

УДК 678.01:54

**ИССЛЕДОВАНИЕ АБЛЯЦИИ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ
ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ
АБЛЯЦИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ**

*Л. П. Жилинскойте, А. Н. Мачюлис, П. П. Мисевичюс,
Г. М. Шамраев, В. И. Лиогонький, А. А. Берлин*

Скорость абляционного разрушения полимерных материалов в кислородсодержащих высокотемпературных газовых потоках зависит от энтальпии газа, его химического состава, а также механической нагрузки, зависящей от скоростного напора. В результате интенсивного совместного термического, термоокислительного и механического воздействия на полимерные материалы наблюдается быстрая сублимация, испарение, пиролиз и сгорание полимера, сопровождающееся отрывом и уносом поверхностного слоя вещества высокотемпературным газовым потоком.

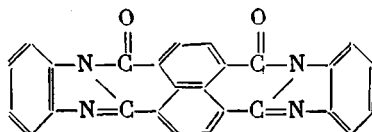
К настоящему времени синтезировано и описано много термостабильных в стационарных условиях полимеров (полифенилены, полиазофенилены, ароматические полиимиды, полибензимидазолы и т. д.) [1, 2], однако по результатам термостабильности тех или иных полимеров в стационарных условиях не всегда можно судить об их абляционных свойствах. Так, многие термостойкие полимеры не устойчивы к большому термическому удару, вызывающему значительный температурный градиент, плохо графитизируются или при разрушении поглощают мало энергии, что ограничивает их применение в качестве абляционных материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию абляции ряда полимеров, в том числе полимеров с системой сопряженных связей, а также изучению некоторых полимеров в качестве ингибиторов абляционного разрушения.

Экспериментальная часть

Исследована абляционная стойкость синтезированных некоторыми из нас полимеров, название, структурные формулы и некоторые характеристики которых представлены в табл. 1.

Кроме того, была исследована абляционная стойкость композиции, состоящей из 80 вес. % полинафтоилен-бис-бензимидазола и 20 вес. % бифункционального мономера (образец 10), а также кубового алого 2Ж



(образец 11) — соединения, моделирующего полинафтоилен-бис-бензимидазол (образец 4). Для сравнения исследовали фенольные пресс-порошки (ФП) серийного производства марки К-18-2 (ГОСТ 5689-66).

Полимеры образцов 1—4 содержат непрерывную систему сопряженных связей и проявляют характерные для этого класса полимеров свойства (обладают полупроводниковыми свойствами, дают узкий сигнал ЭПР-синглет, соответствующий кон-

Характеристика исследованных полимеров

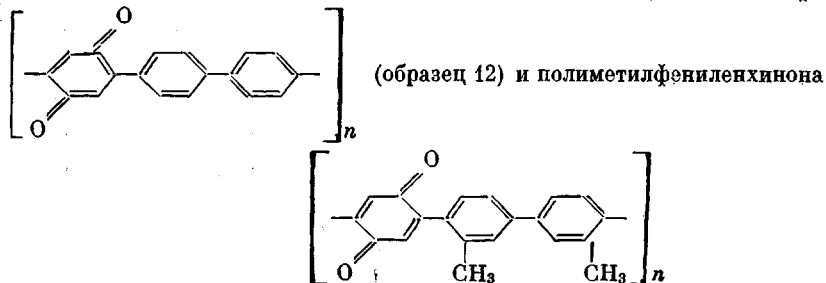
Образец, №	Полимер	Структурная формула	[η]	Температура прогрессирующего распада на воздухе, °С	ЭПР	
					ε/g	ΔH _g
1	Полифенилен		0,1	500	10 ¹⁸	4,0
2	Полиазофенилен		0,1	500	10 ¹⁹	6,0
3	Полиазометилфенилен		0,2	350—400	5,9·10 ¹⁸	8,0
4	Полинафтолен-бис-бензимидазол		1,0	550	2,4·10 ¹⁸	4,0
5	То же		1,1	500	2,76·10 ¹⁷	8,0
6	„ „		1,4	500	1,65·10 ¹⁸	6,4
7	Полинафтолен-бис-бензимида		—	400	1,1·10 ¹⁸	5,0
8	Полиимид-продукт поликонденсации гексаметилендиамина и нафталинтетракарбонной кислоты		0,24	350	—	—
9	Полимер смешанной имидимидольной структуры		0,23	450	3,3·10 ¹⁷	4,0

центрации 10^{17} — 10^{18} спин/г (неспаренных). Непрерывное сопряжение в образце 7 может осуществляться за счет образования изоамидной структуры [3]. Формально несопряженные образцы 5, 6, 8 и 9 также проявляют некоторые свойства, характерные для полимеров с системой сопряженных связей (дают сигнал ЭПР), по-видимому, за счет межмолекулярной передачи сопряжения. Однако их электропроводность значительно ниже электропроводности образцов 4 и 7.

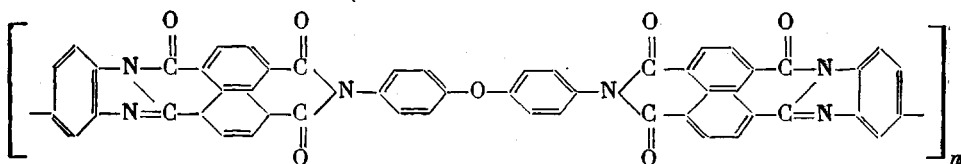
Стабильность полимеров к термо- и термоокислительной деструкции исследована в работах [3—5]. Наиболее термостабильным является полимер 4 (заметная термоокислительная деструкция на воздухе начинается при 550°, в вакууме он не подвер-

гается прогрессирующему распаду вплоть до 800°; при этом потеря веса составляет ~15%). Термостабильность образцов 5 и 6 несколько ниже, однако она превышает термостабильность образца 7.

Ранее было показано [6, 7], что полимеры с системой сопряженных связей являются стабилизаторами от термо- и термоокислительной деструкции целого ряда полимеров. Поэтому было интересно проверить некоторые из них в качестве ингибиторов абляционного разрушения ФП. Исследовано влияние добавок полифениленхинона



(образец 14).



(образец 14).

Образцы для исследования готовили методом прессования при двух режимах: сами полимеры прессовали при давлении 5600 кг/см² и температуре 300 ± 5°, а фенольные пресс-порошки с добавками полимеров — при давлении 2000 кг/см² и температуре 180 ± 5°. Кроме того, композиции (образец 10) прессовали при 300 ± 5° в течение 600 сек. Испытывали образцы в форме таблеток с диаметром 0,85 и длиной 0,5 мм. Фронтную поверхность цилиндрического образца помещали на расстоянии 1·10³ м от торца сопла, из которого выбрасывался поток воздуха, нагретого до 425°. Скорость движения потока составляла 100 м/сек. Угол атаки образца был равен π/2 рад.

Основной критерий абляционной стойкости — потеря веса образца на единицу его поверхности в единицу времени и ее рассчитывали по уравнению:

$$A_v = \frac{\Delta m}{\tau F} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1},$$

где A_v — интенсивность абляции, кг·м⁻²·сек⁻¹, Δm — потеря в массе, кг; τ — время испытания, сек.; F — площадь поверхности образца, имеющего непосредственный контакт с высокотемпературным газовым потоком, м².

Результаты и их обсуждение

Исследование абляции стабилизированного ФП. Наиболее значительные различия в интенсивности абляции A_v стабилизированного и нестабилизированного ФП наблюдаются в начальный период эксперимента, когда абляционная интенсивность определяется скоростью окислительных процессов, протекающих по цепному механизму. Во всех случаях, приведенных на рис. 1, а, б, после воздействия высокотемпературным потоком в течение 60 сек., интенсивность абляции стабилизированных образцов ФП уменьшается в 1,5—3 раза по сравнению с тем же показателем для нестабилизированного ФП. Наиболее сильное смещение максимума A_v до 300 сек (для нестабилизированного ФП — 60 сек.) наблюдается в случае добавок полифениленхинона, полиметилфениленхинона и нерастворимого полиазафенилена. Максимальное ингибирующее действие в этом периоде проявляют полифениленхинон и полиметилфениленхинон.

Таким образом, введение небольших количеств полимеров, особенно хинонсодержащих полимеров с системой сопряжения, в ФП некоторое

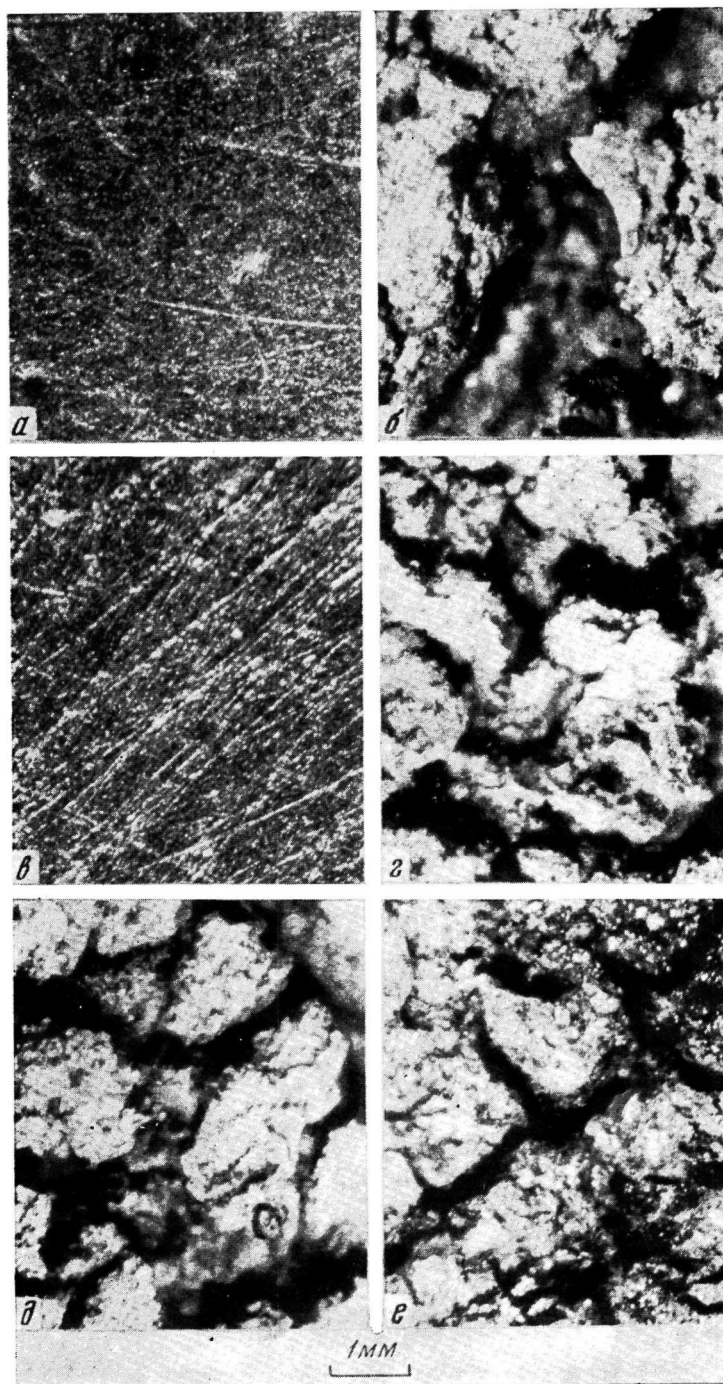


Рис. 2. Макроструктуры поверхности ФП:
а, е — исходные образцы; б, г — е — после абляции в течение 1080 сек.;
а, б — нестабилизированный; в, г — стабилизированный 1% полиазобензена;
д, е — стабилизированный 1% полифениленхинона и полиметилфениленхинона
соответственно

время ингибирует процесс окисления на поверхности образца, подвергаемого абляции, обрывая цепные реакции и предотвращая образование дефектов. Ингибирующее действие полимеров и соединений с системой сопряжения в стационарных условиях — установленный факт и обусловлен переходом при высоких температурах диамагнитных молекул с системой сопряжения из синглетного в триплетное состояние; вероятность этого перехода увеличивается при наличии в системе парамагнитных молекул, находящихся в комплексе с диамагнитными [7].

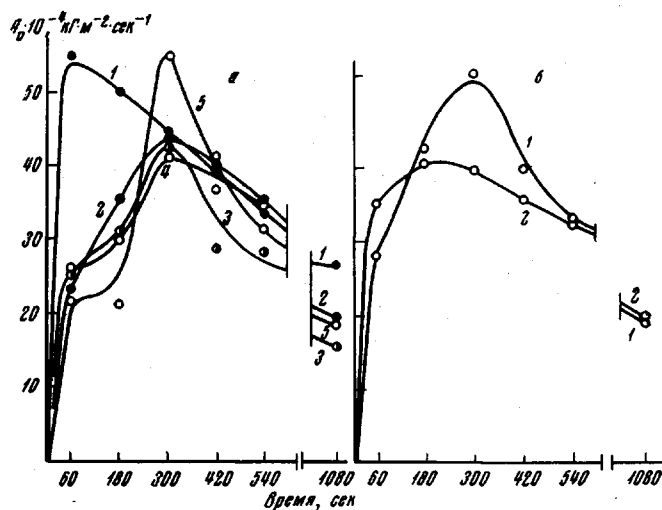


Рис. 1. Зависимость интенсивности абляции ФП от продолжительности испытания:

а: 1 — нестабилизированный ФП; 2, 3 — ФП, стабилизированный 1 и 5% полифениленхинона; 4, 5 — ФП, стабилизированный 1 и 5% полиметилфениленхинона, соответственно; б: 1, 2 — ФП, стабилизированный 1 и 5% полиазофенилена, соответственно

При продолжительном воздействии высокотемпературного потока интенсивность абляции как стабилизованного, так и не стабилизованного ФП значительно понижается и носит в основном эрозийный характер. Стабилизированные образцы имеют более высокие механические показатели. Они оказались устойчивее и к эрозийному разрушению.

Полимеры без системы сопряжения, а также ФП, стабилизированный низкомолекулярным растворимым полиазофениленом, не оказывают ингибирующего действия и даже в исследованных случаях их присутствие увеличивает интенсивность абляции (табл. 2).

Макроструктура поверхности образцов при абляции значительно меняется. На образцах из ФП после воздействия высокотемпературным воздушным потоком появляются крупные макродефекты и эрозийные проявления (рис. 2, б). Поверхность стабилизированных образцов после аналогичного эксперимента имела более мелкие дефекты (рис. 2, г—е). Наименее дефектна поверхность ФП стабилизированного полиметилфениленхинона; поверхность образца в этом случае не имеет пористых пенообразных налетов, которые могут легко уноситься при ударе молекул воздуха о поверхность образца.

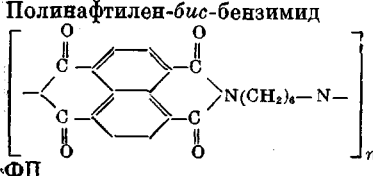
Исследование абляции некоторых термостойких полимеров. Результаты исследования кинетики абляции, представленные на рис. 3 и в табл. 2, указывают на высокую абляционную стойкость полимеров с системой сопряжения и полинафтоилен-бис-бензимидазолов, в которых между блоками сопряжения находятся —О— и CH_2 -группы. Абляционная стойкость этих полимеров значительно превышает абляционную стойкость ФП (см.

рис. 1, а, кривая 1). В большинстве случаев происходит сдвиг абляционного максимума в сторону больших времен, а сам абляционный максимум значительно ниже, чем у ФП.

Особенно высокой абляционной стойкостью обладает полинафтоилен-бис-бензимидазол. В соответствии с результатами исследования термостабильности полинафтоилен-бис-бензимидазолов в статических условиях

Таблица 2

Абляционная стойкость некоторых полимеров

Состав образца	Время испытания, сек.	Абляционная интенсивность, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$	Примечание
Полиазометилфенилен	180	0,00095	Разрушился из-за температурно-механического напора. Абляционная поверхность не изменялась
Полинафтилен-бис-бензимидазол 	60	—	То же
	60	0,0195	Разрушился на мелкие куски из-за температурно-механического напора после 180 сек. воздействия потока
ФП	180	0,00510	На поверхности образца крупные эрозионные дефекты
ФП + 1% полиазофенилена растворимого	180	0,00780	То же
ФП + 5% полиазофенилена растворимого	180	0,00745	» »
ФП + 10% полиазофенилена растворимого	180	0,00970	» »

[5], введение в макромолекулы последних промежуточных —O— и CH_2 -групп снижает их стойкость к высокотемпературным воздействиям (в первом случае в незначительной, во втором — в заметной степени). В соответствии с результатами исследования термостабильности в статических условиях абляционная стойкость полинафтоилен-бис-бензимида оказалась значительно ниже (однако определить абсолютную величину A_0 невозможно, так как образцы разрушились, не выдержав большого температурного градиента). Абляционная стойкость полиимида с — $(\text{CH}_2)_6$ —промежуточными группами оказалась даже в ~ 3 раза ниже (A_0 за 60 сек. в 3 раза выше, чем A_0 ФП за 180 сек., чем ФП. Промежуточное место занимает полимер смешанной имидимидазольной структуры. Представляет интерес высокая абляционная стойкость образца, полученного нагреванием композиции полинафтоилен-бис-бензимидазола и полимеризационноспособного мономера. Кинетика абляции исследуемых полимеров носит двойкий характер. Интенсивность абляции некоторых полимеров при увеличении времени испытания монотонно растет до разрушения образца или, достигнув максимума (иногда незначительного), начинает понижаться (образцы 1, 4, 6). Такой характер абляционного разрушения наблюдали и ранее [9—11]. Кинетика абляционного разрушения образцов 2 (нерастворимого) 5, 10 и кубового алого 2Ж более сложная и имеет два максимума. Такой немонотонный характер изменения интенсивности абляции во времени ранее другими исследователями не отмечался. Можно предположить, что такое поведение полимеров в высокотемпературном потоке воздуха обусловлено протеканием различных химических реакций на поверхности и во внутренних слоях образца. Так, в поверхностных слоях непосредственно после введения образца в высокотемпературный поток начинается термоокисли-

тельная деструкция полимера, приводящая к более или менее интенсивному нарастающему разложению поверхности материала, что приводит к образованию первого максимума. Интенсивность этого максимума определяется стойкостью полимера к термоокислительной деструкции и в ряду полиаролен-бис-бензимидазолов растет с введением в структуру макромолекул групп, нарушающих сопряжение, или второго компонента, ухудшающего термостабильность (композиция). В то же самое время в более

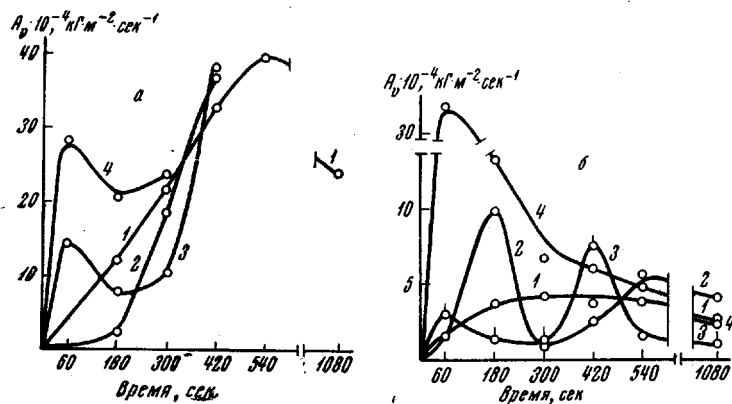


Рис. 3. Зависимость интенсивности абляции некоторых термостойких полимеров от продолжительности испытания:

а: 1 — полифенилен, 2 — полиимид, 3 — полиазобензенилен не растворимый, 4 — кубовый алайл 2Ж; б: 1 — полинафтоилен-бис-бензимидазол (образец 4); 2 — образец 4 + 20% бифункционального мономера; 3 — образец 5, 4 — образец 6

глубоких слоях полимерного образца протекает пиролиз, приводящий к образованию сетчатых структур, более устойчивых к термоокислительной деструкции и эрозионному разрушению. Через 60—120 сек. термоокислительная деструкция поверхностного слоя образца в основном заканчивается, а рост дефектов в ослабленном материале продолжается. На этом этапе решающий вклад в разрушение полимера вносит механическая эрозия, приводящая к интенсивному уносу обгоревшего полимера. Этот период и соответствует второму максимуму абляционного разрушения, после чего интенсивность абляции, как правило, выравнивается, так как более глубокие слои образца упрочнены за счет структурирования. Соотношение между интенсивностью этих двух максимумов, по-видимому, должно определяться соотношением скоростей термоокислительной деструкции и структурирования. При малых скоростях термоокислительной деструкции и большой склонности к графитизации первый максимум может быть нечетко выражен, а второй — вообще не появляться, что мы и видим на примере полинафтоилен-бис-бензимидазола. При больших скоростях термоокислительной деструкции и малой склонности к графитизации первый максимум будет значительно более интенсивным (второй максимум также может не появляться).

Соединение, моделирующее звено полиаролен-бис-бензимидазола — кубовый алайл 2Ж, также показало достаточно высокие показатели абляционной стойкости в начальный период (300 сек.) эксперимента, что определяется его собственной высокой термостабильностью и склонностью к графитизации. Однако при большем времени испытания образец разрушился.

Выводы

1. Установлено, что некоторые полимеры с системой сопряженных связей являются ингибиторами абляционного разрушения фенольных композиций. Особенно эффективными ингибиторами являются полифенилен и полиметилфениленхинон.

2. Показано, что целый ряд полимеров с системой сопряжения обладает повышенной абляционной стойкостью. Из испытанных полимеров наиболее стойким оказался полиаролен-*bis*-бензимидазол.

3. Установлено, что для ряда полимеров интенсивность абляции во времени имеет немонотонный характер, с двумя максимумами.

Институт физико-технических проблем
энергетики АН ЛитССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 880.
2. C. S. Marvel, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
3. А. А. Берлин, Б. И. Ллюгонький, Г. И. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
4. Б. И. Ллюгонький, Диссертация, 1962.
5. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Ллюгонький, Г. И. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.
6. А. А. Берлин, Б. И. Ллюгонький, З. В. Попова, Д. И. Яновский, В. А. Вонсяцкий, Авт. свид. 168874, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 5.
7. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
8. Б. И. Ллюгонький, А. А. Берлин, А. В. Рагимов, В. П. Парини, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965 г., препринт 235.
9. А. Н. Мачюлис, Л. П. Жилинскайте, Механика полимеров, 1968, № 1, 68.
10. А. Н. Мачюлис, Л. П. Жилинскайте, М. И. Пугина, Материалы республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, 1965, стр. 70.
11. Ю. В. Полежаев, Изв. АН СССР, Механика и машиностроение, 1964, № 5, 157.

STUDIES OF ABLATION OF SOME HEAT RESISTANT POLYMERS AND THEIR APPLICATION AS INHIBITORS OF ABLATION DEGRADATION

*L. P. Zhilinskaitė, A. N. Machulis, P. P. Misevichus, G. M. Shamraev,
B. I. Llogon'kiti, A. A. Berlin*

Summary

Ablation of polyphenylene, polyazophenylene, polyazomethylphenylene, polynaphthylene-*bis*-benzimidazole, polynaphthylene-*bis*-benzamide etc. and application of some polymers as inhibitors of ablation degradation have been investigated. Some of polyconjugated polymers are inhibitors of ablation degradation of phenolic compositions, polyphenylene and polymethylphenylenequinones being especially effective. Conjugated polymers have enhanced ablation stability. Polyaroylene-*bis*-benzimidazole is found to be the most stable. Intensity of ablation of some polymers with time has nonmonotonous character with two maxima.