

УДК 678.01:54

## ОБ АБЛЯЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

*П. П. Мисевичус, А. Н. Мачюлис, Б. И. Лиогонький,  
Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, В. М. Григоровская*

В последние годы синтезирован целый ряд термостойких полимеров, таких как полифенилены, полиазофенилены, полиароилен-бис-бензимидазолы, полибензимидазолы, полиарилен-бис-бензимиды и другие, которые устойчивы в стационарных условиях на воздухе до 450—550°. В инертной атмосфере и в вакууме они не подвергаются прогрессирующей деструкции при гораздо более высоких температурах, причем, как правило, незначительно теряя массу, они переходят в структурированные высокотермостойкие продукты [1—4].

Материалы на основе таких полимеров могут представлять значительный интерес для конструкций, работающих в экстремальных условиях, в частности при создании аппаратов, работающих в высокотемпературных газовых потоках, а исследование процессов, протекающих в этих полимерах при их абляционном разрушении, может дать ценную информацию для направленного синтеза абляционностойких полимеров.

Высокая термостойкость полимерных материалов в стационарных условиях является необходимым, но не достаточным условием абляционной стойкости. Кроме высокой термостойкости полимерные конструкционные материалы должны быть устойчивы к механическому воздействию, так как при абляции возникают значительные механические напряжения из-за температурного градиента и ударной волны. В качестве абляционных материалов целесообразно применять такие полимеры, которые с достаточной легкостью переходят в структурированные продукты, а в пределе — графитизуются.

В работе [5] приводились результаты исследования абляционной стойкости ряда термостойких полимеров различной структуры, в основном содержащих систему сопряженных связей.

В данной работе, наряду с некоторыми новыми полимерами, рассматривается влияние дефектов структуры (глубина циклизации, сшивка, разветвления) и молекулярного веса на абляционную стойкость ранее исследованных полимеров. С целью более отчетливого выявления всех этих факторов на механизм абляционного разрушения использовались относительно невысокие параметры газового потока: суммарный усредненный напор 0,5 кГ / см<sup>2</sup> и температура 425°. Однако в целом ряде случаев устойчиво работающие материалы при указанных режимах могут иметь и самостоятельное значение.

### Объекты исследования и методика эксперимента

Структурные формулы и некоторые характеристики исследованных полимеров представлены в таблице. Образцы для исследования изготав-

## Характеристика полимеров

Образец, №	Полимер	$[\eta]$	Условия синтеза и термической обработки
1 Полинафтилен-бис-бензимидазол		1,90	Синтез в ПФК * при 210°, вакуумирован при 300° ( $10^{-4}$ мм)
2 То же		1,00	Синтез в ПФК при 210°, вакуумирован при 300° ( $10^{-4}$ мм)
3 » »		0,90	Синтез в ПФК при 200°, вакуумирован при 200° ( $10^{-4}$ мм)
4 Полиаминоамидокислота		0,45 **	Синтез в ДМСО при 75°, вакуумирован при комнатной температуре ( $10^{-1}$ мм)
5 Полипериленоилиден-бис-бензимидазол		0,21	Синтез в ПФК при 210°, вакуумирован при 300° ( $10^{-4}$ мм)
6 Полинафтилен-бис-бензимид		Нераство-рим	Синтез в ПФК при 210°, вакуумирован при 300° ( $10^{-4}$ мм)

7	Полинафтилен-бис-бензимидоксид		0,85 ***	Синтезирован двухстадийно, вторую стадию осуществляли в вакууме при 300° (10 <sup>-4</sup> мм)
8	Полифенилен: по реакции Ковачика		Нерастворим	Синтезирован из бензола в присутствии AlCl <sub>3</sub> —CuCl <sub>2</sub> при 36°, вакуумирован при 130—140° (10 <sup>-2</sup> мм)
9	то же		То же	Синтезирован из бензола в присутствии AlCl <sub>3</sub> —CuCl <sub>2</sub> и 2% парамагнитного полифенилена 10. Парамагнетизм (10 <sup>19</sup> спин/г) выше на порядок, чем у полифенилена 8
10	по реакции Вюрца — Фиттига		—	Синтезирован при 70—90°, термически обработан в вакууме (10 <sup>-3</sup> мм) [6]
11	Полинафталин растворимой фракции		$\bar{M}_n = 1500$	Получен в расплаве с AlCl <sub>3</sub> —CuCl <sub>2</sub> при 90°, термообработан в вакууме при 120—130° (10 <sup>-2</sup> мм)
12	Сополимер нафталина с бензолом		$\bar{M}_n = 1100$	Получен из бензола и нафталина с AlCl <sub>3</sub> —CuCl <sub>2</sub> при 40°, термообработан в вакууме при 120—130° (10 <sup>-3</sup> мм)

\* ПФК — полифосфорная кислота.

\*\* Приведенная вязкость 1%-ного раствора в ДМФА.

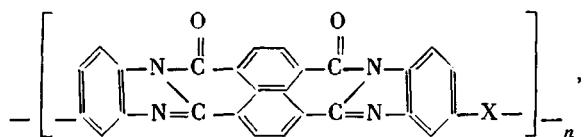
\*\*\* Характеристическая вязкость растворимой фракции.

ливали методом горячего прессования. Полимеры (образцы 1—9) прессовали под давлением  $5600^{\circ} \text{ кГ/см}^2$  при  $300^{\circ}$  в течение 10 мин.

Исследования аблиционной стойкости и разрушения проводили по известной методике [5, 7].

### Обсуждение результатов

В работе [5] было показано, что в ряду полинафтилен-бис-бензимидазолов общей формулы



где  $\text{X} = -\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$  или  $\text{X}$  отсутствует, наибольшей аблиционной стойкостью обладает безмостичный полимер. При введении кислородных мостиков, несмотря на нарушение сопряжения, аблиционная стойкость практически не меняется, хотя при испытании в стационарных условиях температура распада кислородсодержащего полимера понижается на  $70-100^{\circ}$  (рис. 1). В данном случае уменьшение термостабильности компенсируется увеличением гибкости кислородсодержащих цепочек. Последние снижают возникающие напряжения из-за градиента температуры.

Значительное снижение термической стабильности наблюдается при введении метиленовых групп (более  $100^{\circ}$ ). При аблиционных испытаниях

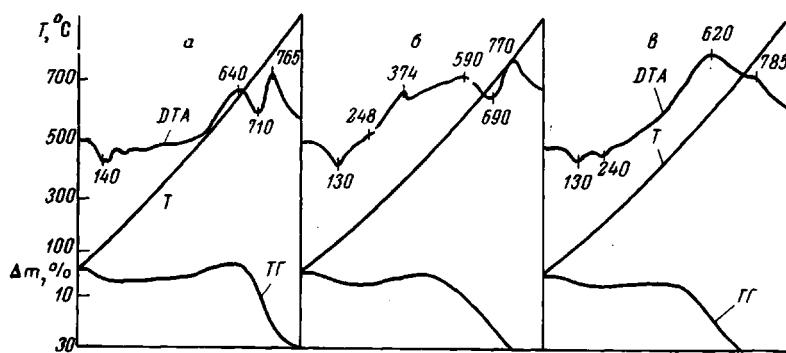


Рис. 1. Дериватограммы ПНБ (воздух, скорость подъема температуры  $5 \text{ град/мин}$ ):

*a* — ПНБ, где  $\text{X}$  — отсутствует;  $[\eta] = 1,8$ ; *b* — ПНБ, где  $\text{X} = -\text{CH}_2-$ ,  $[\eta] = 1,1$ ; *c* — ПНБ, где  $\text{X} = -\text{O}-$ ,  $[\eta] = 1,4$

она не компенсируется повышением гибкости макромолекулярных цепей, а следовательно, и механической прочности — в этом случае аблиционная стойкость резко падает.

В данной работе исследовали лишь наиболее аблиционностойкие ПНБ, полученные в одинаковых условиях (синтез в ПФК при  $210^{\circ}$ ), но отличающиеся по вязкости. Все три образца ПНБ (рис. 2, кривые 1—3) обладают высокими показателями аблиционной стойкости; максимальный унос составляет  $9 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ .

Наиболее аблиционностойким оказался полимер 1, обладающий максимальной характеристической вязкостью ( $[\eta] = 1,9$ ). В начальный период эксперимента наблюдается небольшой аблиционный максимум, а в дальнейшем интенсивность уноса снижается и стабилизируется на очень низком уровне. Характер аблиции полимера 2 мало отличается, однако его

абляционная стойкость значительно ниже. Незначительное отличие аблиационного поведения полимеров 1 и 2 соответствует малому различию их термостабильности (рис. 3) [8]. Резкое снижение термостабильности (рис. 3) наблюдается только для ПНБ, обладающего весьма низким молекулярным весом  $[\eta] = 0,37$ . По-видимому, начиная с каких-то значений вязкости, влияние молекулярного веса на термо- и аблиционную стабильность является несущественным из-за малого влияния концевых групп.

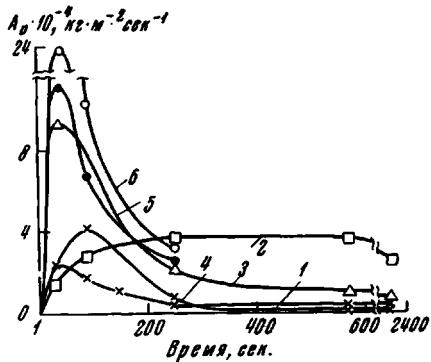


Рис. 2. Зависимость скорости аблиции от времени:

1—3 — ПНБ;  $[\eta] = 1,9, 1,0$  и  $0,9$  соответственно; 4 — полипериленоилен-бис-бензимидазол;  $[\eta] = 0,21$ ; 5 — полииамида на ДАДФЭ и 6 — полиаминоамидокислоты

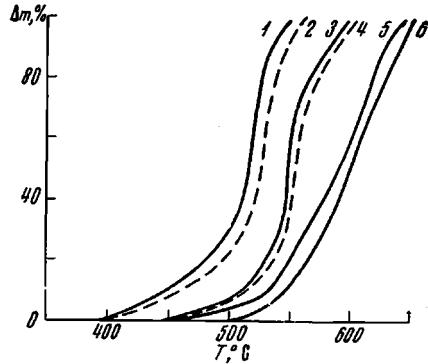


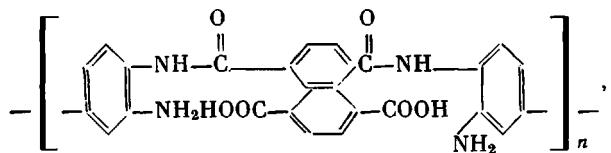
Рис. 3. Кривые термоокислительной деструкции:

1, 5, 6 — ПНБ;  $[\eta] = 0,37$ ; 1,0 и 1,9 соответственно; 2, 4 — полинафтилен-бис-бензимидазолы;  $[\eta] = 0,85$ ; нерастворим; 3 — полипериленоилен-бис-бензимидазол;  $[\eta] = 0,21$  (скорость подъема температуры 2 град/мин)

Однако глубина циклизации существенно влияет на аблиционную стойкость. Действительно, полимер 3 ( $[\eta] = 0,9$ ), характеристическая вязкость которого почти не отличается от характеристической вязкости полимера 2, сильно уступает последнему по аблиционной стойкости.

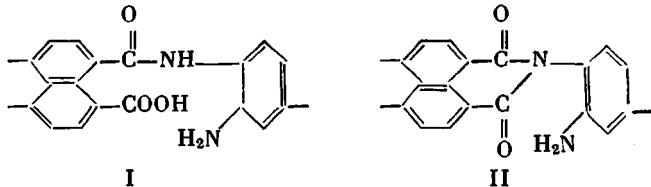
Полимеры 1 и 2 после синтеза обрабатывали в вакууме при  $300^\circ$ . При этой температуре циклизация полимеров протекает практически полностью. Полимер 3 синтезировали и после синтеза обрабатывали в вакууме при  $200^\circ$ .

Совсем низкой аблиционной стойкостью обладает соответствующая полиаминоамидокислота



являющаяся незациклизованным форполимером ПНБ.

Известно [3], что при температуре синтеза  $200^\circ$  и той же температуре последующей обработки в вакууме циклизация полимеров протекает не полностью — остается некоторое количество незациклизованных участков полииаминоамидокислотного (I) и полииаминоамидного (II) типов [4]



То, что образование незациклизованных участков резко снижает абляционную стойкость, обнаружено ранее для пиролизованного полиакрилонитрила [9].

В начальный период действия высокотемпературного газового потока, по-видимому, происходит разрыв макромолекул по незациклизованным участкам; блоки, находящиеся между близко расположеными незациклизованными участками, при абляции уносятся газовым потоком. Все это обусловливает значительный абляционный максимум в случае полимера 3.

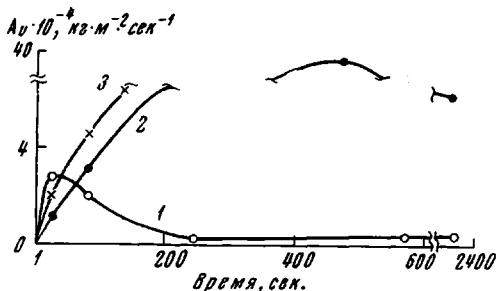


Рис. 4. Кривые абляционной деструкции:  
1 — полифенилен по Ковачику; 2 — полифенилен по Вюрцу — Фиттигу; 3 — полифенилен по Ковачику с 2% парамагнитного полифенилена по Вюрцу — Фиттигу

В дальнейшем интенсивность абляции резко снижается, так как макромолекулы, расположенные в более глубоколежащих слоях, подвергаются дополнительной циклизации.

Высокой абляционной стойкостью обладает полипериленоилен-бис-бензимидазол (рис. 2, кривая 4). Несмотря на относительно низкий молекулярный вес этого полимера ( $[\eta] = 0,21$ ), он практически не уступает по абляционной стойкости высокомолекулярным ПНБ. Это можно объяснить большей склонностью

указанного полимера к структурированию при увеличении числа конденсированных циклов в полимерной цепи. Действительно, как видно из рис. 3, полипериленоилен-бис-бензимидазол значительно превосходит по термической стабильности в стационарных условиях ПНБ с близким значением характеристической вязкости ( $[\eta] = 0,37$ ).

Высокой абляционной стойкостью обладает полифенилен (ПФ), полученный по реакции Ковачика [10]. Интенсивность абляции этого полимера весьма низка и в максимуме достигает всего лишь  $3 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ .

Значительно ему уступает по абляционной стабильности ПФ, полученный по реакции Вюрца — Фиттига [10]; его максимум  $A_v = 38,8 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$  (рис. 4, кривая 2). Как показали исследования структуры обоих ПФ, первый практически не содержит разветвления, но частично карбонизован. Второй ПФ имеет весьма дефектную структуру, сильно разветвлен; что приводит к значительно более интенсивным процессам деструкции этого полимера. При добавлении 2% парамагнитного ПФ, синтезированного по реакции Вюрца — Фиттига, в ПФ по Ковачику в процессе его синтеза абляционная стойкость резко снижается. Более низкой стабильностью по сравнению с ПФ обладают полинафталин и сополимеры нафталина с бензолом. Интенсивность абляции указанных полимеров в начальном периоде на порядок превышает интенсивность абляции ПФ по Ковачику. При более продолжительном испытании они плавятся и полностью разрушаются.

В отличие от ПНБ, циклизация которых протекает в основном внутримолекулярно, полинафтилен-бис-бензимиды после синтеза имеют сшитую структуру (они не растворимы в  $H_2SO_4$  и ПФК).

Лучшие образцы полинафтилен-бис-бензимидов мало уступают по термической стабильности в стационарных условиях ПНБ (рис. 3, кривые 2, 4). По данным термогравиметрического анализа, они начинают деструктировать при  $400—430^\circ$  ( $X$  отсутствует),  $450—480^\circ$  ( $X = -O-$ ). При воздействии высокотемпературного газового потока в начальный период (30 сек.) безмостичный полиимид оказался довольно стойким к деструкционным процессам. Однако при дальнейшем испытании образец, практически не деструктируя, разрушается из-за действия температурного градиента. Наличие в полиимиде кислородных мостиков увеличивает интенсивность абляционного максимума в начальный период испытания; одновре-

менно увеличивается стойкость полимерного образца к действию механических напряжений. После 30 сек. воздействия высокотемпературного газового потока интенсивность абляции образца резко снижается. Тем не менее, он разрушается после 270 сек. из-за возникающих механических напряжений.

Такое поведение полиимидов в высокотемпературных газовых потоках можно объяснить спецификой их структуры. В отличие от ПНБ, имеющих линейную структуру, полинафтилен-бис-бензимид имеет межмолекулярные спшивки (он нерастворим в  $H_2SO_4$  и ПФК). Такие полимеры при прессовании образуют менее прочные образцы для испытаний, в них в большей степени концентрируются механические напряжения при действии температурного градиента. Степень спшивки полиимida с кислородными мостиками значительно ниже (он содержит большое количество растворимой фракции с  $[\eta] = 0,85$ ). Тем не менее, некоторое количество полимера спшитой структуры обнаруживается и в этом случае, хотя в значительно меньшей степени. Наличие относительно интенсивного абляционного максимума в начальный период испытания коррелирует с меньшей термостойкостью кислородсодержащего полиимida в стационарных условиях.

#### ВЫВОДЫ

1. Показано, что при высоких значениях молекулярного веса ( $[\eta] \geq 0,9$ ) последний не влияет существенным образом на абляционную стойкость полинафтилен-бис-бензимидазолов (ПНБ).
2. Наличие в ПНБ незациклизованных участков значительно снижает их абляционную стойкость.
3. Полимеры, содержащие в макромолекулярной цепи периленоильные фрагменты, а также полифенилены линейной структуры, обладают высокой абляционной стойкостью, так как велика их склонность к графитизации.
4. Полиимиды, содержащие в своем составе значительное количество макромолекул сетчатой структуры, разрушаются при действии высокотемпературных газовых потоков в основном вследствие механических напряжений.
5. Показано, что полифенилены разветвленной структуры обладают значительно меньшей абляционной стойкостью по сравнению с полифениленами линейной структуры.

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

Поступила в редакцию  
10 VII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Berlin, The Report on the International symposium of Macromolecular Chemistry, Brussels, 1967.
2. C. S. Marvel, The Report on the International symposium of Macromolecular Chemistry, Brussels, 1967.
3. Г. М. Шамраев, А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 401, 1970.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
5. Л. П. Жилинскаяite, А. Н. Мачюлис, П. П. Мисевичюс, Г. М. Шамраев, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А11, 1214, 1969.
6. В. А. Вонсяцкий, Ю. Г. Асеев, В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1654.
7. А. Н. Мачюлис, Л. П. Жилинскаяite, Механика полимеров, 1968, 72.
8. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., А10, 1561, 1968.
9. А. Н. Мачюлис, Диссертация, 1969.
10. А. А. Берлин, В. М. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомолек. соед., Б9, 423, 1967.

## ABLATION RESISTANCE OF SOME THERMOSTABLE POLYMERS

*P. P. Misevichus, A. N. Machulits, B. I. Litogon'kit,  
A. A. Berlin, G. M. Shamraev, V. M. Grigorovskaya*

### Summary

Effects of defects in structure (degree of cyclization, crosslinking, branching) and molecular weight on ablation resistance of polynaphthylene-*bis*-benzimidazoles polyaminoamidoacids, polyperilenylene-*bis*-benzimidazoles polynahtylene-*bis*-benzimides, polyphenylenes etc have been studied. Presence of noncyclic segments in polynaphtoylene-*bis*-benzimidazoles strongly decreases the ablation resistance, the molecular weight at high values does not effect the ablation resistance of the polymer. The polymers with perilenylene fragments show high ablation resistance. Poliimides with considerable content of branches are captured due to mechanical stresses. Linear polyphenylenes are much more stable than the network ones.

---