

УДК 541.64:536.4

СТАБИЛЬНОСТЬ И ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИНАФТОИЛЕНИМИДОБЕНЗИМИДАЗОЛА

© 1994 г. П. Н. Лавренко*, Н. В. Погодина**,

И. И. Пономарев***, О. В. Окатова*, Н. П. Евлампиева**

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

***Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1*

****Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 22.04.93 г.

Показано, что изменение во времени прочностных характеристик пленок и волокон из полинафтоиленимидобензимидазола в атмосферных условиях при комнатной температуре сопровождается медленной деструкцией макромолекул. Об этом свидетельствуют падение характеристической вязкости, возрастание коэффициента поступательной диффузии макромолекул и уменьшение характеристической ориентации ДЛП в потоке в растворе полимера в концентрированной серной кислоте. Понижение ММ сильно ускоряется в порошкообразном состоянии полинафтоиленимидобензимидазола. Ресинтез (прогревание в вакууме при 250°C) частично восстанавливает ММ образца, однако и ресинтезированный, и переосажденный (в воду) образцы полимера сохраняют подверженность саморазрушению.

Новый полимер – полинафтоиленимидобензимидазол (ПНИБ), обладает экстраординарными деформационно-прочностными свойствами [1, 2]. Он является единственным жесткоцепным полигетероариленом, который удалось синтезировать с очень большой ММ (до 1×10^5 и более). В то же время прочностные свойства пленок и волокон из ПНИБ обнаруживают заметные изменения во времени. Это породило задачу контроля молекулярных характеристик полимера и их изменений во времени, чему и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПНИБ на основе диангидрида 1,4,5,8-нафталентетракарбоновой кислоты и 5-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола синтезировали по методике [3]. Образцы ПНИБ исследовали сразу после синтеза и после длительного (до нескольких лет) хранения как в герметичных, так и негерметичных условиях в порошкообразном состоянии и в пленках.

Кроме образцов ПНИБ в виде порошка, использованных в работах [4, 5], и обозначенных в настоящей работе номерами 1 - 14, исследовали также пленки четырех типов, различающиеся предварительной подготовкой: а – исходная пленка после сушки на воздухе и в вакууме при 120°C; б – исходная пленка, прогретая в вакууме при 250°C; в – исходная экстрагированная (спирт, ацетон) пленка после сушки в вакууме при 120°C;

г – экстрагированная пленка, прогретая в вакууме до 300°C.

Молекулярные характеристики образцов определяли в растворах ПНИБ в 96%-ной H₂SO₄ при 30°C методами поступательной диффузии, ДЛП в потоке и вискозиметрии с использованием экспериментальных методик и способов обработки данных, примененных ранее [4, 5]. Характеристики кислоты: плотность 1.8255 г/см³, вязкость $\eta_0 = 0.1649$ г/(см с) при 30°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства пленок из ПНИБ с коммерческим названием "ИПЛОН" – предел прочности при растяжении σ_p , относительное удлинение при разрыве ε и модуль упругости E – были изучены в работе [1]. Ниже приведены результаты подобного исследования, в течение которого фиксировали изменения физико-механических показателей пленок во времени. Следует сразу отметить, что с помощью методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии не удавалось зафиксировать в пленках каких-либо изменений на протяжении двух лет: структура пленок оставалась чисто аморфной и мелкоглобулярной (размер частиц 10 - 15 нм).

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие изменения σ_p , ε и E пленок "ИПЛОН" при хранении. Видно, что механические показатели пленок изменяются во времени, причем немонотонно. Так, неожиданным образом,

модуль упругости E в течение первого года хранения растет, а при дальнейшем хранении проявляется тенденцию к падению. Подобным же образом изменяется предел прочности σ_p . Менее однозначно поведение относительного удлинения при разрыве ϵ , значение которого, однако, также изменяется во времени.

Такая нестабильность свойств может быть связана как с надмолекулярной перестройкой структуры, так и с изменением молекулярных характеристик образца. Поэтому последние были определены в настоящей работе несколько раз через определенные промежутки времени хранения образца.

Гидродинамические свойства порошкообразного ПНИБ

Весьма неожиданным фактом оказалась нестабильность вязкостных характеристик образцов ПНИБ, хранившихся в виде мелкодисперсных порошков в негерметичных условиях. Рисунок 2 показывает уменьшение характеристической вязкости образцов ПНИБ при хранении их на воздухе (кривая 8 относится к образцу 8, полученному переосаждением в воду образца ПНИБ с $[\eta] = 10.9$ дл/г). Для всех образцов значение $[\eta]$ монотонно падает во времени, что может быть вызвано как изменением формы макромолекулы, так и понижением ее ММ. Не исключая возможности первого, рассмотрим сначала вероятность второго явления. Для определения ММ были использованы диффузионные и динамоптические данные.

Коэффициенты диффузии для всех образцов увеличивались во времени в соответствии с падением $[\eta]$ при хранении образца. Измеренные до и после хранения, они были использованы для определения ММ по уравнению

$$M_{D\eta} = (A_0 T / D \eta_0)^{1/3} 100 / [\eta]$$

при инварианте $A_0 = 3.55 \times 10^{-10}$ эрг/(К моль^{1/3}) [5]. Из табл. 1 видно, что падение $[\eta]$ сопровождается уменьшением $M_{D\eta}$ образца, тем более сильным, чем дольше время хранения образца. В то же время количественное сравнение изменений $[\eta]$ и M в зависимости от длительности хранения не поддается четкому анализу, поскольку изменения зависят прежде всего (если это гидролитический процесс) от дисперсности и пористости порошка полимера и от влажности окружающей среды.

Таким образом, при хранении образца макромолекулы ПНИБ деструктируют. Факт обнаружения деструкции ПНИБ в твердом состоянии в атмосферных условиях представляется принципиальным и должен был быть подтвержден другими методами.

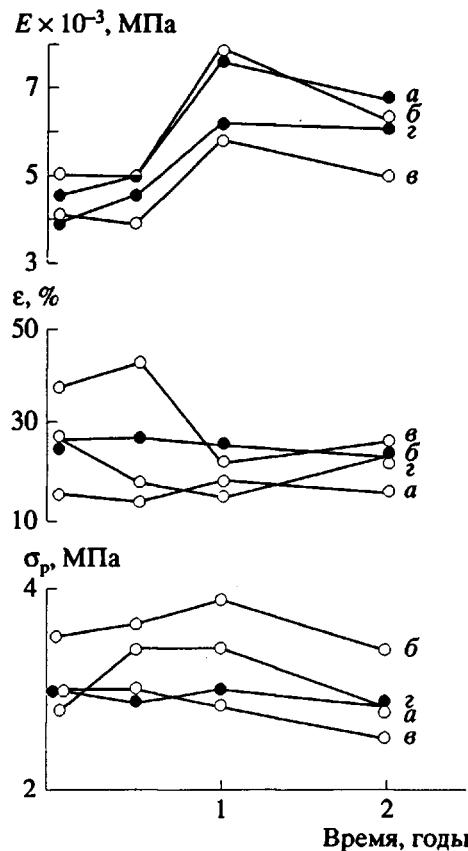


Рис. 1. Изменение во времени физико-механических параметров пленок ПНИБ типа $a - d$, прошедших различную предварительную подготовку.

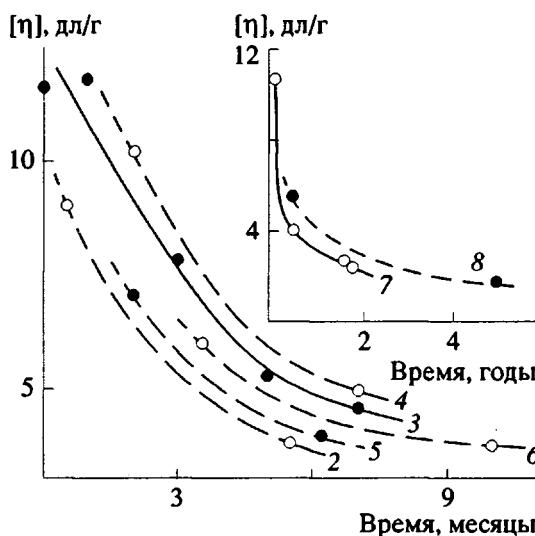


Рис. 2. Уменьшение характеристической вязкости $[\eta]$ образцов ПНИБ при хранении их на воздухе в виде порошка: 2 - 7 - образцы с различными исходными ММ; 8 - то же для образца ПНИБ, переосажденного в воду. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Таблица 1. Изменение $[\eta]$ и M образцов ПНИБ при хранении их на воздухе в виде порошка

Образец, №	$[\eta]$, дл/г (96%-ная H_2SO_4)	$(M_{D\eta})_{исх} \times 10^{-3}$	Время хранения, мес	$[\eta]/[\eta]_{исх}$	$M_{D\eta}/(M_{D\eta})_{исх}$	Образец, №	$[\eta]$, дл/г (96%-ная H_2SO_4)	$(M_{D\eta})_{исх} \times 10^{-3}$	Время хранения, мес	$[\eta]/[\eta]_{исх}$	$M_{D\eta}/(M_{D\eta})_{исх}$
1	11.4	130	4.0	0.78	0.77	6	6.0	120	10.0	0.63	0.43
2	9.0	130	5.5	0.42	0.47	7	10.8	154	21.0	0.22	0.26
3	8.0	126	6.5	0.50	0.29	7a*	6.9	100	3.0	0.80	0.98
4	10.2	190	7.0	0.49	0.23	8**	5.5	—	60.0	0.30	—
5	11.8	160	7.0	0.39	0.35						

* Получен ресинтезом образца 7 (прогревание в вакууме при 250°C).

** Получен переосаждением образца с $[\eta] = 10.9$ дл/г из сернокислотного раствора в ледяную воду.

Таблица 2. Изменение $[\eta]$, характеристической ориентации ДЛП $[\chi/g]$ и ММ образцов ПНИБ при хранении их в виде порошка в атмосферных условиях

Образец, №	Время хранения, мес	$[\eta]$	$[\chi/g]$	$M_{\chi/g}$ ($M_{\chi/g}$) _{исх}	Образец, №	Время хранения, мес	$[\eta]$	$[\chi/g]$	$M_{\chi/g}$ ($M_{\chi/g}$) _{исх}
		$[\eta]_{исх}$	$[\chi/g]_{исх}$				$[\eta]_{исх}$	$[\chi/g]_{исх}$	
3	2	0.68	—	—	12	8	0.80	0.54	0.67
9	4	0.80	0.60	0.74	13	10	0.93	1.00	0.93
10	6	0.63	0.33	0.50	14	11	0.51	0.28	0.60
11	7	0.88	0.60	0.77					

Динамооптические свойства порошкообразного ПНИБ

О величине ММ можно судить по характеристической ориентации ДЛП в потоке $[\chi/g]$, связанной с величиной M уравнением

$$M_{\chi/g} = [\chi/g]RT/G[\eta]\eta_0,$$

где R – газовая постоянная; G – модельный параметр, принятый равным 0.6, как и в работе [4].

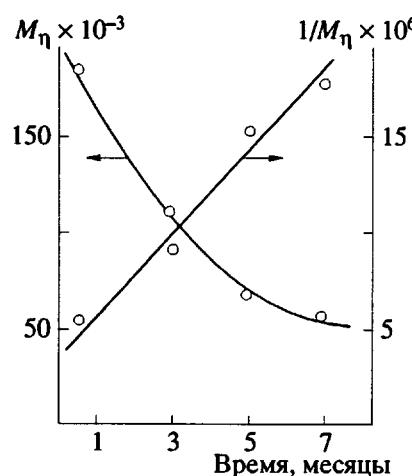


Рис. 3. Изменение во времени ММ и ее обратной величины для образца 3 ПНИБ (табл. 1) при хранении его в сухом виде. ММ рассчитаны по зависимости $M - [\eta]$, полученной в работе [5].

Для ряда образцов ПНИБ проследили за изменением $[\chi/g]$ при их хранении. Данные собраны в табл. 2. Видно, что в процессе хранения ПНИБ в виде порошка в атмосферных условиях одновременно с понижением $[\eta]$ уменьшаются $[\chi/g]$ и $M_{\chi/g}$. Данные ДЛП в потоке подтверждают, таким образом, деструкцию молекул ПНИБ.

Для одного из образцов ПНИБ (табл. 1, образец 3) изменение $[\eta]$ регистрировали более подробно (рис. 3). Из полученных данных следует, что уменьшение ММ во времени можно описать уравнением

$$1/M = (1/M_{исх})(1 + kt)$$

и характеризовать скорость уменьшения ММ во времени константой k . При указанных условиях хранения среднее значение k близко к 0.2 мес⁻¹ (по гидролитическим данным табл. 1) или к 0.1 мес⁻¹ (согласно динамооптическим данным табл. 2).

На первый взгляд, гидролиз ПНИБ на воздухе маловероятен. Согласно литературным данным, ПНИБ обладает значительно более высокой гидролитической стойкостью, чем полифталцимиды [6, 7]. Однако приведенные выше экспериментальные факты не позволяют подвергнуть сомнению вывод о гидролизе.

Для доказательства гидролитической природы деструкции ПНИБ при хранении его в виде порошка на воздухе один из образцов (табл. 1, обра-

зец 7) после 21 месяца хранения был подвергнут прогреванию в вакууме при 250°C. Его ММ, упавшая при хранении от 154×10^3 до 40×10^3 , возросла после прогревания до 100×10^3 (образец 7а). Этот факт свидетельствует о том, что образовавшиеся в результате гидролиза $-\text{NH}_2$ и ангидридные группы способны вновь вступать в реакцию поликонденсации.

Рисунок 4 показывает изменение во времени $[\eta]$ этого образца ПНИБ до и после ресинтеза. Видно, что и для ресинтезированного образца тенденция падения $[\eta]$ сохраняется. Не прекращает ее и переосаждение полимера из сернокислотного раствора в ледяную воду (табл. 1, образец 8).

Причинами появления гидролитических процессов деструкции, протекающих в ПНИБ при хранении на воздухе, являются, очевидно, наличие в цепи ПНИБ достаточно сильного основания – бензимидазольного цикла (pK_a 5.2) и (обнаруженное в результате исследования молекулярного движения в пленках ПНИБ [3]) присутствие связанной воды и достаточно высокой молекуларной подвижности в области 0 - 20°C.

Деструкция в пленках

Обнаружение гидролитической деструкции порошкообразных образцов ПНИБ в процессе их хранения на воздухе поставил вопрос о возможном протекании подобных процессов в пленочных образцах и связанный с ним вопрос о возможности практического использования материалов на основе ПНИБ. По этой причине были предприняты исследования динамооптических свойств пленок ПНИБ при разных временах их хранения. Как указано в экспериментальной части, пленки а, б, в, г подвергли различной предварительной обработке, при этом пленка г, прогретая после экстракции, оказалась нерастворимой даже в H_2SO_4 .

Рисунок 5 показывает, что одновременно с уменьшением $[\eta]$ во времени наблюдается уменьшение характеристического двойного лучепреломления $[n]$, тогда как их отношение $[\eta]/[n]$ (в пределах экспериментального разброса точек) остается неизменным в течение года. Отсюда нельзя, однако, сделать вывод об изменении или сохранении ММ, поскольку для высокомолекулярных образцов ПНИБ (гауссовая область длин молекул) $[\eta]/[n]$ практически не зависит от ММ [4].

В табл. 3 представлены также полученные одновременно значения характеристической ориентации ДЛП в потоке $[\chi/g]$ и рассчитанные с ее помощью значения $M_{\chi/g}$. Заметное изменение ММ в течение года наблюдали лишь у образца в, т.е. экстрагированной пленки, которая, по-видимому, имеет наиболее рыхлую упаковку и по своему поведению близка к порошкам ПНИБ, которые рассмотрены выше (табл. 1, образец б).

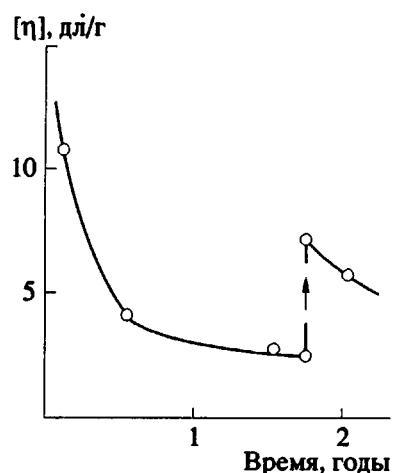


Рис. 4. Изменение во времени $[\eta]$ в 96%-ной H_2SO_4 при 30°C для образца ПНИБ, хранившегося в сухом виде в негерметичных условиях до (левая ветвь) и после ресинтеза (правая).

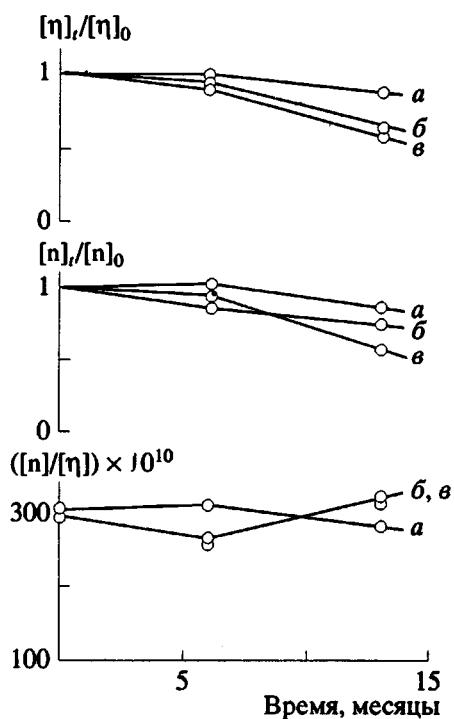


Рис. 5. Изменение $[\eta]$, $[n]$ и $[\eta]/[n]$ во времени при хранении в герметичных условиях для пленок ПНИБ, подвергнутых различной предварительной обработке. Пояснения в тексте.

В исходной же пленке как после термообработки (пленка б), так и без нее (пленка а), ПНИБ почти не изменяет своей ММ (в пределах погрешности измерений).

Это значит, что в монолитных, малопористых пленках "ИПЛОН" процессы гидролитической деструкции сильно заторможены. Поэтому изме-

Таблица 3. Изменение динамооптических свойств ПНИБ при хранении их в виде пленок

Пленка ПНИБ	Время хранения, мес	[η], дл/г	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \times 10^{10}$, см $\text{с}^2 \text{ г}^{-1}$	$[\chi] \times 10^5$, рад с	$M_{w/g} \times 10^{-3}$
а	0	6.6	300 ± 10	40 ± 5	112
	6	6.7	310 ± 20	45 ± 5	122
	13	5.9	280 ± 20	37 ± 5	116
б	0	9.5	297 ± 7	48 ± 5	93
	6	8.6	260 ± 15	45 ± 5	94
	13	6.1	323 ± 6	30 ± 3	81
в	0	6.3	295 ± 7	25 ± 3	74
	6	6.0	260 ± 15	20 ± 7	62
	13	3.8	323 ± 6	10 ± 1	44

нения физико-механических показателей пленок при хранении на воздухе следует связывать скорее с изменением надмолекулярной структуры. Исключение составляет экстрагированная непрогретая пленка в, относительное удлинение при разрыве которой и прочность убывают в течение года параллельно с уменьшением ММ (методом рентгеноструктурного анализа каких-либо изменений зафиксировать не удалось).

Таким образом, проведенные в течение двух лет исследования физико-механических, молекулярно-массовых и структурных характеристик ПНИБ определили пути повышения стабильности пленок "ИПЛОН" для эксплуатации их в изде-

лиях. Значения относительного удлинения пленок при разрыве достаточно стабильны в течение двух лет, тогда как прочность неэкстрагированных образцов в течение первого года хранения возрастает на 10 - 20%. Трудно объяснимым фактом остается резкий скачок модуля упругости всех пленок (независимо от их предподготовки) на 50 - 60% от исходного.

Авторы благодарят А.Л. Русанова за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никольский О.Г., Пономарев И.И., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 636.
2. Пономарев И.И., Никольский О.Г., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Оболонкова Е.С., Матвелашивили Н.Г., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 637.
3. Ponomarev I.I., Nikolskii O.G. // Polyimides and Other High-Temperature Polymers / Ed. by Abadie M.A., Sillon B. Elsevier. 1991. P. 207.
4. Погодина Н.В., Евлампиева Н.П., Цветков В.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Русанов А.Л., Пономарев И.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 905.
5. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Коршак В.В., Виноградова С.В., Русанов А.Л., Пономарев И.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1209.
6. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. Новое в области термостойких полимеров. Душанбе: Дониш, 1986.
7. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 14.

Stability and Degradation of Poly(naphthyleneimidobenzimidazole)

P. N. Lavrenko*, N. V. Pogodina**, I. I. Ponomarev***,
O. V. Okatova*, and N. P. Evlampieva**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31,
St. Petersburg, 199004 Russia

**Institute of Physics (Petrodvorets Branch), St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1,
Petrodvorets, 198904 Russia

***Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28,
Moscow, 117813 Russia

Abstract – The change in strength characteristics of poly(naphthyleneimidobenzimidazole) films and fibers during aging in air at room temperature was shown to be accompanied by the slow degradation of the macromolecules. The degradation was proven by the fact that in concentrated sulfuric acid the polymer exhibited lower intrinsic viscosity, a greater translational diffusion coefficient, and a smaller characteristic orientation in flow birefringence experiments. The decrease in molecular mass was greatly accelerated when poly(naphthyleneimidobenzimidazole) was in the powder state. Resynthesis (heating in vacuum at 200°C) resulted in partial recovery of the molecular mass; however, both resynthesized and reprecipitated (into the water) samples retained the trend toward self-degradation.