

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX ·

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1978

УДК 541.64:539.3

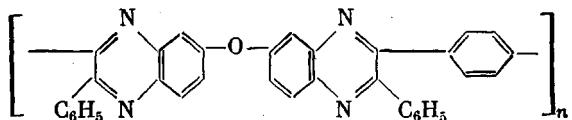
### ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕТОК НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА И ГЕКСАИЗОТИОЦИАНАТА ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

*Кочергин Ю. С., Травникова А. П., Аскадский А. А.,  
Кронгауз Е. С., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.*

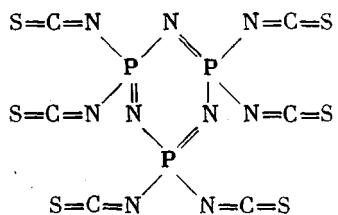
Динамическим механическим методом проведено исследование релаксационных свойств систем на основе полифенилхиноксалина и низкомолекулярной добавки — гексаизотиоцианата циклотрифосфазена (ГИТЦ). Этим методом изучены химические процессы, происходящие в твердой фазе полимера, приводящие к образованию сетчатой структуры. Введение ГИТЦ в теплостойкие полимеры приводит к формированию систем, которые при нагревании обладают большой механической абсорбцией и при этом не размягчаются, а сохраняют целостность и жесткость.

Данная работа посвящена исследованию релаксационных свойств систем на основе теплостойких ароматических полимеров (на примере полифенилхиноксалина) и низкомолекулярных твердых веществ, способных при нагревании претерпевать химические изменения с образованием полимерной сетки. Такое исследование позволяет, с одной стороны, изучать химические процессы, происходящие в твердой фазе, динамическим механическим методом, который весьма чувствителен к молекулярной подвижности веществ; с другой — можно было ожидать, что введение низкомолекулярных веществ, способных при нагревании к образованию пространственной сетки, в теплостойкие полимеры может привести к существенному изменению их свойств, о чем подробно будет сказано ниже.

В качестве теплостойкого ароматического полимера нами был использован полифенилхиноксалин (ПХО) строения



В качестве низкомолекулярной химически активной добавки был выбран гексаизотиоцианат циклотрифосфазена (ГИТЦ) строения



Образцы для испытаний готовили в виде пленок толщиной 60—100 мкм, которые получали поливом растворов смесей ПХО и ГИТЦ в общем растворителе (хлороформ) на целлофановую подложку с последующим испарением растворителя при комнатной температуре в течение 15—20 час. Далее образцы выдерживали в вакууме при 100° и остаточном давлении 1 тор в течение 8—10 час. Интересно отметить, что полученные пленки, содержащие самые различные количества ГИТЦ (вплоть до 100 вес. ч.), были прозрачными.

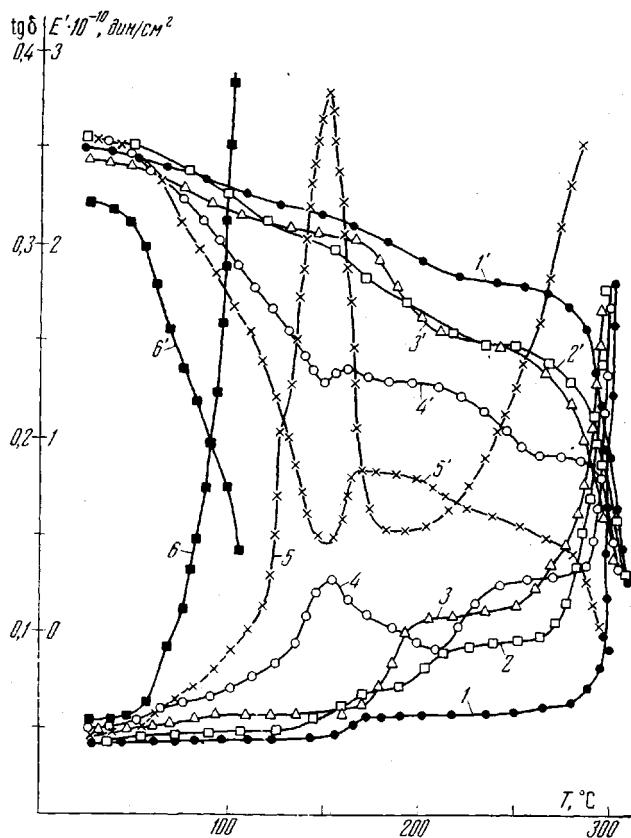


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  (1–6) и  $E'$  (1'–6') для пленок, полученных из смесей ПХО и ГИТЦ. Количество ГИТЦ на 100 вес.ч. ПХО: 1, 1' – 100, 2, 2' – 50, 3, 3' – 25, 4, 4' – 10, 5, 5' – 5, 6, 6' – 1 вес.ч.

Проведено испытание динамических механических свойств полученных пленок в широком интервале температур на приборе, описанном в работе [1]. Определены компоненты комплексного модуля упругости  $E'$  и  $E''$  и тангенс угла механических потерь  $\text{tg } \delta = E''/E'$ , где  $E'$  и  $E''$  — действительная и мнимая части модуля соответственно.

На рис. 1 приведены температурные зависимости  $E'$  и  $\text{tg } \delta$  для пленок, содержащих различные количества ГИТЦ. Видно, что при повышении температуры наблюдается резкое возрастание  $\text{tg } \delta$  с образованием максимума, вершина которого лежит при  $150^\circ\text{C}$ . Такое поведение пленок при нагревании, как будет показано ниже, связано с химической реакцией образования сетки за счет полимеризации ГИТЦ. При этом естественно, что большее содержание ГИТЦ в системе дает более интенсивный максимум  $\text{tg } \delta$ , наблюдаемый при данной температуре. При уменьшении содержания ГИТЦ в системе максимум постепенно вырождается и для исходного ПХО не наблюдается вообще. При этом с увеличением количества ГИТЦ в системе температура, при которой начинает увеличиваться  $\text{tg } \delta$  при нагревании, понижается. Характерный вид температурных зависимостей  $\text{tg } \delta$  свидетельствует о том, что в данном случае динамическим механическим методом можно сравнительно легко изучать химические процессы, проходящие в твердой фазе при нагревании. Резкий подъем кривой зависимости  $\text{tg } \delta - T$  указывает на интенсивное протекание реакции; при этом легко определить температуру, при которой реакция начинается, а также температуру её максимальной скорости (температура максимума).

Возрастание значений  $\text{tg } \delta$  в высокотемпературной области после прохождения максимума связано с размягчением системы в целом. При этом интересно проследить за изменением модуля упругости. В области температур, в которой реакция образования сетки только начинается, модуль упругости довольно резко снижается, что вполне естественно для системы, в которой проявляется интенсивная молекулярная подвижность. Однако после того, как реакция образования сетки прошла в достаточной степени при нагревании до температур, превышающих температуру максимума  $\text{tg } \delta$ , снижение модуля упругости резко замедляется. По этому свойству исследованные нами системы коренным образом отличаются от поведения обычных линейных и уже сформированных сетчатых полимеров, которые при нагревании не претерпевают химических превращений и переходят из твердого (стеклообразного или кристаллического) в высокоэластическое или вязкотекущее состояние. В этом случае также образуется максимум на температурной зависимости  $\text{tg } \delta$ , однако модуль упругости падает на несколько десятичных порядков.

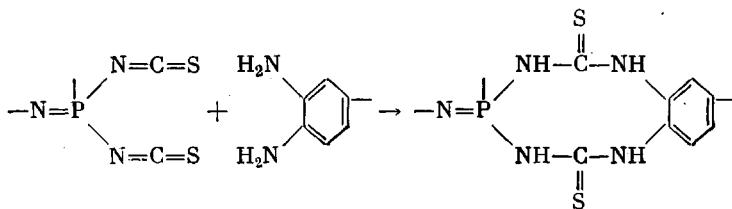
С практической точки зрения это приводит к возможности получения вибропоглощающих материалов одноразового действия с очень большим значением  $\text{tg } \delta$ , которые могут работать при повышении температуры и при этом не размягчаются и не растекаются как обычные полимерные тела, а остаются целыми и жесткими с модулем упругости порядка  $10^9 \text{ дин}/\text{см}^2$ ; следует также заметить, что таким путем получаются полимерные сетки, содержащие в большом количестве атомы фосфора и азота, что приводит, как известно, к негорючести.

Помимо данных, полученных динамическим механическим методом (рис. 1), об образовании сетки при нагревании смеси ПХО с ГИТЦ свидетельствуют прямые исследования химического процесса методом ИК-спектроскопии. Исследован процесс полимеризации ГИТЦ в пленке ПХО. Процесс контролировали по изменению характеристических частот в ИК-спектрах: колебания циклической системы  $\text{P}_3\text{N}_3 - 1200 \text{ см}^{-1}$ , колебания группы  $-\text{N}=\text{C}=\text{S} - 1960 \text{ см}^{-1}$ . Для исследования получали пленку ПХО с добавкой 25 вес. ч. ГИТЦ на пластинке из КВг, которую далее подвергали нагреванию в течение 1 часа при  $120-130; 140-150; 200$  и  $250^\circ$ .

При этом после нагревания при  $120-130^\circ$  в ИК-спектрах не отмечено изменений; прогревание при  $140-150^\circ$  сопровождается значительным уменьшением интенсивности поглощения при  $1200 \text{ см}^{-1}$ , что указывает как на протекание полимеризации с разрывом цикла, так и на реакции групп  $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ . Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными нами динамическим механическим методом, согласно которому резкое возрастание  $\text{tg } \delta$  с повышением температуры при содержании 25 вес. ч. ГИТЦ происходит при  $140^\circ$  с максимумом  $\text{tg } \delta$ , лежащим в области  $150-155^\circ$ . После нагревания при  $200^\circ$  поглощение, отнесенное к изотиоцианатным группам ( $1960 \text{ см}^{-1}$ ) практически исчезает полностью; интенсивность поглощения при  $1200 \text{ см}^{-1}$  не изменяется, что указывает на то, что процесс полимеризации с разрывом циклов практически завершается при  $140-150^\circ$ ; при  $250^\circ$  в спектре дальнейших изменений не происходит.

Параллельно при этих температурах в таких же условиях нагревали таблетированный с КВг ГИТЦ. Следует отметить, что в ИК-спектрах чистого ГИТЦ имеют место аналогичные изменения: при  $140-150^\circ$  наблюдается резкое уменьшение интенсивности поглощения, соответствующего колебаниям циклической системы  $\text{P}_3\text{N}_3$ , что свидетельствует о протекании полимеризации с разрывом циклов; после прогревания при более высокой температуре ( $200^\circ$ ) эта полоса полностью исчезает. Интенсивность поглощения при  $1960 \text{ см}^{-1}$  значительно уменьшается после прогревания при данных температурах, однако эта полоса полностью не исчезает.

Поэтому исчезновение поглощения при  $1960 \text{ см}^{-1}$ , характеризующего группы  $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  в пленках ПХО — ГИТЦ, может быть объяснено взаимодействием изотиоцианатных групп с концевыми аминогруппами ПХО, приводящим к образованию нового типа связей



Образование новых тиомочевинных связей сопровождается сплавлением полимера, потерей растворимости и изменением физико-механических свойств.

Это представляется вполне вероятным, так как по данным Аугля [2] обычные ПХО, полученные при стехиометрическом соотношении исходных реагентов, имеют, как правило, концевые аминогруппы. ГИТЦ, как известно [3], отличается высокой реакционной способностью и легко вступает во взаимодействие с соединениями, содержащими активный водород, например с аминами, спиртами и т. д.

Представляло интерес сопоставить данные ИК-спектроскопии с данными термомеханической спектроскопии образцов, прогретых при различной температуре. С этой целью пленки, содержащие 50 вес. ч. ГИТЦ, были прогреты в течение 8 час. при различных температурах в интервале 120—260°. На рис. 2 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для этих пленок. Хорошо видно, что прогревание способствует снижению  $\text{tg } \delta$  в максимуме и некоторому его смещению в область более высоких температур. При этом прогревание при сравнительно низкой температуре (120°) приводит к небольшому снижению  $\text{tg } \delta_{\max}$  по сравнению с исходным образцом.

Однако уже при небольшом повышении температуры (130—160°)  $\text{tg } \delta_{\max}$  снижается значительно, а при более высокой температуре вообще исчезает, что соответствует данным ИК-спектроскопии и свидетельствует об интенсивной необратимой химической реакции в интервале температур 140—160°. При этом резкое увеличение  $\text{tg } \delta$  после прохождения максимума, отображающего размягчение образцов в целом, происходит при все более высоких температурах при увеличении температуры предварительного прогревания, что свидетельствует об образовании единой сетки при раскрытии цикла ГИТЦ и взаимодействии его с ПХО.

Теперь рассмотрим влияние концентрации ГИТЦ на температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для пленок, прогретых при 180° в течение 30 час. Эти зависимости представлены на рис. 3, из которого видно, что завершенность процесса образования сетки при прочих равных условиях зависит от концентрации введенного ГИТЦ. При большой концентрации ГИТЦ (100 вес. ч.) наблюдается отчетливо выраженный максимум  $\text{tg } \delta$  с вершиной при 180°; при концентрации до 50 вес. ч. и ниже максимум практически вырождается, а резкий подъем кривой  $\text{tg } \delta - T$  происходит при более высоких температурах.

Наличие отчетливо выраженного максимума  $\text{tg } \delta$  при содержании ГИТЦ 100 вес. ч. свидетельствует о том, что процесс образования сетки в данных условиях проведения реакции (180°, 30 час.) не завершен. Для того чтобы убедиться в этом, мы провели дополнительное прогревание образца при 280° в течение 4 час. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  показывает (рис. 3, кривая 6), что максимум практически исчезает. Таким образом, динамический механический метод исследования позволяет изучать даже весьма тонкие химические превращения в твердой фазе и уверенно судить о завершенности этих процессов.

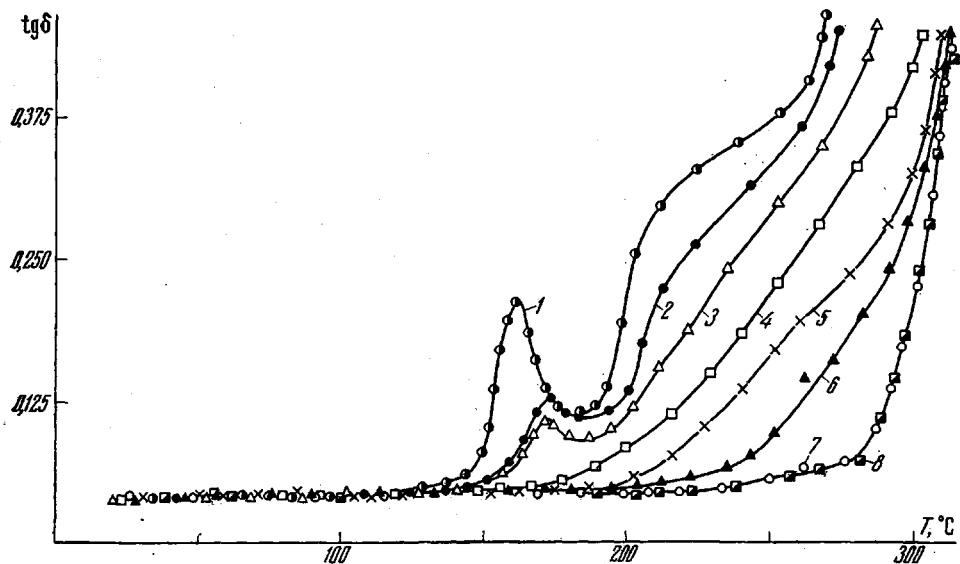


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg} \delta$  для пленок ПХО, содержащих 50 вес.ч. ГИТЦ. Образцы предварительно прогреты в течение 8 час. при 120 (1), 130 (2), 150 (3), 170 (4), 200 (5), 220 (6), 240 (7) и 260° (8)

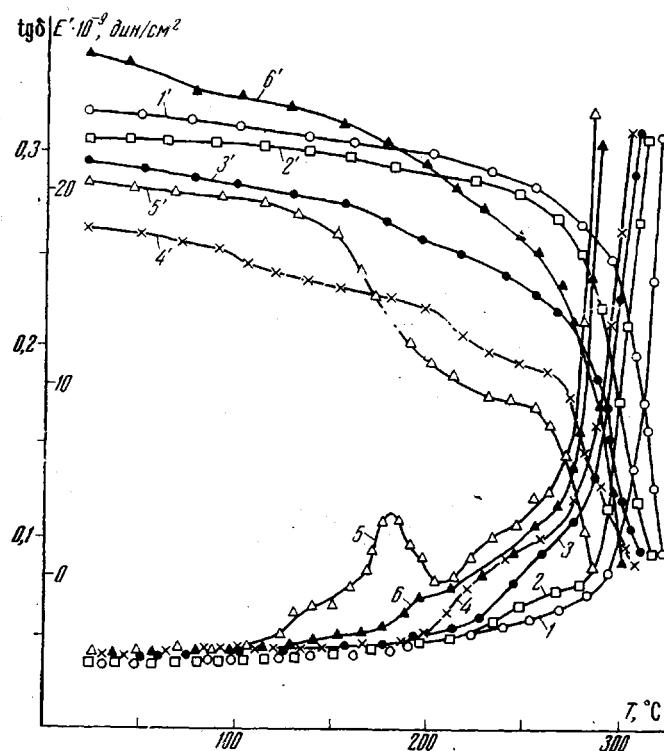


Рис. 3. Температурные зависимости  $\text{tg} \delta$  (1-6) и  $E'$  (1'-6') для пленок, полученных из смесей ПХО и ГИТЦ

Пленки предварительно прогреты при 180° в течение 30 час. (1, 1'—5, 5') и при 280° в течение 4 час. (6, 6'); количество ГИТЦ на 100 вес.ч. ПХО: 1, 1'—1; 2, 2'—10; 3, 3'—25; 4, 4'—50; 5, 5' 6, 6'—100 вес.ч.

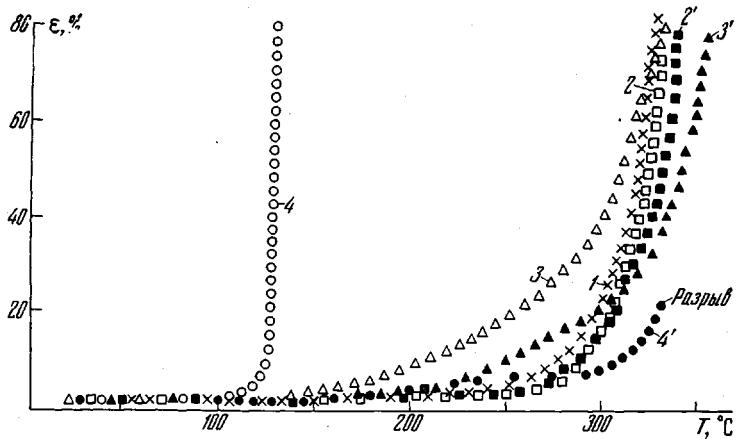


Рис. 4. Термомеханические кривые  $\varepsilon$ - $T$  для исходных образцов (1-4) и прогретых в течение 2 час. при  $150^\circ$  (2'-4'). Содержание ГИТЦ на 100 вес. ч. ПХО: 1 - 0; 2, 2' - 10; 3, 3' - 33; 4, 4' - 50 вес. ч.

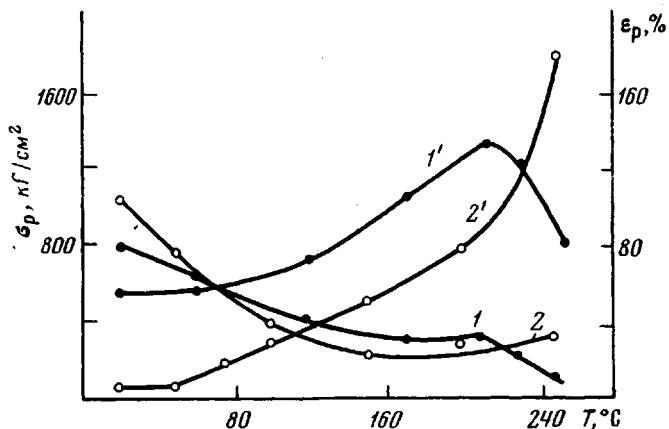


Рис. 5. Температурная зависимость разрывного напряжения  $\sigma_p$  (1, 2) и удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  (1', 2') для исходного ПХО (1, 1') и модифицированного 20 вес. ч. ГИТЦ (2, 2')

В заключение рассмотрим данные по влиянию ГИТЦ на ползучесть ПХО в неизотермических условиях и на прочностные деформационные свойства пленок при различных температурах. На рис. 4 показаны термомеханические кривые исходного и модифицированного ПХО, определенные в условиях одноосного растяжения пленок при напряжении  $35 \text{ кг}/\text{см}^2$ , которое в течение опыта поддерживалось постоянным.

При этом были проведены две серии экспериментов. В первой серии экспериментов термомеханическому исследованию подвергались непрогретые пленки, полученные из совместного раствора ПХО с ГИТЦ; во второй — пленки того же состава, но предварительно прогретые при  $150^\circ$  в течение 2 час. Из рис. 4 видно, что небольшая добавка ГИТЦ в ПХО не приводит к существенному изменению температуры размягчения; снижение этой температуры происходит при больших концентрациях ГИТЦ (33 вес. ч. и выше). Прогревание пленок даже при невысокой температуре (но соответствующей температуре максимума на зависимости  $\text{tg } \delta - T$ ) способствует резкому возрастанию температуры размягчения по сравнению с непрогретыми пленками, что дополнительно подтверждает

протекание химической реакции, описанной выше. При очень большом содержании ГИТЦ размягчение не наступает, а наблюдается разрушение пленок при повышенных температурах и малых деформациях.

Все это также отражается на прочностных и деформационных свойствах. На рис. 5 показаны зависимости разрывных напряжения  $\sigma_r$  и удлинения  $\epsilon_r$  от температуры для исходного ПХО и модифицированного малым количеством ГИТЦ (20 вес. ч.). Интересно, что при низких температурах прочность модифицированного ПХО оказывается даже несколько выше прочности исходного образца, но с ростом температуры она убывает более быстро. Однако, начиная с температуры 150° и выше, снижение  $\sigma_r$  прекращается и при высоких температурах наблюдается даже некоторый ее рост; причем  $\sigma_r$  модифицированного образца становится выше, чем для исходного.

Что касается деформационных свойств, то модифицированный образец разрушается при меньших деформациях, чем исходный, в области сравнительно низких температур, но при повышении температуры до 220–230° картина резко меняется на обратную. Модифицированный ПХО при высоких температурах обладает весьма большими удлинениями при разрыве (до 200%), что обычно не характерно для теплостойких полимеров. Следовательно, модификация ПХО путем добавки небольшого количества ГИТЦ способствует улучшению деформативности теплостойкой системы при повышенных температурах.

Таким образом, проведенное нами исследование показало возможность получения однородных систем на основе теплостойких полимеров и специфических низкомолекулярных добавок, способных при нагревании к образованию химической сетки вследствие взаимодействия с теплостойким полимером в твердой фазе. Это дает возможность изучать особенности химических превращений в твердых веществах динамическим механическим методом, а также получать вибропоглощающие материалы, работающие при нагревании.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Ф. Н. Нурумхаметов, В. Ф. Алексеев, Высоко-молек. соед., A16, 232, 1974.
2. J. M. Augl, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2403, 1972.
3. C. Tesi, R. J. A. Otto, F. G. Sherif, L. F. Andrieth, J. Amer. Chem. Soc., 82, 528, 1960.

#### STUDY OF THE DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF NETWORKS ON THE BASIS OF POLYPHENYLQUINOXALINE AND CYCLOTRIPHOSPHAZENE HEXAISOTHIOCYANATE

Kochergin Yu. S., Travnikova A. P., Askadskii A. A.,  
Krongauz E. S., Slonimskii G. L., Korshak V. V.

#### Summary

The relaxation properties of the system on the basis of polyphenylquinoxaline and a low-molecular addition – cyclotriphosphazene hexaisothiocyanate have been studied by the dynamic mechanical method. This method has proved to be applicable to investigation of the chemical processes occurring in the solid phase of polymer and resulting in formation of network structure. Introduction of the above-mentioned addition into heat-resistant polymers leads to formation of systems which on heating show high mechanical absorption without softening and retain their integrity and rigidity.