

УДК 541.64 : 541.66.092.2/.4

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

B. B. Коршак и E. C. Кронгауз

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1409
II. Зависимость теплостойкости от строения звена макромолекулы	1410
III. Зависимость теплостойкости от строения цепи макромолекулы	1420
IV. Зависимость теплостойкости от реакционной способности макромолекулы	1430
V. Новые теплостойкие полимеры	1439

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проявляется большой интерес к теплостойким полимерам. Это вызвано запросами авиации, радиотехники, ракетной техники и других областей, которые требуют применения все более теплостойких материалов.

Полимеры, применяемые в качестве электрической изоляции и рабочих деталей в различных машинах и аппаратах, должны работать при повышенных температурах длительное время и при этом сохранять свои механические показатели. Однако длительное воздействие высокой температуры оказывает вредное влияние на полимеры, вызывая их разрушение как в результате непосредственного действия температуры, так и вследствие быстрого протекания при повышенных температурах химических реакций под воздействием кислорода, воды и других химических реагентов.

Следует отметить прежде всего, что само понятие теплостойкость достаточно неопределено и поэтому смысл, вкладываемый в него различными авторами, часто бывает неодинаков. Мы условимся под теплостойкостью понимать ту температуру, при которой еще сохраняется форма полимеров и комплекс присущих ему механических свойств. Теплостойкость в определенном смысле соответствует температуре плавления или размягчения полимеров.

Следует заметить, что механическая прочность полимеров изменяется под влиянием температуры, как это показано на рис. 1.

Таким образом, теплостойкость при нулевой нагрузке будет соответствовать температуре размягчения полимера. Чем больше нагрузка, тем ниже должна быть температура, чтобы полимер сохранял при этом необходимую прочность. Поэтому для полной характеристики теплостойкости полимера необходимо знать нагрузку, при которой она определялась.

Следовательно, между теплостойкостью, понимаемой как предельная температура, при которой полимер еще выдерживает данную нагрузку и температурой размягчения полимера имеется непосредственная связь, которую в общем виде можно выразить следующим соотношением:

$$\tau = b \cdot t_{\text{разм.}}$$

где τ — теплостойкость в $^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{разм.}}$ — температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$; b — коэффициент, который представляет величину $b = 1 - \frac{\sigma_{\tau}}{\sigma_0}$, где σ_{τ} — нагрузка в kg/cm^2 при температуре τ ; σ_0 — нагрузка в kg/cm^2 при 0° .

Аналогичную формулу предложили Ратнер, Френкель и Новожилова⁸, подробно рассмотревшие различные аспекты ее приложения.

Эти же авторы описывают различные методы испытания и оценки теплостойкости полимеров.

Очень широко употребляется также такой термин, как термостойкость, под которым понимается способность полимеров сохранять неизмененными свои технические свойства и строение при высоких температурах. Термостойкость зависит от прочности связей между атомами в полимерной молекуле и способности последней к различным, в первую очередь деструктивным, превращениям.

Для характеристики полимеров пользуются также и такими понятиями, как

жаростойкость или температура деформации, которые определяются по специальным стандартам. Весьма удобной характеристикой для сравнения эксплуатационных свойств полимеров может явиться температура, при которой происходит потеря прочности полимеров на 50% по сравнению с исходной.

Интерес к этой важной области химии полимеров непрерывно возрастает, что находит свое отражение в литературе, многочисленных статьях, обзорах и монографиях¹⁻¹⁰.

В настоящем обзоре мы поставили своей задачей рассмотреть и обобщить опубликованные за последнее время данные о зависимости теплостойкости полимеров от их строения и на этой основе дать картину современного состояния проблемы в целом.

II. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Рассмотрение зависимости теплостойкости от строения макромолекулы представляет одну из важнейших сторон широкой проблемы изучения связи между строением полимера и его свойствами. С этой точки зрения существенным является как строение звена макромолекулы, так и строение самой макромолекулы в целом, а также и взаимодействие полимерных молекул, определяющее структуру полимера, состоящего из этих макромолекул. Поэтому мы рассмотрим отдельно зависимости, какие можно выявить между строением звена полимера, строением макромолекулы и, наконец, структурой всего полимера в целом, обратив особое внимание на поведение полимера при высоких температурах.

Строение звена макромолекулы — важнейший фактор, определяющий температуру плавления полимеров. На рис. 2 показана диаграмма, иллюстрирующая тот интервал, в котором лежат температуры плавления полимеров, принадлежащих к различным классам. Из этой диаграммы ясно видно различие между каждым типом полимеров. Температуры плавления, лежащие ниже нуля, встречаются лишь у полимерных виниловых эфиров, гетероцепных полиэфиров и полисилокса-

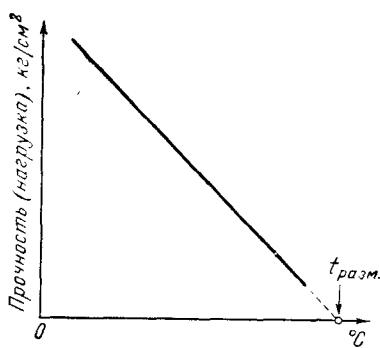


Рис. 1. Зависимость прочности полимера от температуры

жаростойкость или температура деформации, которые определяются по специальным стандартам. Весьма удобной характеристикой для сравнения эксплуатационных свойств полимеров может явиться температура, при которой происходит потеря прочности полимеров на 50% по сравнению с исходной.

Интерес к этой важной области химии полимеров непрерывно возрастает, что находит свое отражение в литературе, многочисленных статьях, обзирах и монографиях¹⁻¹⁰.

В настоящем обзоре мы поставили своей задачей рассмотреть и обобщить опубликованные за последнее время данные о зависимости теплостойкости полимеров от их строения и на этой основе дать картину современного состояния проблемы в целом.

нов. Чем выше мы поднимаемся по шкале температур, тем меньше представителей остается на диаграмме. В интервале до 200° находятся основная масса полимеров и только такие группы полимеров, как полифенилены, полиарилаты, полибензимидазолы, некоторые полисилоксаны, полихелаты, полипирромеллитимиды и полипиразолы, имеют представителей, которые плавятся выше 300°. Если обратить внимание на строение элементарного звена перечисленных полимеров, то легко заметить, что почти все они имеют в своем составе циклы, т. е. относятся к группе циклоцепных полимеров.

Наличие различных циклов в цепи макромолекулы у циклоцепных полимеров сообщает ей большую жесткость и является причиной возникновения больших межмолекулярных сил, обеспечивающих высокую температуру плавления.

В противоположность рассмотренным циклоцепным полимерам, обычные линейно-цепные полимеры, примером которых являются многочисленные винильные полимеры имеют звено, состоящее только из отдельных атомов углерода, вытянутых в прямую линию: $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$. Большая гибкость подобной цепи и слабые межмолекулярные силы обуславливают более низкие температуры плавления таких и подобных им полимеров.

Температура плавления (размягчения) винильных полимеров зависит от природы и количества заместителей в звене, а также и от строения самой цепи (стереорегулярность, сшивки и т. п.), что будет подробнее рассмотрено ниже.

Существенное влияние оказывает также длина звена, природа атомов, входящих в состав звена, а также возможность образования водородных связей. Так, на примере полиамидов и полиэфиров давно установлено, что полимеры, имеющие четное число метиленовых групп в звене, плавятся при более высоких температурах, чем аналогично построенные соединения с нечетным числом атомов в звене. На рис. 3 и 4 показано, как изменяется по данным Коршака и сотрудников¹¹ температура плавления полиэфиров этиленгликоля и эйкозаметиленгликоля с дикарбоновыми кислотами с четным и нечетным числом метиленовых групп в звене. Аналогичная картина наблюдается для полиамидов, как это показано на рис. 5¹².

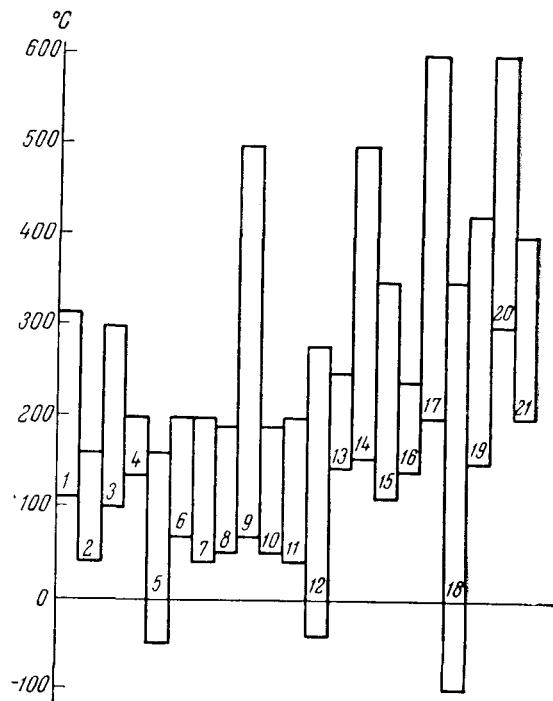


Рис. 2. Интервалы температур плавления (размягчения) различных классов полимеров: 1 — полимерные углеводороды, 2 — полимерные хлорпроизводные, 3 — полимерные фторпроизводные, 4 — полимерные спирты, 5 — полимерные виниловые эфиры (простые), 6 — полимерные виниловые эфиры (сложные), 7 — полимерные акриловые эфиры, 8 — полимерные диены, 9 — полифенилены, 10 — полиэфиры простые, 11 — полиасетали, 12 — сложные полиэфиры, 13 — поликарбонаты, 14 — полиарилаты, 15 — полиамиды, 16 — полиуретаны, 17 — полибензимидазолы, 18 — полисилоксаны, 19 — полихелаты, 20 — полипирромеллитимиды, 21 — полипиразолы

Замена метиленовой группы на атом кислорода сначала приводит к повышению температуры плавления, как это легко увидеть, сравнив полиэтилен (т. пл. 115°) с полиформальдегидом (т. пл. 185°). Однако при более длинном звене температура плавления простых и сложных полиэфиров понижается. Особенно отчетливо это видно на примере полиэфиров триэтиленгликоля, которые плавятся ниже 0° , как это показано на рис. 6¹³.

Введение в полимерную цепь амидной группировки $-\text{NCO}-$, наоборот, вызывает резкое повышение температуры плавления об-

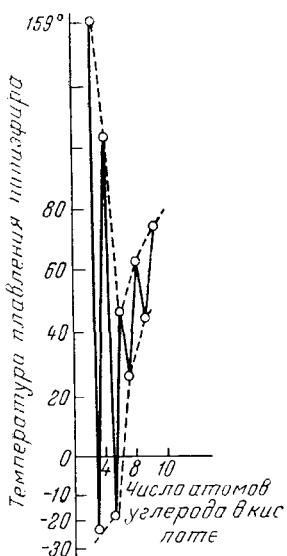


Рис. 3. Изменение температуры плавления полиэфиров этиленгликоля

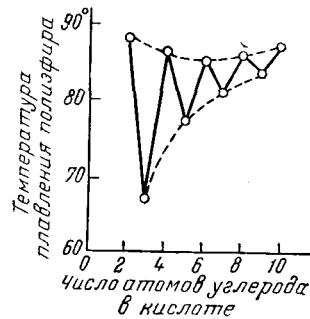


Рис. 4. Изменение температуры плавления полиэфиров эйказаметиленгликоля

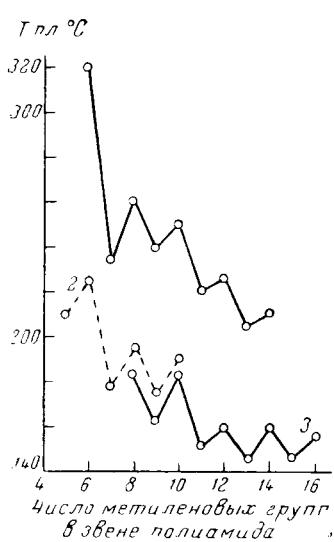


Рис. 5

Рис. 5. Изменение температуры плавления полиамидов различного строения в зависимости от числа метиленовых групп в молекулах исходных мономеров: 1 — полиамиды из гексаметилендиамина и различных дикарбоновых кислот; 2 — полиамиды из ω -аминокислот; 3 — полиамиды из тетраметиленгликоля и различных диизоцианатов

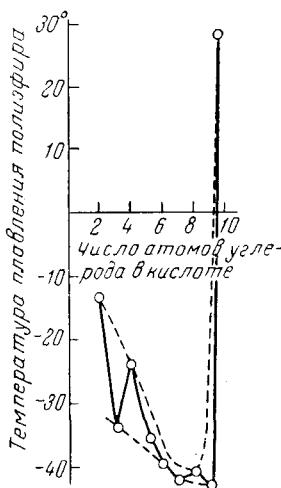


Рис. 6

Рис. 6. Изменение температур плавления полиэфиров триэтиленгликоля

разующихся при этом полиамидов, что, по-видимому, связано с увеличением сил, действующих между макромолекулами.

Влияние замещения в цепи, а также общую зависимость между температурами плавления гетероцепных полимеров и строением их цепи можно проследить, сравнивая гетероцепные полимеры, содержащие в макромолекуле различные гетероатомы.

Коршак и Фрунзе^{14, 15} показали, что существует вполне определенная зависимость температуры плавления полиамидов от химического строения звена. У алифатических полиамидов, эти зависимости настолько просты, что их оказалось возможным выразить при помощи эмпирического линейного уравнения, связывающего температуру плавления полиамидов с его гетероцепной характеристикой: $Y=aX+b$, где Y — температура плавления полиамида, X — гетероцепная характеристика, представляющая собой отношение числа групп, включающих гетероатомы, к числу метиленовых групп в %, a и b — константы, характеристические для каждого ряда полиамидов.

Исследуя это явление на полиамидах, авторы предложили рассматривать последние как сополимеры полиэтилена и изоциановой кислоты (HNCO) и показали, что взаимное расположение этих компонентов не оказывает влияния на температуру плавления полимеров, которая

зависит лишь от соотношения $\frac{\text{CO}=\text{NH}}{\text{CH}_2=\text{CH}_2}$, т. е. от молярного процента амидных групп в полимере.

Было показано, что это справедливо не только в ряду полиамидов, но и в других рядах гетероцепных полимеров: полимочевин, полиуретанов, полиэфиров, полиангидридов и др. (табл. 1). Во всех этих ря-

ТАБЛИЦА 1

Уравнения, выражающие зависимость между температурой плавления и гетероцепной характеристикой различных групп полимеров^{14, 15}

Группа полимеров	Уравнение
Полимочевины с четным числом метиленовых групп в звене	$Y=8,4X+110$
Полиамиды с четным числом метиленовых групп в звене	$Y=7X+110$
Те же полиамиды по другим данным	$Y=7X+125$
Полиамиды из дикарбоновых кислот с нечетным и диаминов с четным числом метиленовых групп	$Y=6,2X+110$
Полиамиды из дикарбоновых кислот с четным и диаминов с нечетным числом метиленовых групп	$Y=5,6X+110$
Полиамиды из дикарбоновых кислот и диаминов с нечетным числом метиленовых групп	$Y=4,5X+110$
Полиуретаны с четным числом метиленовых групп в звене	$Y=3,5X+110$
Полиамиды с сульфидной серой в цепи	$Y=3X+110$
Полиамиды с эфирным кислородом в цепи	$Y=1,9X+110$
Полиангидриды с четным числом метиленовых групп в звене	$Y=-2,5X+110$
Полиэфиры с четным числом метиленовых групп в звене	$Y=-3X+110$
Полиэфиры с нечетным числом метиленовых групп в звене	$Y=-3,6X+110$
Полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп	$Y=-3,6X+110$

дах была найдена линейная зависимость, которая графически изображена на рис. 7. Графики температур плавления пересекаются в точке, соответствующей температуре плавления полиэтилена, т. е. тогда, когда число амидных или других групп равно нулю.

Следует отметить, что при введении в полимерную цепь ароматических или гидроароматических ядер, гетероатомов или боковых групп, все зависимости, как мы покажем далее, приобретают более сложный характер. Замещение атомов водорода у метиленовых групп другими

атомами или группами оказывает большое влияние на температуру плавления полимера. При этом играет большую роль как природа заместителей, так и их количество и порядок расположения в цепи и в пространстве.

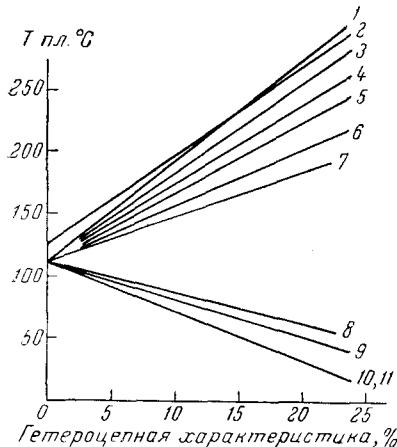


Рис. 7

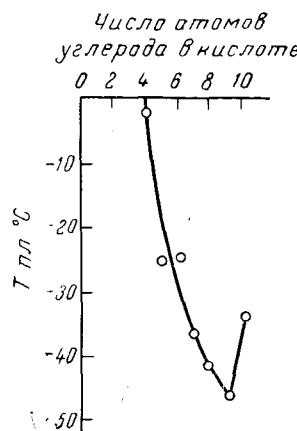


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость температуры плавления от гетероцепной характеристики: 1 — полимочевины; 2 — полиамиды с четным числом CH_2 -групп в диамине и кислоте; 3 — те же полиамиды (по измерению истинных термодинамических точек плавления); 4 — полиамиды из диаминов с четным и кислот с нечетным числом CH_2 -групп; 5 — полиамиды из диаминов с нечетным и кислот с четным числом CH_2 -групп; 6 — полиамиды из диаминов и кислот с нечетным числом CH_2 -групп; 7 — полиуретаны; 8 — полиангидриды с четным числом CH_2 -групп в звене; 9 — полиэфиры из гликолей и кислот с четным числом CH_2 -групп в звене; 10 — полиэфиры с нечетным числом CH_2 -групп в кислоте и гликоле; 11 — полиангидриды с нечетным числом CH_2 -групп

Рис. 8. Изменение температур плавления полиэфиров пропиленгликоля

Введение одного заместителя в каждое звено атактического полимера в большинстве случаев снижает температуру плавления. Так, полиэтилен плавится выше, чем поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол, как это показано в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Температура плавления и размягчения полимеров типа $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$

Название полимера	Т. пл. или разм., °C
Полиэтилен	115
Поливинилхлорид	80
Поливинилфторид	200
Поливинилацетат	70
Полистирол	90
Полипропилен	80

ТАБЛИЦА 3

Температура плавления полимеров типа $-\text{CH}_2-\text{CX}_2-$

Название полимера	Т. пл. или разм., °C
Поливинилиденхлорид	185
Поливинилиденфторид	170
Полиметилметакрилат	125
Поли- α -метилстирол	160
Полиметакрилонитрил	115

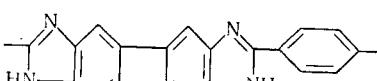
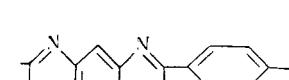
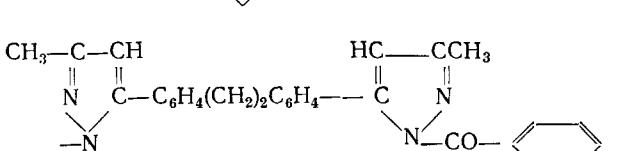
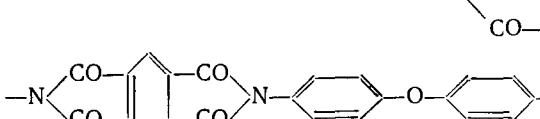
Таким образом, мы видим, что в большинстве случаев, за исключением поливинилфторида, введение одного заместителя в полиэтиленовое звено понижает температуру размягчения. Однако иная картина наблюдается у стереорегулярных полимеров, которые, как правило, плавятся выше, чем полиэтилен, о чем будет подробнее сказано ниже.

Біннане нуржіор 8 жетін жа ремінепатрій нағарненің нағыннепе			
Кодынан жағынан	Параллель	Параллель	Параллель
—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	115	17	
	380	19	—CH ₂ —CH ₂ —
	45	20	—O(CH ₂) ₂ OCCO(CH ₂) ₆ CO—
	264	21	—O(CH ₂) ₆ OCCO—
	225	22	—O—  —O—CO—
	500	23	—O—  —O—CO—
	172	22	—O—  —OOC(CH ₂) ₆ CO—
	350	11	—NH(CH ₂) ₆ NHCO—
	80	23	—O(CH ₂) ₂ OCCO(CH ₂) ₆ CO—
	330	11	—O(CH ₂) ₆ OCCO—
	238	24	—OCH ₂ —  —CH ₂ —O—CO—
	290	25	—OCH ₂ —  —CH ₂ —O—CO—
	258	11	—HN—  —NH—CO(CH ₂) ₄ CO—
	300	26	—HN—  —NHCO(CH ₂) ₄ CO—
	165	26	—HN—  —NHCO(CH ₂) ₄ CO—
	250	26	—NH(CH ₂) ₆ NH—CO(CH ₂) ₄ CO—
	630	27	—O—  —CO—
			—O—  —CO—

Формула 386а
T, ми. жыл
параметры
Герман Га

ТАБЛУА 4

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

Формула звена	Т. пл. или разм., °C	Ссылки на литературу
	600	28
	500	28
	280	29
	400	30,31

Точно также, введение заместителей в молекулы полиамидов, полиэфиров и других полимеров, приводит к снижению температур плавления (размягчения), как это видно на примере полиэфиров пропиленгликоля и различных дикарбоновых кислот¹³. Эти полиэфиры плавятся ниже нуля, как это показано на рис. 8.

Введение двух заместителей приводит как к повышению, так и к понижению температуры плавления полимеров, как это видно из данных табл. 3.

Жесткость полимерной цепи, создающая препятствия для свободного вращения вокруг простых связей, может быть достигнута введением в макромолекулу различных атомов и групп. Так, политетрафторэтилен имеет т. пл. 330° в отличие от полиэтилена, плавящегося при 115° , хотя силы межмолекулярного взаимодействия у этих двух полимеров почти одинаковы. Было найдено, что потенциальный барьер, препятствующий свободному вращению вокруг С—С-связей для гексафторэтана (4550 кал) намного выше, чем для этана (3000 кал); если допустить, что аналогичные потенциальные барьеры сохраняются и в полимерах, то эти представления, по мнению Бильмейера¹⁶, могут объяснить высокие температуры плавления фторполимеров как результат большей жесткости полимерной цепи, благодаря экранирующему эффекту плотно упакованных атомов фтора.

Более высокие температуры плавления полимеров, полученных из разветвленных α -олефинов, по сравнению с полимерами линейных α -олефинов, также можно объяснить увеличением жесткости полимерной цепи при введении заместителей, наличие которых препятствует свободному вращению вокруг углерод-углеродных связей. В случае атактических полимеров, увеличение жесткости полимерной цепи при введении заместителей, как правило, компенсируется уменьшением межцепного взаимодействия, вызываемым нарушением симметрии молекулы и плотности упаковки от введения заместителей.

Циклоцепные полимеры, содержащие карбо- или гетероциклы в полимерной цепи, в большинстве случаев отличаются высокой теплостойкостью.

В табл. 4 приведены температуры плавления (размягчения) ряда циклоцепных полимеров и для сравнения указаны температуры плавления аналогичных по строению полимеров, но не содержащих циклов.

Введение *p*-фениленовых групп в цепь полимера приводит всегда к повышению температуры плавления (см. табл. 4).

Повышение теплостойкости полимеров, в данном случае, также нельзя объяснить увеличением когезионных сил, так как инкремент энергии этих сил для фенильных групп почти такой же, как и для шести групп CH_2 (определен путем сравнения точек плавления и скрытых теплот испарения ароматических и алифатических соединений с одинаковым числом атомов углерода). Более того, кристаллическая структура полиэтилентерефталата указывает на то, что расстояния между атомами соседних макромолекул являются обычными ван-дер-ваальсовскими. Значительное повышение температуры плавления полимеров при введении в цепь ароматического кольца должно быть обусловлено жесткостью цепи, вероятно, связанной также с сопряжением.

Особенно наглядно влияние ароматических циклов в цепи на теплостойкость полимеров можно проследить на новом классе полимеров — полиарилатах.

Сопоставление температур размягчения полиарилатов адициновой кислоты с соответствующими полиарилатами терефталевой кислоты, синтезированными и исследованными Коршаком и Виноградовой¹⁰, показало, что замена в полиэфирной цепи остатков алифатической кислоты на ароматическую (терефталевую) значительно повышает температуру размягчения полиарилатов. Так, например, температура размягчения полиарилата гидрохинона с адициновой кислотой равна 225°, в то время как полигидрохинонтерефталат не плавится до 500° (табл. 4). Полиарилаты адициновой кислоты обладают более высокими температурами размягчения, чем соответствующие полиарилаты себациновой кислоты, что, по-видимому, связано с уменьшением жесткости полимерных цепей в последнем случае, вследствие уменьшения концентрации ароматических ядер.

При введении в полимерную цепь 1,4-нафтиловых и 1,4-дифенильных групп также наблюдается повышение температуры плавления полимеров по сравнению с соответствующими соединениями, содержащими лишь одно фенильное ядро (табл. 4).

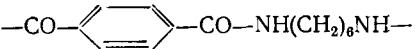
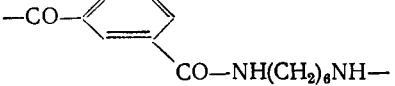
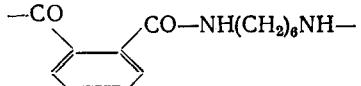
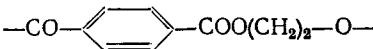
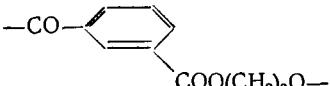
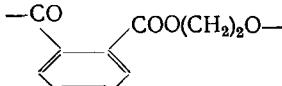
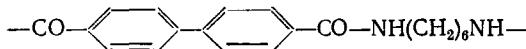
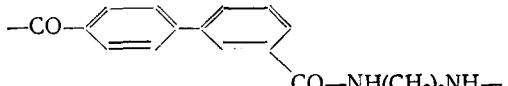
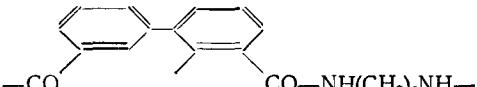
Интересно отметить, что гидрированные ароматические кольца также вызывают повышение температуры плавления, иногда еще более значительное, чем ароматические, как это видно из данных табл. 4. Весьма эффективны также различные гетероциклы, введение которых в макромолекулу сильно повышает температуру плавления полимеров (см. табл. 4). К их числу относятся полибензимидазолы, полипиразолы, полипирромеллитимиды и др.

Приведенные примеры показывают, что циклы, замещенные в пара-положении, весьма сильно повышают температуры плавления полимеров. Совершенно иначе влияют орто- и мета-замещенные циклы. Их присутствие приводит обычно к понижению температуры плавления, как это видно на примерах, приведенных в табл. 5, а также снижает кристалличность.

Коршак и Виноградова²³ показали, что температура размягчения полиарилата зависит от взаимного расположения функциональных групп как в кислоте, так и в диоле. Полиэфиры кислот и диолов, имеющие функциональные группы в пара-положении, имеют более высокие температуры размягчения, чем полиэфиры исходных компонентов, у которых функциональные группы находятся в мета-положении. Так, полиарилаты резорцина с терефталевой и изофталевой кислотами размягчаются значительно ниже соответствующих полиарилатов гидрохинона; полиарилаты терефталевой и изофталевой кислот с дианом, *p,p'*-

ТАБЛИЦА 5

Влияние изомерии замещения в цикле на температуру плавления полимера

Формула звена	Т. пл. или разм., °C	Ссылки на ли- терату- ру
	350	11
	150	11
	50	11
	256	11
	103	11
	63	11
	360	11
	140	11
	142	11

диоксигексафенилксилолом и диоксинафталином также подтвердили эту закономерность^{23, 27, 32}.

Энергия свободного вращения или энергия преодоления потенциального барьера, препятствующего вращению, выражается величиной порядка 1—5 ккал/моль, т. е. того же порядка, что и энергия когезии. Потенциальные барьеры вращения вокруг простых связей С—С, смежных с двойной связью (С=С), ниже, чем в насыщенных молекулах^{33, 34}.

Таким образом, введение в полимерную молекулу двойных связей увеличивает ее гибкость, что выражается в понижении температуры размягчения полимера. Наоборот, присутствие сопряженных двойных и тройных связей в полимерной молекуле обуславливает ее жесткость и высокую температуру размягчения полимера³⁵. Так, «карбин»³⁶, представляющий линейный полимер с системой сопряженных тройных

связей ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)_x, не изменяется до температуры 2300°. Поливинилены³⁷, получаемые дегидрированием поливинилового спирта: ($-\text{CH}=\text{CH}-$)_x, не изменяются при нагревании до 800°.

Прочность связей между атомами в звене имеет большое значение для теплостойкости полимеров. В табл. 6 приведены данные о прочности связей отдельных элементов друг с другом.

ТАБЛИЦА 6
Энергии связей атомов друг с другом³⁸

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
C—C	80,0	Sb—Sb	42,0
S—S	63,0	Ge—Ge	39,2
P—P	53,0	As—As	39,0
Se—Se	50,0	N—N	37,0
Te—Te	49,0	O—O	34,0
Si—Si	45,0		

ТАБЛИЦА 7
Энергии связей различных элементов друг с другом³⁸

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
B—O	119,3	C—N	66,0
B—N	104,3	As—O	64,5
Si—O	89,3	Al—C	61,6
B—C	89,0	C—S	61,5
P _{III} —O	81,7	Si—S	60,9
C—O	79,0	C—Si	57,6

Способностью к образованию полимеров отличаются те элементы, энергия связи у которых лежит выше 37 ккал/моль. При более низких значениях энергии связи образования гомоцепных полимеров не наблюдается, как это видно на примере азота и кислорода. Наиболее ярко эта способность проявляется у углерода, отличающегося наибольшей энергией связи. В случае гетероцепных полимеров картина резко меняется и число элементов, способных давать гетероцепные полимеры, сильно возрастает.

В табл. 7 приведены энергии связей, типичные для гетероцепных полимеров; из таблицы видно, что эти величины довольно значительны и во многих случаях превосходят энергии связей гомоцепных полимеров. Поэтому в большинстве случаев гетероцепные полимеры представляют собой прочные, твердые, высокоплавкие вещества.

На основании изучения полимеров с неорганическими цепями молекул Андрианов³⁹ пришел к заключению, что стабильность связи Э—Э' будет тем выше, чем меньше ионогенность таких связей, образующих главную цепь, т. е. чем ближе средняя электроотрицательность двух элементов, образующих связь, к электроотрицательности атома углерода, которая равна 2,5. В табл. 8 приведены значения электроотрицательности ряда элементов.

Андрианов указывает³⁹, что примером реализации такой возможности построения элементоорганических полимеров являются полиорганосилоксаны и полиалюмоорганосилоксаны, цепи которых построены из чередующихся атомов электроположительного кремния и алюминия и электроотрицательного кислорода, а средняя электроотрицательность связи этих двух элементов приближается к электроотрицательности углерода. Эти цепи воспроизводят скелет существующих в природе неорганических полимеров — кварца и алюмосиликатов, они термически и гидролитически устойчивы.

Существенное значение имеет также прочность связей между заместителем и основной цепью. Так, поливинилхлорид является термиче-

ТАБЛИЦА 8
Электроотрицательность элементов³⁹

Группа			
III	IV	V	VI
B —2,0	C —2,5	N —3,0	O —3,5
Al —1,5	Si —1,8	P —2,1	S —2,5
	Ge —1,8	As —2,0	Se —2,4
	Ti —1,6	V —1,9	
	Sn —1,7	Sb —2,1	Te —2,1
	Zr —1,5		Mo —2,1
	Pb —1,6		W —2,0

ски малоустойчивым полимером, вследствие легкого отщепления хлористого водорода. Это же относится к поливинилиденхлориду, поливиниловому спирту и аналогично построенным соединениям. Эти соображения относятся также и к боковым цепям. Так, более высокая термостойкость пентона [полимера 3,3-бис(хлорметил)оксациклобутана] объясняется тем, что атом углерода, соседний с хлорметильной группой, не имеет водорода, необходимого для образования хлористого водорода.

Из рассмотренных данных видна та зависимость, которую можно обнаружить между строением звена и свойствами полимера. Однако этим не исчерпывается проблема связи между теплостойкостью и строением полимера. Большое влияние оказывают и другие факторы, которые будут рассмотрены нами далее. Это — строение самой макромолекулы и ее различные изменения при повышенной температуре.

III. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Ряд особенностей строения макромолекулы имеет не меньшее значение, чем строение звена. К числу их относятся регулярность построения цепи, наличие разветвлений или сшивок между цепями, способность кристаллизоваться, величина межмолекулярных сил и гибкость макромолекулы.

Регулярное чередование звеньев в макромолекуле — фактор, способствующий повышению температуры плавления. Особенно ярко это видно при сравнении гомополимеров с сополимерами. Последние всегда имеют более низкие температуры плавления, так как беспорядочно расположенные звенья затрудняют кристаллизацию и вообще упорядочивание цепей макромолекул в массе полимера. Так, полиамиды с регулярным расположением звеньев, полученные миграционной сополимеризацией из бисоксазолонов и диаминов, имеют более высокие температуры плавления, чем полиамиды аналогичного состава, но с беспорядочным расположением звеньев, полученные поликонденсацией исходных веществ⁴⁰.

Еще больший эффект в смысле повышения температуры плавления дает стереорегулярное расположение звеньев в цепи, когда обеспечено не только правильное чередование звеньев, но и их регулярное пространственное расположение, что мы наблюдаем в случае стереорегулярных (изотактических и синдиотактических) полимеров.

В табл. 9 приведены примеры соединений стереорегулярной и атактической структуры, имеющих высокие температуры плавления.

Приведенные в табл. 9 примеры стереорегулярных полимеров хорошо иллюстрируют значительное повышение температуры плавления у них по сравнению с атактическими полимерами одинакового состава. Стереорегулярные полимеры являются кристаллическими даже при наличии объемистых заместителей, не мешающих кристаллизации в отличие от атактических аморфных полимеров, у которых способность к кристаллизации часто полностью отсутствует вследствие пространственных помех, создаваемых заместителями. Кристалличность — важный фактор, повышающий теплостойкость.

Не останавливаясь на этом вопросе, подробно освещенном в литературе⁴¹, перейдем к рассмотрению влияния разветвленности и сшивок.

Наличие разветвлений затрудняет кристаллизацию и упорядочивание макромолекул. Классическим примером этого рода является полиэтилен, получаемый при высоком давлении, который плавится при 105°, в то время как полиэтилен, получаемый при низком давлении, плавится при 138°¹⁷. Различие между ними состоит в том, что первый имеет разветвленные макромолекулы, а второй — не разветвленные. Примеров

подобного рода известно в настоящее время довольно много. По-видимому, можно считать доказанным, что более низкие температуры плавления полимеров, получаемых при помощи радикальной полимеризации, обязаны не только их атактическому строению, но и присущей им разветвленности.

ТАБЛИЦА 9
Примеры высокоплавких стереорегулярных полимеров

Название полимеров	Т. пл. или разм. полимера, °С		Ссылки на литературу
	кристаллического	аморфного	
Поли-3,3-диметилбутен-1	370	—	41
Поли-4,4-диметилпентен-1	320	—	41
Поли-4,4-диметилгексен-1	350	—	41
Поли-3-фенилбутен-1	360	—	41
Поли- <i>o</i> -метилстирол	360	120	41
Поли-2,4-диметилстирол	310	180	41
Поли-2,5-диметилстирол	330	170	41
Поли-1-винилинафталин	350	100	41
Поливиниликлогексан	300	—	41
Полиметилфенилдиаллилсилен	300	—	42
Полиметилфенилдиаллилсилен	400	—	42

Сшитые полимеры имеют более высокую теплостойкость. Установление мостиков между цепями не только увеличивает теплостойкость полимеров, но также и модуль упругости и твердость полимера, и уменьшает его удлинение при разрыве.

Влияние числа шивок, образованных при сополимеризации стирола с дивинилбензолом, на температуру стеклования полимера, по данным Штаудингера⁴³, приведено в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10
Точки стеклования сополимеров стирола с дивинилбензолом

Содержание дивинилбензола	Точка стеклования, °С
0	87,0
0,6	89,5
1,5	97,0

ТАБЛИЦА 11
Теплостойкость сополимеров метилметакрилата с аллилметакрилатом

Содержание аллилметакрилата, %	Теплостойкость по Вика, °С
0	116
10	141

В более поздних работах указывается, что у сополимеров стирола с *p*-дивинилбензолом теплостойкость возрастает линейно с увеличением содержания дивинильного соединения и эквивалентно приблизительно 3,3° на 1% дивинилбензола. Прочность на разрыв и ударная прочность увеличиваются с первыми 5% дивинилбензола и затем падают; твердость увеличивается пропорционально возрастанию концентрации дивинилбензола⁴⁴. Повышение теплостойкости полиметилметакрилата, по данным Рутовского и Шура, может быть достигнуто путем сополимеризации с аллилметакрилатом (см. табл. 11)⁴⁵.

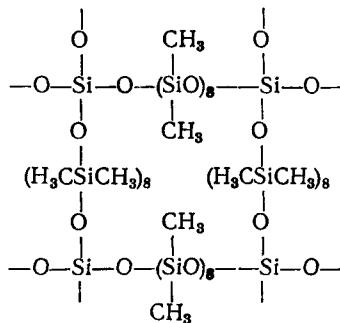
Недавно Коршаком, Виноградовой и Силинг было установлено, что структурирование линейных насыщенных полиарилатов формальдегидом и новолаком приводит к повышению их теплостойкости.

Полиарилаты, полученные на основе изофталевой или терефталевой кислот с дианом или фенолфталеином и *o*-аллилфенолом или диаллилдианом, легко подвергались дальнейшему отверждению как терми-

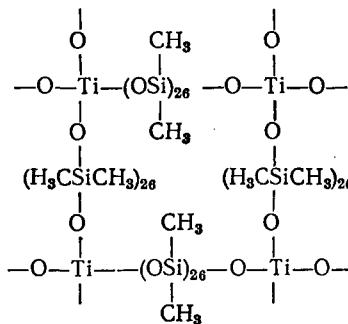
ческому, так и сополимеризацией с метилметакрилатом. Отверженные полиарилаты отличаются высокоэластичной деформацией в широкой области и заметно разрушаются лишь при температурах выше 500°⁴⁶⁻⁴⁸.

Давно известным случаем улучшения механических свойств и теплостойкости полимеров является вулканизация каучуков и других полимеров, проводимая как при помощи серы, так и с перекисями. В последнее время для этой цели успешно используется действие ионизирующих излучений. Так, полиэтилен, облученный γ -лучами, повышает свою теплостойкость до 250°⁵⁰.

Анриановым с сотрудниками⁵¹ был осуществлен синтез регулярных полимеров пространственного строения на основе полифункциональных олигомеров, содержащих монофункциональные группы на концах ответвлений, которым автор приписывает такое строение:



При конденсации три- и тетрафункционального олигомеров также образуются полиорганосилоксаны, а также полиэлементоорганосилоксаны регулярной структуры:



Физические свойства полимеров, такие как температуры размягчения и плавления, склонность к кристаллизации, растворимость, механические характеристики и др. непосредственно связаны со строением полимерной цепи и определяются в основном стереохимической регулярностью макромолекулы, ее гибкостью, а также межмолекулярными силами. Взаимодействие между полимерными молекулами обуславливает механическую прочность полимера и его теплостойкость.

В состав межмолекулярных сил, определяющих теплостойкость полимеров, входят: дипольное взаимодействие, индукционные силы, дисперсионные силы, водородные связи. Все эти силы, кроме дисперсионных сил, зависят от температуры и с ее повышением падают. Большое значение имеют межмолекулярные силы, величина которых в значительной мере определяет тот температурный барьер, который полимер выдерживает без разрушения.

Силы, действующие между молекулами, имеют электрическую природу. Неполярные молекулы имеют мгновенные диполи, обусловлен-

ные движением электронов. Хотя действие этих дипольных моментов в среднем равно нулю, они тем не менее обладают способностью поляризовать соседние молекулы, индуцируя в них соответствующие мгновенные диполи. В результате этих взаимодействий возникают межмолекулярные силы притяжения, так называемые «дисперсионные силы». Величина потенциальной энергии двух одинаковых молекул вычисляется, согласно Лондону⁵², по формуле

$$E = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}$$

где E — потенциальная энергия, α — поляризуемость, r — расстояние между молекулами, I — константа ионизации.

При наличии постоянного диполя, молекула приобретает способность поляризовать соседние молекулы, что приводит к возникновению дополнительных сил притяжения — индукционных сил; потенциальная энергия в этом случае будет равна

$$E = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

где μ — постоянный дипольный момент.

Взаимная ориентация двух диполей обуславливает более значительные силы притяжения молекул; среднее значение, считая по всем направлениям, дает увеличение потенциальной энергии за счет ориентационных сил, вычисляемых по уравнению

$$E = \frac{2\mu^4}{3r^6 RT}$$

Уолкер⁵³ отмечает следующие два важных момента для приведенных трех выражений: 1) дисперсионные силы не зависят от температуры, они зависят от числа и прочности связи электронов, особенно валентных электронов; 2) ориентационные силы изменяются прямо пропорционально абсолютной температуре.

Поскольку ориентационные силы изменяются пропорционально μ^4 , то их величина в полимерах, имеющих полярные заместители, должна существенным образом влиять на плотность энергии когезии.

Межмолекулярные силы могут быть уменьшены в случае химической структуры, препятствующей приближению некоторых атомов и групп к соответствующим атомам или группам других молекул. Дисперсионные и ориентационные силы обратно пропорциональны шестой степени расстояния и поэтому энергия взаимодействия атомов или групп, которые экранированы инертными группами, существенно уменьшается.

Водородные связи являются особым случаем дипольного взаимодействия, при котором отрицательный и положительный заряды располагаются таким образом, что диполи могут сближаться друг с другом очень тесно, в результате чего повышается энергия их взаимодействия.

Таким образом, чем больше силы межцепного взаимодействия, тем больше энергии нужно приложить, чтобы разрушить существующий в полимере порядок. Величина этих межмолекулярных сил, как следует из вышеизложенного, зависит как от «удельных» сил притяжения, действующих между группами в полимере, так и от геометрии полимерных молекул. Удобной характеристикой межмолекулярного взаимодействия является энергия когезии отдельных сегментов или структурных единиц, вычисленная на основе аддитивной схемы энергии когезии, в которой каждой химической группе атомов приписывается определенный инкремент энергии.

ТАБЛИЦА 12

Энергия когезии для полимеров

Группа	Молярная когезионная энергия, ккал/моль	Число единиц в звене	Средняя энергия на звено, ккал/моль	Т. пл. или разм., °C
—CH ₂ —	680	1	680	136,5
—CF ₂ —	760	1	760	330
—CHCl ₂ —CH ₂ —	3040	2	1520	80
—CCl ₂ —CH ₂ —	3780	2	1890	200
—C(CH ₃) ₂ —CH ₂ —	2680	2	1290	0
—(CH ₂) ₁₆ CONH—	19 380	18	1076	149
—(CH ₂) ₄ CONH(CH ₂) ₆ NHCO—	23 800	14	1700	265
—(CH ₂) ₈ CONH(CH ₂) ₆ NHCO—	26 520	18	1474	215
—(CH ₂) _n CONH—	5800+680n	n+2	—	—
—(CH ₂) ₄ COO(CH ₂) ₂ OCO—	9880	10	988	52
—(CH ₂) _n COO—	2900+680n	n+2	—	—
—C ₆ H ₄ COO(CH ₂) ₂ OCO—	11 060	5	2212	264
—C ₆ H ₄ COO(CH ₂) _n OCO—	9700+680n	n+3	—	—
—C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ COO(CH ₂) ₂ OCO—	14 900	5	2980	346
—C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ COO(CH ₂) ₆ OCO—	17 620	9	1958	214
—CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ COOCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OCO—	16 320	10	1632	146
—C ₆ H ₄ COO(CH ₂) ₂ OCOC ₆ H ₄ O(CH ₂) ₂ O—	18 320	10	1832	240
—O(CH ₂) ₂ O—C ₆ H ₄ COO(CH ₂) _n OCOC ₆ H ₄ —	16 960+680n	n+8	—	—
—(CH ₂) _n OCONH—	8740+680n	n+3	—	—
—(CH ₂) _n O—	1000+680n	n+1	—	—
—(CH ₂) _n S—	2200+680n	n+1	—	—
—(CH ₂) _n S ₂ —	4400+680n	n+2	—	—
—C(CH ₃)=CH(CH ₂) ₂ —	3760	3	1250	цик 20 транс 6

ТАБЛИЦА 13

Молекулярная когезия групп

Полимер	Группы, ответственные за притяжение	Энергия когезии в кал (на длину цепи) 5А	Т. разм. полимеров, °C
Полиметилен —CH ₂ —	(CH ₂)	1300	115—130
Полизобутилен —CH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	(CH ₂); (CH ₃)	1200	<0
Натурализированный каучук			
—CH ₂ —C(CH ₃)=CH—CH ₂ —	(CH ₂); (CH=CH ₃)	1300	<0
Полибутадиен —CH ₂ —CH=CH—CH ₂ —	(CH ₂); (CH=CH)	1100	—
Полихлоропрен —CH ₂ —CCl=CH—CH ₂ —	(CH ₂); (CH=CCl)	1600	—
Поливинилхлорид —CH ₂ —CHCl	(CH ₂); (CHCl)	2500	80—90
Поливинилиденхлорид —CH ₂ CCl ₂ —	(CH ₂); (CCl ₂)	3500	185—200
Поливиниловый спирт —CH ₂ —CH(OH)—	(CH ₂); (CH(OH))	5100	~100
Поливинилацетат —CH ₂ —CHOOCH ₃ —	(CH ₂); (COOCH ₃)	3200	—
Полигексаметиленадипинат			
—NH(CH ₂) ₆ NHCO(CH ₂) ₄ CO—	(CH ₂); (CONH); H	3400	264
Полизтиленадипинат			
—O(CH ₂) ₂ OCO(CH ₂) ₄ CO—	(CH ₂); (COO)	1800	50
Полизтилентерефталат			
—O(CH ₂) ₂ OCOC ₆ H ₄ CO—	(CH ₂); (COO)	1900	264
Политетрафторэтилен —CF ₂ —CF ₂ —	(CF ₂)	1600	330
Полистирол —CH ₂ CHC ₆ H ₅ —	(CH ₂); (C ₆ H ₅)	4000	80
Целлюлоза —C—O—C—	(OH); (—O—)	6200	—
Ацетилцеллюлоза —C—O—C—	(OOCCH ₃); (—O—)	4800	—
Фибронин шелка —C—N—C—	(CHP); (CONH); H	9800	—
Полиакрилонитрил —CH ₂ —CHCN—	(CH ₂); (CHCN)	—	220

Пользуясь этими данными, Банн⁵⁴ подсчитал энергию когезии для высокомолекулярных соединений, приведенные в табл. 12.

Для большей наглядности и сравнимости сил взаимодействия между различными группами Марком⁵⁵ проведены расчеты молекулярной когезии на отрезок цепи 5 Å длиной (табл. 13).

Таким образом, величина энергии межмолекулярного взаимодействия у различных полимеров (1—6 ккал/моль) по сравнению с энергией гомеополярной связи в основной цепи (для разрушения простой С—С связи затрачивается энергия порядка 70—100 ккал/моль) незначительна. Однако суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия при высокой степени полимеризации может превышать энергию валентных связей в основной цепи и тогда при деструкции будет иметь место внутримолекулярный разрыв по валентным связям. Из приведенных в табл. 12 данных видно, что удельная сила сцепления для цепи насыщенного углеводорода мала, тогда как присутствие полярных групп ее увеличивает. Простые углеводородные полимеры, вроде полизобутилена и натурального каучука, характеризуются низкими значениями удельного молярного сцепления, поэтому они имеют низкие температуры размягчения и легко превращаются в упругие материалы. Введение полярных групп, как правило, повышает точку размягчения полимеров.

Можно наблюдать также обратный эффект —нейтрализацию или уничтожение полярного влияния групп путем введения в молекулу неполярных заместителей. Так, например, при этерификации полиакриловой кислоты, обладающей сильно полярными карбоксильными группами, можно наблюдать понижение температуры размягчения полимеров. Неполярная углеводородная цепь нейтрализует полярные группы эфира, причем введение разветвленных или циклических алкильных групп влияет на температуру размягчения значительно меньше, чем наличие в макромолекуле нормальных алкильных групп с таким же молекулярным весом⁵⁴.

Однако, если судить о теплостойкости полимеров только по величине молярной когезии, то в табл. 13 обращает на себя внимание ряд несоответствий: высокое значение когезии для полигексаметиленадипината 3400 кал соответствует его высокой температуре плавления (264°); с другой стороны, у полиэтилентерефталата с такой же температурой плавления значение энергии когезии значительно ниже — 1900 кал; а полиэтиленадипинат, у которого величина энергии когезии почти такая же, как у полиэтилентерефталата (1800 кал), имеет т. пл. 50°; полистирол, имеющий величину когезии больше анида (4000 кал), плавится при 80°; тефлон и полиметилен имеют почти одинаковую величину межмолекулярного взаимодействия, а температуры плавления их резко различаются. Полиметилметакрилат — $\text{CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)\text{—COOC}_2\text{H}_5$ — и полиэтилакрилат — $\text{CH}_2\text{—CH—COOC}_2\text{H}_5$ — имеют одинаковый состав и, следовательно, должны обладать равными значениями когезии. Вместе с тем теплостойкость их различна. Гуттаперча и каучук, имеющие одинаковый химический состав — $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$ — и одинаковую величину когезии, также различаются по теплостойкости (первая 60, вторая 0°), по-видимому, вследствие различного пространственного положения заместителя (*транс*- и *цик*-).

Коршак, Виноградова и Фрунзе^{11, 56, 57} установили некоторые количественные закономерности, связывающие теплостойкость гетероцепных полиэфиров и полiamидов со строением полимерной цепи.

Были рассчитаны средние значения энергии когезии на звено полимера для полиэфиров различного строения и показано, что в гомологических рядах гетероцепных полиэфиров наблюдается зависимость температур плавления полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи, которая выражена графически на рис. 9 и 10^{56, 57}. Из рисунков видно, что температуры плавления полиэфиров, полученных из по-

лиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолов, в зависимости от энергий когезии, ложатся на две кривые с минимумами, приходящими на значение энергии когезии 900—1200 кал. То, что изменение температур плавления полиэфиров различного строения в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи не описывается общей кривой,

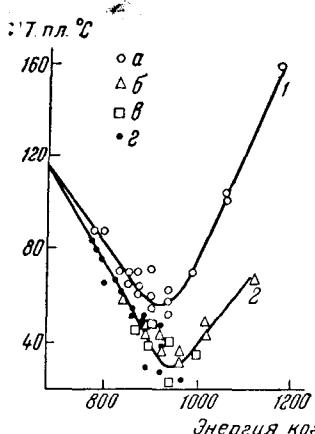


Рис. 9

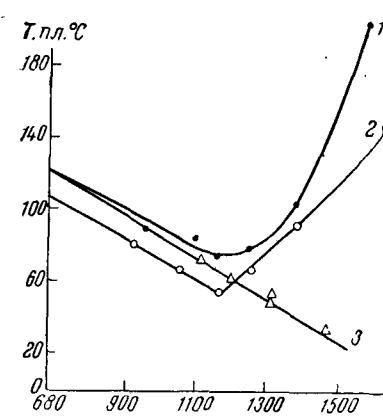


Рис. 10

Рис. 9. Изменение температуры плавления полиэфиров полиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолов в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи: *а* — полиэфиры дикарбоновых кислот и гликолов с четными числами атомов углерода в молекулах; *б* — с четным числом атомов углерода в молекуле и гликолов с нечетным числом атомов углерода в молекулах; *в* — с нечетными числами атомов углерода в молекулах; *г* — с нечетным числом атомов углерода и гликолов с четным числом атомов углерода в молекуле

Рис. 10. Изменение температуры плавления полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи: *1* — полиэфиры *p*-ксилиленгликоля и полиметиленовых дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле; *2* — полиэфиры *p*-фенилендиуксусной кислоты и полиметиленовых гликолов с четным числом атомов углерода в молекуле; *3* — полиэфиры *p*-ксилиленгликоля и *p*-фенилендиуксусной кислоты, содержащие в повторяющем звене нечетное число метиленовых групп

т. е., что одинаковой энергии когезии соответствуют разные температуры плавления, указывает, что межцепное взаимодействие сильно зависит от упаковки полимерных цепей. Менее плотная упаковка полимерных цепей не создает условий для полного развития межцепных сил. Полимерным цепям ароматических полиэфиров, безусловно, свойственна меньшая гибкость, чем алифатическим полиэфирам. Однако у ароматических полиэфиров не всегда в полной мере развивается межцепное взаимодействие. Для осуществления межцепного взаимодействия важна хорошая упаковываемость или, что же «фактор совмещаемости» отдельных элементов полимерных молекул друг относительно друга, так как известно, что энергия молекулярных сил приближения меняется обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами⁵⁷.

Низкий «фактор совмещаемости» у некоторых полимерных молекул ароматических полиэфиров приводит к тому, что межцепное взаимодействие, в котором, по-видимому, не последнюю роль играет и взаимодействие π -электронов бензольных колец соседних цепей, не развивается в полной мере.

«Фактор совмещаемости» тесно связан со строением исходного ароматического компонента, с взаимным расположением в нем различных структурных групп, со степенью симметрии исходного компонента⁵⁷. Чем больше его значение, тем геометрически плотнее упаковываются цепи,

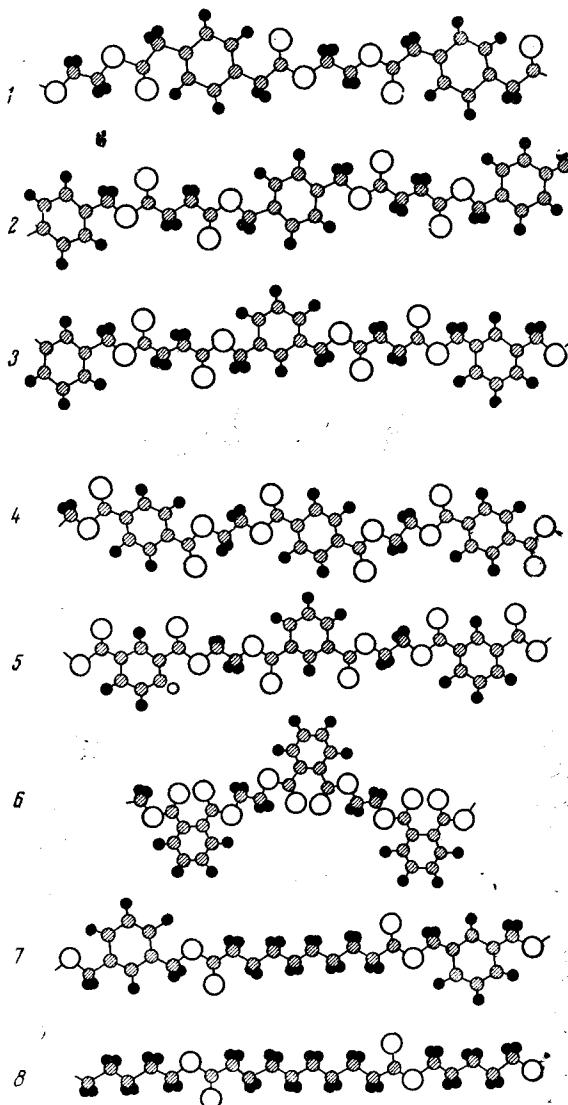


Рис. 11. Схематическое изображение полимерных цепей полиэфиров: 1 — *p*-фенилendiуксусной кислоты с этиленгликолем; 2 — *p*-ксилиленгликоля с янтарной кислотой; 3 — *m*-ксилиленгликоля с янтарной кислотой; 4 — полиэтилентерефталат; 5 — полиэтиленизофтальат; 6 — полиэтиленфталат; 7 — поли(*m*-ксилиленгликоль)сукцинат; 8 — полипентаметиленсукцинат

тем больше возможность более полного проявления межмолекулярного взаимодействия и, как результат этого, тем выше температура размягчения полимера.

На рис. 11 приведено схематическое изображение строения полиэфиров этиленгликоля с терефталевой, изофтальевой и фталевой кисло-

тами⁵⁷. Из него видно, что «фактор совмещаемости» должен иметь наибольшее значение у полиэфира терефталевой кислоты (благодаря большей симметрии ее молекулы) и наименьшее у полиэфира фталевой кислоты.

Ароматические ядра в полиэфирах изофталевой и, особенно, фталевой кислот играют как бы роль клина, раздвигающего полимерные цепи, и препятствующего созданию более плотной упаковки полимерных цепей. Дополнительная жесткость полимерной цепи за счет ароматических ядер в подобных случаях иногда бывает уже недостаточной, чтобы компенсировать неполное развитие межцепного взаимодействия за счет этого раздвижения.

Измерение энергии активации вязкого течения некоторых полиэфиров, содержащих в своей цепи ароматические звенья, показало, что полиэфиры двухъядерных дикарбоновых кислот обладают более жесткими полимерными цепями, чем полиэфиры одноядерных ароматических дикарбоновых кислот, последние — более жесткими, чем полиэфиры алифатических дикарбоновых кислот.

При переходе от полиэфиров мета-дикарбоновых кислот к полиэфиром орто-дикарбоновых кислот, а также от полиэфиров *p*-ксилиленгликоля к полиэфирам *m*-ксилиленгликоля, как и при введении в молекулу гликоля боковой метильной группы, плотность упаковки полимерных цепей, т. е. величина «фактора совмещаемости», уменьшается.

Величина «фактора совмещаемости» оказывает большое влияние и на способность полиэфиров к кристаллизации. Как правило, ароматические полиэфиры с жесткими макромолекулами, обладающими высокими значениями «фактора совмещаемости», представляют собой кристаллические вещества и, наоборот, у ароматических полиэфиров с низким значением «фактора совмещаемости» способность к кристаллизации сильно уменьшается. Наиболее сильно изменяются свойства полиэфиров, полученных из «чисто» ароматических компонентов (полиарилаты). Наличие в полимерной цепи полиарилатов ароматических ядер, соединенных друг с другом только сложноэфирными связями, вызывает очень сильное повышение температуры размягчения полимера^{58,59}.

Аналогичное влияние плотности упаковки и кристалличности на теплостойкость можно проследить и в ряду поликарбонатов, где общей закономерностью является то, что тенденция кристаллизоваться у полимеров тем слабее, чем более асимметрична и разветвленна замещающая группа у центрального атома углерода двухатомного фенола⁵⁹.

Введение в полимерную цепь амидных групп —NHCO— противоположно влиянию эфирных групп, что обусловлено образованием в первом случае водородных связей, которые возникают между амидными группами отдельных макромолекул, образуя сетку. Их наличие объясняет более высокие температуры плавления и механическую прочность, которыми отличаются полиамиды от полиэфиров и других полимеров, не имеющих водородных связей.

Введение алкильных групп к атому азота устраниет возможность образования водородных связей и приводит к тому, что твердые, жесткие, нерастворимые, кристаллические полиамиды превращаются в мягкие, гибкие, растворимые продукты, имеющие значительно более низкие температуры плавления и прочность⁶⁰.

Для полного проявления второго фактора — межцепного взаимодействия — также необходима максимальная плотность упаковки. Последняя связана со строением исходного ароматического компонента, с наличием и расположением заместителей, со степенью симметрии макромолекулы. Повышение плотности упаковки цепей увеличивает возможность более полного проявления межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, сопровождается повышением температур размягчения и плавления полимера. Так, например, установлено, что введение в

макромолекулу полиамида циклов (ароматических, гидроароматических) в ряде случаев сопровождается повышением температуры плавления полиамида¹¹.

Введение в макромолекулу группировок, содержащих гетероатомы $\left(\begin{array}{c} \text{P}=\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right)$; $\begin{array}{c} \text{S}=\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$; S; Si—O—Si; NR¹²) оказывает значительное влияние на свойства полиамидов. При этом в первую очередь оказывается величина полярности введенной группы⁵⁶. Так, замена CH₂-группы в дикарбоновой кислоте на группу $\begin{array}{c} \text{P}=\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{S}=\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ приводит к значительному повышению температуры плавления и уменьшению растворимости. Введение —SiR₂—O—SiR₂—или—S—увеличивает гибкость макромолекулы и, благодаря наличию в ней боковых заместителей, уменьшает плотную упаковку.

Нарушение регулярности в макромолекулах смешанных полиамидов приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия вследствие уменьшения плотности упаковки и увеличения расстояний между цепями, а также между соответствующими амидными группами, участвующими в образовании водородных связей.

Между влиянием на свойства полимеров межцепных сил взаимодействия (как дипольные силы, так и водородные связи), с одной стороны, и валентных мостиковых связей, с другой,—имеется существенное отличие: первые сильно зависят от температуры и резко ослабевают с ее повышением, в то время как прочность сшивки не зависит от температуры в широком диапазоне.

Все изложенное свидетельствует о достаточно сложном характере зависимости между строением и свойствами полимеров. Это и неудивительно, если учесть, что связь между строением полимерной макромолекулы и свойствами полимера в массе (блоке) осуществляется не непосредственно, а как было установлено в последнее время, через промежуточные структуры, так называемые надмолекулярные структуры. За последние годы исследования в области надмолекулярных структур полимеров получили широкое развитие. Ведущее положение в этой области занимают работы советских ученых, главным образом Каргина и его школы.

Каргин, Китайгородский и Слонимский⁶¹ высказали соображения о «пачечной» структуре полимеров, согласно которой, процесс образования кристаллических полимерных структур очень сложен и протекает через ряд промежуточных стадий. При этом возможны два типа агрегации макромолекул: глобулярная и пачечная.

Глобулы и пачки—исходные первичные образования, из которых строятся более сложные вторичные структуры. В первом случае дальнейшее упорядочение происходит за счет образования макрокристаллов из отдельных глобул. Во втором,—закристаллизовавшиеся пачки, стремясь в силу термодинамических условий к уменьшению поверхности, складываются в ленты. Эти последние, по тем же соображениям, складываются в плоские образования—лепестки, из которых в конце концов могут образовываться кристаллы⁶².

Вопрос о том, как влияет строение пачек и других промежуточных структур на свойства полимера в массе, а также как и насколько близко строение пачек связано со строением самой макромолекулы и ее элементарных звеньев, в настоящее время мало разработан. Очевидно, можно сделать общий вывод, что простая и достаточно ясная связь между строением элементарных звеньев и свойствами полимера в массе обнаруживается только в тех случаях, когда промежуточные ступени в упаковке макромолекул связаны друг с другом такими же простыми отношениями. Если же строение элементарных звеньев таково,

ЧТО ЭТО НЕВОЗМОЖНО, ТОГДА ВЛИЯНИЕ ЭТИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТУПЕНЕЙ НАСТОЛЬКО ЗАТЕМНЯЕТ КАРТИНУ, ЧТО УСТАНОВИТЬ ПРОСТИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗВЕНА И СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРА В МАССЕ УЖЕ ОЧЕНЬ ТРУДНО. В ЭТИХ СЛУЧАЯХ ПРИХОДИТСЯ ОГРАНИЧИВАТЬСЯ УСТАНОВЛЕНИЕМ БОЛЬШЕЙ ЧАСТЬЮ КАЧЕСТВЕННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, КОТОРЫЕ ДАЮТ ВОЗМОЖНОСТЬ ПРЕДВИДЕТЬ ЛИШЬ ОСНОВНОЙ ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ.

IV. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ОТ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

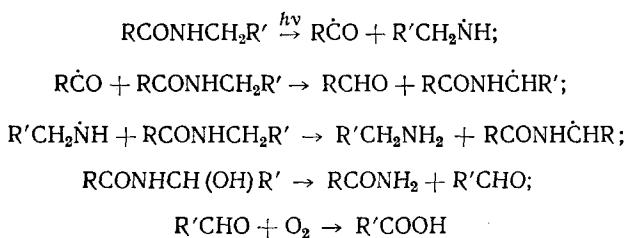
Весьма существенным фактором для характеристики теплостойкости полимера является его устойчивость к действию кислорода воздуха, водяных паров и других химических реагентов, а также склонность к деструкции и структурированию. Все эти превращения протекают при повышенных температурах с большей скоростью и поэтому склонность полимера к ним очень важна для оценки возможности его практического применения.

Стойкость к окислению наиболее важна для характеристики полимера. Реакции, вызываемые действием кислорода воздуха на полимеры, приводят к деструкции или сшиванию последних (или тому и другому одновременно), что ухудшает их механические свойства.

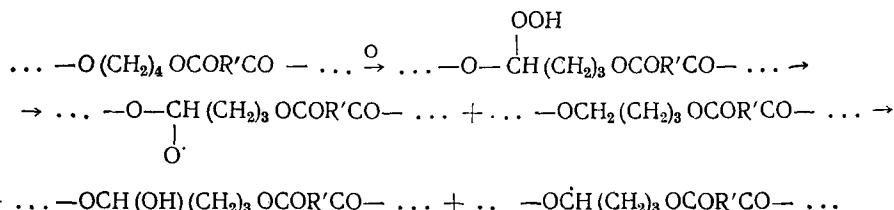
Как показали Коршак, Мозгова и Школина^{63, 64}, полиамиды при хранении на воздухе даже при комнатной температуре постепенно окисляются и образуют перекиси; нагревание значительно ускоряет этот процесс и приводит к деструкции полиамидов вследствие окисления^{12, 65, 66}.

Основная причина появления хрупкости и потери прочности образцов полиамида при нагревании их на воздухе, по мнению Хардинга и Макнулти⁶⁷, — окислительная деструкция, сопровождающаяся гидролизом.

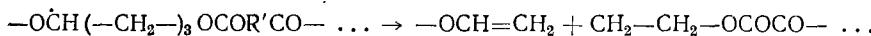
Шарки и Мочел⁶⁸ считают, что окисление полиамидов происходит в результате атаки кислородом α -углеродного атома остатка амина по схеме:



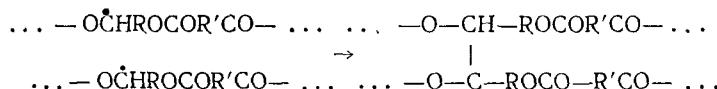
Под влиянием кислорода воздуха, особенно при высоких температурах, практически происходит окисление всех полимеров. Процессы окисления сопровождаются деструкцией полимерных цепей. Так, деструкция полиэфиров при окислении протекает через стадию образования свободных радикалов, вероятно, по общей схеме деструктивных реакций этого типа⁶⁹. Первым этапом ее является образование гидроперекиси, далее распадающейся с образованием свободных радикалов.



Свободные радикалы могут в результате межцепного взаимодействия образовывать пространственную сетку сшитого трехмерного полиэфира, а также могут являться причиной дальнейшего распада полиэфирной цепи:



или



Особенно легко эти реакции протекают в случае полимеров, содержащих в макромолекуле двойные связи и третичные атомы водорода. Так, полипропилен окисляется легче, чем полиэтилен.

Большой устойчивостью к окислению отличаются полимеры, содержащие бензольные кольца или гетероциклы ароматического характера (бензимидазольный, пиридиновый, тиазольный, оксадиазольный и др.). Атомы водорода в этих системах связаны очень прочно и поэтому перекисный радикал не может оторвать их, что приводит к обрыву цепей в окислительном процессе. Поэтому такие полимеры начинают окисляться только при высоких температурах (400—600°).

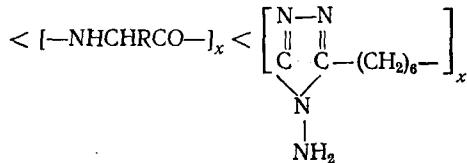
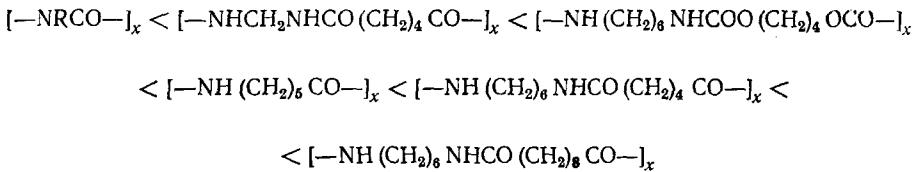
Полиорганосилоксаны обладают высокой стойкостью к термическому окислению, что объясняется инертностью органических радикалов, стоящих у атома кремния в результате поляризации связи $Si-C$. Силоксановая связь $Si-O$ в молекулах полиорганосилоксанов имеет ярко выраженный полярный характер, поэтому она увеличивает полярность связи $Si-C$ и соответственно снижает силовой эффект молекулы кислорода, действующего на органические радикалы, обрамляющие цепь полимера³⁹. Однако линейные полиорганосилоксаны, как и органические линейные полимеры, легче подвергаются термической деструкции, чем пространственные спиральные полимеры, так как в линейных молекулах при действии высоких температур разрушаются не только связи $Si-C$, но и связи $Si-O$.

стабильны, но и взаимодействуют с водой. Стойкость полимеров к гидролизу при повышенных температурах сильно понижается. Особенно чувствительны к гидролизу гетероцепочные полимеры. Так, в полиамидах полярный характер амидной

связи $-\text{NH}-\text{C}^+-$ сообщает ей большую чувствительность к действию различных полярных реагентов. Она разрывается под влиянием кислот, щелочей, воды, аминов и т. п. В результате реакций, к числу которых относится гидролиз, ацидолиз, аминолиз и др., в большинстве случаев наблюдается деструкция полiamидной макромолекулы.

Скорость гидролиза зависит от природы гидролизующего агента, условий гидролиза и от строения полиамида. На холодах полиамиды довольно устойчивы к действию гидролизующих агентов; вода совсем не действует на них без нагревания. Они растворяются при комнатной температуре в концентрированных кислотах: серной, соляной, муравьиной, азотной и других, без заметной деструкции^{70, 71}. При повышенных температурах скорость гидролиза резко возрастает^{72, 73}.

Различные типы полиамидов по их устойчивости к гидролизу могут быть расположены в следующий ряд, в котором стойкость к гидролизу возрастает слева направо:



Наиболее устойчивый к гидролизу тип полiamидов — полiamинотриазолы, а также полибензимидазолы, которые выдерживают длительное нагревание, с кислотами и щелочами^{28, 74}.

Молекулярные цепи, построенные из кремния, кислорода и различных элементов — алюминия, титана, бора, олова и др., связи которых имеют заметно выраженный ионный характер, проявляют значительную чувствительность к воде. Андрианов и сотрудники показали³⁹, что на гидролитическую устойчивость связей кремний—кислород—элемент большое влияние оказывает сочетание различных элементов в полимерной цепи и органическое их обрамление.

Изучение гидролитической стабильности соединений общей формулы $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]^n\text{Me}$ (где Me обозначает атом алюминия, титана или олова) дало возможность установить следующую последовательность в скорости гидролиза: $\text{Sn} > \text{Al} > \text{Ti}$.

Гидролитическая устойчивость полиалюмооргансилоксанов оказалась выше гидролитической устойчивости различных кремнийорганических соединений, которые при действии кислых реагентов способны расщепляться

Большую устойчивость к гидролизу связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ по сравнению со

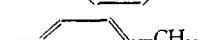
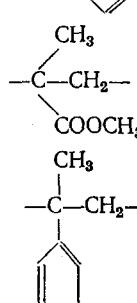
связью $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ Андрианов³⁹ объясняет тем, что при действии кислоты на полиалюмооргансилоксаны происходят две реакции: разрыв связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ и межмолекулярная конденсация образовавшихся гидроксильных групп у атома кремния, приводящая к образованию сложных полимерных молекул из осколков цепей, создающих пространственные трудности для развития процесса кислотного гидролиза связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$.

Карбоцепные полимеры отличаются устойчивостью к гидролизу.

Нагревание полимера до высоких температур может вызвать два процесса: деструкцию и структурирование полимера. Деструкция связана с разрывом цепных молекул, приводящим к прогрессивному уменьшению молекулярного веса полимера и, следовательно, к ухудшению механических свойств. Сшивание приводит к образованию связей между полимерными цепями и сопровождается увеличением молекулярного веса, что, до известной степени, может способствовать улучшению физико-механических характеристик полимера и его теплостойкости. При возникновении большого числа связей между отдельными макро-

ТАБЛИЦА 14

Термическая устойчивость полимеров *

Полимер	Структура	Т _{разм.} , °С	T _η	K _{350°} , % мин	E, ккал/моль	Выход монаомера, %
Политетрафторэтилен	—CF ₂ —CF ₂ —	327	509	2·10 ⁻⁶	81	>95
Поли- <i>p</i> -ксилилен	—CH ₂ —  —CH ₂ —	380—400	432	2·10 ⁻³	73	0
Полибензил	—  —CH ₂ —	260—280	430	6·10 ⁻²	50	0
Полиэтилен	—CH ₂ —CH ₂ —	135	404	8·10 ⁻³	63	<0,025
Полистирол	—CH ₂ —CH ₂ — 	145—160	364	2,4·10 ⁻¹	55	40
Полиметилметакрилат	CH ₃ C—CH ₂ — COOCH ₃ CH ₃ C—CH ₂ — 	155—180	327	5,2	52	>95
Поли- α -метил-стирол		160	286	226	55	>95

* T_η — температура разложения (потеря половины веса в течение 30 мин.), K_{350°} — скорость выделения паров, E — энергия активации разложения.

молекулами и образовании жесткой сетки полимер превращается в твердый, хрупкий, неплавкий и нерастворимый продукт. Чаще всего оба эти процесса протекают в полимерах одновременно, тем более, что первичные стадии обоих процессов — это образование свободных радикалов; в первом случае за счет разрыва углерод-углеродных связей, во втором — за счет отрыва водорода от CH₂-групп.

ТАБЛИЦА 15

Потеря в весе различных полимеров при различных температурах (в вакууме)

Полимер	Потери веса (%) за 24 часа при			
	250°	350°	400°	450°
Полифенилсилоксан	3,8	10,0	27,0	43,5
Полидиметилполифенилсилоксан	7,2	22,8	36,0	44,7
Полидиэтилполифенилсилоксан	8,3	30,2	38,0	—
Политетрафторэтилен	1,3	2,1	2,5	—
Политрифторметилполиэтилен	4,6	98,9	—	—
Полиэтилентерефталат	5,3	68,0	—	—
Эпоксидная смола	22,7	93,1	—	—
Капрон	55,5	94,3	—	—

Деструкция и сшивание в полимере некоторое время могут как бы уравновешивать друг друга и создавать впечатление, что в полимере не происходит никаких изменений. Однако с углублением процессов одна из двух реакций начинает превалировать, что приводит либо к резкому размягчению, либо к резкому разрушению материала⁷⁵.

Устойчивость полимерной молекулы к действию высоких температур обуславливается не только прочностью связей в самой полимерной цепи, но и прочностью связей атомов, обрамляющих главную цепь или образующих боковые ответвления, например, связей C—H в углеводородах, C—F во фторированных полимерах, C—Cl в поливинилхлориде и т. д., поскольку их отрыв сопровождается деструктивными процессами и приводит к изменению структуры и свойств полимера.

Количественная оценка этой устойчивости определяется по потере веса полимера при прогревании его определенное время при заданной температуре.

Ниже приводится табл. 14, иллюстрирующая термическую устойчивость полимеров той температурой, при которой они теряют половину своего веса, при воздействии этой температуры в течение 30 минут в вакууме^{76, 77}.

На основании этих исследований Мадорский^{76, 77} предложил следующий ряд изменений термической устойчивости отдельных связей и группировок

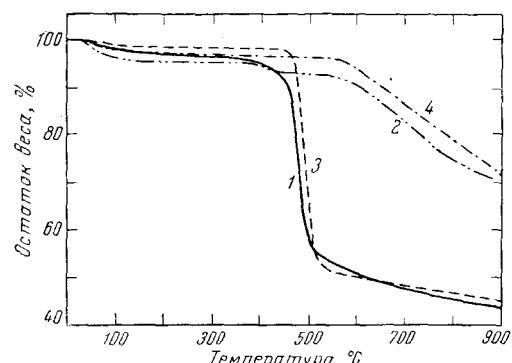


Рис. 12. Термограммы полибензимидазолов, полученных: 1 — из 1,2,4,5-тетрааминобензола и адилиновой кислоты, 2 — из 1,2,4,5-тетрааминобензола и изофталевой кислоты, 3 — из диаминобензидина и адилиновой кислоты, 4 — из диаминобензидина и изофталевой кислоты

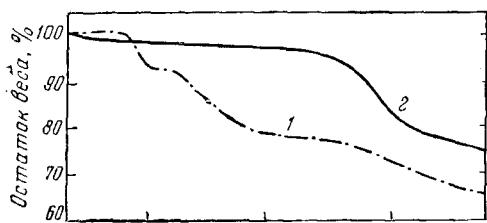
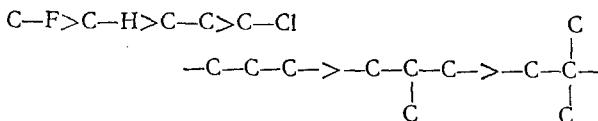


Рис. 13. Термограммы для полибензимидазолов, полученных из диаминобензидина и 1,1-ферроцендикарбоновой кислоты; 2 — из 4,5-имидазолдикарбоновой кислоты. По оси абсцисс отложена температура от 0 до 800°С с интервалом в 200°

В табл. 15 приведены потери в весе различных полимеров при разной температуре за 24 часа.

Для характеристики термостойкости полимеров большое распространение получил термогравиметрический метод. На рис. 12 и 13 приведены термограммы полибензимидазолов, на которых ясно видно, что лишь при 400—500° и выше имеет место заметная потеря в весе²⁸.

Иногда для сравнения термостойкости полимеров используется метод, основанный на измерении количества газообразных продуктов разложения. На рис. 14 показана сравнительная скорость распада трех



В табл. 15 приведены потери в весе различных полимеров при разной температуре за 24 часа.

Для характеристики термостойкости полимеров большое распространение получило термогравиметрический метод. На рис. 12 и 13 приведены термограммы полибензимидазолов, на которых ясно видно, что лишь при 400—500° и выше имеет место заметная потеря в весе²⁸.

Иногда для сравнения термостойкости полимеров используется метод, основанный на измерении количества газообразных продуктов разложения. На рис. 14 показана сравнительная скорость распада трех

полимеров и видно, что полиарилат Д-2 является весьма термостойким даже при 400°³⁵.

На рис. 15 показана глубина разложения полиарилатов Д-1 и Д-2 при нагревании в течение 1 часа при разных температурах³⁵. Из рис. 15

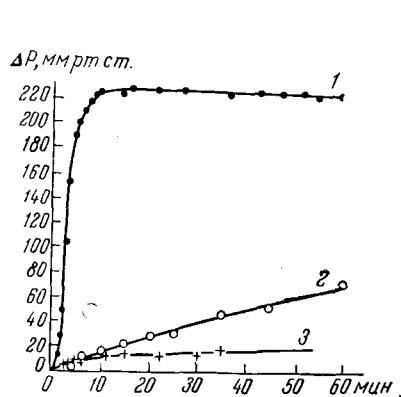


Рис. 14. Скорость термической деструкции некоторых полимеров на основе диана при 400°, определенная по давлению выделяющихся газов: 1 — эпоксидная смола (ЭД-6), отверженная 30% малеинового ангидрида; 2 — поликарбонат диана; 3 — полиарилат Д-2

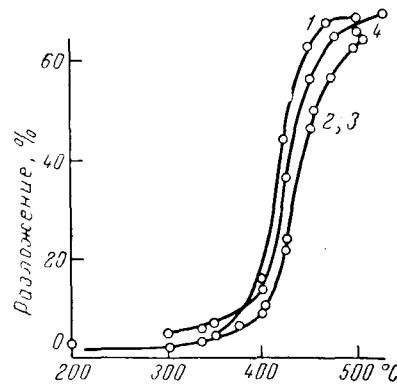


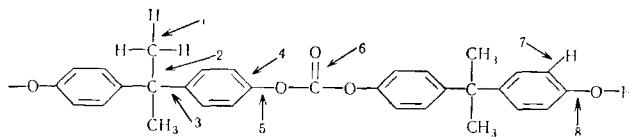
Рис. 15. Зависимость глубины разложения полиарилатов Д-1 и Д-2 от температуры нагревания в течение 1 часа. Полиарилат Д-1 получен: 1 — равновесной поликонденсацией. Полиарилат Д-2 получен: 2 — равновесной поликонденсацией, 3 — межфазной поликонденсацией, 4 — межфазной поликонденсацией.

видно, что заметный распад полиарилатов начинается лишь при температуре выше 400°.

Термическая деструкция поликарбонатов, по мнению Ли⁷⁸, определяется прочностью связей атомов, входящих в состав макромолекулы.

ТАБЛИЦА 16

Энергия связей в поликарбонате

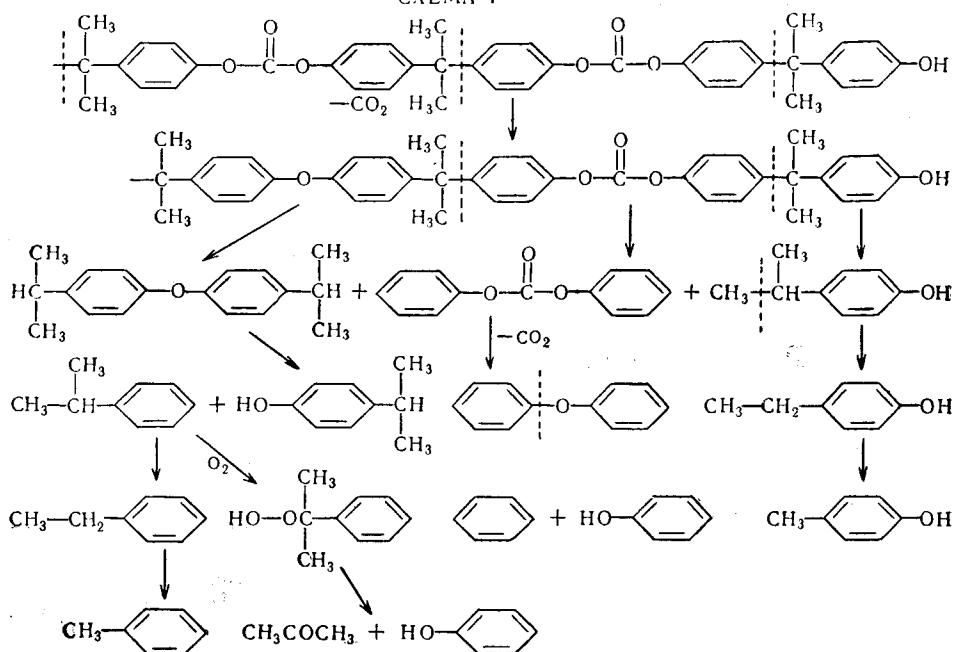


№ № п.п.	Связь	Энергия связи, ккал/моль
1	C—H	98,7
2	C—CH ₃	60,0
3	C—C	82,6
4	C=C	147,5
5	C—O	85,5
6	C=O	176,0—179,0
7	C=C—H	102
8	O—H	101,5

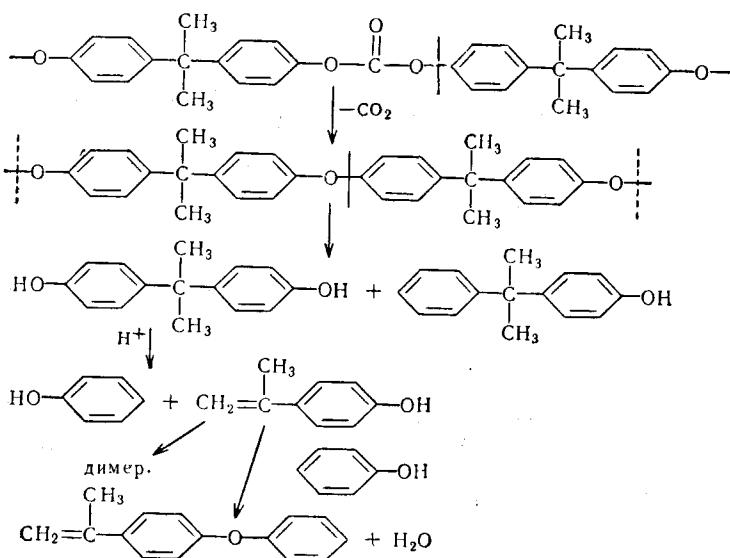
В табл. 16 приведены значения энергии различных связей в поликарбонате, на основании которых автор предлагает два возможных механизма деструкции.

Механизм деструкции

CXEMA I



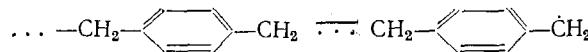
CXEMA II



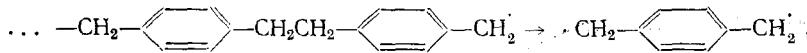
Как видно из приведенных схем I и II, процессы термической деструкции всегда сопровождаются побочными реакциями, также приводящими к разрыву полимерных цепей, например, декарбоксилированием, гидролизом, дегидратацией и др.

Рассматривая механизм деструкции полимеров как процесс, связанный с образованием свободных радикалов, Грасси⁷⁹ большую термическую устойчивость полимеров, содержащих в цепи ароматические

циклы, по сравнению с винильными полимерами, объясняет способностью неспаренного электрона в первом случае делокализоваться вдоль всей полимерной цепи. Поэтому не создаются условия, благоприятствующие внутримолекулярному диспропорционированию, приводящему к отщеплению крайней мономерной единицы (мономера), что может быть представлено в общем виде:

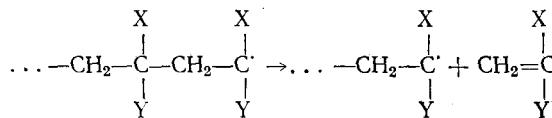


Такие единицы, например, при деструкции поли-*p*-ксилилена, могли бы отщепляться в виде бирадикала:



но, последний, вследствие своей реакционноспособности, не существует как таковой (в растворе лишь при -78°) и будет снова рекомбинировать.

Винильные мономеры, кроме полиэтилена, деструктируют под действием высоких температур с образованием в качестве конечных продуктов мономеров:



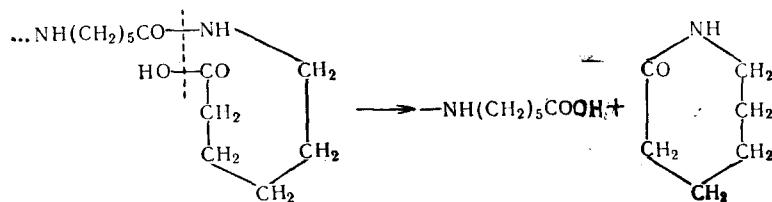
Роль четвертичного атома углерода сводится к стабилизирующему влиянию заместителей X и Y на образующийся свободный радикал, к понижению реакционной способности макрорадикала, и, следовательно, к обеспечению внутримолекулярного диспропорционирования с выделением мономера. Если в качестве одного из заместителей X и Y находится фенильная группа, то ввиду большого эффекта резонансной стабилизации макрорадикала, вызываемого этой группой, обеспечивается его устойчивость даже без наличия четвертичного атома углерода и создается возможность внутримолекулярного диспропорционирования макрорадикала с выделением мономера (например, деструкция полистирола).

Следует отметить также тенденцию многих полимеров к образованию циклических структур при деструкции, особенно в том случае, если может получиться пяти-, шести- или семичленное кольцо. Так, линейные полиэфиры при высоких температурах распадаются с образованием циклических эфиров⁸⁰.

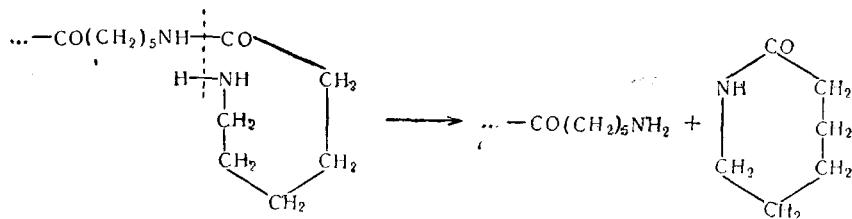
Легкость, с которой полиэфир линейной структуры превращается в циклический сложный эфир, по мнению Хилла и Карозерса⁸¹, зависит от строения элементарного звена полиэфира и от характера применяемого катализатора. Легче всего расщепляются эфиры щавелевой и угольной кислот; при наличии в звене полиэфира от 7 до 12 атомов углерода, основными продуктами распада являются димерные эфиры; при 13 и 14 атомах получается смесь мономера и димера. Наличие большего числа атомов приводит к мономерному эфиру. Катализаторами разложения полиэфиров служат различные соли металлов⁸².

Циклические продукты, наряду с линейными, были обнаружены в полиамидах⁹; образование циклов объясняется протеканием в процессе равновесной поликонденсации обменных реакций между макромолекулами. Эти реакции также происходят и при термодеструкции полиамидов.

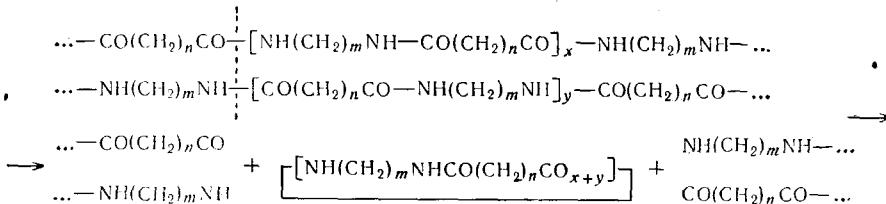
Циклы могут получаться: 1) в результате реакции ацидолиза



2) в результате реакции аминолиза

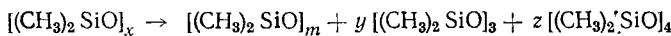


3) в результате обменной реакции амидолиза



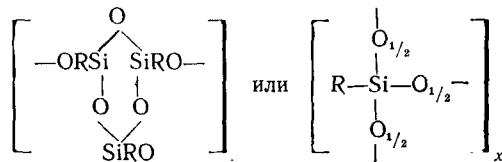
По схемам I и II могут образовываться небольшие кольца, по 3 кольца неограниченно большой величины.

В результате термической деструкции полиорганосилоксанов наблюдается образование циклических органосилоксанов. В литературе приведены данные о том, что у полидиметилсилоксанов цепи молекул имеют спиралеобразное строение с 3—6 атомами кремния в витке спирали³⁹. Такая структура при действии высоких температур создает благоприятные условия для замыкания шести- и восьмизвездных циклов с разрывом цепей. Так, полидиметилсилоксаны при нагревании в вакууме при температурах порядка 300° распадаются на низкомолекулярные циклические олигомеры по схеме:



где $m + 3y + 3z = x$.

В полиорганосилоксанах с пространственной структурой молекул:



отрыв звена цепи или большого участка цепи полимерной молекулы связан с необходимостью разрыва ее в трех точках, т. е. с разрушением двух или трех энергетически устойчивых связей Si—O. Поэтому у полиорганосилоксанов с пространственными связями, независимо от

природы органического радикала, не наблюдается деструкции цепей молекул по связи Si—O, даже при 550°³⁹.

Устойчивость полимеров к действию тепла, света, к окислительным процессам можно повысить введением в полимер стабилизаторов. Так как первичным актом при действии на полимеры тепла, кислорода, света, радиации и т. п. является образование свободных радикалов, основная роль стабилизаторов заключается в предотвращении образования в полимере свободных радикалов или их ингибиования.

Для каждого класса полимеров подобраны стабилизаторы, число которых очень велико. Так, для защиты полиэтилена от термического окисления применяются противоокислители, лучшими из которых являются смеси фенолов и аминов⁴³. Противоокислители могут на некоторое время задержать также и фотохимическое окисление (старение под действием света). Эффективным средством против фотохимического окисления и действия радиации на полиэтилен и каучук является газовая сажа (2%), стабилизирующее действие которой связано с ее способностью поглощать свободные радикалы.

Стабилизаторы поливинилхлорида уменьшают скорость отщепления HCl, препятствуя также образованию двойных связей, являясь одновременно противоокислителями и поглотителями УФ света. К ним относятся соли карбоновых кислот, тиопласты, аммонийная соль сополимера стирола с малеиновым ангидридом, эфиры карбоновых кислот, оловоорганические соединения и др.⁴⁴.

Для защиты полиамидов от действия кислорода, тепла и света предложены разнообразные вещества, в том числе соединения меди, щелочные соли фосфорной и фосфористой кислот с галогенидами щелочных металлов, соли алюминия и марганца, тонкодисперсные порошки легко окисляющихся металлов: Mg, Al, Cr, Ca, Sr, а также некоторые органические соединения, в частности, такие, как дифенил и фенил-а-нафтиламин, которые оказались весьма эффективными для защиты полиамидов от окислительной деструкции⁴².

Проблема создания стабилизаторов для высокотеплостойких полимеров до настоящего времени еще не решена. Одним из возможных путей ее решения является предложенное Берлиным и сотрудниками⁴⁵ применение в качестве стабилизаторов полимеров с системой сопряженных кратных связей.

Важность процессов стабилизации полимеров при их переработке и эксплуатации привлекли к этому вопросу большое внимание исследователей, что нашло свое отражение в многочисленных статьях и монографиях^{44, 46}.

V. НОВЫЕ ТЕПЛОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Применяемые в настоящее время полимеры могут работать в температурном интервале до 200°. На рис. 16 приведены данные Новака⁶, который изобразил на диаграмме рабочий интервал для различных полимеров.

Из рис. 16 видно, что наиболее теплостойкие силиконовые и фторсодержащие полимеры, которые могут работать длительное время при температуре, достигающей 200°. Применение полимеров других классов ограничено более низкими температурами.

Полученные одним из нас, совместно с Виноградовой⁵⁸ новые термостойкие полимеры — полиарилаты (см. стр. 1443), как показали исследования их свойств, проведенные Слонимским и Аскадским⁸⁷, имеют область рабочих температур, лежащую в более высоком температурном интервале.

На рис. 17 приведена сравнительная характеристика полиарилатов на основе терефталевой и изофталевой кислот и фенолфталеина с

Полимеры

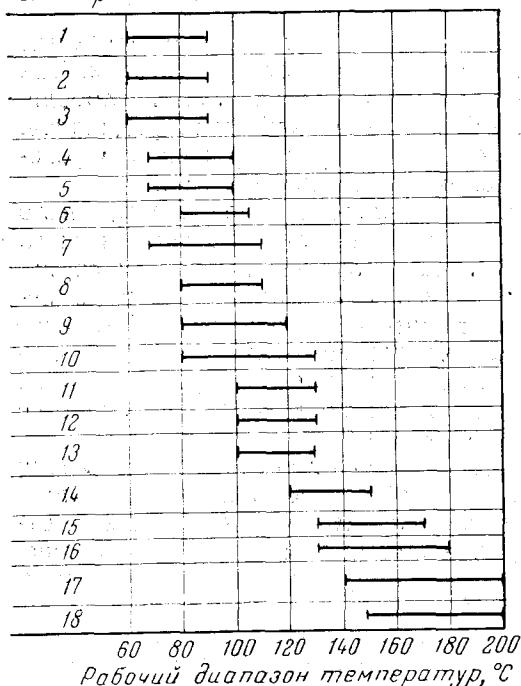


Рис. 16. Рабочий диапазон для различных полимеров, ограниченный предельными температурами: 1 — поливинилхлорид и модифицированный поливинилхлорид; 2 — обычный и модифицированный полистирол; 3 — резины на основе чисто органических каучуков; 4 — полакрилаты и полиметакрилаты; 5 — полиолефины; 6 — полиамиды; 7 — линейные полиуретаны, непластифицированные и пластифицированные; 8 — ненасыщенные полизэфирные смолы; 9 — модифицированные полизэфирные смолы; 10 — эпоксидные смолы; 11 — сшитые полиуретаны; 12 — поликарбонаты; 13 — линейные терефталаты; 14 — сшитые терефталатные смолы; 15 — фторсодержащие эластомеры; 16 — силиксановые эластомеры; 17 — обычные и модифицированные силиконовые смолы; 18 — фторсодержащие жесткие полимеры

полиметилметакрилатом и поликарбонатом (макролон) ⁸⁷. Испытанные полимеры могут работать как конструктивные материалы в следующих температурных пределах: полиметилметакрилат (1) до 70°, поликарбонат (2) до 140°, полиарилат Ф-1 (3) до 200°, полиарилат Ф-2 (4) до 260°. Имеется ряд полиарилатов, способных работать при еще более высоких температурах. Таким образом очевидно, что полиарилаты значительно расширяют ассортимент теплостойких полимеров.

На рис. 18 показана зависимость прочности на разрыв от температуры ряда каучуков¹. Из этого рисунка видно, что силиконовый каучук является самым теплостойким, так как он сохраняет достаточную прочность еще при 300°, когда остальные каучуки уже ее теряют.

Рис. 17. Область рабочих температур полимеров: 1 — полиметилметакрилат, 2 — поликарбонат диана, 3 — полиарилат Ф-1, 4 — полиарилат Ф-2

Для характеристики теплостойкости можно использовать изменение твердости с температурой, как это показано на рис. 19¹. Здесь приведены данные для нейлона, тефлона и армированного тефлона. Как мы видим, зависимость в общем такая же, как и на рис. 18.

Далее будут рассмотрены отдельные классы полимеров и полученные за последнее время теплостойкие соединения.

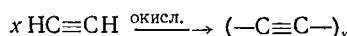
Как указывалось ранее (см. стр. 1411), среди многочисленного числа полимеров только следующие группы имеют в своем составе представителей с теплостойкостью выше 300° : 1) стереорегулярные и 2) ненасыщенные полиуглеводороды, 3) перфторуглеводороды, 4) полиэфиры, 5) полиамиды, 6) карбоциклоцепные, 7) гетероциклические, 8) элементоорганические, 9) неорганические полимеры.

В этом же порядке рассмотрим опубликованные в последнее время работы по синтезу и исследованию теплостойких полимеров.

Стереорегулярные полимеры включают несколько соединений, плавящихся выше 300° . Они приведены в табл. 9 (см. стр. 1420). Наиболее теплостойкими являются полимеры *o*-метилстирола (плавящийся при 360°) и 3,3-диметилбутена-1 (плавящийся при 370°).

Наметкин, Топчиев и Дургарян⁴² получили изотактические полимеры диметилфенилаллилсилана (т. пл. 300°) и диметилдиаллил- и метилфенилдиаллилсилана, являющиеся весьма высокоплавкими веществами (т. пл. 400 — 410°).

Ненасыщенные полиуглеводороды представляют многочисленный класс полимеров. Однако выдающейся теплостойкостью отличаются лишь такие ненасыщенные полимеры, которые имеют непрерывную цепь сопряжения в макромолекуле^{88, 89}. Простейшим представителем этого рода является «карбин», полученный Коршаком, Касаточким, Сладковым и др.⁹⁰ Он образуется при окислительной дегидрополиконденсации ацетилена по реакции:



Карбин—твердый, нерастворимый порошок черного цвета. При нагревании в отсутствие кислорода он превращается в графит при 2300° . Обладает полупроводниковыми свойствами.

Полиметин $(-\text{CH}=\text{CH}-)_x$ получен Керном⁹¹ при действии крепкой серной кислоты на поливиниловый спирт. Выдерживает нагревание до 600° . Является полупроводником выше 150° и применяется для изготовления поляриодов. Этот же полимер был получен Берлиным²² при дегидрохлорировании поливинилхлорида действием амилата натрия.

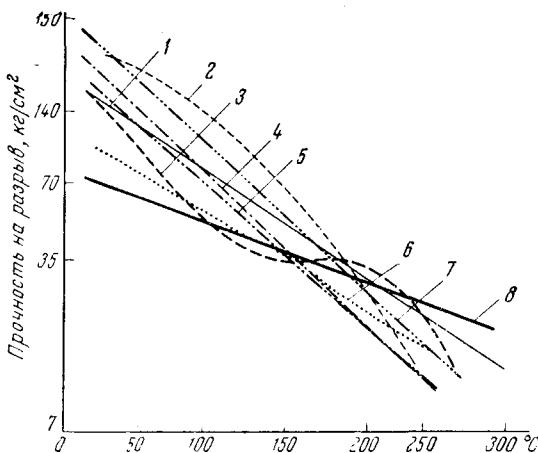


Рис. 18. Зависимость прочности на разрыв ряда каучуков от температуры: 1 — бутылкаучук; 2 — натуральный каучук; 3 — хайпалон; 4 — стиролбутадиеновый каучук; 5 — нитрильный каучук; 6 — полиакрилатный каучук; 7 — неопрен; 8 — силиконовый каучук

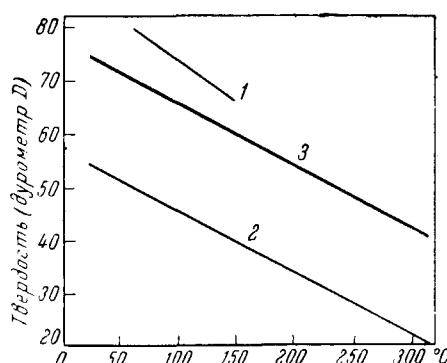
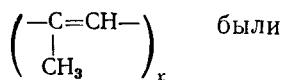


Рис. 19. Изменение твердости от температуры для: 1 — найлона, 2 — политетрафторэтилена, 3 — армированного политетрафторэтилена

3 Успехи химии, № 12

1441

Поливиниленовые углеводороды строения



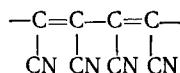
были

получены Каргиным, Кабановым и Зубовым⁹³ из ацетона поликонденсацией под действием хлористого цинка. В последнее время получено большое число поливиниленовых углеводородов путем полимеризации ацетилена и его гомологов⁹⁴. Они имеют строение: $(-\text{CH}=\text{C})_x$

R

и отличаются высокой термостойкостью и наличием полупроводниковых свойств.

Бенеш, Пешка и Вихтерле⁹⁵ получили полимеры дицианацетилена полимеризацией в присутствии анионных катализаторов. Полимер имеет строение:



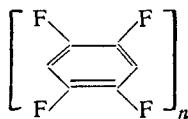
и не плавится до температуры красного каления.

Перфторуглеводороды представляют крайне интересную группу теплостойких полимеров. Кроме известных уже давно представителей — политетрафторэтилена, полигифторхлорэтилена, сополимеров гексафторпропана с тетрафторэтиленом и винилиденхлоридом (Вайтон А) описан ряд новых соединений. При исследовании их показано, что наиболее интересны полимеры, содержащие максимальное количество фтора.

Ряд недостатков виниловых полимеров может быть устранен замещением водорода фтором, так как энергия связи $\text{C}-\text{F}$ выше, чем энергии связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$. Известно, что полностью фторированные полимеры обладают более высокой термической и химической устойчивостью, чем их углеводородные аналоги⁹⁶.

Отмечается, что полимеры стиролов, содержащие менее трех атомов фтора в ароматическом ядре, не обладают интересными свойствами; гомополимер пентафторстирола ($\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}_2$)_x и сополимеры α -трифторметилстирола и бутадиена обладают лучшими механическими свойствами и большей термостойкостью, чем полимеры, полученные из обычного стирола⁹⁷. Получены полимеры β -фторстирола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHF}$)_x с т. разм. 240—260°; β,β -дифторстирола с т. разм. $\sim 180^\circ$, α,β -дифторстирола, размягчающегося около 220° (с разложением), α,β,β -трифторстирола с т. разм. 185—190°^{97, 101}.

Ароматические фторированные полимеры типа перфторполифенилов обладают весьма высокой термостойкостью.



Перфторполифенилен был получен взаимодействием 1,4-диiodтетрафторбензола с порошкообразной медью; он содержал до 11 фениленовых остатков. Перфторфениленоксид, полученный нагреванием натриевых или других солей пентафторфенола, также имел низкий молекулярный вес. Сведений о термостойкости этих полимеров пока нет^{97, 101}.

Большой интерес представляет тетрафтортерефталевая кислота, которая может быть использована для синтеза полиэфиров и полiamидов⁹⁸.

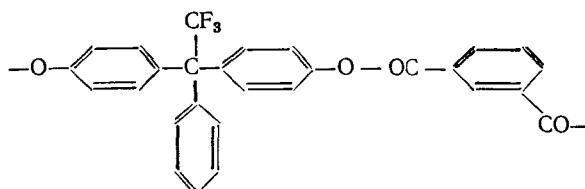
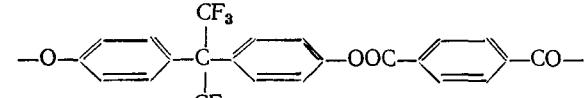
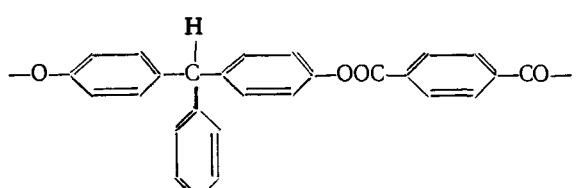
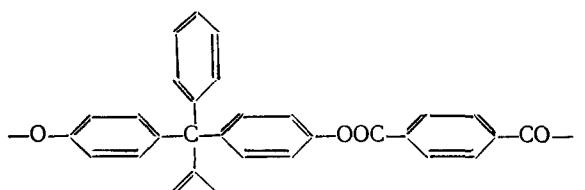
Недавно получен новый тип полимеров, содержащих в макромолекуле перфторалкильные группы и связь $\text{O}-\text{N}$. Эти полимеры получают сополимеризацией перфторалкилнитрозосоединений с фторированными этиленами; они имеют эластические свойства и высокую химическую

ТАБЛИЦА 17

Важнейшие представители полиарилатов⁵⁸

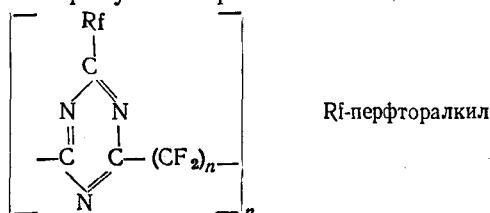
Марка полиарилата	Формула звена	Т. разм., °C
Г-2		>500
Г-4		>300
Д-2		~350
Ф-2		~320
Ф-7		305
Д-6		~410
Ф-4		~350
Ф-9		~350
Ф-12		~340
Д-11		~340

ТАБЛИЦА 17 (продолжение)

Марка поликарбоната	Формула звена	Т. разм., °C
Д-12	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)$ 	~ 300
Д-15	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)$ 	~ 350
Д-17	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)$ 	~ 290
Д-19	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)$ 	~ 300

устойчивость. Так, сополимер трифтормитророзометана и тетрафторэтилена состоит из повторяющихся звеньев $[-CF_2=CF_2-N-O-CF_2-CF_2-]_n$, он растворим только в хлорфторуглеводородах, сохраняет эластичность до -30° , имеет температуру стеклования -51° , при нагревании до 210° разлагается: способен к вулканизации перекисью бензоила⁹⁹. Гомополимер трифтормитророзоэтилена $(\begin{array}{c} O-CF_2 \\ | \\ -N-CF_2- \end{array})_n$ образует эластомер, устойчивый до 400° ; он очень устойчив к действию азотной кислоты¹⁰⁰.

Описанные Брауном¹⁰² полиперфтортиазиновые эластомеры устойчивы на воздухе до 350—410°, и после кипячения с дымящей азотной кислотой в течение 24 час. не изменяют своих свойств. Эти полимеры получают конденсацией перфтордиамидинов с перфторамиидинами, в результате которой образуются триазиновые циклы:



К сожалению, почти ничего не известно о стереорегулярных полимерах перфторуглеводородов. Они должны представлять большой ин-

терес. Известен лишь изотактический перфторпропилен (т. пл. 110—120°)¹⁰³.

Полиэфиры представляют огромную по числу известных представителей группу полимеров. Все алифатические полиэфиры являются низкоплавкими веществами. Только полиэфиры ароматических дикарбоновых кислот и этиленгликоля имеют более высокие температуры плавления⁸: полиэтилентерефталат 265°, полиэтилен-*p,p'*-дифенилдикарбонат 330°, полиэтилен-*p,p'*-дифенилметандикарбонат 320°, полуэтиленазобензол-4,4'-дикарбонат 365°, полиэтилендитиотерефталат 335°. Поликарбонаты — полиэфиры двухатомных фенолов и угольной кислоты — также не отличаются высокими температурами плавления⁵⁹. Только поликарбонат из 4,4'-диоксидифенилметана плавится выше 300° и 4,4'-диоксидифенил-1,2-этана при 290—300°. Наиболее высокими температурами плавления отличаются полиэфиры ароматических дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов, носящие общее название «полиарилаты»⁵⁸. В табл. 17 приведены наиболее теплостойкие представители полиарилатов.

Наличие у полиарилатов хороших электроизоляционных свойств и способности давать пленки и волокна делает этот класс полимеров весьма перспективным для изготовления всевозможных теплостойких изделий.

В отсутствие кислорода полиарилаты выдерживают длительное нагревание при высоких температурах (300—400°), окислительные про-

ТАБЛИЦА 18

Полиамиды с высокими температурами плавления

Исходные вещества		Т. пл. или разм. °C	Ссылки на литературу
днамин	дикарбоновая кислота		
Гексаметилендиамин	Терефталевая	350 (разл.)	104
То же	<i>p,p'</i> -Дифенилдикарбоновая	360 (разл.)	105
»	2,5-Диокситерефталевая	334 (разл.)	105
»	<i>p</i> -Фенилендиуксусная	320	106
»	<i>p,p'</i> -Дифенилкетодикарбоновая	350	107
»	<i>Tранс</i> -гексагидроизофталевая	310	108
»	<i>Tранс</i> -гексагидротерефталевая	360 (разл.)	108
Пиперазин	Адипиновая	330	109
То же	Пробковая	300	110
»	γ -Кетосебациновая	350	110
»	Терефталевая	400 (разл.)	111
<i>Транс</i> -1,3-диаминоциклогексан	Адипиновая	300	112
То же	Азелиновая	300	112
1,4-Диаминоциклогексан	Адипиновая	400	105
То же	<i>m,m'</i> -Дифенилдикарбоновая	390	105
Бис-(4-амино-3-метилциклогексил)метан	Терефталевая	300	113
<i>Транс</i> - <i>транс</i> -бис-(4-аминоциклогексил)метан	Адипиновая	310	114
<i>m</i> -Фенилендиамин	Окись бис(<i>p</i> -карбоксифенил) фенилфосфина	340	107
<i>p</i> -Фенилендиамин	То же	340	107
<i>p</i> -Ксилилендиамин	Янтарная	360	115
То же	Адипиновая	340	115
»	Терефталевая	350	115
<i>m</i> -Ксилилендиамин	Терефталевая	300	116
Бензидин	Адипиновая	400	117
То же	Себациновая	375	117
»	Терефталевая	500 (разл.)	118
4,4'-Диаминодифенилметан	Адипиновая	350	105
То же	Терефталевая	420	117
4,4'-Диамино-3,3-диметилдифенилметан	Адипиновая	324	119
4,4'-Диаминодифенилэтан	Адипиновая	400	105

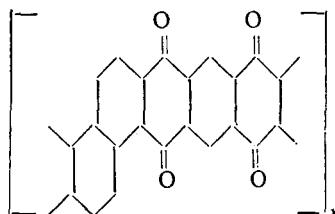
цессы идут с заметной скоростью лишь выше 250° . Заметное газовыделение начинается для всех смол при нагревании выше 400° в атмосфере азота и с повышением температуры резко усиливается, достигая при 500° 20% от исходного количества полиарилата (см. стр. 1435).

Ряд полиамидов также имеют высокие температуры плавления⁹. В большинстве случаев — это продукты, содержащие в макромолекуле остатки ароматических диаминов или ароматических дикарбоновых кислот, как это видно из табл. 18.

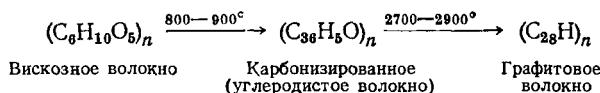
Алифатические полиамиды сравнительно легко окисляются при высоких температурах. Ароматические и гидроароматические полиамиды значительно устойчивее к окислению.

Циклоцепленные полимеры привлекли в последнее время большое внимание исследователей. К этому классу относятся полимеры, содержащие в главной цепи бензольные, нафталиновые, циклогексановые и другие карбоциклы и различные гетероциклы. Первую группу мы будем называть карбоциклоцепленными, а вторую гетероциклоцепленными полимерами. Котон¹²⁰ подробно изложил успехи в области карбо-4-гетероциклоцепленных полимеров. Эти же вопросы рассмотрены и в других обзорах^{121, 122}.

Карбоциклоценные полимеры содержат большое число теплостойких представителей. Поли-*p*-фенилен: $(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---})_x$ представляет собой нерастворимый и не плавящийся до 530° порошок, выдерживающий без изменений длительное нагревание при 230 — 240° ¹²³. Весьма теплостойки полученные Полем и Энгельгардтом¹²⁴ продукты конденсации 1,2,4,5-тетрабромбензола со сплавом калия с натрием, которые относятся к циклоленточным полимерам и имеют строение:



Такой же тип полимерных структур имеется у карбонизированных или графитизированных волокон¹²⁵. Они получаются из вискозного волокна, подвергнутого термообработке, сначала при 800—900°, а затем при 2700—2900°



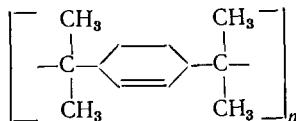
Эти волокна и ткани отличаются высокой термостойкостью, они применяются для изготовления сопел ракет, фильтров для горячих газов, высокотемпературной теплоизоляции и т. п.

Введение метиленовых групп между ароматическими кольцами делает макромолекулы более гибкими, часто при сохранении теплостойкости. Так, полиариленметилы, полученные Ванштейдтом и сотрудниками

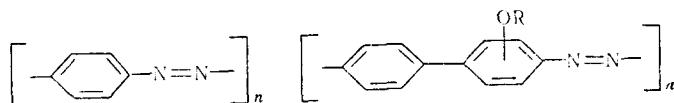
ками¹²⁶ поликонденсацией формальдегида с ароматическими углеводородами имели высокие температуры плавления: с дуролом 350°, изодуролом 408° и антраценом 295°. К этой же группе принадлежат фенолформальдегидные смолы, которые отличаются заметной теплостойкостью, особенно в ряде модификаций, описанных в последнее время.

В табл. 19 приведены данные о теплостойкости фенолформальдегидных смол в зависимости от времени выдержки. Высокой теплостойкостью отличаются также фурфуролацетоновые и другие смолы на основе фурфурова.¹²⁸

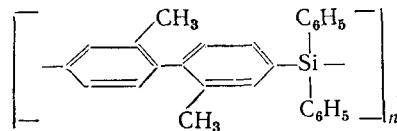
Отметим еще полип-*p*-ксилилен: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x$, который получен Шварком¹⁹ пиролизом *p*-ксиола. Он плавится в вакууме при 400°, но на воздухе разлагается уже при 225°¹²⁹. Его гомолог полип-*p*-диизопропилбензол (политетраметилхинодиметан) получен Коршаком и Сосиным¹³⁰ реакцией полирекомбинации (т. пл. 300°).



Полиазобензолы, полученные реакцией полирекомбинации, также содержат систему сопряженных связей и обладают теплостойкостью до 600°¹³¹:



Весьма интересный кремнийсодержащий полимер был получен полирекомбинацией из дифенилсилана:



Он очень термостоек, не обугливается при продолжительном нагревании до 900° и его потеря в весе при этом составляет всего 5%¹³².

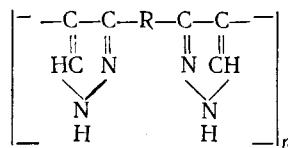
Гетероциклоценные полимеры представляют весьма перспективную группу теплостойких соединений, отличающихся также большой хемостойкостью. В настоящее время описаны полимеры, содержащие в цепи пиразольные, имидазольные, триазольные, хинолиновые, пиридиновые, оксадиазоловые, тиазоловые, пиромеллитимидные, триазиновые циклы.

Полимеры, содержащие в цепи пиразольные циклы, особенно при наличии незамещенной NH-группы в пиразольном ядре, имеют теплостойкость, достигающую 400—500°. Полипиразолы этого типа впервые были получены при помощи реакции полициклизации бисдиазоалканов с диацетиленами и имеют следующую структуру:

ТАБЛИЦА 19

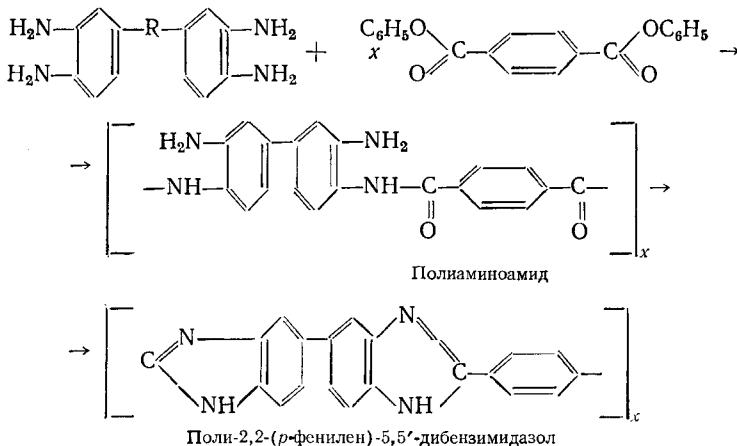
Теплостойкость фенолформальдегидной смолы¹²⁷

Температура, °С	Время выдержки
1000—1500	секунды
500—1000	минуты
250—500	часы
200—250	сутки
менее 200	неопределено долго



Их повышенная термостойкость, по сравнению с полипиразолами, замещенными у азота, объясняется образованием водородных связей^{29, 133}.

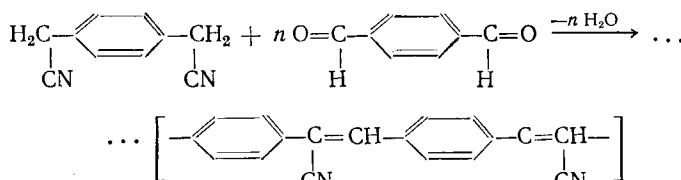
Полибензимидазолы представляют группу исключительно термостойких полимеров. Особенно высокой термостойкостью отличаются полибензимидазолы, полученные из ароматических тетрааминов и ароматических же дикарбоновых кислот по реакции:



Ряд этих соединений был получен Марвелом и др.^{28, 134}, Коршаком, Фрунзе и Изынцевым¹³⁵ и другими исследователями¹³⁶. Наиболее интересные представители приведены в табл. 20.

Полибензимидазолы, полученные из алифатических кислот, начинают разлагаться при 450—500°, в то время как их ароматические аналоги заметно разлагаются лишь при 500—600°, а потеря в весе свыше 30% происходит лишь при 900° в атмосфере азота. На воздухе разложение протекает более интенсивно. На рис. 12 и 13 приведены термограммы, иллюстрирующие высокую термостойкость ароматических и элементоорганических полибензимидазолов^{28, 134} (см. стр. 1434).

Взаимодействием α,α -дициан- p -ксилола и терефталевого альдегида по реакции



получен полимер, который после термической обработки при 550° приобретает термическую стабильность¹³⁷. Отсутствие в ИК спектрах поглощения, характерного для нитрильных групп и двойных связей, указывает на то, что при термообработке имеет место циклизация с образованием хинолиновой группировки в цепи или иминоинденовой структуры:

ТАБЛИЦА 20

Свойства полибензимидазолов 28, 134, 135

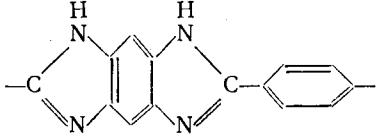
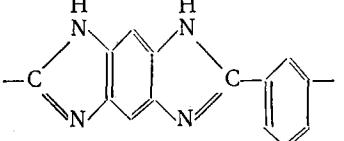
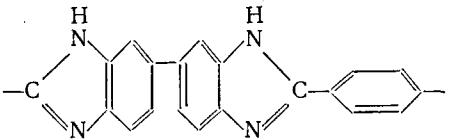
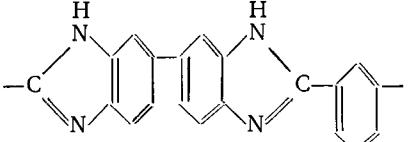
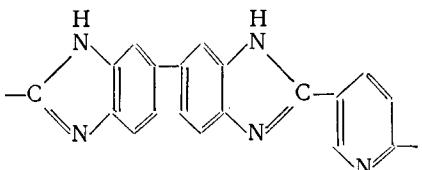
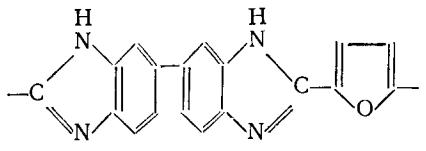
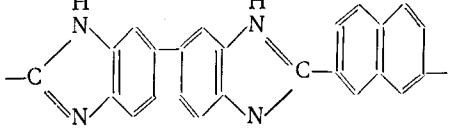
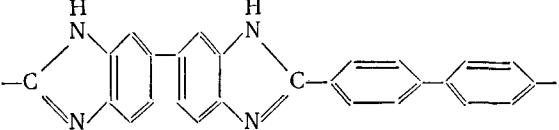
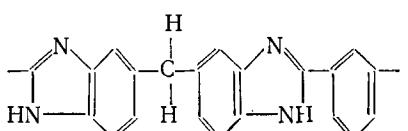
Формула звена	Т. разм., °C	Потеря в весе при нагрева- нии в токе азота, вес. %			
		400°	500°	550°	600°
	—	2,8	1,0	1,9	4,0
	—	0,7	0,3	1,4	1,4
	—	1,0	0	1,7	1,0
	—	0,6	0,4	1,3	2,2
	—	0,2	0,5	1,4	2,7
	480 (разл.)	1,4	2,6	2,3	2,0
	—	0,4	0,8	1,2	3,7
	—	0,3	0,8	0,3	2,1
	380— 390	—	5,16 — 15,45	— —	31,30

ТАБЛИЦА 20 (продолжение)

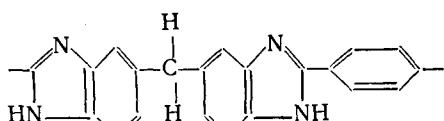
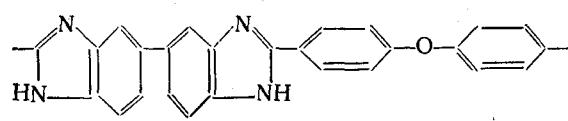
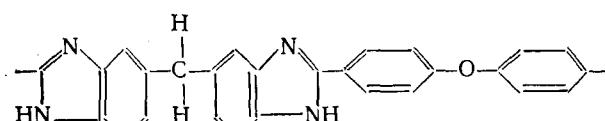
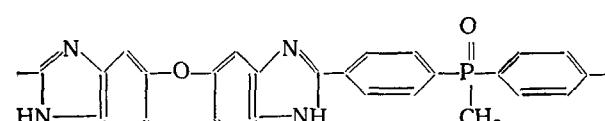
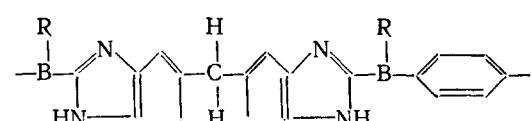
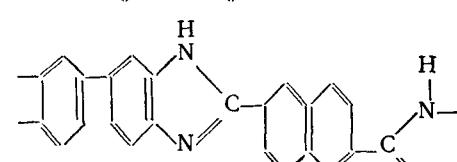
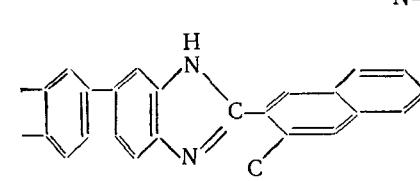
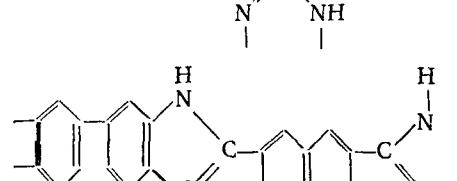
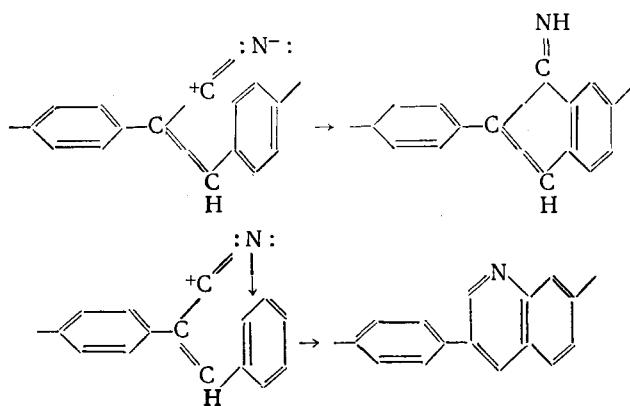
Формула звена	Т. разм., °C	Потеря в весе при нагревании в токе азота, вес. %			
		400°	500°	550°	600°
	400— 410	—	3,44	7,95	15,35
	460— 470	—	5,44	7,48	10,20
	350— 370	—	3,40	7,24	16,20
	380— 400	—	27,50	39,80	47,85
	500	—	2,64	7,16	12,80
	—	—	5,0	10	15
	—	—	25	20	35 (700°)
	—	—	25	30	40 (700°)

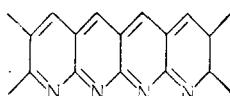
ТАБЛИЦА 20 (продолжение)

Формула звена	T. разм., °C	Потеря в весе при нагрева- нии в токе азота, вес. %			
		400°	500°	550°	600°
	—	5	5	7-10	
	—	—	25	25	30
	—	—	20	—	25
	—	—	—	—	—
	—	—	20	—	25
	—	—	30	—	35
	—	—	40	—	50



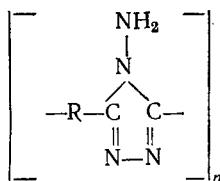
Полидициантерефталиден после термической обработки при 550° и дальнейшем прогреве при 550° за 30 минут теряет в весе не более 2%¹³⁷.

В результате термической обработки полиакрилонитрила Топчиев, Каргин и сотрудники¹³⁷ получили циклический полимер, которому присдана следующая структура:



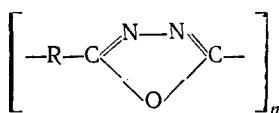
Полимеры такого типа отличаются исключительной термостойкостью, не горят при внесении в пламя и обладают ценными полупроводниковыми свойствами.

Полиаминотриазолы, получаемые поликонденсацией гидразина с алифатическими дикарбоновыми кислотами, имеют температуры плавления порядка 200—340°



Они не разлагаются при кипячении с конц. кислотами и щелочами^{139, 140}.

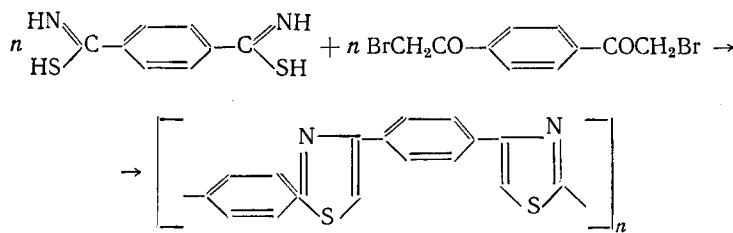
Эбшир и Марвелл¹⁴¹ взаимодействием бистетразолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот получили полиоксадиазолы общей формулы:



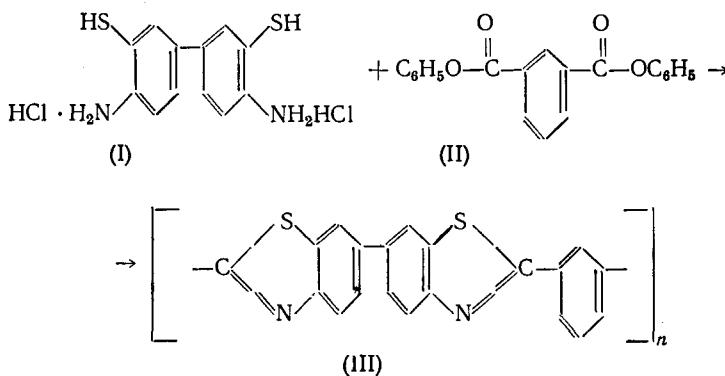
также отличающиеся устойчивостью до 500°. При прогреве полиоксадиазола, полученного из *p*-фенилен-бис-тетразола и терефталилхлорида, на воздухе при 350° в течение 12 час. потеря в весе составляла 9,4%. В настоящее время разработаны более простые способы получения полиоксадиазолов дегидратацией полигидразидов¹⁴².

Поликонденсацией *p*-ди(бромацетил) бензола с различными дитиоамидами кислот синтезированы полимеры, содержащие в своей цепи

повторяющиеся тиазольные циклы, отличающиеся устойчивостью до 350° ¹⁴³.

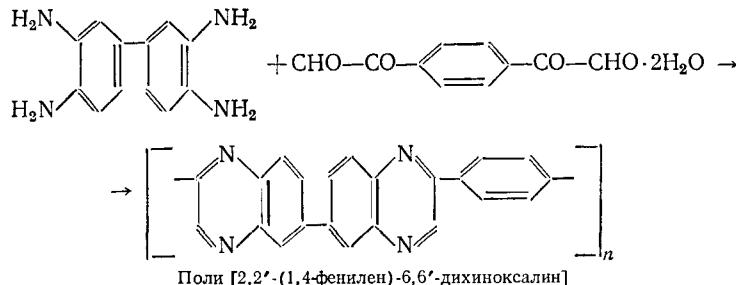


Полибензотиазолы образуются также при конденсации солянокислого 3,3'-димеркаптобензидина с ароматическими дикарбоновыми кислотами или их производными (динитрилами, диамидами), в растворе *N,N'*-диэтиланилина или полифосфорной кислоты по реакции:

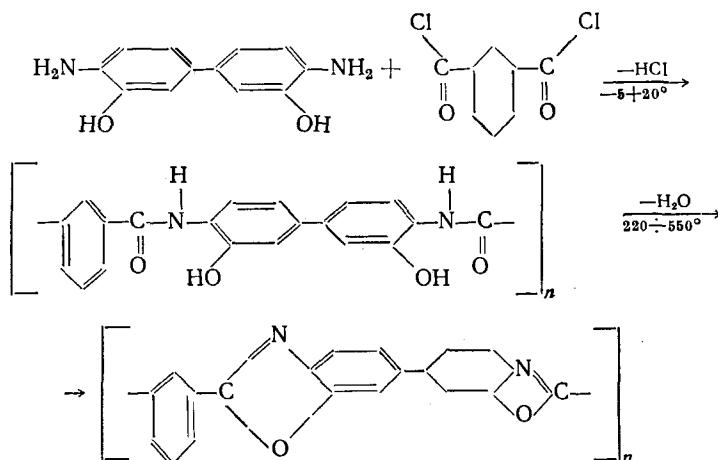


Полученный «форполимер» высаживается петролейным эфиром; дальнейшее нагревание его при 400° в течение одного часа приводит к полибензотиазолу. Поли[2,2'-(1,3-фенилен)-6,6'-дibenзотиазол] (III) не теряет в весе при 538° , а при 593° потеря в весе составляет только 6 %. ¹⁴⁴

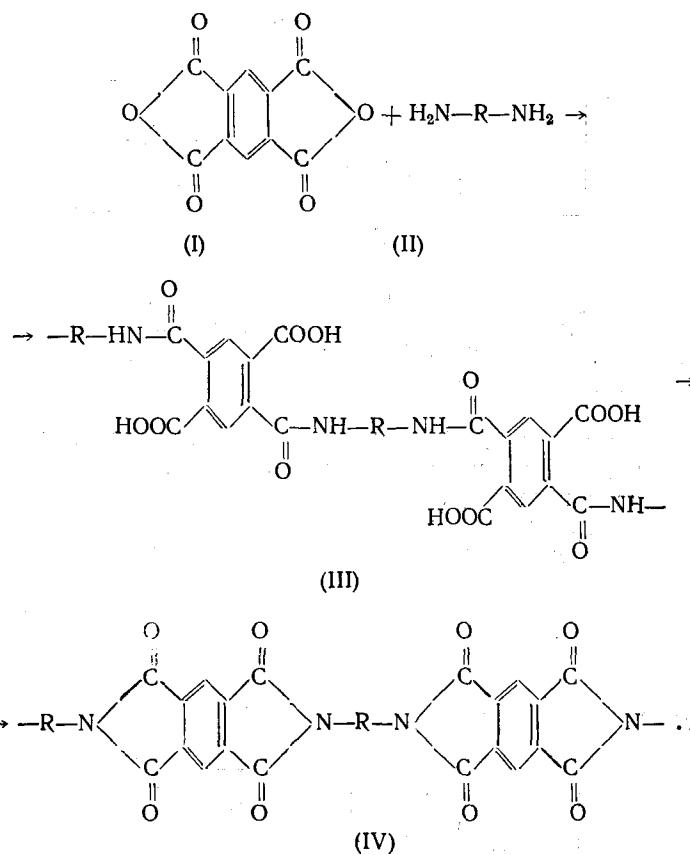
Описаны новые термостойкие гетероциклоцепные полимеры — полихиноксалины, устойчивые на воздухе при 500°, а при 800° в атмосфере азота теряющие в весе 20%. Полихиноксалины получают конденсацией ароматических тетраминов с тетракарбонильными соединениями (карбонильные группы должны находиться в α -положении друг к другу) ^{144—146}:



Полибензоксазолы, синтезированные Такаши и другими¹⁴⁷, также оказались весьма термостойкими соединениями, выдерживающими нагревание до 600° без изменения и при 900° сохраняющими еще 80% своего веса. Их получают в две стадии, согласно следующей схеме:



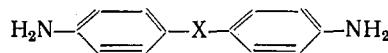
Особый интерес представляют пиромеллитимидные полимеры^{30, 31}. Они получаются конденсацией пиромеллитового ангидрида с диаминами по схеме:



Вследствие внутримолекулярного замыкания кольца в пиромеллитимидной системе, соединение (III) становится дифункциональным реагентом, способным образовывать линейные полимеры (IV). Недостатком этих полимеров является их неплавкость и нерастворимость, что затрудняет переработку в изделия, а также выделение воды на конечной стадии, что ограничивает их применение. Однако, используя рас-

творимый промежуточный продукт (III), образующийся на первой стадии реакции — полипиромеллитамид — можно получить пленки, которые уже далее путем циклизации превращаются в конечный полипиромеллитимид³¹.

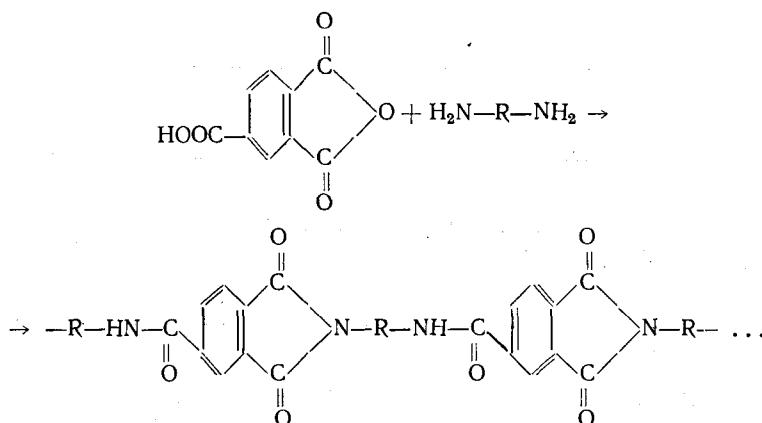
Джонс, Очинский и Реклей³⁰ исследовали различные диамины в этой реакции: *p*- и *m*-фенилендиамины, 1,5-, 1,8-, 2,7-нафталиндиамины, 2,6-диаминопиридин, бензидин и диамины типа



где $\text{X}=\text{O}; \text{SO}_2; \text{CH}_2; \text{CO}$.

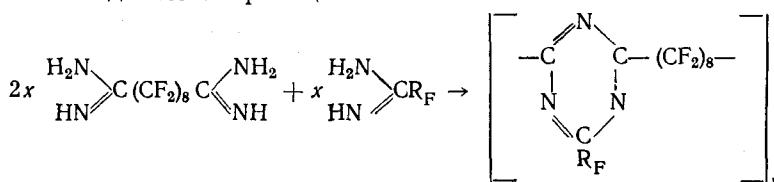
Полимеры из *m*-фенилендиамина, бензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира устойчивы к действию растворителей, обладают высокой диэлектрической постоянной и не плавятся. Наилучшими механическими свойствами и термическими характеристиками обладали пленки, приготовленные на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира, причем свойства пленки сохраняются после термообработки при 275° в течение 12 месяцев.

При поликонденсации ангидрида тримеллитовой кислоты с диаминами образуются имидоамидные полимеры:



Полимеры имидоамидного типа в отношении термической и окислительной устойчивости несколько уступают пиромеллитимидным полимерам³⁰.

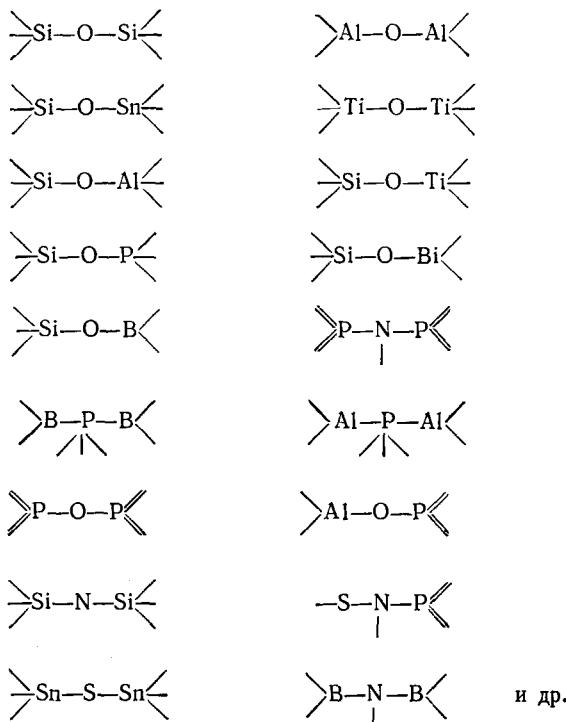
Браун¹⁰² получил фторсодержащий полимер с триазиновыми циклами в цепи путем совместного пиролиза перфтордиамидина с перфтормоноамидином по реакции:



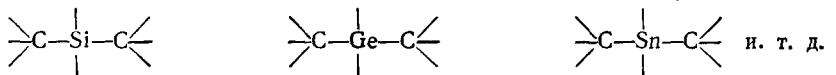
Этот полимер термически стоек до 450° кроме того он обладает исключительной устойчивостью к действию дымящей HNO_3 (после 24 час. воздействия не изменяет своих свойств). Потери в весе после нагревания на воздухе в течение 30 мин. при 470 и 475° составляют 31 и 51% соответственно.

Элементоорганические полимеры представляют группу, часто весьма термостойких полимеров. Большое внимание привлекают и усилен-

но исследуются полимеры, содержащие в своей цепи следующие типы связей:



Возможно также сочетание указанных элементов с углеродом и друг с другом, например:



Полимеры, главная цепь макромолекулы которых не содержит углерода, Андрианов предложил называть полимерами с неорганическими главными цепями молекул.

На основании изучения полимеров с неорганическими цепями молекул, Андрианов³⁹ пришел к заключению, что стабильность связи Э—Э тем выше, чем меньше ионогенность таких связей, образующих главную цепь, т. е. чем ближе средняя электроотрицательность двух элементов, образующих связь к электроотрицательности атома углерода.

Наиболее подробно изученными элементоорганическими полимерами являются полиорганосилоксаны и полиметаллоорганосилоксаны, цепи которых построены из чередующихся атомов электроположительного кремния и другого элемента (Al, Sn, Ti) и электроотрицательного кислорода.

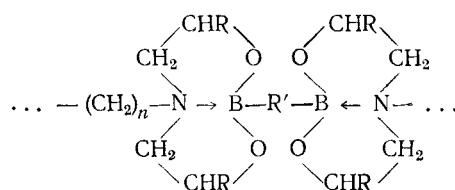
Силоксаны, основанные на связях $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{—Si}—\text{O}— \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$, существуют в виде масел, эластомеров и пластиков. Стабильность материала зависит от органического заместителя, связанного с атомом кремния и понижается в следующем порядке: метил > фенил > этил. При замене кислородного моста фениленовыми остатками также образуются термически и гидролитически стойкие полимеры. Цепи Si—O—Si и Al—O—Al воспроизводят скелет существующих в природе неорганических поли-

меров — кварца и алюмосиликатов, и являются термически и гидролитически устойчивыми.

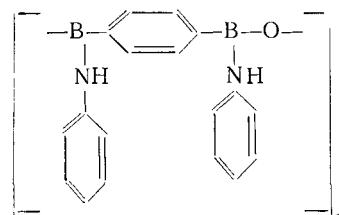
Синтезированные Андриановым³⁹ металлоорганосилоксаны имеют высокую теплостойкость (до 600°) и хорошую растворимость. Поскольку полиорганосилоксаны подробно описаны в обзорах и монографиях мы не будем рассматривать их здесь³⁹.

Борорганические полимеры получили значительное развитие в последнее время, что нашло свое отражение в обзоре Замятиной и Бекасовой¹⁴⁸; среди этих соединений удалось найти ряд теплостойких полимеров.

Стойкие до 300° и устойчивые к гидролизу полиэфиры диборных кислот с тетра-оксиалкилированными полиметилендиаминами получили Бамфорд и Фордхэм¹⁴⁹:

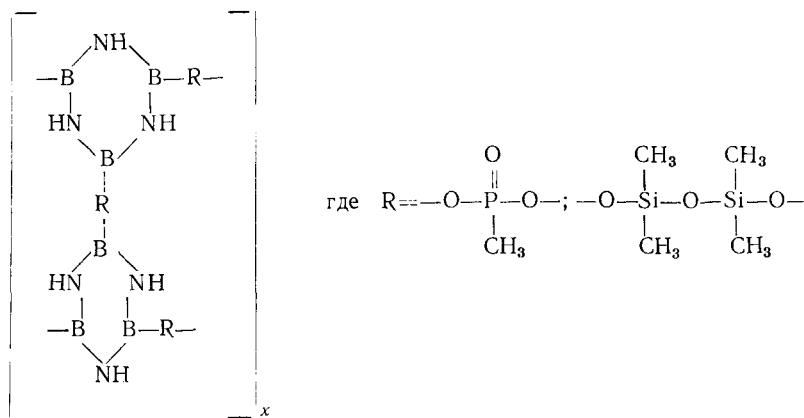


Цинковая и диэтилоловянная соли фенилендиборной кислоты имеют полимерную природу и плавятся выше 500°, как нашли Коршак, Замятина и сотрудники¹⁵⁰. Они же получили полiamминоангидриды 1,4-фенилендиборной кислоты, которые плавятся выше 300° и имеют строение:

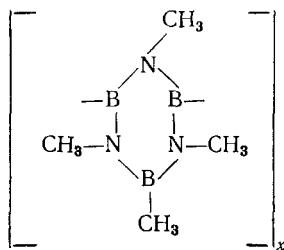


Полиэфиры пентаэритрита и борной кислоты плавятся выше 300°¹⁵¹.

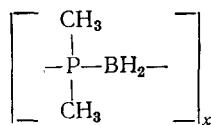
Теплостойкие полимеры, содержащие боразольные циклы, связанные остатками метилфосфиновой кислоты или тетраметилдисилоксана (т. пл. выше 300°) получили Коршак, Замятина и сотрудники^{150, 152}:



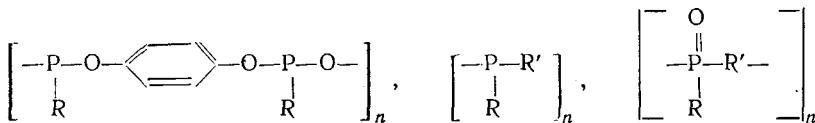
Эйлер и Вагнер¹⁵³ получили полимер, состоящий из боразольных колец:



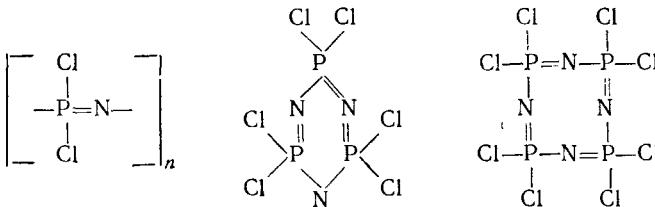
Он устойчив при 350—500°. Берг¹⁵⁴ получил устойчивый до 400° фосфинбориновый полимер строения:



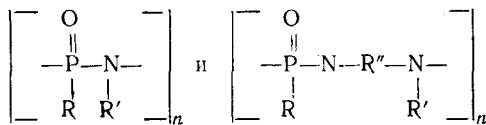
Остановимся вкратце на описании полимеров, содержащих Р—О— и Р—С-связи, например⁷:



При R = фенил, R' = фенил полимеры устойчивы на воздухе при 300°; недостатком их является низкий молекулярный вес. При замене Р на As устойчивость полимеров сохраняется при 300° в вакууме. Полимеры, содержащие Р—N-связи, существуют в линейной, тримерной и тетramerной форме:



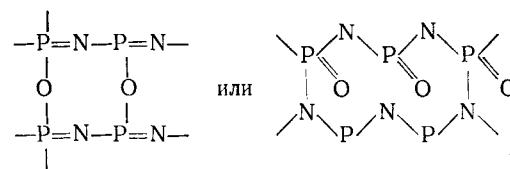
Циклические тримеры при нагревании до 300° переходят в каучукоподобную массу, имеющую линейную структуру. Эти полимеры гидролитически неустойчивы. Р—N-содержащие полимеры, получаемые конденсацией хлоридов фосфора с аминосоединениями типа:



устойчивы до 300°.

Фосфороксинитриды подобны керамическим материалам⁷; они устойчивы в широком диапазоне температур и выше 1000° превраща-

ются в стекло. Недостатком их является гидролизуемость водой при нагревании выше 200°⁷. Они имеют следующее строение:

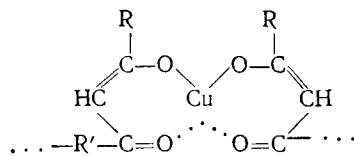


В последние годы ведутся интенсивные исследования в направлении создания полимеров, содержащих боразотные связи. Получено большое число таких полимеров, главным недостатком которых является сравнительно легкая гидролизуемость B—N-связей¹⁴⁷. Наиболее интересны в этом направлении полимеры, содержащие в макромолекуле боразольные циклы, а также полимерные фосфино-борины⁷.

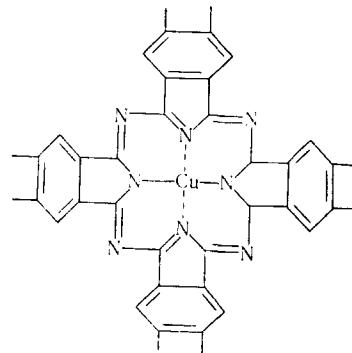
В образовании элементоорганических высокомолекулярных соединений, содержащих в полимерной цепи различные элементы, могут также принимать участие координационные связи и связи, осуществляющие соединение между металлом и углеродом в цепевых соединениях^{155, 156}.

Получены многочисленные внутрикомплексные (хелатные) полимеры таких металлов как: Cu, Be, Zn, Cd, Zr, Cr, Co, Ni, Fe и др.^{157—159}.

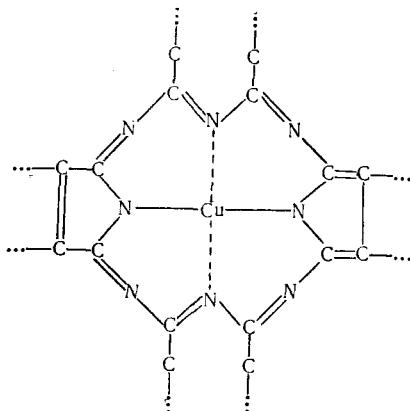
В качестве лигандов, связанных с этими металлами, широко используются различные тетракетоны, с которыми получены координационные полимеры следующего строения:



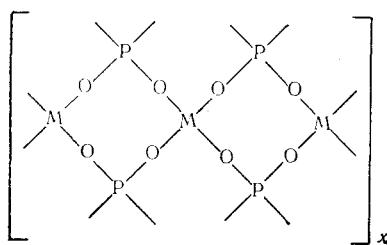
Это окрашенные в разные цвета порошки, разлагающиеся при 250—400°, все они не растворимы, за исключением соединений бериллия и цинка¹⁵⁹. Очень теплостойки фталоцианиновые полимеры меди¹⁶⁰:



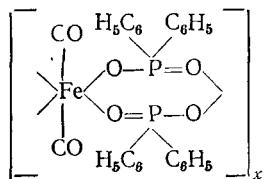
Очень интересны координационные полимеры меди и тетрацианэтилена, полученные Берлиным и сотрудниками¹⁶¹. Это неплавкие черные порошки паркетного строения:



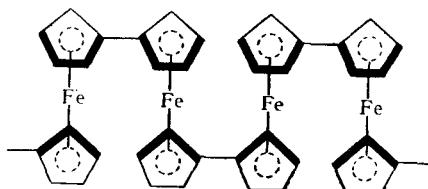
Интересные полимеры бериллия, цинка, меди и хрома получили Блок и другие¹⁶² действием на соли металлов дифенилфосфиновой кислотой. Они имеют строение:



Полимер бериллия разлагается при 530°, цинка при 495°, меди при 293°, хрома 296°, кобальта 400°. Новые полимеры получили Поделл и Лапалукки¹⁶³ действием дифенилфосфиновой кислоты на карбонилы хрома (т. разл. 360°) и железа (т. разл. 305°), имеющие следующее строение:



Полиферроценилен, который был получен Коршаком, Сосиным и Алексеевой¹⁵¹ путем полирекомбинации ферроцена, представляет собой коричневый продукт с т. пл. ~300°, строения:



Большое количество координационных полимеров описано в обзорах, опубликованных Берлинским и Матвеевой¹⁵⁷, а также Роде, Рухадзе и Терентьевым¹⁵⁸ и другими^{38, 122, 159}.

Рассмотренные выше полимерные соединения ни в коей мере не исчерпывают возможные типы термостойких полимеров. Здесь были приведены лишь некоторые примеры, иллюстрирующие основные направления, использованные для образования теплостойких полимеров.

Огромные, еще не вскрытые возможности синтеза теплостойких соединений нужно ожидать среди неорганических полимеров, которых мы совсем не затрагивали в своем обзоре, хотя уже сейчас начинают выявляться некоторые перспективы этой интересной области³⁸.

Своим обзором мы хотели привлечь внимание к этой быстро развивающейся области и показать, что в настоящее время уже создались определенные теоретические представления, позволяющие сознательно направлять синтез для получения теплостойких полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bgeppner, D. Lum, M. W. Riley, *High Temperature plastics*, Reinhold, 1962.
2. I. D. Aitken, R. Seldon, G. B. Stapleton, *British Plast.*, **34**, 662 (1961); **35**, 39 (1962).
3. J. Boppot, G. Lefevre, *Rev. Inst. Tranc. Petrole*, **17**, 1508 (1962).
4. F. R. Eirich, H. F. Mark, *Termal degradation of Polymers*, S. C. Y. Monograph, London, 1961.
5. F. T. Wallenberger, *Angew. Chem.*, **3**, 453 (1964).
6. P. Nowak, *Kunstoffe*, **51**, 480 (1961).
7. K. Parvin, *The plastics institute transactions and Journal*, **31**, № 95, 132 (1963).
8. С. Б. Ратнер, М. Д. Френкель, А. В. Новожилов, *Пластмассы*, **1960**, № 9, 69.
9. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *Синтетические гетероцепные полиамиды*, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 91, 171, 336—345.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Усп. химии*, **30**, 421 (1961).
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, *ЖОХ*, **27**, 1600 (1957).
12. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, *Усп. химии*, **25**, 462 (1956).
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1954**, 1097.
14. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *ДАН*, **97**, 261 (1954).
15. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, *ДАН*, **121**, 460 (1958).
16. Ф. Бильмейер, *Введение в химию и технологию полимеров*, ИЛ, М., 1958.
17. S. L. Aggarwal, C. J. Sweeting, *Chem. Rev.*, **57**, 723 (1957).
18. P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.*, **28**, 1864 (1963).
19. M. Schwarcz, *J. Polymer Sci.*, **6**, 319 (1951).
20. C. S. Fuller, C. L. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 344 (1937).
21. I. R. Whinfield, I. T. Dickson, *Англ. пат. 578079 (1941); С., 1947, II, 1813.*
22. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Высокомол. соед.*, **1**, 1482 (1959).
23. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 636.
24. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Там же*, **1959**, 154.
25. E. V. Martin, H. Busch, *Angew. Chem.*, **74**, 624 (1962).
26. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, *Высокомол. соед.*, **1**, 518 (1959).
27. М. А. Искендеров, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. В. Харламов, *Там же*, **5**, 799 (1963).
28. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961); **A2**, 2559 (1964).
29. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, *ДАН*, **149**, 602 (1963).
30. Y. Y. Jones, F. W. Ochynski, P. A. Rackley, *Chem. a. Ind.*, **38**, 1686 (1962).
31. L. Amborski, *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Developm.*, **2**, 189 (1963).
32. W. M. Eareckson, *J. Polymer Sci.*, **40**, 399 (1959).
33. J. C. McCoubrey, A. R. Ubbelohde, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **5**, 364 (1951).
34. C. W. Wilson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A180**, 82 (1942).
35. А. А. Берлин, *Хим. промышл.*, **5**, 28 (1960).
36. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, *ДАН*, **136**, 1342 (1961).
37. W. Kegel, *Chem. Ztg.*, **82**, 71 (1958).
38. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, *Усп. химии*, **28**, 786 (1959).

39. К. А. А н д р и а н о в, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, 1962, стр. 12.
40. Т. М. Ф р у н з е, В. В. К о р ш а к, Л. В. К о з л о в, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 535.
41. Н. Г е й л о р д, Г. М а р к, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, М., 1962, стр. 75.
42. Н. С. Н а м е т к и н, А. В. Т о п ч и е в, С. Г. Д у р г а р ъ я н, J. Polymer Sci..., 52, 51 (1961).
43. Н. S t a u d i n g e r, W. Н e u e g, B e g., 67, 1164 (1934).
44. G. Gee, J. Polymer Sci., 2, 451 (1947).
45. Б. Н. Р у т о в с к и й, А. М. Ш у р, ЖПХ, 24, 851 (1951).
46. П. М. В а л е ц к и й, Кандидатская диссертация, ИНЭОС АН СССР, Москва, 1964.
47. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, А. С. Л е б е д е в а, Авт. свид. СССР, 134857 (1960).
48. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, П. М. В а л е ц к и й, М. Г. Д е б о р и н, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 1, 3.
49. С. В. В и н о г р а д о в а, Докторская диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1959.
50. Н. А. В е н т, J. Polymer Sci., 24, 387 (1957).
51. К. А. А н д р и а н о в, ДАН, 140, 1310 (1961).
52. F. L o n d o n, Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937).
53. Е. У о л к е р, В сб. Волокна из синтетических полимеров, ИЛ, М., 1957, стр. 329.
54. C. W. В и п п, J. Polymer. Sci., 16, 323 (1955).
55. Н. M a g k, J. Ind. Chem., 34, 449, 1343 (1942).
56. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 228—241.
57. С. В. В и н о г р а д о в а, В. В. К о р ш а к, Высокомол. соед., 1, 1473 (1959).
58. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, Полиарилаты, Изд. АН СССР, М., 1964.
59. H. S c h n e l l, Angew. Chem., 68, 633 (1956).
60. В. В. К о р ш а к, Т. М. Ф р у н з е, Э. А. К р а с н я н с к а я, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 626.
61. В. А. К а р г и н, А. И. К и т а й г о р о д с к и й, Г. Л. С л о н и м с к и й, Колл. ж., 19, 2, 131 (1957).
62. В. А. К а р г и н, Г. Л. С л о н и м с к и й, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
63. В. В. К о р ш а к, К. К. М о з г о в а, М. А. Ш к о л и н а, Высокомол. соед., 1, 1364 (1959).
64. В. В. К о р ш а к, К. К. М о з г о в а, М. А. Ш к о л и н а, Там же, 2, 957 (1960).
65. В. В. К о р ш а к, С. Р. Р а ф и к о в, ЖОХ, 14, 974 (1944).
66. H. K o b a y a s h i, Chem. High Polymers (Japan), 2, 221 (1945).
67. G. N. H a r d i n g, B. I. M a c N u l t y, Symposium High temperature resistance and thermal degradation of Polymers, London, 1960.
68. W. H. S h a r k e y, W. E. M o c h e l, J. Am. Chem. Soc., 81, 3000 (1959).
69. В. В. К о р ш а к, С. В. В и н о г р а д о в а, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 212.
70. В. В. К о р ш а к, Т. М. Ф р у н з е, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд. АН СССР, М., 1962, глава VI.
71. В. В. К о р ш а к, С. Р. Р а ф и к о в, 14, 974 (1944).
72. З. А. Р о г о в и н, Э. Х а и т, И. К н у н я н ц, Ю. Р и м а ш е в с к а я, ЖОХ, 17, 1316 (1947).
73. H. S t a u d i n g e r, H. S c h n e l l, Makrom. Chem., 1, 44 (1947).
74. В. В. К о р ш а к, Г. Н. Ч е л н о к о в а, М. А. Ш к о л и н а, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 925.
75. F. R. E i g i c h, H. F. M a g k, Доклад на конференции по термостойким полимерам и термической деструкции, Лондон, 1960.
76. S. L. M a d o r s k y, S. P. E. J., 18, 1482 (1962).
77. S. L. M a d o r s k y, S. S t r a u s, J. Polymer Sci., 36, 183 (1959).
78. L. H. Lee, Там же, A2, 2859 (1964).
79. Н. Г р а с с и, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, Москва, 1959.
80. W. H. C a g o t h e r s, Chem. Rev., 8, 353 (1931).
81. I. W. H i l l, W. H. C a g o t h e r s, J. Am. Chem. Soc., 55, 5031 (1933).
82. E. W. S p a n a g e l, W. H. C a g o t h e r s, Там же, 57, 929 (1935).
83. H. R a e i t h e l, Kunststoffe, 44, 281 (1954).
84. С. В. Р о г о ж и н, В сб. Итоги науки. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1961.
85. А. А. Б е р л и н, С. И. Б а с с, Б. М. К о в а р с к а я, Т. В. К о р о л е в, Б. И. Л и о г о нь к и й, Д. М. Я н о в с к и й, Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, М., 1964 г., стр. 5.
86. Сб. Старение и стабилизация полимеров, Изд-во Наука, М., 1964 г.
87. А. А. А с к а д с к и й, Кандидатская диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. К а р п о в а, Москва, 1964 г.
88. А. А. Б е р л и н, Хим. промышл., 1960, № 5, 23.
89. Органические полупроводники, Изд. АН СССР, М., 1963 г.

90. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, ДАН, **136**, 1342 (1961).
91. W. Kegel, Chem. Ztg., **82**, 71 (1958).
92. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич, ДАН, **144**, 1042 (1962).
93. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ДАН, **1**, 140 (1961).
94. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti, Acad. naz. Lincei Rand, d. Science fis., mat. e nature, **25**, 3 (1956).
95. M. Beneš, I. Peška, O. Wichterle, J. Polymer Sci., **C4** 1377 (1963).
96. C. A. Barson, C. R. Patrick, British Plastics, **36**, 70 (1963).
97. W. Postelnek, L. E. Coleman, A. M. Lowelace, Fortschr. Hochpolym. Forsch., **1**, 75 (1958).
98. B. Gerthing, C. R. Patrick, J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., **1961**, 1574.
99. D. A. Barr, R. H. Hasselldine, C. J. Willis, Там же, **1961**, 1851.
100. C. E. Griffin, R. N. Haszeldine, Там же, **1960**, 1398.
101. W. Postelnek, Ind. Eng. Chem., **50**, 1602 (1958).
102. H. Brown, J. Polymer Sci., **44**, 9 (1960).
103. D. Sianesi, G. Caporiccio, Makrom. Chem., **60**, 213 (1963).
104. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **1**, 287 (1959).
105. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, ЖХХ, **27**, 1600 (1957).
106. М. Н. Богданов, Сб. Искусственное волокно, Гизлэгпром, М., 1952, № 2, стр. 65.
107. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Высокомол. соед., **1**, 670 (1959).
108. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова, Там же, **1**, 349 (1959).
109. R. Aelion, Ann. Chim., **3**, 5 (1948).
110. Th. Liesser, H. Gehlen, M. Gelen-Keller, Ann., **556**, 114 (1944).
111. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов, Высокомол. соед., **2**, 838 (1960).
112. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, Там же, **1**, 518 (1959).
113. Ам. пат. 2516585 (1950); С. А., **45**, 6430 (1951).
114. A. E. Barkdull, H. W. Gray, W. Kirk, D. C. Pease, R. S. Schreider, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1238 (1953).
115. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская, Высокомол. соед., **1**, 495 (1959).
116. E. F. Carlton, F. G. Lum, Ind. Eng. Chem., **49**, 1239 (1957).
117. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ЖХХ, **14**, 974 (1944).
118. K. Schlägl, H. Fabitschowitz, Monatsh., **86**, 233 (1955).
119. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1957**, вып. 25, стр. 74.
120. М. М. Котон, Усп. химии, **31**, 153 (1962).
121. J. K. Still, Fortschr. Hochpolymers Forsch., **3**, 48 (1961).
122. J. Bonnot, Revue Inst. Trans. Petrole, **18**, 83, 284 (1963).
123. C. Marvel, G. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 448 (1950).
124. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., **66**, 2085 (1962).
125. Р. М. Асеева, Химия и технология полимеров, **1963**, № 8, 98.
126. А. А. Ванштейдт, Е. П. Мельникова, Г. А. Гладковский, Высокомол. соед., **4**, 1178 (1962).
127. J. Techel, Plaste and Kautschuk, **10**, 137 (1963).
128. И. В. Каменский, Н. В. Унгуреан, Б. М. Коварская, В. И. Итинский, Пластмассы, **1960**, № 12, 9.
129. L. A. Eggede, N. Knoll, J. Polymer Sci., **60**, 33 (1962).
130. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1271; Высокомол. соед., **6**, 180 (1964).
131. В. А. Васнев, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Серия хим., **1964**, 370.
132. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева, Высокомол. соед., **6**, 745 (1964).
133. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, ДАН, **152**, 1108 (1963).
134. L. Plummer, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **A2**, 2559 (1964).
135. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, ДАН, **149**, 104 (1963).
136. I. Iwakura, K. Uno, I. Imai, J. Polymer Sci., **A2**, 2605 (1964).
137. R. Lentz, C. Handlovits, J. Org. Chem., **25**, 813 (1960).
138. А. В. Топчиев, М. А. Гейдрих, Б. З. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, ДАН, **128**, 312 (1959).
139. I. W. Fisher, E. W. Wheatley, H. Battles, J. Appl. Chem., **4**, 212 (1954).
140. В. В. Коршак, Г. Л. Челнокова, М. А. Школина, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 929, 925; Высокомол. соед., **1**, 1772 (1959).
141. C. I. Abshore, C. S. Marvel, Makrom. Chem., **44**, 388 (1961).
142. A. H. Frazer, W. Sweeley, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., **A2**, 1157 (1964).

143. I. Mulvaney, C. S. Marvel, J. Org. Chem., **26**, 95 (1961).
144. Chem. and Engng. News, **4**, № 15, 55 (1964).
145. G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillion, J. Polymer Sci., **B2**, 203 (1964).
146. J. K. Stille, J. R. Williamson, Там же, **B2**, 209 (1964).
147. K. Takashi, N. Ryoji, J. Polymer Sci., **B2**, 655 (1964).
148. В. А. Замятин, Н. И. Бекасова, Усп. химии, **30**, 48 (1961).
149. W. Bamford, S. Fordham, Экспресс-информация, **1960**, № 48, 8.
150. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Ма Жуй-жань, Высокомол. соед., **2**, 1287 (1960).
151. В. В. Коршак, В. А. Замятин, Л. М. Чурсина, Н. И. Бекасова, Там же, **5**, 1127 (1963).
152. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятин, Там же, **4**, 192 (1962).
153. K. Eilag, R. Wagnerg, Chem. and Eng. News, **40**, № 32, 138 (1962).
154. A. Burg, Angew. Chem., **72**, 183 (1960).
155. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. И. Алексеева, ДАН, **13**, 360 (1960).
156. А. Н. Несмеянов, Н. С. Кочеткова, ДАН, **109**, 543 (1956); **126**, 307 (1959).
157. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Усп. химии, **29**, 277 (1960).
158. В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Там же, **32**, 1488 (1963).
159. М. Г. Виноградов, Кандидатская диссертация, ИНЭОС АН СССР, Москва, 1964 г.
160. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, Высокомол. соед., **4**, 376 (1962).
161. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2261.
162. B. P. Block, J. Simkin, L. R. Ocon, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1749 (1962).
163. H. E. Podall, T. L. Lapalucci, J. Polymer Sci., **B1**, 457 (1963).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
