

УДК 541.64:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
РЯДА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

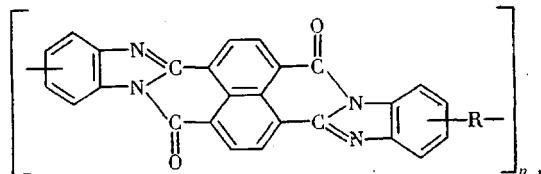
*Тодадзе Т. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л.,
Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х.,
Лекае Т. В., Грибова И. А., Тодадзе М. С.,
Виноградова О. В., Коршак В. В.*

Исследованы релаксационные свойства ряда полинафтоиленбензимидазолов и определены области механической работоспособности этих полимеров. Указанные системы обладают высокими температурами стеклования, совпадающими с температурами начала интенсивной термической деструкции. Показано, что частицы порошкообразных полинафтоиленбензимидазолов обладают повышенной аутогезией, что позволяет формовать из них твердые образцы в широком интервале температур и давлений.

В настоящее время большое внимание привлекает синтез полимеров, цепи которых построены из различных гетероциклов с минимальным количеством ординарных связей в повторяющемся звене основной цепи. Среди таких систем существенный интерес представляют полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) [1]. Эти полимеры при термомеханическом исследовании при малых напряжениях ($\sim 1 \text{ кГ/см}^2$) не обнаруживают размягчения, т. е. быстрого развития деформации, даже в области очень высоких температур (вплоть до 600°C). Лишь при очень высокой температуре ($>600^\circ\text{C}$) наблюдается быстрое развитие деформации вследствие термической деструкции полимера. Как будет показано ниже, температура размягчения данных ПНБИ лежит вблизи 470 – 540°C , что проявляется при других методах испытаний. По данным термогравиметрического анализа, температура начала уменьшения веса составляет 470 – 480°C , интенсивная термодеструкция начинается при 500°C . Столь высокие температуры размягчения ПНБИ, проявляющиеся к тому же при действии высоких нагрузок и лежащие в области температуры интенсивной термодеструкции, препятствуют переработке ПНБИ методом горячего прессования.

Однако эти полимеры, как будет показано ниже, обладают повышенной аутогезией образуемых ими частиц, которые способны к слипанию при достаточно высоком давлении (до 6000 кГ/см^2) даже при комнатной температуре с образованием твердых и прочных материалов. Это позволило нам получить твердые образцы из ПНБИ и выявить особенности влияния условий формирования на их механическое поведение в широком интервале температур.

В качестве объектов исследования были взяты системы:



где R=—O—(ПНБИ-1); —(ПНБИ-2); —SO₂—(ПНБИ-3); CH₂—(ПНБИ-4). Степень циклизации всех образцов составляла 97±2%.

Прессование порошкообразных образцов осуществляли по режиму температура — давление. Температуру повышали со скоростью 20 град/мин и после приложения давлений при выбранной температуре охлаждение проводили с той же скоростью, причем давление снимали тогда, когда температура снижалась по сравнению с температурой прессования на 50° С; последующее охлаждение до комнатной температуры проводили в пресс-форме без давления.

Ранее были высказаны и подтверждены предположения о том, что в случае теплостойких ароматических полимеров, имеющих высокие температуры размягчения (превышающие иногда температуры интенсивной термической деструкции), монолитные образцы могут быть получены при действии достаточно высокого давления в области температур, граничащих с температурой деструкции [2, 3]. Поэтому в данной работе основное внимание было уделено интервалу температур 400—570° С. Для каждого образца, отпрессованного при этих температурах, определяли области механической работоспособности по методике, изложенной в работах [4, 5]. Эта область ограничивает интервал температур и напряжений, в котором твердый полимерный материал не размягчается. На рис. 1 в качестве примера представлена область работоспособности ПНБИ-1, отпрессованного при 520° С и давлении 1700 кГ/см². Хорошо видно, что полученный в таких условиях образец сохраняет работоспособность в очень широком интервале температур и в этом отношении превосходит многие другие полимеры (детальное сравнение ПНБИ и других теплостойких систем будет приведено ниже).

Для выявления влияния температуры и давления прессования нами были определены области работоспособности твердых образцов ПНБИ-1 при широком варьировании этих параметров.

На рис. 2 приведены кривые, ограничивающие области работоспособности ПНБИ-1, отпрессованных при различных температурах и давлении 1700 кГ/см². Видно, что повышение температуры прессования до 520° С приводит к расширению области работоспособности. Увеличение температуры прессования от 520 до 540° С не приводит к дальнейшему расширению области работоспособности, причем образцы, отпрессованные при 540° С, становятся хрупкими. Образцы, отпрессованные при 570° С, обнаруживают повышенную хрупкость, плохо обрабатываются, хотя область работоспособности для них смешена в сторону высоких температур. Прессование при столь высоких температурах приводит к образованию сетки, о чем свидетельствует частичная потеря растворимости образцов. Повышение температуры прессования от 410 до 570° С приводит к образованию нерастворимого продукта в количестве 77—99%.

Испытания на удельную ударную вязкость показали, что с ростом температуры прессования этот параметр возрастает и достигает 2,5 кГ·см/см² при температуре прессования 520° С; с дальнейшим ростом температуры ударная вязкость падает. Следовательно, по всем показателям температура прессования 520° С является оптимальной, что проверено нами также и на других давлениях прессования. Для объективной оценки влияния давления в пресс-форме на механические релаксационные свойства ПНБИ-1 нами были определены области работоспособности при широком варьировании этого параметра. Результаты эксперимента показали (рис. 3), что при увеличении давления от 120 до 6000 кГ/см² кривые, ограничивающие области работоспособности, сначала смещаются в сторону высоких температур и напряжений, а затем вновь — в область низких температур и напряжений. Наибольшей областью работоспособности обладает образец, отпрессованный при давлении 1700 кГ/см²; следовательно, оптимальными свойствами обладают образцы, отпрессованные при температуре 520° С и давлении 1700 кГ/см².

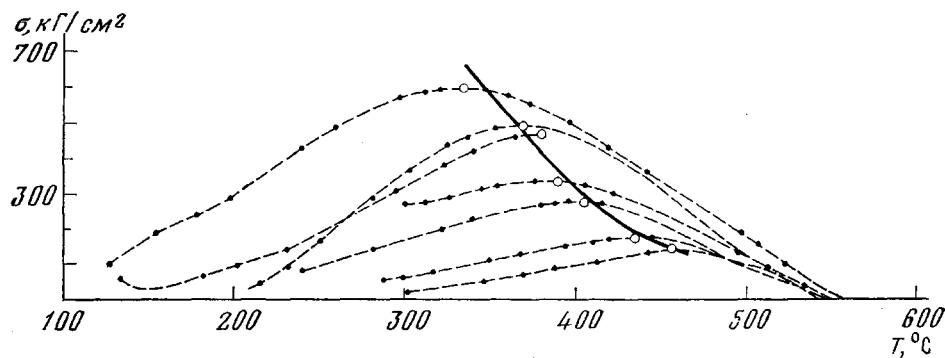


Рис. 1. Область работоспособности ПНБИ-1

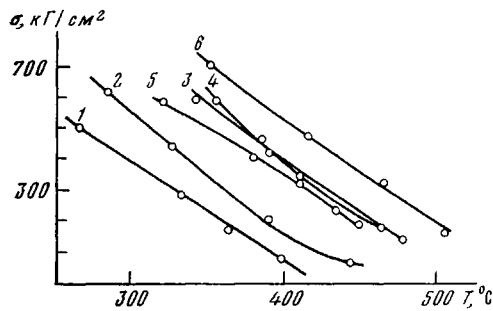


Рис. 2

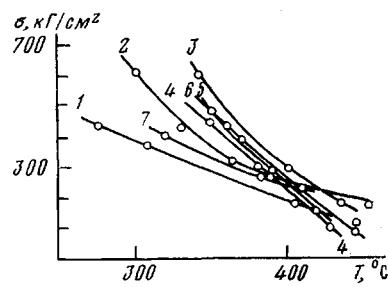


Рис. 3

Рис. 2. Кривые, ограничивающие области работоспособности образцов ПНБИ-1, отпрессованных при разных температурах и давлении 1700 кг/см². Температура прессования, °С: 1 – 410, 2 – 480, 3 – 520, 4 – 528, 5 – 540, 6 – 570

Рис. 3. Кривые, ограничивающие области работоспособности образцов ПНБИ-1, отпрессованного при 520° С и давлении 120 (1), 850 (2), 1700 (3), 2600 (4), 3400(5), 4300 (6), 6000 (7) кг/см²

Выше было отмечено, что частицы ПНБИ-1 при действии на них давления обладают повышенной аутогезией и образуют твердые образцы при прессовании даже при комнатной температуре, однако, прессование образцов ПНБИ-1 во всем исследованном диапазоне температур не приводит к получению монолитных прозрачных тел, как это наблюдается в случае полиарилатов, ароматических полiamидов и других теплостойких полимеров, не обладающих столь высокими температурами размягчения. В связи с этим представлялось интересным, с одной стороны, оценить плотность упаковки макромолекул в ПНБИ-1 и провести сравнение с аналогичными показателями для истинных монолитных тел, а с другой – оценить температуру стеклования расчетным методом. Для оценки плотности упаковки макромолекул нами был проведен расчет коэффициентов молекулярной упаковки ПНБИ-1 по формуле [6, 7]

$$k = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/d}, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, ΔV_i – вандерваальсовы объемы атомов, входящих в повторяющееся звено, M – молекулярная масса этого звена, d – плотность образца.

Для ПНБИ-1 $\sum_i \Delta V_i = 11,65 \cdot 2 + 10 \cdot 14,7 + 4 \cdot 10,2 + 2 \cdot 6,1 + 0,9 \cdot 2 + 2 \cdot 14,1 + 2 \cdot 12,6 + 2 \cdot 5,85 + 4 \cdot 8,4 + 8,1 \cdot 2 + 2,1 = 342,1 \text{ \AA}^3$.

Нами были рассчитаны значения k для образцов ПНБИ, отпрессованных при разных давлениях и температурах. При этом плотность образцов d определяли в смеси CCl_4 — толуол. Данные представлены в таблице.

Из таблицы видно, что образец ПНБИ-1, отпрессованный при температуре $510^\circ C$ и давлении 1700 кГ/см^2 , обладает коэффициентом упаковки, равным 0,69, что близко к среднему значению, характерному для аморфных монолитных полимеров (0,681). Следовательно, хотя испытуемые образцы не являются прозрачными, т. е. не обладают одним из часто встречающихся признаков полимерного стекла, но они имеют коэффициент упаковки, характерный для истинных монолитных аморфных тел.

Нами были рассчитаны также температуры стеклования ($^\circ K$) всех полинафтоиленбензимидазолов. Расчет проводится по формуле [8]

$$T_c = -\frac{\sum \Delta V_i}{\sum a_i \Delta V_i + b_i}, \quad (2)$$

где ΔV_i — вандерваальсовы объемы атомов, входящих в повторяющееся звено, a_i и b_i — параметры, связанные с энергией вандерваальсового и сильного межмолекулярного взаимодействия («диполь — диполь» и др.) соответственно.

Для ПНБИ-1 $\sum \Delta V_i = 342,1 \text{ \AA}^3$; $\sum a_i \Delta V_i = 0,021 \cdot (11,65 \cdot 2 + 4 \cdot 10,2 + 4 \cdot 8,4 + 10 \cdot 12,7 + 12,6 \cdot 2 + 14,1 \cdot 2 + 8,1 \cdot 2) + 8,62(2 \cdot 6,1 + 0,9 \cdot 2) + 7,03(5,85 \cdot 2) + 22,95 \cdot 2,1 + 19,98 \cdot 10 \cdot 2 = 656,9$; $\sum b_i = -55,37 \cdot 2 - 90,5 = -201,24$; $T_c = 342,1 \cdot 10^3 / (656,9 - 201,24) = 746^\circ K$; $T_c = 473 \pm 20^\circ C$.

Для ПНБИ-2 $T_c = 544 \pm 25^\circ C$; для ПНБИ-3 $T_c = 480 \pm 20^\circ C$, для ПНБИ-4 $T_c = 460 \pm 20^\circ C$.

Влияние условий прессования на коэффициент молекулярной упаковки полинафтоиленбензимидазолов

Полимер	$T, ^\circ C$	$p, \text{ кГ/см}^2$	$d, g/\text{см}^3$	k	$N_A \sum \Delta V_i, \text{ см}^3/\text{моль}$
ПНБИ-1	510	1700	1,432	0,69	205,9
	310	1600	1,392	0,67	
	482	2900	1,410	0,68	
	20	1700	1,316	0,63	
	20	1700	1,173	0,57	
ПНБИ-2	520	1700	1,263	0,63	200,7
	565	1700	1,305	0,65	
ПНБИ-3	520	1700	1,340	0,62	219,2
ПНБИ-4	530	1700	1,330	0,66	210,8
	545	3400	1,372	0,68	

П р и м е ч а н и е. Пониженные значения коэффициентов k обусловлены неполной монолитизацией образцов, отпрессованных при температурах, лежащих значительно ниже температуры размягчения.

При синтезе полинафтоиленбензимидазолов возможно образование шести структурных изомеров, обусловленное *цис-транс*-изомерией ангидридного остатка и конкурирующими реакциями аминогрупп тетрааминов, расположенных в *мета*- и *пара*-положениях к «шарнирным» группам. В связи с этим расчеты были проведены нами с учетом этих изомерных форм. Приведенные выше значения T_c для всех полинафтоиленбензимидазолов являются максимальными (рассчитанными при условии полной симметрии замещения в ароматических ядрах в основной цепи; это учитывается введением инкремента симметрии $b_c = -90,5$ [8]). Как показывают наши опыты (рис. 1 и др.), температура размягчения отпрессованных образцов ПНБИ лежит выше $470-480^\circ C$ (за температуру размягчения принимается

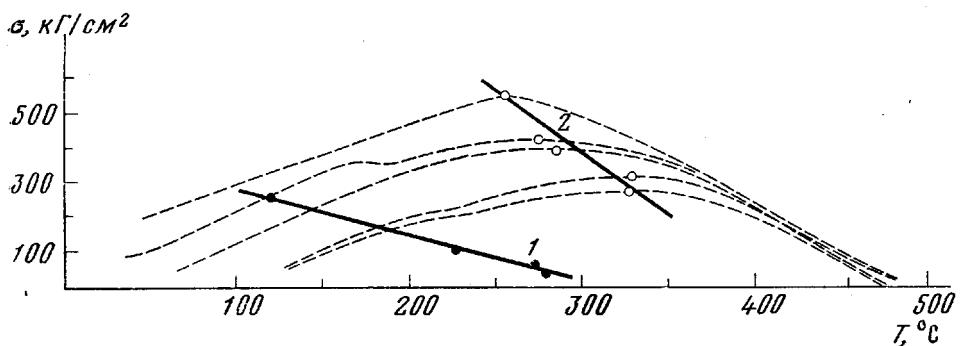


Рис. 4

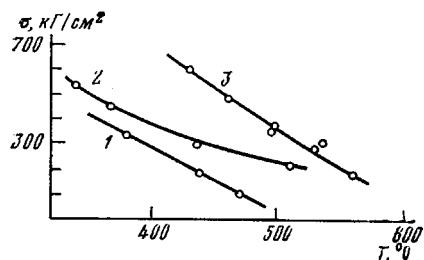


Рис. 5

Рис. 4. Области работоспособности ПНБИ-1, отпрессованного при 20°C и давлении 5400 (1) и 1700 кГ/см^2 (2). Второй образец после прессования прогрет до 520°C со скоростью 20 град/мин

Рис. 5. Кривые, ограничивающие области работоспособности ПНБИ-2, отпрессованного при давлении 1700 кГ/см^2 и температурах 520 (1), 555 (2), 578°C (3)

точка на оси температур, в которой сходятсяся ветви релаксационных кривых, т. е. напряжение релаксирует до нуля). Это можно объяснить образованием сетки при формировании образцов при повышенных температурах и давлениях, в результате чего они теряют растворимость, как это отмечено выше.

Таким образом, интенсивная термическая деструкция для полинафто-иленбензимидазолов начинается при температурах, близких к температуре стеклования этих полимеров.

Выше было отмечено, что частицы ПНБИ-1 обладают повышенной склонностью к аутогезии, что приводит к получению твердых образцов даже в условиях действия давления при комнатной температуре. Такие образцы при исследовании их областей работоспособности способны выдерживать значительные нагрузки при повышенных температурах. Это хорошо видно из рис. 4.

Проведенные нами расчеты показали, что коэффициент упаковки для такого образца равен 0,57; следовательно, частицы в нем упакованы довольно рыхло. Интересно, что прогревание твердого образца до температур 520 – 580°C приводит к росту коэффициента упаковки до значений 0,63–0,65, одновременно существенно расширяется область работоспособности как по температурам, так и по напряжениям (рис. 4). Следовательно, из данного полимера простым нагреванием можно получать твердые образцы, в которых плотность упаковки макромолекул близка к таковой для истинных монолитных тел. Интересно также, что приложение высокого давления к образцам ПНБИ-1 (до 6000 кГ/см^2) приводит к большей рыхлости упаковки и ухудшению механических свойств.

Перейдем теперь к рассмотрению механических свойств ПНБИ-2, т. е. к системе, не содержащей в основной цепи «шарнирного» атома кислорода. Проведенные нами исследования показали, что даже такие жесткopeные полимеры способны при действии высоких температур и давлений образовывать твердые образцы с очень высокой теплостойкостью. Теплостойкость ПНБИ-2, так же как ПНБИ-1, существенно зависит от температуры прес-

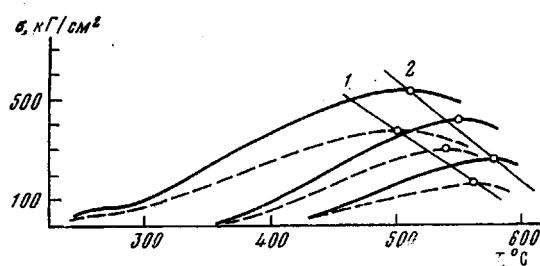


Рис. 6

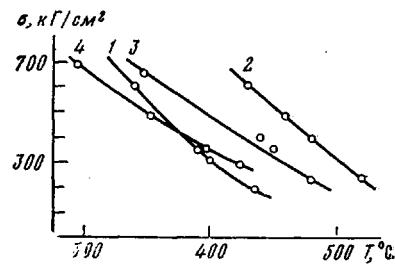


Рис. 7

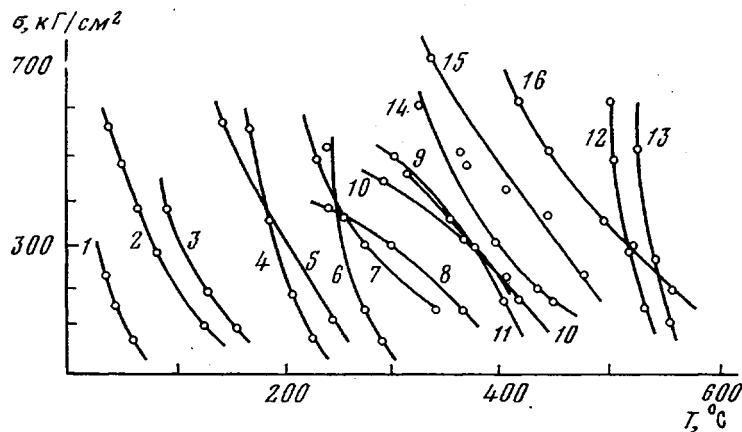


Рис. 8

Рис. 6. Область работоспособности ПНБИ-2, 1 — первое испытание, 2 — повторное испытание (пояснение в тексте)

Рис. 7. Кривые, ограничивающие область работоспособности ПНБИ-1 (1), ПНБИ-2 (2), ПНБИ-3 (3) и ПНБИ-4 (4)

Рис. 8. Кривые, ограничивающие области работоспособности представителей различных рядов полимеров.

1 — ПММА, 2 — поликарбонат 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана, 3 — полиарилат изофталевой кислоты и 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана, 4 — полиарилат изофталевой кислоты и фенолфталеина, 5 — полилимид 4,4-диаминодифениллоксида и 3,4,3,4-тетракарбоксidiфениллоксида, 6 — полиамид изофталевой кислоты и ацилинфталеина, 7 — полипиромеллитимид 4,4-диаминофенилового эфира гидрохинона, 8 — полипиромеллитимид 4,4-бис-(4-аминофенилового эфира)гидрохинона, 9 — полипиромеллитимид 4,4-диаминофениллоксида (частично-кристаллический), 10 — полипиромеллитимид 4,4-диаминодифениллоксида (частично-кристаллический), 11 — полипиромеллитимид 4,4-диаминодифенилфуорена, 12 — полипиромеллитимид 4,4-диаминодифенилфталимида, 13 — натрийсиликатное стекло, 14 — ПНБИ-1, 15 — ПНБИ-3, 16 — ПНБИ-2

сования (это также свидетельствует об образовании сетки при формовании). Поскольку, как показали опыты на образцах ПНБИ-1, наилучшие результаты получаются при переработке в интервале температур, примыкающих к температуре интенсивной деструкции, переработку ПНБИ-2 осуществляли в интервале от 520 до 600°С.

На рис. 5 показаны кривые, ограничивающие область работоспособности образцов ПНБИ-2, отпрессованных при различных температурах и давлении 1700 кГ/см². С повышением температур прессования теплостойкость ПНБИ-2 увеличивается (рис. 5). Интересно, что выдержка образцов при повышенных температурах в условиях испытания на неизотермическую релаксацию напряжения приводит к еще большему увеличению теплостойкости; этот экспериментальный факт проиллюстрирован на рис. 6. Опыты проводили следующим образом: образцы после определения релаксационной кривой при каждой заданной деформации вновь были испытаны на релаксацию напряжения в тех же неизотермических условиях. Было найдено, что максимумы на релаксационных кривых при повторном испытании

лежат при существенно более высоких температурах, что приводит к сдвигу кривой, ограничивающей область работоспособности, вдоль оси температур.

Выше было отмечено, что отсутствие в основной цепи полинафтоилен-бензимидазолов «шарнирного» атома кислорода приводит к повышению теплостойкости системы. Представляет интерес проследить, как влияет на теплостойкость замена атома кислорода на другие группы, такие, как SO_2 и CH_2 . На рис. 7 показаны кривые, ограничивающие области работоспособности ПНБИ-1, ПНБИ-2, ПНБИ-3, ПНБИ-4. Видно, что среди всех изученных полинафтоиленбензимидазолов наибольшей теплостойкостью обладает ПНБИ-2. Введение группы SO_2 в основную цепь понижает теплостойкость; еще меньшая теплостойкость наблюдается при введении групп $-\text{CH}_2-$ и $-O-$. Таким образом, даже в случае систем, содержащих большое количество конденсированных циклов, влияние «шарнирных» групп на теплостойкость проявляется весьма заметно.

В заключение следует провести сравнение представителей различных классов полимеров по их теплостойкости; на рис. 8 показаны кривые, ограничивающие области работоспособности ряда систем, включая полинафтоиленбензимидазолы*. Видно, что полинафтоиленбензимидазолы являются наиболее теплостойкими из изученных систем и для ПНБИ-2 область работоспособности при сравнительно малых напряжениях ($200-300 \text{ кГ/см}^2$) перекрывают температурные границы для неорганических стекол. Отличительная особенность последних заключается в том, что температуры размягчения мало зависят от механического напряжения, и кривые, ограничивающие области работоспособности, приближаются к вертикали. Для органических высокотеплостойких полимеров, каковыми являются полинафтоиленбензимидазолы, характерна отчетливо выраженная зависимость температуры размягчения от механической нагрузки; в области больших напряжений эта температура существенно ниже, чем для неорганических стекол. При сравнении теплостойкости полинафтоиленбензимидазолов и неорганических стекол следует также учитывать, что в области повышенных температур (500°C и выше) происходит термическая деструкция полимера, и поэтому можно говорить о работоспособности в данных условиях в течение сравнительно небольшого промежутка времени.

В целом проведенное нами исследование показало возможность получения органических полимеров, обладающих очень высокой теплостойкостью и способностью к перерабатываемости при повышенных температурах и давлении.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, А. М. Берлин, С. Х. Фидлер, Ф. И. Адырхаева, Высокомолек. соед., A21, 68, 1979.
2. Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Выгодский Я. С., Аскадский А. А., Мжельский А. И., Чурочкина Н. А., Коршак В. В., Высокомол. соед., A11, 2725, 1969.
3. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 192, 851, 1968.
4. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
5. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
6. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1954.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A11, 494, 1969.
8. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 224, 612, 1975.

* Все кривые для различных полимеров, за исключением полинафтоиленбензимидазолов, заимствованы из работы [3].

THE STUDY OF MECHANICAL WORKABILITY OF A
NUMBER OF POLYNAPHTHOILEN BENZIMIDAZOLES

*Todadze T. V., Askadskii A. A., Slonimskii G. L., Rusanov A. L.,
Berlin A. M., Fidler S. Kh., Lekaye T. V., Gribova I. A.,
Todadze M. S., Vinogradova O. V., Korshak V. V.*

S u m m a r y

The relaxation properties of a number of polynaphthoilenbenzimidazoles have been studied and the regions of mechanical workability of the polymers have been estimated. The systems have high glass transition temperatures coinciding with the temperature of the beginning of intence thermal degradation. It was shown that the particles of powderlike polynaphthoilenbenzimidazoles possess the elevated autohesion that allow to form the hard specimens from them within wide range of temperatures and pressures.
