

УДК 541.64:539.3

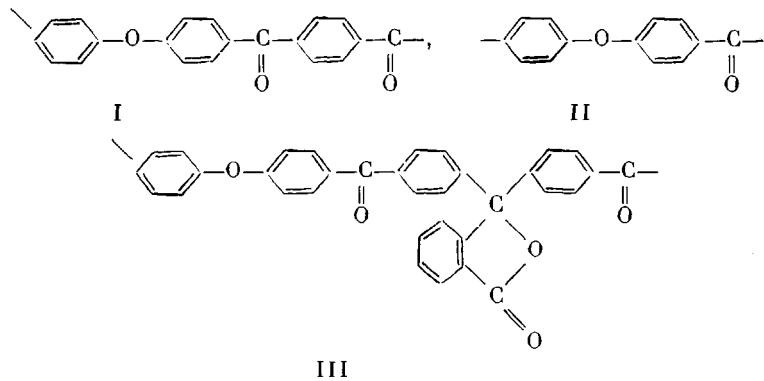
© 1989 А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, К. А. Бычко,
Н. Г. Гилева, М. Г. Золотухин, Г. Л. Слонимский,
С. Р. Рафиков

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ

Исследованы предельные прочностные и релаксационные свойства, а также теплостойкость ряда ароматических поликетонов в зависимости от их химического строения. Найдено, что эти полимеры хорошо формуются в монолитные изделия, обладающие повышенной удельной ударной вязкостью и хорошей прочностью на изгиб. Прослежено влияние химического строения на теплостойкость, характеризуемую с помощью релаксационных механических измерений в широком интервале температур и деформаций.

Ароматические поликетоны наряду с ароматическими полисульфонами [1] относятся к числу перспективных тепло- и термостойких полимеров, применяемых в различных областях техники [2]. Один из основных методов синтеза ароматических поликетонов — их синтез реакцией ароматического электрофильного замещения [3].

В настоящей статье представлены результаты исследования некоторых свойств ряда ароматических поликетонов, синтезированных этим методом.



Поликетоны были синтезированы поликонденсацией дифенилоксида с дихлорангидридом терефталевой кислоты (I), хлорангидрида 4-карбоксидифенилоксида (II), дифенилоксида с дихлорангидридом 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида (III), осуществляемой в среде 1,2-дихлорэтана при следующем режиме: загрузка катализатора (безводного AlCl_3) к раствору мономеров при -30° , подъем температуры до $20-25^\circ$, выдержка при этой температуре 24 ч. Концентрация каждого из мономеров в 1 л растворителя для поликетона I 0,1, для поликетона II 1,0 и для поликетона III 0,5 моль/л, количество катализатора на моль хлорангидрида соответственно 2,8; 1,4 и 3,8 моля.

Полимеры после синтеза выделяли, обрабатывая и промывая метанолом и ацетоном (поликетон III дополнительно очищали переосаждением из раствора в хлороформе в метанол), затем сушили при 120° в вакууме. Полимеры I—III имеют $[\eta]$ при 25° соответственно 1,2 (H_2SO_4), 0,72 (H_2SO_4) и 1,3 дл/г (*сис*-тетрахлорэтан).

Из всех полученных порошкообразных полимеров были отпрессованы монолитные образцы, которые затем подвергались различного рода механическим испытаниям.

Прессование осуществляли по следующему режиму: нагревание пресс-формы со скоростью 20 К/мин до температуры прессования, приложение давления 30—

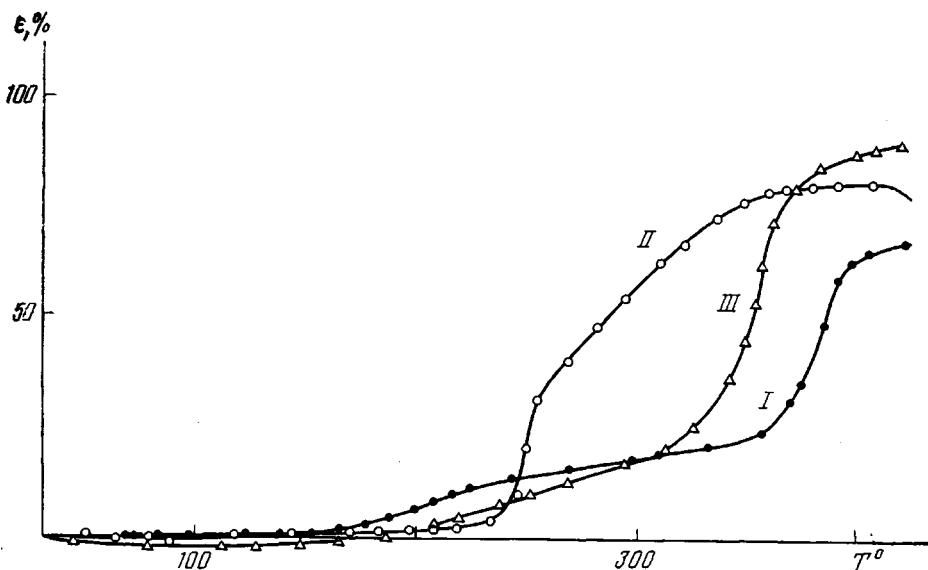


Рис. 1. Термомеханические кривые порошкообразных образцов поликетонов I–III, определенные в условиях пенетрации пuhanсона $\varnothing=4$ мм при нагрузке 1 Н. Скорость роста температуры 1,5 К/мин

40 МПа, принудительное охлаждение со скоростью 15–20 К/мин до температуры на 50–60° ниже температуры прессования, сброс давления и дальнейшее охлаждение с той же скоростью до 50–60°. Температуру прессования предварительно определяли по термомеханическим кривым (рис. 1). Она составляла 370° для поликетона I, 330° для поликетона II, 280° для поликетона III.

Для определения предельных прочностных свойств использовали прямоугольные образцы размером 10×15×4 (при испытаниях на удар и изгиб) и 3×3×4,5 мм (при испытании на одноосное сжатие).

Испытания на удельную ударную вязкость и прочность при изгибе проводили на приборе «Динстап» (ГДР), а испытания на одноосное сжатие — на приборе для микромеханических испытаний образцов конструкции Дубова — Регеля. Измерения вели при комнатной температуре, получая характеристики предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и модуля упругости $E_{сж}$ при скорости деформирования $4,68 \cdot 10^{-2}$ мм/мин.

Значения удельной ударной вязкости G и предела прочности на изгиб σ_i , а также значения $\sigma_{сж}$, $E_{сж}$ и температуры размягчения $T_{размягч}$ приведены в таблице.

Наибольшей удельной ударной вязкостью и прочностью на изгиб обладают образцы кардового поликетона III. Однако для этого образца характерен наименьший модуль упругости при сжатии. Это можно объяснить тем, что образец III является аморфным, а образцы I и II — частично кристаллическими. Следует особенно отметить значительную удельную ударную вязкость и прочность при изгибе образца III, что позволяет отнести этот поликетон к разряду теплостойких ударопрочных полимеров.

Особое внимание в данной работе было удалено исследованию релаксационных свойств поликетонов в широком интервале температур и характеристике их теплостойкости. С этой целью были определены об-

Предельные прочностные характеристики и температура размягчения блочных образцов поликетонов

Образец	G , кДж/м ²	σ_i	$\sigma_{сж}$	$E_{сж} \cdot 10^{-3}$, МПа	$T_{размягч}$	Кристалличность
		МПа	МПа			
I	10,6	123,3	110,0	2,26	360	Частично кристаллический
II	1,9	59,0	75,0	1,8	340	Частично кристаллический
III	56,0	186,0	90,0	1,55	250	Аморфный

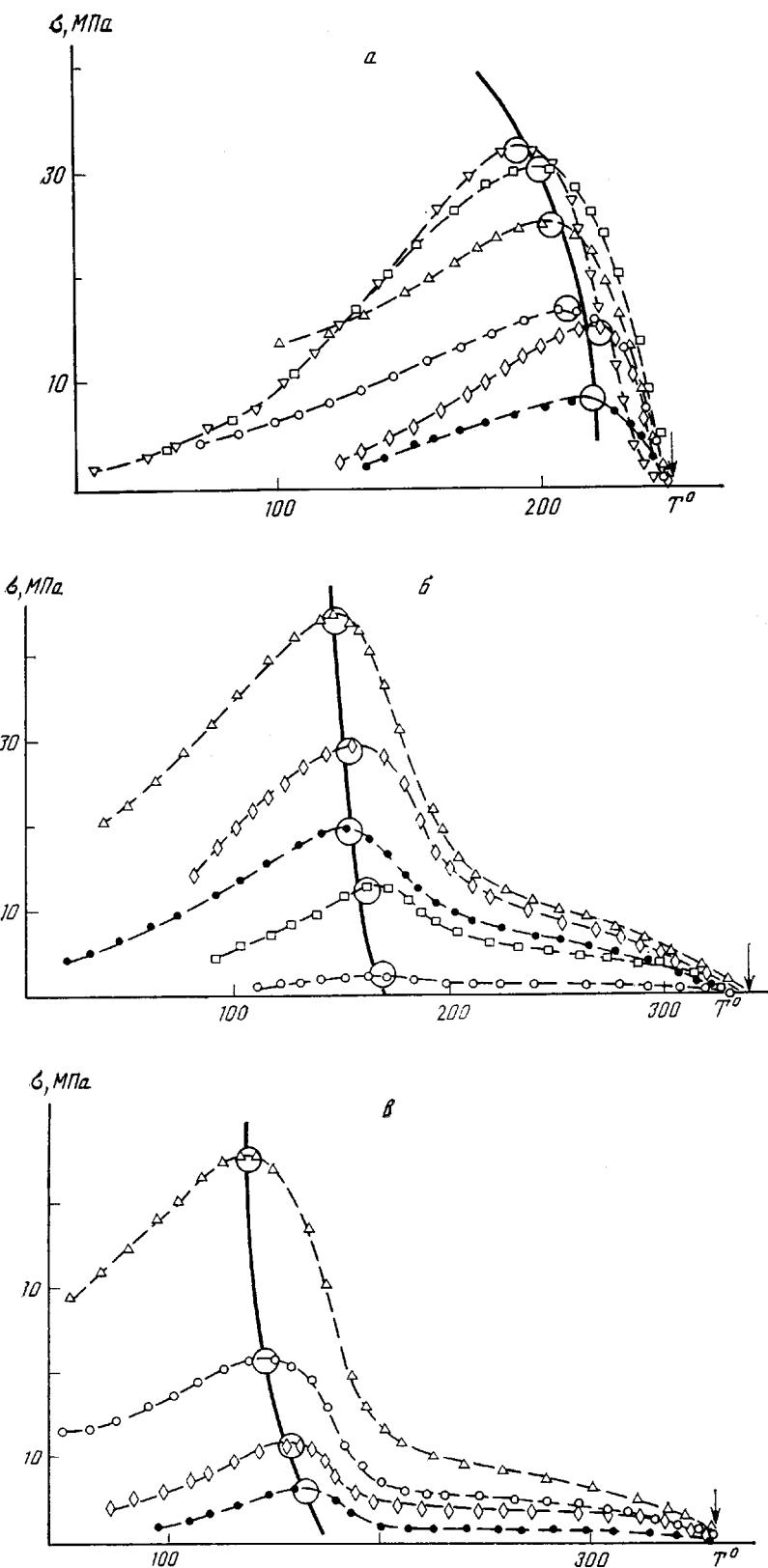


Рис. 2. Области механической работоспособности поликетонов III (а), II (б) и I (в)

ласти механической работоспособности всех образцов по методике, описанной в работах [4–6].

Сущность методики заключается в измерении напряжений, которые возникают в образце при его тепловом расширении при сохранении постоянной первоначально заданной деформации в условиях одноосного сжатия. В данном случае образец подвергали деформированию при температуре $20\text{--}100^\circ$, затем деформация оставалась постоянной, и образец нагревали со скоростью 4 К/мин.

С ростом температуры напряжения в образце вследствие теплового расширения возрастали, а затем в результате его размягчения под нагрузкой начинали падать и становились равными нулю при полном размягчении образца. Кривые такого типа, отображающие зависимость напряжения от температуры, показаны на рис. 2 для всех исследованных образцов (штриховые линии). Геометрическое место максимумов этих кривых совместно с осями координат ограничивает область напряжений и температур, в которой твердый полимерный материал не разрушается и не размягчается в заданных условиях испытаний.

Рассмотрим эти области механической работоспособности для изученных поликетонов. Они обладают рядом особенностей. Первая из них заключается в том, что релаксационные кривые (штриховые линии) для поликетонов I и II после прохождения максимума сначала стремятся вниз в сторону малых напряжений, но с повышением температуры этот спад замедляется, и кривые образуют «шлейф», напряжения очень медленно снижаются и релаксируют до нуля при высокой температуре.

Такой эффект наблюдался ранее для частично кристаллических образцов ряда теплостойких полимеров [7, 8]. В данном случае такой ход релаксационных кривых может быть объяснен той же причиной — наличием определенной степени кристалличности. В противоположность этому ход релаксационных кривых для образца III обычен: после прохождения максимума напряжения они быстро релаксируют до нуля при температуре стеклования.

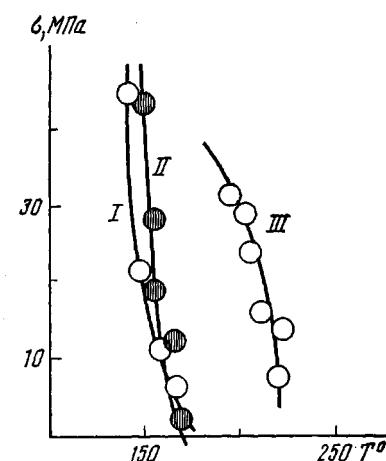


Рис. 3. Кривые, ограничивающие области механической работоспособности поликетонов I–III

Вторая особенность, которая вытекает из анализа кривых, ограничивающих области механической работоспособности (сплошные линии на рис. 2), заключается в том, что температура размягчения для них очень слабо зависит от напряжения, и по этому признаку они приближаются к полисульфонам [9] и даже превосходят их.

Теперь сравним теплостойкость всех трех образцов поликетонов. Для этого на одном рисунке совместим кривые, ограничивающие области работоспособности изученных материалов (рис. 3). Из рис. 3 видно, что образцы I и II практически одинаковы по теплостойкости и существенно уступают по этому признаку образцу III. Все это справедливо для области сравнительно больших механических напряжений. Что касается области малых напряжений, но высоких температур, то здесь предпочтение следует отдать частично кристаллическим образцам I и II. Таким образом, кристаллизация ароматических поликетонов не приводит к увеличению теплостойкости в области больших механических напряжений, где размягчение образца связано со свойствами аморфной части. Однако кристаллизация существенно повышает температуру, при которой наступает полное размягчение образца (в области малых механических напряжений или при полном их отсутствии).

Помимо экспериментов по измерению релаксационных характеристик

и температур стеклования поликетонов были проведены расчеты температуры стеклования T_c и температуры плавления $T_{пл}$ всех трех образцов, исходя из их идеального химического строения.

Температуру стеклования рассчитывали по формуле [10]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i}, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов атомов; a_i и b_i — инкременты, учитывающие вклад слабого (дисперсионного) и сильного межмолекулярного взаимодействия соответственно.

Температуру плавления $T_{пл}$ определяли из соотношения [11]

$$\frac{T_c}{T_{пл}} = \left(\frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \delta_i \Delta V_i + \sum_i \gamma_i} - A \right)^{-1}, \quad (2)$$

где δ_i и γ_i — инкременты, учитывающие вклад слабого и сильного межмолекулярного взаимодействия в отношение $T_c/T_{пл}$; A — параметр, одинаковый для всех полимеров и равный 10,418.

Расчеты показали, что температура стеклования T_c образца II составляет 220° , а его $T_{пл} \approx 340^\circ$, причем температура плавления совпадает с точкой, в которой сходятся релаксационные кривые на рис. 2, б, которая определяет температуру полного размягчения образца. Для образца I расчетная температура стеклования составляет 195° , а $T_{пл} \approx 300^\circ$. Для образца III расчетная величина $T_c \approx 300^\circ$. Следует отметить, что расчеты проведены для идеальной структуры поликетонов, когда замещение во всех ароматических ядрах происходит в *пара*-положении. На самом деле, как известно, возможно и *ортого*-присоединение, что необходимо учитывать при соответствующих расчетах. Однако поскольку инкремент b_i в случае *ортого*-присоединения пока неизвестен, более точную оценку температур стеклования и плавления провести невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rose J. B. // Chem. and Industry. 1968. № 15. Р. 461.
2. Searle O. B., Pfeiffer R. H. // Polymer Engng and Sci. 1985. V. 25. № 8. Р. 474.
3. Гилева Н. Г., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. С. 282.
4. Слонимский Г. А., Аскадский А. А. // Механика полимеров. 1965. № 1. С. 36.
5. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. 320 с.
6. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Корига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. 320 с.
7. Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Беридзе Л. А., Мжельский А. И., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 4. С. 931.
8. Виноградова С. В., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Беридзе Л. А., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 11. С. 2554.
9. Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Рейтбурд Л. И., Салазкин С. Н., Семенкова А. Э., Бычко К. А. // Пласт. массы. 1976. № 7. С. 50.
10. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2067.
11. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

**A. A. Askadskii, S. N. Salazkin, K. A. Bychko, N. G. Gileva,
M. G. Zolotukhin, G. L. Slonimskii, S. R. Rafikov**

**CHEMICAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES
OF SOME AROMATIC POLYKETONES**

Summary

The limit strength and relaxational properties and heat resistance of some aromatic polyketones of various chemical structure have been studied. These polymers are shown to be well formed into the monolith devices having the enhanced specific impact strength and good bending strength. The effect of the chemical structure on heat resistance characterized with the aid of relaxational mechanical measurements in the wide temperature and strain ranges is described.