

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1975

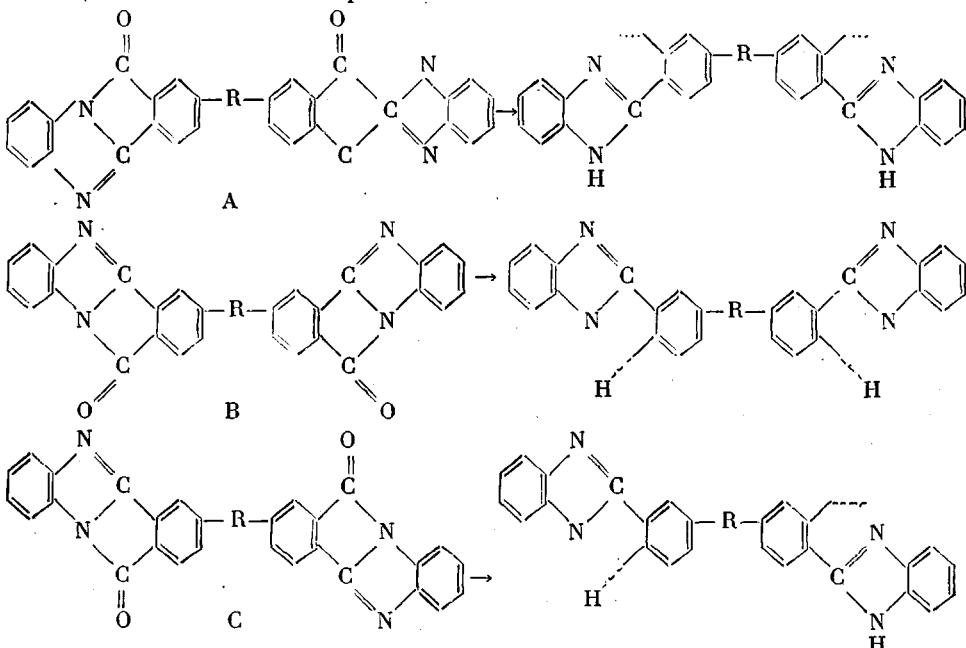
УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИБЕНЗАЗОЛОВ

*E. С. Кронгауз, А. И. Травникова, А. А. Аскадский,
К. А. Бычко, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак*

Изучена теплостойкость и определены области работоспособности полибензазолов, содержащих бензимидазолильные боковые группировки, различной химической структуры. Показано, что более низкие температуры размягчения исследованных полибензимидазолов по сравнению с незамещенными аналогами определяются наличием изомерии в полимерных цепях первых, а не рыхлостью упаковки макромолекул, обусловленной введением объемистого заместителя.

В настоящее время опубликован ряд работ, в которых сообщается о синтезе полибензазолов нового типа, содержащих бензимидазолильные боковые группировки [1–3]. Эти полимеры термостойки, хорошо растворимы в ряде доступных растворителей и образуют прочные, прозрачные пленки. Представляло интерес более подробно изучить теплостойкость этого перспективного класса полимеров и влияние, оказываемое на нее присутствием в макромолекулах объемистых заместителей. Синтез полибензазолов с бензимидазолильными боковыми группировками (ПБИ) был осуществлен взаимодействием бис-бензоиленбензимидазолов с тетраамиами, диоксидамиами, димеркарбодиамиами, согласно [1]. Все синтезированные полибензазолы по данным рентгеноструктурного анализа оказались аморфными. Это может быть обусловлено нерегулярностью строения полимерных цепей вследствие возможности геометрической изомерии (*цис*-*транс*) в исходных бис-бензоиленбензимидазолах, как это наблюдалось в случае нафтоиленбензимидазолов [4]. Поэтому полученные полимеры могут иметь следующие приведенные ниже структурные единицы с замещением в *мета*- или *пара*-положении:



Для выяснения строения синтезированных полибензазолов были проведены расчеты температур размягчения возможных изомерных структур по методике, изложенной в работах [5–7], с использованием приведенных в них инкрементов объемов ΔV_i различных атомов; недостающие инкременты ΔV_i для атома углерода в положении 2 имидазольного, оксазольного и тиазольного цикла были вычислены нами (табл. 1).

На основании расчетных данных было сделано заключение, что наши исходные соединения, по-видимому, представляют собой смесь изомеров, содержащих структуры А и С. Анализ этих данных подтвердил, что на теплостойкость полибензазолов оказывают влияние жесткость макромолекул и межмолекулярное взаимодействие [8].

Так, при введении в основную цепь полибензазолов атомов кислорода, характеризующегося отрицательным значением инкремента, температуры стеклования T_c полимеров понижаются на 50–70° (табл. 2).

Вместе с тем введение в макромолекулу полярных групп ($-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$) вызывает повышение T_c лишь в том случае, если стерические препятствия не мешают образованию межмолекулярных связей [7].

Расчеты коэффициентов упаковки K показали (табл. 2), что для всех исследованных полибензазолов они примерно одинаковы и близки к среднему значению ($K_{cp}=0,681$), установленному для обычных стеклообразных полимеров [6].

Для более детального изучения теплостойкости исследовали полибензимидазолы с бензимидазольными боковыми группировками. Испытания монолитных образцов полибензимидазолов на неизотермическую релаксацию напряжения проводили по методикам [9, 10]. Пленочные образцы этих же полимеров изучали в режиме неизотермической ползучести на специальном приборе, позволяющем поддерживать строго постоянное напряжение σ в течение всего опыта; в первом случае определяли области работоспособности полибензимидазолов, а во втором – термомеханические кривые в условиях одноосного растяжения при разных σ [10, 11].

Из рис. 1 видно, что полибензимидазолы имеют достаточно широкие области работоспособности как по температурам, так и по напряжениям, что делает их весьма перспективными.

Особенностью этих полимеров является весьма слабая зависимость максимальных релаксирующих напряжений от температуры, причем замена группы CH_2 в основной цепи на $-\text{O}-$ не снижает теплостойкости полимера, а даже несколько ее повышает. Это объясняется тем, что в процессе горячего прессования полимера II происходит частичная сшивка цепей, в результате чего, как показали опыты, полимер теряет способность к растворению в H_2SO_4 и лишь набухает в ней.

Подобные зависимости получены и для пленок полибензимидазолов (рис. 2), причем наибольшей теплостойкостью отличается полимер II, а наименьшей – III, что хорошо согласуется с данными по исследованию неизотермической релаксации напряжения при одноосном сжатии (рис. 1).

Следует отметить также, что для полимеров II и III зависимость T_c от σ носит линейный характер, что наблюдалось ранее [12, 13], а для полиме-

Таблица 1
Инкременты объема атома углерода

Атомная группа	$\Delta V_i, \text{ \AA}$
$-\text{C}(=\text{O})-$	12,6
$-\text{C}(=\text{S})-$	14,1
$-\text{C}(=\text{N})-$	12,0

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные для полимеров общей формулы

Обозначение полимера	Ar	R	$\sum \Delta v_i$, \AA^3	Σk_i		Т. размягч. (°С), вычислено для	Т. размягч. (°С), вычислено для	Плотность, г/см^3 , найдено при 0,5% ного раствора H_2SO_4	К				
				различ.									
				м-	п-								
П В И (X = NH)													
I		—	557,4	455,86	466,36	352	347	394	0,92 (1,32)	1,301 (1,32)	0,69		
II		O	566	450,61	461,11	323	299	341	1,9 (1,33)	1,336 (1,33)	0,703		
III		—CH ₂ —	574	164,1	474,6	322	325	371	2,12 (1,31)	1,331 (1,31)	0,712		
IV		—C=O	575,5	470,53	481,03	340	346	392	0,55	—	—		
V		—SO ₂ —	586,0	478,0	488,5	340	342	386	2,7	—	—		
VI		—O—	473,2	401,7	412,2	—	425	487	—	—	—		
VII		—O—	481,8	396,4	—	—	360,4	414	—	—	—		
VIII		—CH ₂ —	489,8	410	420,5	—	395,5	451	—	—	—		
IX		—C=O	491,35	416,33	426,83	—	422	480	—	—	—		
X		—SO ₂ —	501,8	423,72	434,22	—	411	472	—	—	—		
XI		—O—	586	478	488,5	360	342	386	0,6	—	—		
XII		—SO—	606	505,22	515,72	376	386	432	0,91	—	—		
XIII		—O—	575,55	470,53	481,03	334	346	392	2,35	—	—		
XIV		—CH ₂ —	583,55	484,01	494,51	335	375,6	412,5	1,82	—	—		
XV		—C=O	595,55	497,82	508,32	370	392	438	0,58	—	—		
Полибензоксазоль (X=O)													
XVI		—O—	476,5	384,06	394,56	316	320	373	—	—	—		
XVII		—CH ₂ —	484,5	397,54	408,04	334	354	408	0,61	—	—		
XVIII		—SO ₂ —	496,5	411,37	421,87	400	374	429	0,41	—	—		
XIX		—O—	560,7	438,24	448,74	280	270	308	1,1 (1,35)	1,340 (1,35)	0,696		
XX		—CH ₂ —	568,7	451,74	462,24	283	295	337	0,46	—	—		
XXI		—SO ₂ —	580,7	465,55	476,05	308	312	352	0,34	—	—		
XXII		—O—	570,25	458,16	468,66	320	315	358	0,92	—	—		
XXIII		—CH ₂ —	578,25	471,65	482,15	316	342	386	0,39	—	—		
XXIV		—C=O	590,25	485,46	495,96	350	359	403	0,4	—	—		
Полибензтиазолы (X=S)													
XXV		—O—	495,76	408,3	418,8	370	361	416	0,84	—	—		
XXVI		—O—	580,0	462,48	472,98	290	301	342	0,6	1,364	0,699		
XXVII		—O—	589,51	482,4	492,9	318	349	392	0,74	—	—		

* За температуру размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области начала течения при нагрузке 100 Г на пулансон диаметром 4 мм.

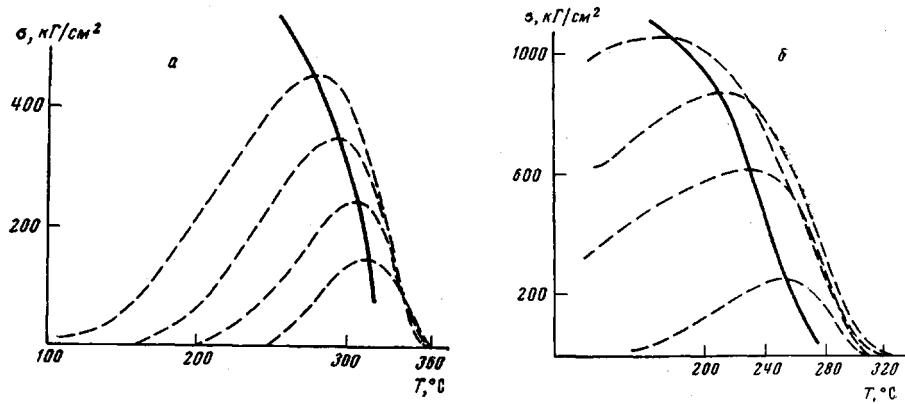


Рис. 1. Области работоспособности полибензимидазолов II (а) и III (б)

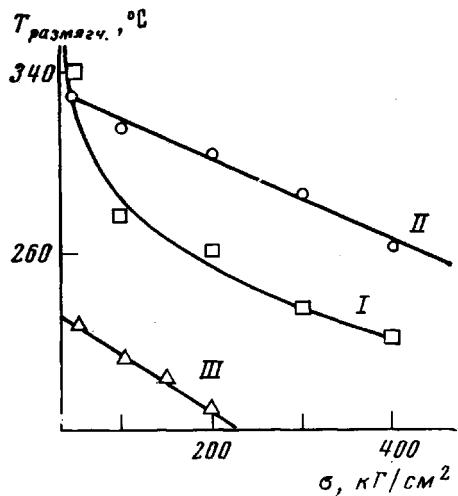


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры размягчения полибензимидазолов I–III от величины механического напряжения

Рис. 3. Зависимость $\lg \varepsilon$ от $1/T$ полибензимидазола II при $\sigma=100$ (1); 200 (2); 300 (3) и 400 kG/cm^2 (4)

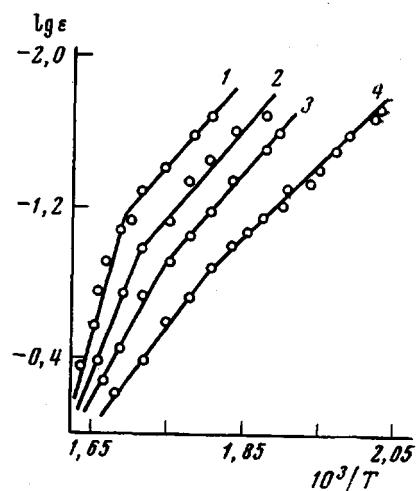


Рис. 3

ра I линейность не наблюдается, как и для ряда простых и сложных ароматических полиэфиров [7].

В работах [10, 11] показано, что термомеханическая кривая, отображающая переход аморфного полимера из твердого состояния в вязкотекучее, описывается уравнением

$$\varepsilon = \frac{\sigma a R}{E \gamma_p U_p} e^{-\frac{U_p}{RT}},$$

где σ – постоянное напряжение, R – универсальная газовая постоянная, E – модуль упругости, γ_p – предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости времени релаксации напряжения, U_p – энергия активации релаксационного процесса, T – абсолютная температура, a – параметр уравнения $T=a/(b-t)$, задающего программу изменения абсолютной температуры со временем.

Это уравнение выполняется тогда, когда в переходной области существенно действует температурная зависимость одного лишь времени релак-

сации напряжения. В случае полимеров I—III (рис. 3) зависимость $\lg \varepsilon$ от $1/T$ не линейна; это хорошо согласуется со сделанным ранее выводом, что релаксационный процесс в данном случае не описывается обычной температурной зависимостью одного лишь времени релаксации напряжения [14, 15].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 196, 106, 1971.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Авт. свид. 280835, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, А. Д. Максимов, Авт. свид. 276405, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 23.
4. G. C. Berry, F. G. Fox, J. Macromolec. Sci., A3, 1125, 1969.
5. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971.
6. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
7. А. А. Кульков, С. Н. Салазкин, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A16, 1543, 1974.
8. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
9. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
10. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
11. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Механика полимеров, 1966, № 5, 738.
12. Э. И. Барг, И. И. Мельтева, Д. М. Снитковский, Докл. АН СССР, 85, 5, 1952.
13. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, С. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 29, 514, 1959.
14. А. П. Александров, Труды I и II конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945.
15. Г. И. Гуревич, Ж. техн. физики, 17, 1491, 1947.