью завершается после термообработки при 200–250 °С. Дальнейший прогрев при температурах 300, 350 и 400 °С необходим для окончательного

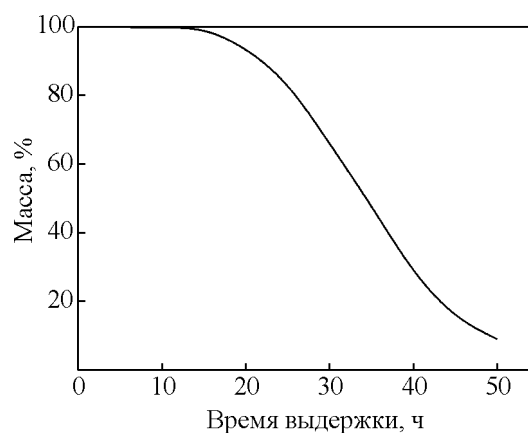


Рис. 6. Кривая ТГА полимерной матрицы в изотермических условиях при температуре 400 °С.

формирования полимерной матрицы и реализации максимально возможной для данного типа связующих деформационной теплостойкости и термоокислительной устойчивости.

По своим физико-механическим свойствам отвержденные полимерные матрицы на основе полученных связующих (олигомеров) находятся на уровне лучших высокопрочных эпоксидов, существенно превосходя их по деформационной теплостойкости.

Для получения препрега на основе разработанных связующих была выбрана технология напыления связующего на движущуюся углеродную ленту в электростатическом поле.

Температурно-временные параметры процесса формирования КМ на основе разработанных связующих и наполнителей различной химической природы подвергнуты дополнительной корректировке. Отверждение связующих в композите протекает в тонких слоях, в тесном контакте с поверхностью наполнителя, который, как правило, существенным образом влияет на кинетику отверждения олигомера, образуя «граничные слои» с отличным по сравнению с остальным полимером комплексом свойств [10–14]. Таким образом, наличие градиента свойств (в том числе и температуры стеклования) от граничного слоя вглубь матрицы потребовало более жестких условий отверждения КМ по сравнению с режимами отверждения собственно полимерной матрицы.

Выводы

Показано, что системы на основе тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и бис-оцианамиды — уникальные и наиболее перспективные с точки зрения создания полимерных матриц с температурой эксплуатации до 400 °С.

Разработаны новые термостойкие лестничные гетероциклические полимеры с термостойкостью до 400 °С.

Получены фундаментальные данные о химической природе всех основных реакций, протекающих при синтезе. Осуществлен обоснованный выбор полифункциональных мономеров, разработан, исследован и оптимизирован метод получения на их основе олигомеров (связующих), способных образовывать непосредственно на наполнителе при повышенных температурах высокотермостойкие макрогетероциклические структуры полулестничного типа.

Установлено, что реакция внутримолекулярной изомеризационной полициклизации, приводящая к образованию полулестничного полимера, протекает без выделения каких-либо низкомолекулярных

продуктов реакции и позволяет получать бездефектную матрицу.

Нанесение связующего на наполнитель может осуществляться по экологически безопасной расплавленной и порошковой технологии с получением препрегов с практически неограниченной жизнеспособностью.

Благодаря отверждению связующего по механизму многостадийной ступенчатой изомеризационной полициклизации без выделения летучих продуктов, возможно использование упрощенного технологического процесса формования.

Разработан метод контроля и оптимизирован процесс получения олигомеров, заключающийся в определении максимально возможной конверсии функциональных групп.

Установлены оптимальные температурно-временные параметры проведения процесса, устранена опасность преждевременной полициклизации и, следовательно, желатинизации связующего в процессе синтеза, что в свою очередь позволило получать связующее с заданной вязкостью расплава, скоростью отверждения и содержанием свободных реакционных групп. Процесс отверждения связующего исследован методом ИК-спектроскопии путем регистрации уменьшения относительной полосы поглощения функциональных $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп, что позволило установить параметры достижения практически 100 % конверсии указанных групп.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Авиационные материалы и технологии, 2012, № 5, с. 7 – 17.
2. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, 381 с.
3. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971, 294 с.
4. Бюллер К. Тепло и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984, 1056 с.
5. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. Я. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, 328 с.
6. Tesler M.M. Theoretical studies on the degradation of Leader Polymers. J. Polym. Sci. A 1, 1966, v. 4, no. 10, p. 2521 – 2532.
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Минаков В.Т., Чурсова Л.В., Каблов Е.Н. Способ получения термостойких гетероциклических полимеров. Патент на изобретение RUS 2354666 12.12.2007.
8. Ponomarev I.I., Lindeman S.V., Volkova Y.A Polyquinazolinolones as a new class of polyheteroarylenes. Vysokomolekulyarnye soedinenia. Seria A, 35(6), 1993, pp. 326 – 327.

9. Rusanov A.L., Komàrova L.G., Progozhina M.P., Askadskii A.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Korolev M.A., Sapozhnikov O.Yu., Polyimides and High Performance Polymers-STEPI 5, Abadie M.J.M., Sillion B. (Eds.), Montpellier, 1999, pp. 89 – 96.
10. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л. В., Коган Д. И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ. Авиационные материалы и технологии, 2011, № 2, с. 38 – 42.
11. Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Исследование возможности создания термореактивного связующего на рабочую температуру до 400 °С. Авиационные материалы и технологии, 2013, № 52, с. 58 – 61.
12. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения. Авиационные материалы и технологии, 2012, № 5, с. 260 – 265.
13. Душин М.И., Мухаметов Р.Р., Платонов А.А., Меркулова Ю.И. Исследование фильтрационных характеристик армирующих наполнителей и связующих при разработке технологии безавтоклавного формования полимерных композиционных материалов. Авиационные материалы и технологии, 2013, № 2, с. 22 – 25.
14. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Чурсова Л.В. Термореактивные полимерные связующие с прогнозируемым уровнем реологических и деформативных свойств. Клеи. Герметики. Технологии, 2012, № 5, с. 19 – 21.
7. Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Minakov V.T., Chursova L.V., Kablov E.N. *Sposob polucheniya termostoikih geterociklicheskih polimerov* [The method for producing thermostable heterocyclic polymers]. Patent RF, no. 2354666, 12.12.2007.
8. Ponomarev I.I., Lindeman S.V., Volkova Y.A Polyquinazolinoquinolines as a new class of polyheteroarylenes. *Visokomolekulyarnie soedineniya — Macromolecular compounds, Seriya B*, 1993, vol. 35, no. 6, pp. 326 – 327.
9. Rusanov A.L., Komorova L.G., Progozhina M.P., Askadskii A.A., Shevelev S.A., Dutov M.D., Korolev M.A., Sapozhnikov O.Yu., Polyimides and High Performance Polymers-STEPI 5, Abadie M.J.M., Sillion B. (Eds.), Montpellier, 1999, pp. 89 – 96.
10. Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. Novie polimernie svyazuyushchie dlya perspektivnih metodov izgotovleniya konstruktsionnih voloknistih PKM [New polymeric binders for the promising methods for the manufacture of structural fibrous composite material]. *Aviacionnie materialy i tehnologii — Aircraft materials and technologies*, 2011, no. 2, pp. 38 – 42.
11. Jeleznyak V.G., Mukhametov R.R., Chursova L.V. Issledovanie vozmozhnosti sozdaniya termoreaktivnogo svyazuyuschego na rabochuyu temperaturu do 400 °C [Study the possibility of creating a thermosetting binder for an operating temperature up to 400 °C]. *Aviacionnie materialy i tehnologii — Aircraft materials and technologies*, 2013, no. 52, pp. 58 – 61.
12. Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Kim M.A., Babin A.N. Rasplavnye svyazuyushchie dlya perspektivnih metodov izgotovleniya PKM novogo pokoleniya [Melt binders for advanced methods of manufacturing a new generation of composite material]. *Aviacionnie materialy i tehnologii — Aircraft materials and technologies*, 2012, no. 5, pp. 260 – 265.
13. Dushin M.I., Mukhametov R.R., Platonov A.A., Merkulova Yu.I. Issledovanie filtratsionnih harakteristik armiruyuschih napolnitelei i svyazuyuschih pri razrabotke tehnologii bezavtoklavnogo formovaniya polimernih kompozitsionnih materialov [Study of the filtration characteristics of reinforcing fillers and binders in the development of non-autoclave technology molding of polymer composites]. *Aviacionnie materialy i tehnologii — Aircraft materials and technologies*, 2013, no. 2, pp. 22 – 25.
14. Mukhametov R.R., Merkulova Yu.I., Chursova L.V. Termoreaktivnye polimernie svyazuyushchie s prognoziruemim urovnem reologicheskikh i deformativnih svoystv [Thermoset polymer binders with projected levels of rheological and deformation properties]. *Klei. Germetiki. Tehnologii — Adhesives. Sealants. Technology*, 2012, no. 5, pp. 19 – 21.

References

Статья поступила в редакцию 22.09.2014 г.

Мухаметов Рамиль Рифович — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (105005, Россия, Москва, ул. Радио, д. 17), кандидат технических наук, начальник сектора, специалист в области разработки термореактивных полимерных связующих для конструкционных композиционных материалов. E-mail: 2638565@mail.ru, mukhametovrr@viam.ru.

Меркулова Юлия Исламовна — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (Москва), инженер 2-й категории, специалист в области разработки термореактивных полимерных связующих для конструкционных композиционных материалов. E-mail: yuliya-merkulova@inbox.ru.

Долгова Елена Владимировна — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (Москва), инженер, специалист в области разработки термореактивных полимерных связующих для конструкционных композиционных материалов. E-mail: prokhorova_88@mail.ru.

Шимкин Алексей Алексеевич — Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов” (Москва), кандидат химических наук, старший научный сотрудник, специалист в области термического анализа полимерных материалов. E-mail: alexshimkin@gmail.com.

New macroheterocyclic polymers for composite materials with a high operating temperature

R. R. Mukhametov, Yu. I. Merkulova, E. V. Dolgova, A. A. Shimkin

It is shown that systems based on tetranitril aromatic tetracarboxylic acid and bis-o-cyanamin – unique and the most promising in terms of creating polymeric matrices with operating temperature up to 400 °C. Implemented an informed choice of multifunctional monomers designed investigated and optimized method for obtaining oligomers based on them (binders), capable of forming directly on the filler at elevated temperatures, high temperature resistant macroheterocyclic ladder structure type. Developed new heat-resistant stair heterocyclic polymers with heat resistance up to 400 °C. Designed, researched and optimized method for obtaining oligomers (binders). The method of spectral thermal analysis structuring oligomer multi-step mechanism of isomerization polycyclisation. The optimum temperature and time parameters of the process is installed. Application of the binder to the filler can be obtained through environmentally friendly melt and powder technology to give prepregs with virtually unlimited viability.

Keywords: heat-resistant polymer, polycyclisation, composite material, the binder, oligomer, thermal analysis techniques, the spectral analysis method, electrostatic spraying, prepreg.

Mukhametov Ramil — Federal State Unitary Enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17, Radio Street, Moscow, 105005, Russia), PhD, head of sector, an expert in the development of thermosetting polymeric binders for structural composite materials. E-mail: 2638565@mail.ru, mukhametovrr@viam.ru.

Merkulova Yuliya — Federal State Unitary Enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17, Radio Street, Moscow, 105005, Russia), engineer, an expert in the development of thermosetting polymeric binders for structural composite materials. E-mail: yuliya-merkulova@inbox.ru.

Dolgova Elena — Federal State Unitary Enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17, Radio Street, Moscow, 105005, Russia), engineer, an expert in the development of thermosetting polymeric binders for structural composite materials. E-mail: prokhorova_88@mail.ru.

Shimkin Alexey — Federal State Unitary Enterprise “All-Russian scientific research institute of aviation materials” (17, Radio Street, Moscow, 105005, Russia), PhD, senior scientific researcher, an expert in the thermal analysis of polymeric materials. E-mail: alexshimkin@gmail.com.