

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА С ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

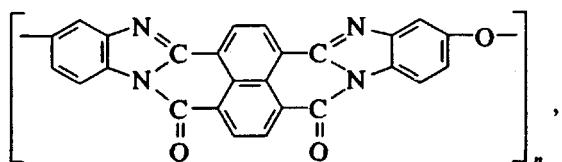
© 1994 г. В. Б. Баженова, О. В. Виноградова, И. А. Грибова, А. П. Краснов,
В. И. Неделькин, Ю. П. Квачев, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин,
С. В. Виноградова, А. Л. Русанов, В. А. Сергеев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28
Поступила в редакцию 15.06.93 г.

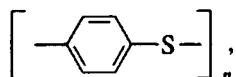
Термомеханическим, динамическим механическим, ИК-спектроскопическим, рентгенографическим, динамическим термогравиметрическим и другими методами исследованы структура и свойства материалов на основе полифениленсульфида и полинафтоиленбензимидазола.

Для получения термостойких композиционных полимерных материалов перспективно использование высококонденсированных гетероциклических полимеров, таких как полинафтоиленбензимидазол (**ПНБИ**). Однако для переработки данных тепло- и термостойких жесткоцепных полимеров необходим нагрев до температур, граничащих с температурами их разложения. В связи с этим для разработки новых композиционных материалов представлялось целесообразным использовать гетероциклические полимеры в сочетании с поли-1,4-фениленсульфидом, обладающим наряду с высокой термостойкостью низкой вязкостью расплава.

В работе использованы ПНБИ формулы



полученный высокотемпературной полициклизацей в *m*-крезоле 3,3',4,4'-тетрааминодифенилосида и диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты [1], и линейный поли-1,4-фениленсульфид (**ПФС**) формулы



полученный из *n*-дихлорбензола и сульфида натрия [2]. Исходный ПФС плавится в области 275 - 295°C.

ПФС представляет собой кристаллический термопластичный полимер, способный под действием повышенных температур проявлять термоБактивные свойства за счет сложных деструктивных и рекомбинационных реакций, приводящих к его аморфизации и образованию полимера

с различной степенью структурирования: от линейного до разветвленного и частично сшитого [3, 4].

В табл. 1 приведены данные о зависимости среднего размера кристаллитов ПФС от температуры и времени его термообработки, а также в смеси с ПНБИ. Относительный размер кристаллита – отношение среднего размера кристаллита термообработанного ПФС к среднему размеру кристаллита исходного ПФС, рассчитанных по полуширине рефлекса $2\theta = 21^\circ$ на дифрактометре, полученной на аппарате ДРОН-1 на CuK_α -излучении.

Из табл. 1 видно, что в интервале от 270 до 300°C часовая термообработка ПФС приводит к увеличению относительного размера кристаллита. Максимальный рост размера кристаллита в 1.22 раза наблюдается в области 280 - 290°C. Увеличение температуры и продолжительности термообработки приводит к менее выраженному росту относительного размера кристаллита, а при 300°C и выше – к его снижению. Это можно объяснить тем, что высокие температуры способствуют двум одновременно идущим процессам: росту размеров кристаллитов и появлению дефектов в макромолекулах. Эти дефекты, естественно, нарушают дальний порядок в структуре, вследствие чего уменьшаются размеры кристаллитов. Проведенные исследования показали, что, чем выше температура и больше продолжительность термообработки, тем более выражен второй процесс.

В присутствии полигетероарилена уменьшение относительного размера кристаллита происходит после часовой термообработки при 290°C.

Сопоставление данных табл. 1 с результатами термогравиметрического анализа ПФС, проведенного на воздухе на дериватографе фирмы

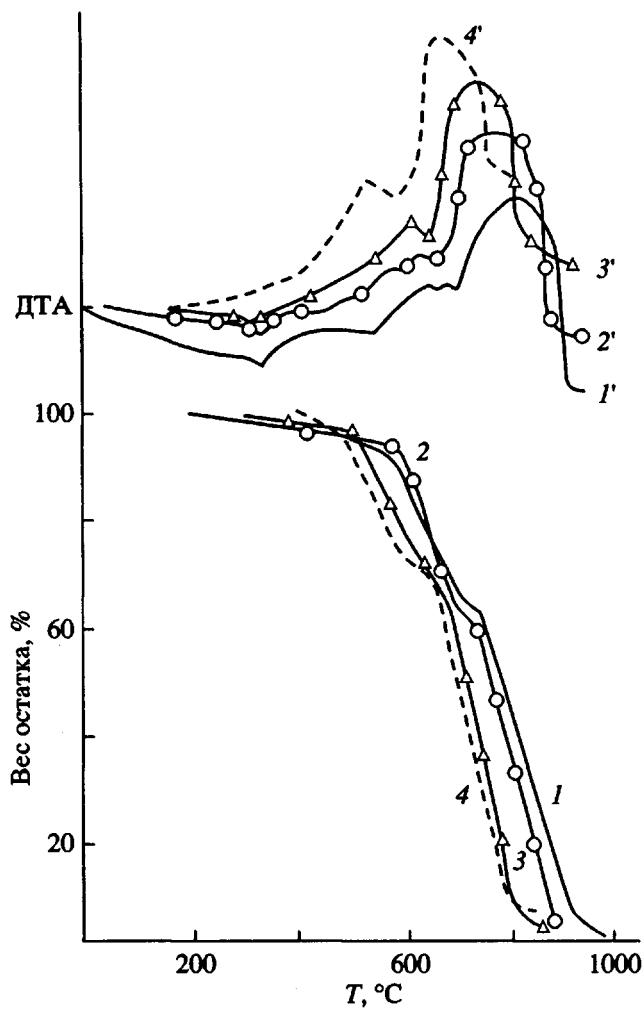


Рис. 1. Результаты динамического термического анализа ПФС: 1, 1' – исходный; 2, 2' – термообработанный 8 ч при 280°C; 3, 3' – термообработанный 1 ч при 350°C; 4, 4' – термообработанный 100 ч при 280°C.

МОМ при скорости подъема температуры 6 град/мин (рис. 1), позволяет сделать вывод, что уменьшение размеров кристаллитов и аморфизация ПФС приводят к снижению его термостойкости. Важными характеристиками термостойкости полимерных материалов являются температура начала разложения основной цепи полимера¹, температура потери 10% веса и весовой остаток, полученный при повышенных температурах. В связи с этим сопоставление данных термогравиметрического анализа исходного ПФС, ПФС, термообработанного при 280°C в течение 8 и 100 ч, при 350°C в течение 1 ч, а также ПНБИ и порошковой смеси ПНБИ с 40 мас. % ПФС проводили при температуре, при которой

¹ Температуру определяли по точке пересечения касательных к кривой ТГА до и после перегиба.

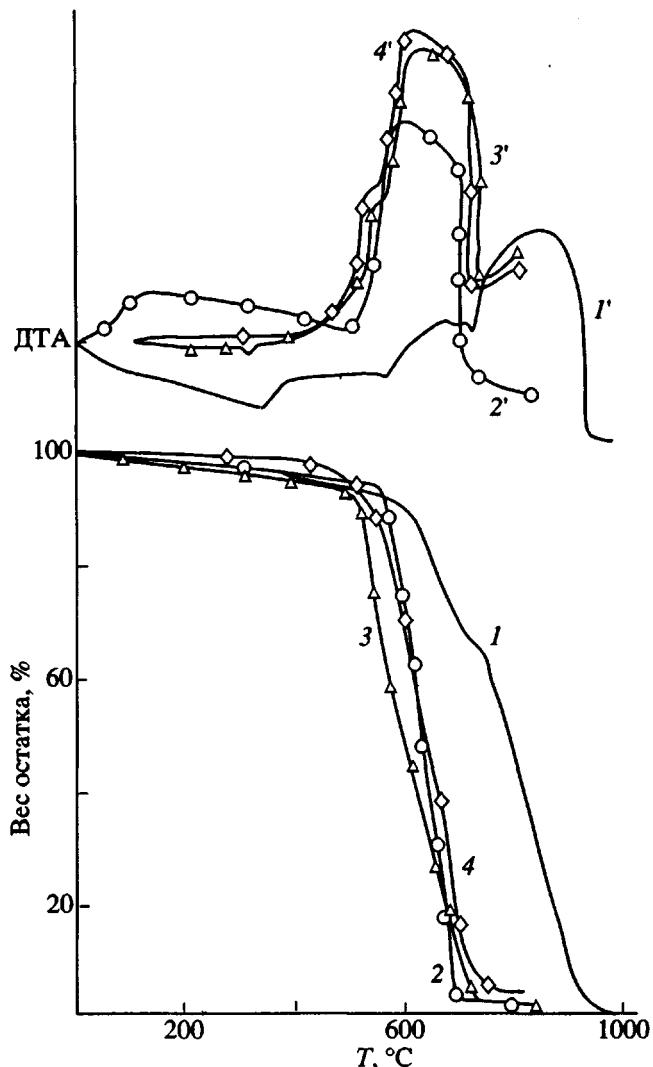


Рис. 2. Результаты динамического термического анализа образцов: 1, 1' – ПФС; 2, 2' – ПНБИ; 3, 3' – смесь 40 мас. % ПФС + 60 мас. % ПНБИ; 4, 4' – смесь 40 мас. % ПФС + 60 мас. % ПНБИ, термообработанная 8 ч при 280°C.

образец теряет 10% массы, и по выходу остатка при 600 - 800°C (табл. 2).

Можно предположить, что уменьшение термостойкости ПФС в процессе аморфизации может быть связано с уменьшением энергозатрат на разрушение кристаллической структуры и с ростом количества аморфной фазы, в которой облегчено разрушение связей. Это подтверждается данными ДТА (рис. 1), из которых видно, что минимум на кривой ДТА при 330°C исходного ПФС (кривая 1'), соответствующий затратам тепловой энергии на плавление ПФС, после термообработки полимера уменьшается и смещается в область более низких температур (рис. 1, кривые 2', 3') и не наблюдается при исследовании аморфного полифениленсульфифда (кривая 4').

Термогравиметрическое исследование механических смесей показало, что введение ПНБИ в

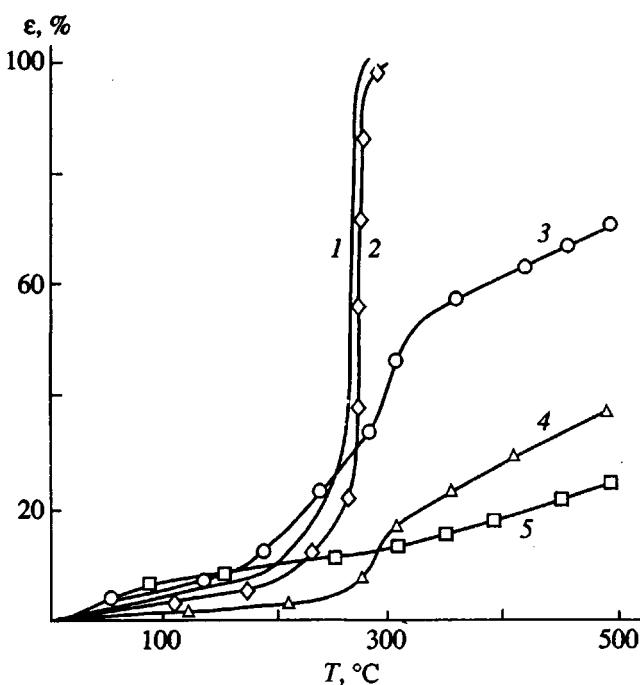


Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 – ПФС исходный; 2 – ПФС, термообработанный 8 ч при 280°C; 3 – исходная смесь 40 мас. % ПФС + + 60 мас. % ПНБИ; 4 – смесь 40 мас. % ПФС + + 60 мас. % ПНБИ, термообработанная 8 ч при 280°C; 5 – ПНБИ.

ПФС приводит к снижению его термостойкости, что может быть связано с облегчением разрыва цепи макромолекулы ПФС под действием полигетероарилена (рис. 2, кривая 3). Исчезновение эндотермического эффекта наблюдается на кривой ДТА при исследовании композиции состава 40 мас. % ПФС + 60 мас. % ПНБИ в области температур 50 - 330°C (рис. 2, кривая 4'). Термообра-

ботка смеси ПФС с ПНБИ приводит к повышению термостойкости композиции (табл. 2). Так, композиция состава 40 мас. % ПФС с 60 мас. % ПНБИ после термообработки в течение 8 ч при 280°C увеличивает термостойкость, судя по 10%-ной потере массы, с 510 до 540°C. Выход остатка при 600°C увеличивается с 47 до 70%.

Для лучшего понимания роли полигетероарилена в процессе формирования структуры композиционного материала исследованы термомеханические свойства порошкообразных образцов полимеров и их смесей до и после термообработки. Определение термомеханических свойств проводилось по стандартной методике [5] под действием постоянной нагрузки на образец 0.08 МПа в условиях линейного подъема температуры 1.5 град/мин. Анализ термомеханических кривых показал, что термообработка в течение 8 ч при 280°C способствует повышению теплостойкости полимера на 10 - 15°C (рис. 3, кривые 1 и 2). Такой же результат достигается в результате термообработки в течение 1 ч при 350°C. Однако термообработка в течение 100 ч при 280°C приводит к снижению деформационной устойчивости полимера, что, очевидно, связано с полной аморфизацией ПФС (табл. 1).

Введение ПНБИ в ПФС меняет характер термомеханических кривых (рис. 3). Так, если при 275°C деформация ПФС равна 100%, то деформация порошковой смеси ПФС с 60 мас. % ПНБИ составляет 34%. Деформация ПНБИ при этой температуре равна 12%. При 300°C деформация смеси ПФС с ПНБИ составляет 42%. Дальнейший рост температуры приводит к снижению деформируемости смесей ПФС с ПНБИ. Так, термообработка при 280°C в течение 8 ч приводит к формированию структуры с меньшей способностью к деформации. Деформация порошковых смесей ПФС с 60 мас. % ПНБИ после термообработки

Таблица 1. Зависимость относительного размера кристаллита полифениленсульфида от температуры и времени термообработки для ПФС и его смесей* с ПНБИ

Состав	Режим термообработки		Относительный размер кристаллита	Состав	Режим термообработки		Относительный размер кристаллита
	время, ч	температура, °C			время, ч	температура, °C	
ПФС (100%)	–	–	1	ПФС (40%) + + ПНБИ (60%)	–	–	1
	1	270	1.17		1	270	1.21
	1	280	1.22		1	280	1.18
	1	290	1.22		1	290	0.86
	1	300	1.11		1	300	0.90
	1	320	0.92		1	320	0.60
	1	350	0.72		1	350	Аморфный
	8	280	0.95		8	280	
	100	280	Аморфный				

* Относительный размер кристаллита ПФС в смесях с ПНБИ – отношение среднего размера кристаллита ПФС для термообработанной смеси к среднему размеру кристаллита ПФС исходной смеси.

составляет 8% при 275°C, 15% при 300°C и 37% при 500°C (рис. 3, кривая 4). Полученные данные свидетельствуют о структурировании полимерной композиции.

О влиянии введения полигетероарилена на процесс формирования трехмерной структуры композиционного материала на основе ПФС под воздействием высоких температур наглядно свидетельствуют результаты динамического механического исследования, проведенного на обратном крутильном маятнике в режиме свободно-затухающих колебаний при скорости нагревания 1 град/мин и частоте 1 Гц. Опыты проводили с образцами, полученными компрессионным прессованием смесей полимеров с различным соотношением ПФС и ПНБИ. Прессование осуществляли при 220°C, т.е. ниже температуры плавления ПФС. Смеси предварительно не термообрабатывали.

На рис. 4 приведены зависимости модуля упругости G' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от температуры. Как видно, β -релаксационному переходу, характеризующему колебания боковых групп и прилегающих фрагментов цепи, отвечают максимумы модуля потерь G'' и $\tan \delta$, наблюдаемые для ПНБИ и его смесей с ПФС в области -100°C. Для ПНБИ интенсивность максимумов, характеризующих β -релаксационный процесс, выше, чем интенсивность максимумов для смесей ПНБИ с ПФС. Это может быть связано с влиянием кристаллической структуры ПФС, затрудняющей колебания фрагментов цепи. Падение реализующейся в этой области температур подвижности ПНБИ наблюдается в тем большей степени, чем выше концентрация ПФС, что увеличивает жесткость системы. Отражением этого является более высокая величина модуля G' .

Нагревание образца до 320°C изменяет характер динамических механических свойств в температурной области β -перехода ПНБИ. Из данных рис. 5 видно, что после прогревания наблюдается уменьшение $\tan \delta$ и смещение его в область более высоких температур. Так как прогревание ПНБИ не приводит к смещению максимума (рис. 6), соответствующего β -релаксационному процессу, и

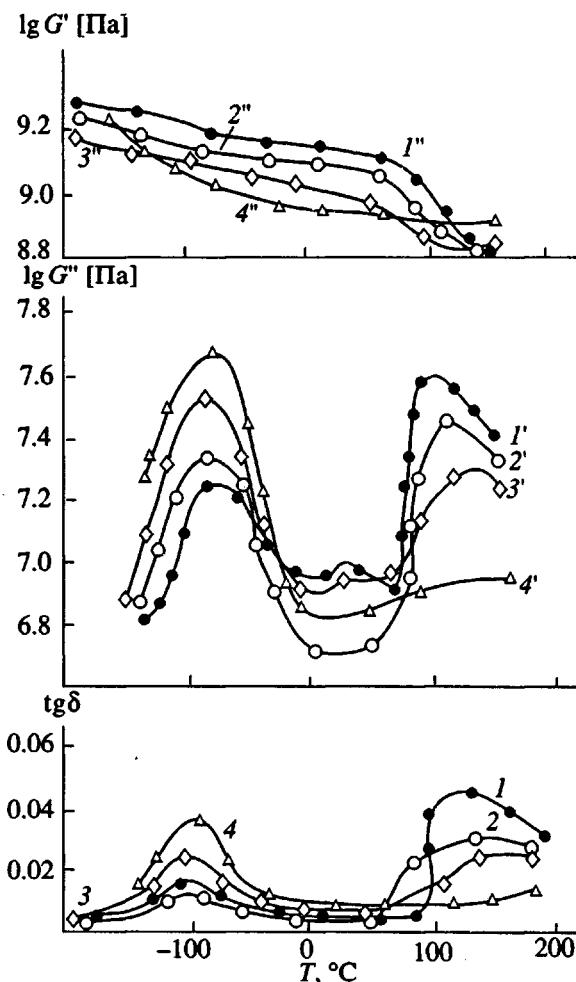


Рис. 4. Зависимости $\tan \delta$ (1 - 4), $\lg G''$ (1' - 4') и $\lg G'$ (1'' - 4'') от температуры образцов, отпрессованных при 220°C, различного состава: 1, 1', 1'' - 60 мас. % ПФС + 40 мас. % ПНБИ; 2, 2', 2'' - 40 мас. % ПФС + 60% мас. % ПНБИ; 3, 3', 3'' - 20 мас. % ПФС + 80 мас. % ПНБИ; 4, 4', 4'' - ПНБИ.

вызывает рост его абсолютной величины, можно предположить, что изменение в композициях характера зависимости $\tan \delta$ от температуры в области β -перехода связано с образованием новой

Таблица 2. Результаты термогравиметрического исследования* полимеров и их смесей до и после термообработки

Состав	Режим термообработки		Температура начала разложения основной цепи полимера, °C	Температура 10%-ной потери массы, °C	Выход остатка, %		
	время, ч	температура, °C			600°C	700°C	800°C
ПФС (100%)	-	-	590	600	-	67	44
	8	280	585	580	-	63	35
	1	350	520	540	-	54	15
	100	280	470	510	-	45	8
ПНБИ (100%)	-	-	550	560	63	5	-
ПФС (40%) + + ПНБИ (60%)	-	-	500	510	47	11	-
	8	280	555	540	63	18	-

* Условия испытания: среда воздух, скорость подъема температуры 6 град/мин.

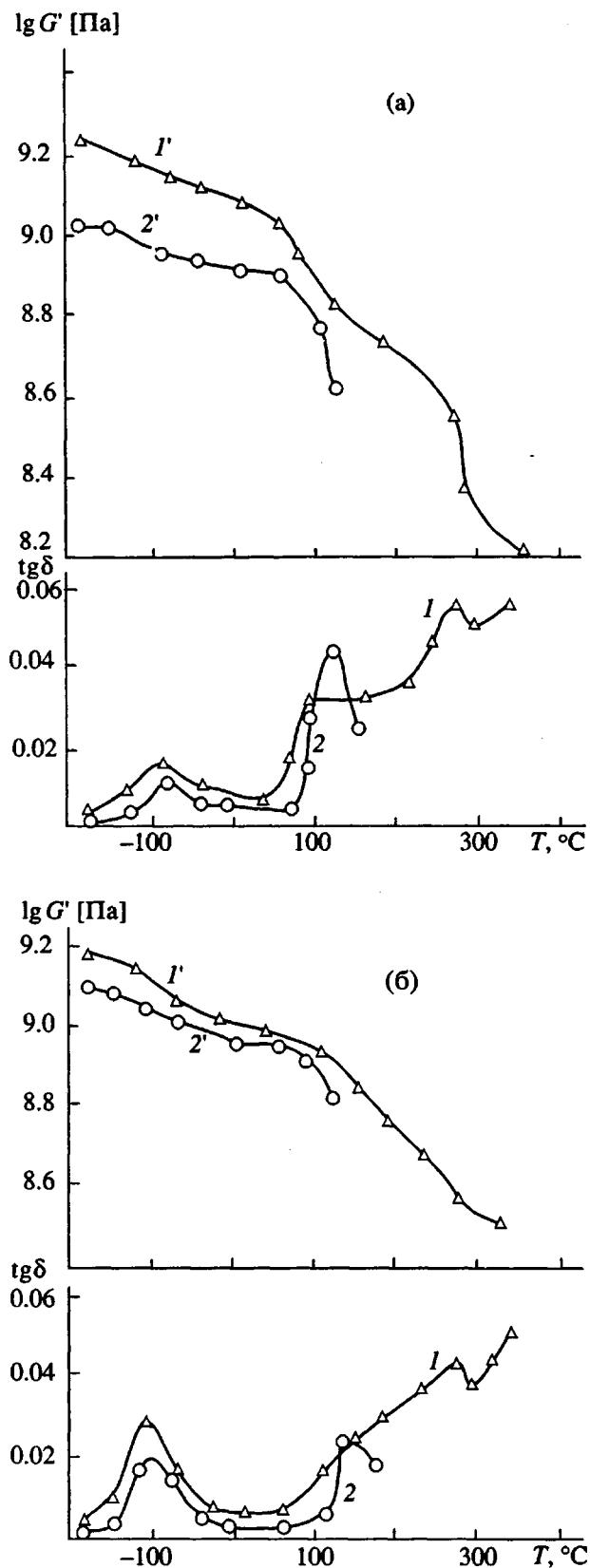


Рис. 5. Зависимости $\text{tg}\delta$ (1, 2) и $\lg G'$ (I' , $2'$) от температуры для образцов ПФС-ПНБИ состава (мас. %) 40 + 60 (а) и 20 + 80 (б), отпрессованных при 220°C: 1, I' – первое нагревание до 320°C; 2, $2'$ – повторное нагревание.

полимерной структуры в результате взаимодействия ПФС с ПНБИ. Концентрационные зависимости G' и G'' в области β -перехода ПНБИ для исходных образцов существенно отличаются от зависимости для образцов, нагретых до 320°C. Величина G' с увеличением концентрации ПФС для исходных образцов возрастает, а для образцов, прогретых до 320°C, снижается (рис. 6).

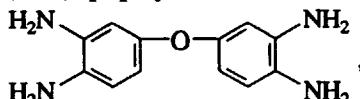
В исследованном диапазоне соотношений ПФС и ПНБИ зависимость максимума G'' от концентрации ПНБИ в области β -перехода ПНБИ может быть описана уравнением $\lg G'' = 6.973 + 0.0069 c_{\text{ПНБИ}}$, где G'' выражено в Па, а концентрация в мас. %. После нагревания до 320°C значения $\lg G''$ укладываются на прямую (рис. 6, прямая 2), описываемую уравнением $\lg G'' = 5.733 + 0.0205 c_{\text{ПНБИ}}$. Изменения такого рода под действием высоких температур, по-видимому, связаны с взаимодействием ПФС с ПНБИ. На кривых, описывающих зависимость логарифма модуля потерь от температуры (рис. 4), в области 70 - 140°C для смесей ПФС с ПНБИ наблюдается нехарактерный для ПНБИ максимум, сопровождающийся падением G' . По-видимому, это отражает процесс расстекловывания ПФС, на который, судя по замедлению падения G' в области 130 - 200°C (рис. 4, 5), накладывается процесс кристаллизации ПФС.

Увеличение содержания ПНБИ в смеси приводит к снижению величины максимума G'' и смещению его в область более высоких температур (рис. 4, кривые I' - $3'$). Это, возможно, обусловлено повышением энергозатрат, необходимых для реализации α -релаксационного процесса ПФС из-за взаимодействия ПФС с ПНБИ. На зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры в области 100 - 200°C наблюдается плечо (рис. 5а, кривая 1) или монотонный рост величины $\text{tg}\delta$ (рис. 5б, кривая 1). Размытый характер максимумов на зависимости $\text{tg}\delta = f(T)$ связан с тем, что расстекловывание ПФС создает возможность его кристаллизации, приводящей к снижению подвижности макромолекул. Прогревание образцов до 320°C (рис. 5) способствует при последующем нагревании расстекловыванию ПФС в виде хорошо выраженого максимума на зависимости $\text{tg}\delta$ от температуры и снижению G' . Наблюдаемые эффекты связаны, очевидно, с разрушением кристаллической структуры ПФС в процессе плавления.

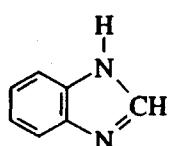
Следует отметить, что после прогревания образца до 320°C повышение $\text{tg}\delta$, характеризующее начало процесса расстекловывания ПФС, смещается в область более высоких температур. Это может свидетельствовать об образовании более теплостойких структур, возможно, вследствие взаимодействия ПФС с ПНБИ в процессе плавления ПФС.

С целью выяснения природы возможного химического взаимодействия между ПФС и ПНБИ исследовали взаимодействие ПФС с модельными

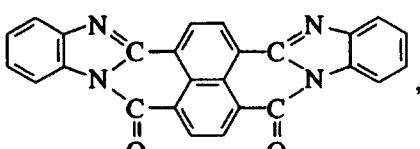
соединениями, такими, как тетрааминодифенил-оксид (ТАДФО) формулы



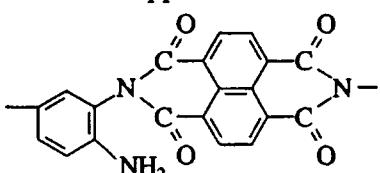
бензимидазол



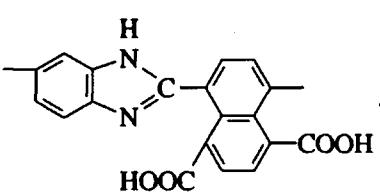
и 1,2-бис-(нафтоиленбензимидазол) (НБИ) формулы



модельного аналога ПНБИ, не имеющего концевых аминогрупп, полученного взаимодействием диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с диамином. Выбор модельных соединений объясняется тем, что используемый полигетероарилен имеет разнозвенную структуру. Кроме концевых амино- и карбоксильных групп, ПНБИ может содержать в своей структуре недоциклизованные фрагменты



и



Наличие NH₂-группы подтверждается присутствием полосы 1610 см⁻¹ в ИК-спектре ПНБИ.

Таблица 3. Результаты исследования элементного состава бензимидазола, ТАДФО, ПФС, продуктов, выделенных из гель-золь-фракций

Состав продукта исследования, %	Содержание элемента, %			
	C	H	S	N
Бензимидазол	71.10	1.90	—	27.0
ТАДФО	64.20	6.20	—	23.70
ПФС	63.56	3.32	28.0	—
ПФС, термообработка 8 ч	63.65	3.87	28.83	—
ПФС (60%) + бензимидазол (40%). Расчетные данные	61.60	3.00	17.30	16.20
Продукт из золь-фракции композиции, указанной выше	67.30	4.39	15.68	10.65
Продукт из гель-фракции композиции, указанной выше	56.40	3.56	15.68	6.48
ПФС (50%) + ТАДФО (50%). Расчетные данные	63.20	5.10	14.42	12.10
Продукт из золь-фракции композиции, указанной выше	67.62	4.58	13.97	6.35
Продукт из гель-фракции композиции, указанной выше	65.78	3.94	14.38	9.67

Исходный ПФС нерастворим в ацетоне, бензимидазол и ТАДФО растворяются в ацетоне полностью. Термообработанные в течение 8 ч при 280°C композиции ПФС с бензимидазолом и ТАДФО экстрагировали 20 ч свежими порциями кипящего ацетона. Количество растворимой части для композиции состава 60 мас. % ПФС + 40 мас. % бензимидазола составляло 31%, а для композиции 50 мас. % ПФС + 50 мас. % ТАДФО – 36%.

В табл. 3 приведены результаты исследования элементного состава бензимидазола, ТАДФО, ПФС, а также продуктов, выделенных из фракций гель-золь-анализа термообработанных композиций.

Как видно из полученных данных, в золь-фракциях исследуемых композиций появляется значительное количество серосодержащих соединений, в то время как термообработанный ПФС нерастворим в ацетоне. Это связано, очевидно, с деструктивными процессами в ПФС во время термообработки в присутствии бензимидазола и ТАДФО. В ходе анализа ИК-спектров продуктов экстракции термообработанных смесей ПФС с бензимидазолом и ТАДФО выделены пики, отвечающие фениленсульфидной структуре.

Из термомеханических и ИК-спектроскопических исследований и данных микроанализа гель-, золь-фракций следует, что, несмотря на высокую химическую устойчивость ПФС, в нем в присутствии бензимидазола и ТАДФО сравнительно легко протекают химические реакции деструкции и структурирования. Это согласуется с имеющимися в литературе данными об ускорении термоструктурирования ПФС под действием аминов [6]. Механизм ускоряющего действия, вероятно, связан с образованием тиоамидных связей и их перегруппировкой. Так, в работе Ханчека [7] впервые было установлено, что при получении ПФС с использованием 4-хлорнитробензола с сульфидом натрия после восстановления нитрогруппы до аминогруппы образуется тиоамид с последующей его перегруппировкой в аминосульфид. На основании

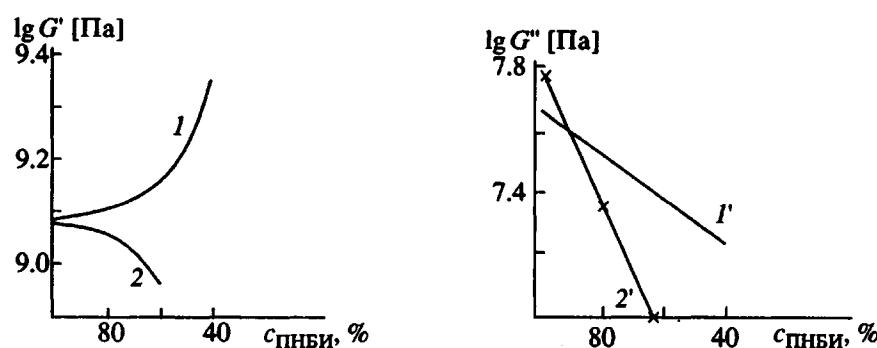
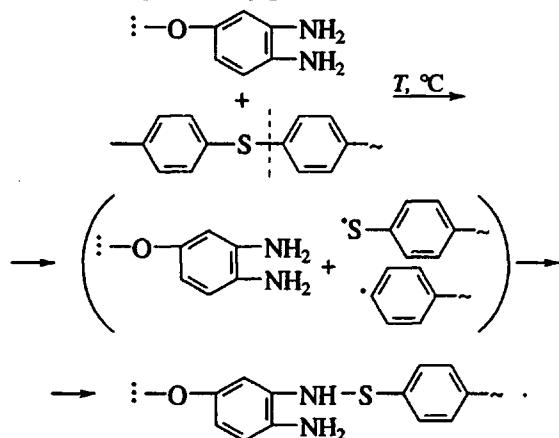
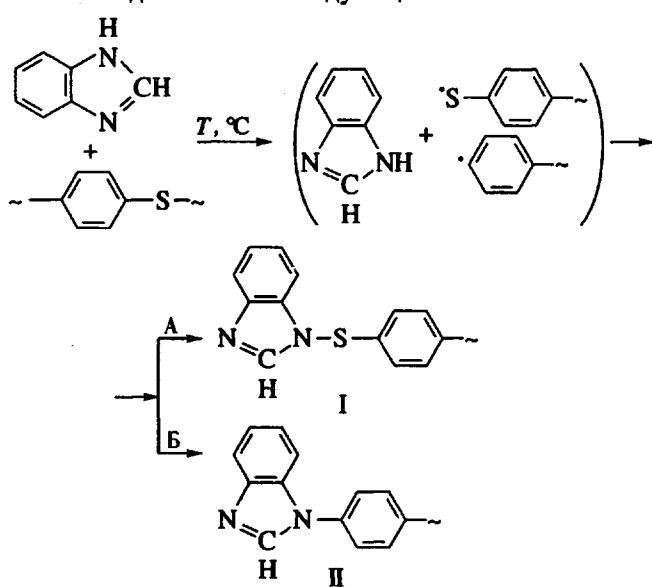


Рис. 6. Зависимости $\lg G'$ (1, 2) и $\lg G''$ (1', 2') от концентрации ПНБИ в области β -перехода ПНБИ для образцов, отпрессованных при 220°C. 1, 1' – для исходных образцов; 2, 2' – для образцов, прогретых до 320°C.

этого можно предположить, что при нагревании полифениленсульфида и ТАДФО аминогруппы активируют распад цепи ПФС с образованием тиильных и фенильных радикалов и последующим образованием разветвленных структур ПФС через образование аминосульфидов. Можно предположить такую схему реакций:

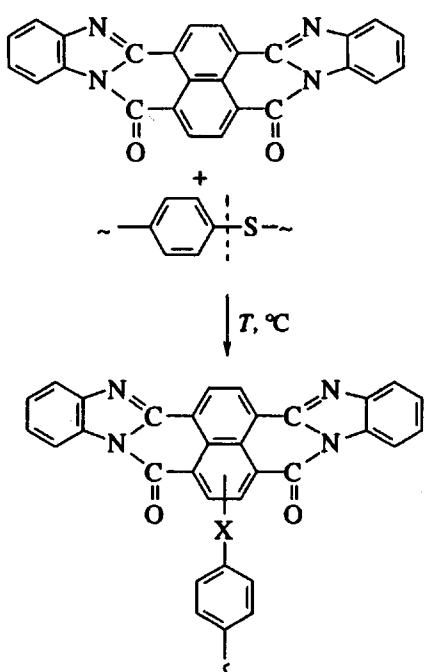


При нагревании ПФС с бензимидазолом сравнительно легко образуются тиильные и фенильные радикалы, которые могут взаимодействовать с бензимидазолом по следующей схеме:



Так как продукт II более устойчив при повышенных температурах, чем продукт I, то при 280°C более вероятной будет реакция по схеме Б.

Удалось выделить 6% растворимой части экстракцией кипящим ацетоном смеси состава 40 мас. % ПФС + 60 мас. % НБИ после термообработки при 280°C. Эта смесь до термообработки нерастворима в ацетоне. ИК-спектр продуктов экстракции содержит полосы, отвечающие фениленсульфидной структуре. В работах [8, 9] показано, что атомы водорода нафтильных и антраценовых ядер чрезвычайно подвижны и легко замещаются, вступая в реакции с серой и с полисульфидами. При нагревании ПФС с НБИ образующиеся фенильные и тиильные радикалы, очевидно, взаимодействуют с НБИ, замещая водороды нафтильного ядра. Реакцию взаимодействия можно представить схемой



где $X = -, S$.

Таким образом, при нагревании ПФС с полигетероариленами возможно взаимодействие

образующихся при высоких температурах тиильных и фенильных радикалов с аминогруппами и нафтильными группами ПНБИ, обусловливающее образование сшитой полимерной структуры.

Показано, что образующийся в процессе совместной термообработки смеси ПФС-ПНБИ композиционный материал имеет высокую тепло- и термостойкость. Получаемые в процессе переработки прессованием при 350°C (на 150°C ниже, чем требуется для переработки ПНБИ) образцы имели величину ударной вязкости в 2 - 3 раза выше, чем ударная вязкость исходных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Адырхаева Ф.И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 68.
2. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Коган А.С., Ткаченко А.С., Мисюров В.И., Якобсон Б.В., Глебычев Б.С. А. с. 583141 СССР // Б. И. 1977. № 45. С. 93.
3. Brady D.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 9. P. 2541.
4. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Аскадский А.А., Бычко К.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1298.
5. Цетлин Б.А., Гаврилова В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 362.
6. Lopez L.C., Wilkes G.L. // Macromol. Sci. Rev. Macromol.-Chem. Phys. 1989. V. 29 № 1. P. 83.
7. Hanczak H., Wejchan-Judek M. // Polym. Degrad. and Stab. 1990. V. 29. № 2. P. 247.
8. Неделькин В.И., Иванов И.С., Сергеев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 386.
9. Воронков М.Г., Анненкова В.З., Халауллин А.К., Антоник Л.М. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 235.

Structure and Properties of Materials Based on Poly(phenylenesulfide)-Poly(naphthylenebenzimidazole) Blends

V. B. Bazhenova, O. V. Vinogradova, I. A. Gribova, A. P. Krasnov, V. I. Nedel'kin,
Yu. P. Kvachev, G. L. Slonimskii, Ya. V. Genin, S. V. Vinogradova,
A. L. Ruslanova, and V. A. Sergeev

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

Abstract – The structure and properties of materials based on poly(phenylenesulfide)-poly(naphthylenebenzimidazole) blends were studied by thermomechanical methods, dynamic mechanical tests, IR spectroscopy, X-ray diffraction, dynamic thermogravimetry, and some other techniques.