

УДК 541.6 : 665.39

## ТЕРМОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ

Б. Я. Тейтельбаум и Н. П. Аюшина

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	142
II. Исследование структурных превращений	144
1. О термографических проявлениях превращений в гомополимерах	144
2. Термография отдельных гомополимеров	149
3. Термографическое проявление полиморфизма в полимерах	152
4. Структурные превращения в полимерных системах	153
III. Исследование химических реакций	157
1. Термические реакции полимеров	157
2. Термическая деструкция	158
3. Реакции образования полимеров	160
IV. Термография и родственные ей методы исследования	161

## I. ВВЕДЕНИЕ

Термография<sup>1</sup> — один из эффективных методов исследования в химии — до недавнего времени сравнительно мало применялась при изучении полимеров. В последние годы, однако, появилось большое и все возрастающее количество работ в области высокомолекулярных соединений с применением термографической методики, что делает желательным составление их обзора, наряду с изложением возможностей и перспектив этой методики. Глава, написанная Ки для составленного им руководства по новейшим методам исследования полимеров<sup>2</sup>, содержит интересный материал, однако не исчерпывает вопроса.

Методика термографии заключается в регистрации изменения температуры образца при равномерном нагреве (реже — охлаждении) термического блока, в который он помещен. Особенно ценную информацию дает запись разности температур исследуемого образца и эталонного вещества, помещаемого в тот же блок, или же образца и самого блока. На получаемой дифференциальной кривой проявляются в виде пиков или иных отклонений от прямой все термические эффекты, все изменения термических характеристик, обуславливающие в определенных температурных областях более быстрый или более медленный нагрев образца по сравнению с эталоном. Такая методика называется *дифференциально-термическим анализом* (ДТА). Этот термин применяют все чаще как синоним термографии.

Наиболее часто ведут регистрацию одновременно, относительно координаты времени, как температуры образца («простая запись»), так и указанной разности температур. Однако в последнее время во многих работах приводят только дифференциальную запись.

Для термографических исследований применяются фоторегистрирующие пирометры той или иной конструкции, как, например, пирометр Курнакова<sup>3</sup> и его различные модификации<sup>4,5</sup>. В настоящее время широкое распространение приобретает метод регистрации на электронных потенциометрах (самописцах). В качестве чувствительных элементов

обычно используют малоинерционные термодпары, но иногда и термометры сопротивления и термисторы. Общей тенденцией является стремление уменьшить величину образца от ранее применявшихся граммов до миллиграммов и даже их долей<sup>6</sup> без снижения чувствительности анализа и с более высоким разрешением пиков.

Термография зарекомендовала себя как один из основных методов фазового анализа и термической характеристики веществ. Она является также средством изучения различных происходящих в материале превращений, таких, как, например, старение сплавов<sup>7</sup>. Термограммы дают возможность количественно оценивать термические константы (теплоемкость, теплопроводность<sup>8</sup>), определять не только температуры, но и величины тепловых эффектов фазовых превращений и химических реакций: при определенном коэффициенте теплопередачи значение теплового эффекта пропорционально площади пика, описываемого дифференциальной кривой во время соответствующего превращения<sup>9</sup>. Хотя теория термического анализа находится еще в состоянии разработки<sup>10</sup>, термография послужила основой ряда методов определения тепловых величин, — методов, объединенных под названием *термографической калориметрии*<sup>11</sup>, — и для создания соответствующей аппаратуры<sup>12</sup>.

Особенностью термографии является то, что в ряде случаев различные по своей природе физические и химические процессы (например, плавление, кипение, эндотермические реакции) находят в ней одинаковое проявление. Поэтому задачей исследователя — порой нелегкой — является расшифровка полученных термограмм. Для этого нередко приходится выполнять ряд дополнительных экспериментов, в ходе которых исследуемое вещество подвергается тем или иным термическим воздействиям, после чего повторно записывается термограмма. Весьма полезно также привлечение данных, полученных другими методами.

Отмечая относительно слабое использование термографии в области органической химии, Равич<sup>13</sup> справедливо указывает, что такое положение сложилось как в результате определенных научных традиций, так и вследствие специфики объектов исследования, отмечая при этом сложную структуру органических веществ, способность их к переохлаждению, стеклованию, образованию многочисленных неравновесных систем и т. п. Только учет фактора времени позволяет найти рациональное объяснение противоречиям в данных отдельных экспериментаторов, изучавших, казалось бы, тождественные объекты<sup>14</sup>. Указанные особенности еще в более значительной степени свойственны полимерам.

Применимость термографии к исследованию полимерных объектов обуславливается склонностью их к разнообразным термическим превращениям — как физическим, так и химическим. Различные химические процессы, начиная с реакции образования полимера, вулканизация, термическое окисление и деструкция — протекают с определенным тепловым эффектом. Переход полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое связан с изменением термических характеристик. Кристаллизация и плавление, полиморфные переходы сопровождаются выделением или поглощением тепла. На рис. 1 приводится заимствованная из статьи<sup>15</sup> схематическая термограмма, охватывающая всю темпера-

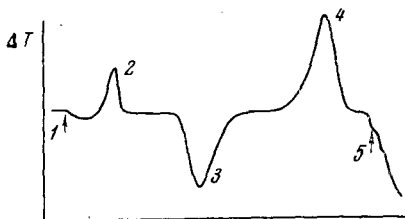


Рис. 1. Термические процессы в полимерах (схема): 1 — стеклование, 2 — кристаллизация, 3 — плавление, 4 — окисление, 5 — деструкция

турную область существования полимера, на которой указаны проявления большинства перечисленных процессов. Естественно, она является лишь общей схемой, помогающей ориентироваться в конкретных термограммах\*.

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### 1. О термографических проявлениях превращений в гомополимерах

При исследовании полимеров следует иметь в виду несоответствие структурного и термодинамического критериев фазового состояния<sup>16</sup>. Рентгеновский и кристаллооптический методы дают структурную характеристику полимеров, тогда как термография — фазовую.

Характерными для полимеров фазовыми превращениями являются образование кристаллической фазы из аморфной (кристаллизация) и обратный процесс — плавление. В случае полиморфных кристаллических полимеров наблюдаются также взаимные переходы модификаций. Термограммы являются объективным отображением всех этих процессов.

**Стеклование.** Переход стеклообразных полимеров в высокоэластическое или вязко-текучее состояние и обратно, не являясь фазовым переходом по существу, поскольку он происходит в пределах одной аморфной фазы, связан с изменением ряда свойств полимера, в том числе и тепловых. Вследствие этого, несмотря на отсутствие теплового эффекта, характерного для фазовых переходов, термограмма обнаруживает своеобразный скачок: изменение хода дифференциальной кривой — от характерного для полимера в стеклообразном состоянии к свойственному ему же после размягчения. При неизменных условиях эксперимента по величине скачка можно оценивать ориентировочно количество аморфной фазы в частично кристаллических полимерах.

Термографическим методом температуру стеклования полиметилметакрилата и влияние на нее примеси мономера и пластификатора изучили Дудек и Лор<sup>17</sup>. Исследование стеклования полиметилметакрилата и атактического полипропилена провел Стрелла<sup>18</sup>, предложивший метод расчета теплоемкости по разности температур между периферией и центром образца, выполненного в виде цилиндра. Обсуждение этого метода и уточнение расчета даны в статье<sup>19</sup>.

Вундерлих и Бодили<sup>20</sup> применили методику «динамического дифференциально-термического анализа», позволяющую сопоставлять большое число термограмм, записанных с различными скоростями. Они показали, что на термограммах медленно отожженного аморфного полистирола в области стеклования наблюдается не просто скачок, как для закаленных образцов, но и пик, возрастающий со скоростью нагревания. Этим же методом изучена кинетика стеклования и размягчения полистирола<sup>21</sup>. Кивни и Эберлин<sup>22</sup>, исследуя стеклование поливинилхлорида, полистирола и др., показали, что изменение размера образца и скорости нагревания не оказывают значительного влияния на температуру перехода  $T_c$ . Мэрфи<sup>23</sup> приводит полученные термографическим методом значения температур стеклования в зависимости от молекулярного веса для полиакрилонитрила.

\* На всех приводимых рисунках, как и в большинстве работ по термографии, вверх по оси ординат отложены значения  $\Delta T > 0$  (экзотермические эффекты), тогда как  $\Delta T < 0$  (эндотермические эффекты) характеризуются противоположным направлением. Следует иметь в виду, что ряд авторов, главным образом иностранных, придерживаются обратной системы знаков. При использовании их работ в настоящем обзоре термограммы перечерчены в соответствии с указанным принципом.

**Кристаллизация** \* может наблюдаться на термограмме, если скорость этого процесса соизмерима со скоростью регистрации термограмм<sup>25</sup>. Поскольку термограмма покрывает обычно значительную область температур, образец в ходе опыта может попасть в тот интервал, где кристаллизация идет достаточно быстро; при этом на термограмме появится экзотермический эффект. Отсутствие его в той или иной области не свидетельствует о том, что здесь кристаллизация вообще не идет. Так, на термограмме аморфного натурального каучука<sup>26</sup> кристаллизующегося, как известно, и при комнатных температурах, не наблюдается экзотермического эффекта в соответствующей области, поскольку здесь этот процесс происходит чрезвычайно медленно.

Известно, что интенсивность кристаллизации в значительной степени зависит от наличия в массе аморфного полимера кристаллических зародышей<sup>27</sup>. Такими зародышами могут оказаться, в частности, остатки ранее имевшихся кристаллитов, не полностью расплавленных при аморфизации полимера перед опытом. Иногда, при полном удалении зародышей, на термограмме экзотермический эффект может вовсе не проявиться, или же пик имеет меньший размер и смещен в сторону более высоких температур.

Ниже рассматривается полимер, в исходном состоянии полностью аморфный и в ходе опыта кристаллизующийся (рис. 2). На термограммах наблюдается более или менее острый пик, площадь которого позволяет судить об интегральном тепловыделении, следовательно, об общем количестве образующейся кристаллической фазы, а высота — об интенсивности процесса. Резкий высокий максимум свидетельствует о том, что вся способная к кристаллизации масса закристаллизовалась в узком температурном и временном интервале («взрывообразно»). Столь же резкий пик может наблюдаться при значительно более высокой температуре и в случае охлаждения расплава с той же скоростью. Таким образом, обнаруживается широкая область интенсивной кристаллизации. Оптимальная температура находится, по-видимому, в середине этой области.

Высокая скорость кристаллизации может наблюдаться лишь в полимерах с высокорегулярной структурой. Уменьшение регулярности ведет к замедлению кристаллизации, и процесс охватывает уже значительный интервал температур. При этом наблюдается большое разнообразие в степени совершенства или размерах полученных кристаллитов, что находит свое выражение в широком разнообразии их температур плавления. Температуры кристаллизации и плавления полимеров далеко не совпадают: фиксированным температурам образования кристаллитов соответствуют определенные температуры плавления<sup>28</sup>. Это отчетливо прояв-

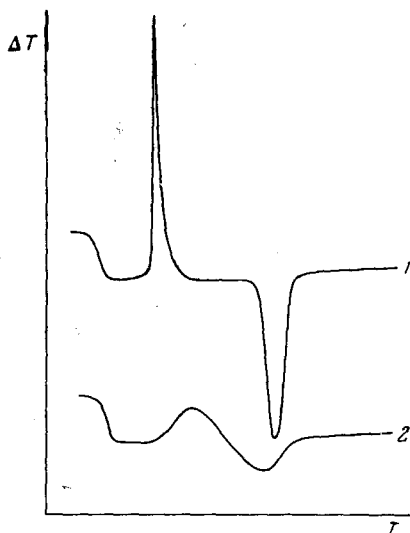


Рис. 2. Характерные термограммы аморфного кристаллизующегося полимера: 1 — с высокорегулярной структурой, 2 — с меньшей степенью регулярности

\* Вопросы кристаллизации полимеров подробно изложены в монографии Манделькерн<sup>24</sup>, однако термографический метод исследования в ней не рассмотрен.

ляется и на термограммах. Показательна работа Грея и Кейси<sup>29</sup>, в которой образцы аморфизованного полиэтилена последовательно выдерживали при ряде понижающихся температур. Каждый из пиков на термограмме плавления отвечает кристаллитам, образованным при определенной температуре (рис. 3).

**Плавление.** Чаще всего в термографическом эксперименте кристаллизация осуществляется при непрерывно возрастающей температуре, и плавление происходит также непрерывно в широком интервале температур. При этом нередко пологий экзотермический пик кристаллизации переходит (как на рис. 2, 2) непосредственно в размытый эндотермический минимум плавления.

Во многих случаях несовершенные кристаллиты плавятся при температурах, благоприятных для дальнейшей кристаллизации. Таким образом, в результате плавления, наряду с образованием аморфной фазы, наблюдается также рекристаллизация — возникновение более высокоплавких — более совершенных — кристаллитов.

Изменение температуры плавления, в зависимости от скорости нагревания, обусловлено двумя факторами. Первый из них — рекристаллизация — действует в направлении повышения температуры по мере замедления нагрева, и проявляется, главным образом, при малых скоростях нагревания.

При скоростях нагрева выше определенной может наблюдаться практическая независимость температуры плавления от скорости нагрева<sup>30</sup> (следует подчеркнуть, что здесь речь идет не о равновесном, а метастабильном плавлении). Однако при высоких скоростях начинает действовать — в обратном направлении — второй фактор — перегрев, вызванный кинетическими причинами. В этом случае интересно отмечать температуры трех элементов термографического пика: начала, пикового значения и конца. Как показано на примере политетрафторэтилена<sup>31</sup>, при скоростях, достигающих до 46 град/мин., перегрев достигает 30°; он тем значительнее, чем выше молекулярный вес. При этом замечено, что температура начала плавления от скорости не зависит. При умеренных скоростях, применяемых в термографии, возможность перегрева мала, и обычно приходится учитывать лишь влияние первого из рассмотренных факторов.

Зависимость температуры эндотермического пика плавления  $T_{пл}$  от значения температуры, при которой происходила кристаллизация —  $T_{кр}$  (в случаях, когда рекристаллизация в ходе плавления практически не наблюдается), близка к линейной (1 на рис. 4). Предельная точка плавления  $T_{пред}$ , свойственная равновесным кристаллам, характеризуется равенством температур кристаллизации и плавления. Она может быть найдена как точка пересечения экстраполированной прямой указанной зависимости с линией, проходящей под углом 45° из начала координат ( $T_{пл} = T_{кр}$ ). Викоф<sup>32</sup> нашел таким образом предельную точку плавления полипропилена равной  $178,4 \pm 0,3^\circ$ . При рекристаллизации кривая зависимости температуры плавления от температуры первоначальной кристаллизации изменяет свой характер; в самом деле, при идеально-благоприятном течении процесса кристаллиты, образованные при любых температурах, дошли бы до равновесного состояния (линия 2). Обычно

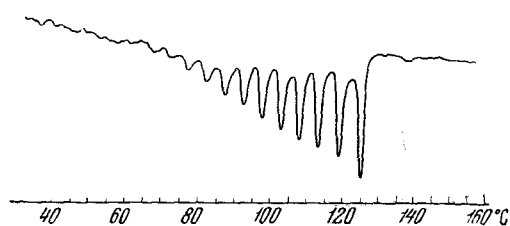


Рис. 3. Плавление полиэтилена, закристаллизованного при температурах, последовательно понижающихся на  $5^\circ$ <sup>29</sup>

же в ходе термографического опыта рекристаллизация до полного завершения не доходит, и реальная кривая 3 располагается между двумя предельными прямыми.

Рекристаллизация проявляется на термограммах (рис. 5) в тех случаях, когда скорость этого процесса сравнима со скоростью нагрева образца в ходе термографического опыта. При этом может наблюдаться раздвоение пика плавления, что является результатом суммирования

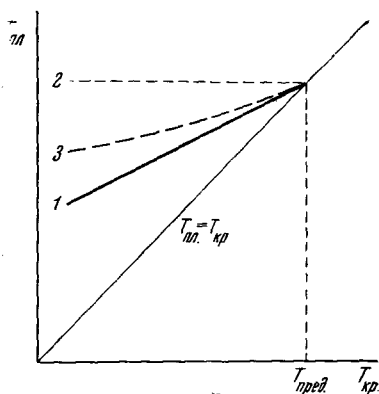


Рис. 4. Зависимость температуры плавления кристаллического полимера от температуры кристаллизации

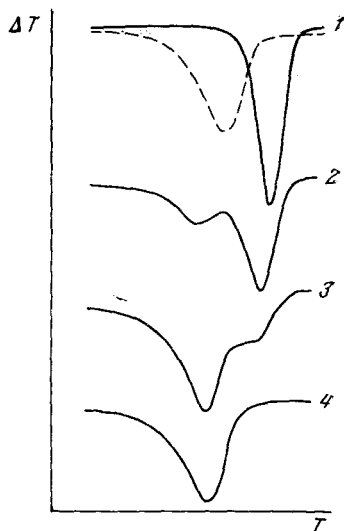


Рис. 5. Характерные термограммы плавления полимеров с широким распределением кристаллитов по степени совершенства. От 1 к 4 скорость нагрева возрастает; пунктир — гипотетическая кривая при полном отсутствии рекристаллизации

эндотермического эффекта плавления и экзотермического эффекта кристаллизации. Проводя запись термограмм с различными скоростями, можно наблюдать изменение соотношений низко- и высокотемпературного пиков: чем медленнее ведется нагрев, тем больше относительная величина последнего. При очень быстром нагреве рекристаллизация вообще не успевает пройти. Таким образом можно получить доказательство, что раздвоение эффекта плавления обязано рекристаллизации в ходе опыта. Нередко, однако, наличие двух эндотермических минимумов на термограммах полимеров вызывается другими причинами.

До сих пор мы рассматривали термограммы образцов, в которых образование кристаллических фаз имеет место лишь в ходе самого термографического опыта. Значительно чаще исследуют образцы, в которых кристаллиты сформированы уже заранее. При этом вид термограммы весьма существенно определяется термической предысторией материала.

Поскольку кристаллизация полимера могла происходить при нескольких различных температурах, то получающимся при этом кристаллитам соответствуют различные эндотермические пики на термограммах. Для термического анализа безразлично, относятся ли они к разным структурным модификациям (как в случае гуттаперчи), или же к кристаллитам одной и той же модификации. Здесь сказываются как преимущества,

так и ограниченность термографического метода. С одной стороны, он улавливает даже такие различия в надмолекулярных образованиях, которые обычно недоступны рентгеновскому методу. С другой стороны, — он не может дать указаний, связано ли наличие двух (или более) эндотермических минимумов с различиями в структуре, фиксируемыми рентгеновским методом, или же обусловлено разницей в совершенстве агре-

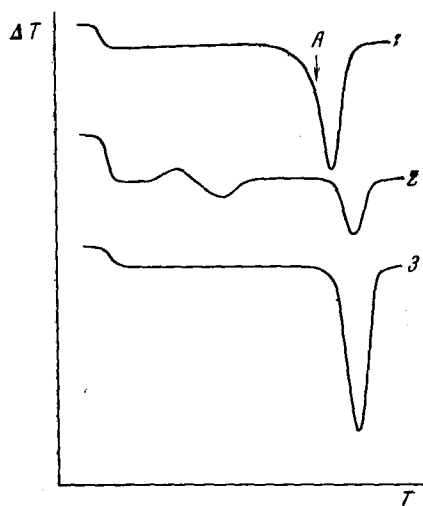


Рис. 6. Термограммы кристаллических полимеров (схема; объяснение в тексте)

гации. Наличие нескольких эндотермических эффектов с определенными температурами плавления (при отсутствии полиморфных превращений) не должно рассматриваться как свидетельство существования соответствующего числа фаз, поскольку кристаллиты каждого рода не равновесны термодинамически. При благоприятных температурных условиях и в течение достаточного времени все они могут превратиться в наиболее устойчивые кристаллиты, имеющие «предельную» температуру плавления. Следовательно, наличие таких кристаллитов, различающихся степенью совершенства и дающих раздельные пики на термограммах, обусловлено не термодинамическими, а кинетическими факторами.

Два или несколько пиков плавления наблюдаются на термограмме в тех случаях, когда кристаллизация происходила при выдерживании образца при нескольких, последовательно

понижающихся, температурах. Напротив, когда образец был выдержан при нескольких последовательно возрастающих температурах, на термограмме проявлялся лишь один эндотермический пик, отвечающий кристаллитам, образованным при более высокой из температур. (Ранее образованные низкотемпературные кристаллиты плавятся и в той или иной мере рекристаллизуются).

Если можно предполагать, что полимер подвержен рекристаллизации, но вследствие относительно высокой скорости термографического опыта этот процесс проявляется на термограммах лишь в незначительной степени, то целесообразно в специальном опыте выдержать образец более или менее длительное время при температуре, близкой к плавлению образца, и путем повторной записи убедиться, насколько эффективно прошла рекристаллизация.

При относительно непродолжительном прогреве неравновесных кристаллитов (при температуре, соответствующей точке А на кривой 1 рис. 6) возникает лишь небольшое количество равновесной фазы; образовавшаяся аморфная фаза закристаллизоваться успевает лишь частично (скорость кристаллизации при этой температуре мала), и может быть обнаружена в последующем опыте (рис. 6, кривая 2): на термограммах появляются экзоэффекты образования из нее новых неравновесных кристаллитов, и их плавления. С увеличением длительности термостатирования количество аморфной фазы убывает, а равновесных кристаллитов — возрастает. На термограмме площадь пика и пиковая температура приближаются к предельному значению (рис. 6, кривая 3)<sup>33</sup>.

Таким образом, применение термографической методики весьма эффективно как для непосредственного наблюдения процессов образования и плавления кристаллитов в полимерах, так и для фазового анализа. Она позволяет также выявлять термическую историю образца полимера.

## 2. Термография отдельных гомополимеров

*Ранние экспериментальные результаты.* Плавление и кристаллизация полимеров как синтетических, так и природных изучены рядом исследователей. Первоначально была использована методика построения кривых охлаждения и нагревания по данным периодических измерений температуры (по точкам). Бейкер и Фуллер<sup>34</sup> и Енкель и Вильсинг<sup>35</sup> исследовали этим методом кристаллизующиеся полиуретаны и сделали ряд наблюдений относительно особенностей процесса плавления, зависимости температуры плавления от условий кристаллизации и т. д.

Методику дифференциально-термического анализа, по-видимому, впервые применили Михайлов и Клесман<sup>36</sup>. Ими показаны особенности термограмм двух структурных модификаций полиамидов — кристаллической и аморфной. Предприняты также количественные термографические определения теплот кристаллизации и плавления полиамида типа поликапролактама. Уже эти работы показали большие возможности термографии при исследовании полимеров, хотя авторы и не избежали некоторых неточностей, в частности приписав эндотермические эффекты переходам аморфного полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние и из высокоэластического — в вязко-текучее. В дальнейшем Михайлов и Горбачева продолжили исследования структурных превращений в синтетических полиамидах и полиэфирах<sup>37</sup>, изучили полиэтилентерефталат и волокна из него в зависимости от условий их получения, процессов вытяжки и термообработки<sup>38</sup>. Эти же авторы исследовали поведение во время нагревания некоторых полимеров в зависимости от величины молекулярного веса (поликапроамид и полипропилен), способа получения (поливиниловый спирт) и формы — порошок или волокно (для полиакрилонитрила)<sup>39</sup>. К ранним работам по термографии полимеров следует отнести также исследования Коста<sup>40</sup> в области полиэфиров и полиамидов.

Толчинский, Нечитайло и Толчиев<sup>41</sup> применили метод термографии к изучению полипропилена. Ими установлены температурные пределы кристаллизации и плавления полимера, выяснена зависимость интервала кристаллизации от скорости охлаждения, оценена степень кристалличности различных образцов полипропилена.

Серию работ по термографии выполнил Ки; он рассмотрел некоторые методические особенности термографии полимеров и дал дифференциально-термические кривые нагревания и охлаждения полиэтилена различных марок, полипропилена, их смесей<sup>42</sup>, сополимеров и блок-сополимеров<sup>43</sup>, а также термограммы некоторых полиамидов<sup>44</sup>, полиэфиров<sup>45</sup> и других<sup>46</sup>.

*Полиолефины.* Считая, что теплота кристаллизации полиэтилена близка к соответствующей величине для углеводов достаточно высокого молекулярного веса, Ки определяет процент кристалличности названного полимера, находя отношение площади пика на его термограмме к площади пика для дотриаконтана, кристалличность которого принята за 100%<sup>42</sup>. Определение степени кристалличности полиолефинов проводили также и другие авторы. Так, в работе Стрелла<sup>47</sup> приведено описание термографической установки, процедура расчетов и результаты, полученные для кристаллических полиэтилена и полипропи-



лена. Исходя из представлений об аддитивности теплоемкости аморфной и кристаллической частей полимера, по экспериментальному значению отклонений дифференциальной записи рассчитывается степень кристалличности при любой температуре в пределах интервала плавления.

Вундерлих и Каждан<sup>49</sup> исследовали образцы полиэтилена, закристаллизованного из расплава и выделенного в виде монокристаллов из раствора. Сопоставление степени кристалличности сделано на основании измерения площадей термографических пиков, а также путем сравнения их высот. В обоих случаях найдено хорошее соответствие с данными дилатометрии.

Некоторая нестрогость термохимических расчетов по величине теплового эффекта плавления обусловлена неизотермичностью условий процесса. Чиу<sup>50</sup> описывает установку с термографическим блоком, имеющим два отделения. В первом из них образец нагревается обычным путем до достижения нужной температуры, после чего его тотчас же переводят во второе — термостатируемое — отделение блока и начинают запись изотермической кривой кристаллизации.

Вопросы, касающиеся термографической калориметрии полимеров, рассматриваются в ряде работ<sup>51, 52</sup>. Изучена термографическим методом кинетика кристаллизации полипропилена<sup>53</sup>, определена<sup>54</sup> температурная зависимость теплоемкости этого полимера\*. Исследована кристаллизация полиэтилена после частичного его расплавления<sup>55</sup>, изучены вопросы, связанные с влиянием термической истории на кристаллизацию полиэтилена<sup>56</sup>. Подобные вопросы рассматриваются также в ряде других работ<sup>14, 29, 32, 52, 53, 55</sup>. Некоторые термодинамические аспекты кристаллизации полиэтилена и его сополимеров рассмотрены в статье<sup>57</sup>.

Балтенас и Игонин<sup>58</sup> обнаружили, что для образцов полиэтилена различной упорядоченности приложение внешнего давления до 3000 атм ведет к увеличению интервала плавления и к повышению температуры эндотермического пика на 65—70°. Этот результат показывает значение исследования полимеров под давлением, представляющее собой едва затронутую область термографии.

Ряд факторов, влияющих на форму и размеры элементов термограмм плавления полимеров исследовал Ки<sup>59</sup>, он различает факторы, которые определяются особенностями приготовления образцов (термическая история) и которые связаны с особенностями экспериментальной методики (размеры образца, скорость нагрева, способ введения термопары и т. д.). Подобные исследования для синтетических волокон выполнили Швенкер и Зукарелло<sup>60</sup>. Форма пика плавления, как указывает Ки, позволяет судить о распределении кристаллитов по размерам. Приводимые им термограммы статистических этилен-пропиленовых сополимеров отражают уменьшение процента кристалличности и снижение температуры плавления, вызванное введением в цепь звеньев пропилена. Автор объясняет это явление влиянием боковых метильных групп. В аналогичной ситуации этильные группы действуют еще более эффективно. Подобное явление наблюдается и для сополимеров полиэтилентерефталата и изоталевой кислоты: увеличение содержания последней в сополимере до 40 мол. % ведет к полному подавлению кристаллизации<sup>45</sup>.

Термограммы различных кристаллизующихся полимеров в общем однотипны. Поэтому закономерности, отмеченные для полиолефинов, характеризуют также термограммы других классов полимеров.

*Полиамиды и полиэферы.* Работа Ину<sup>61</sup> посвящена изучению процессов кристаллизации и плавления, наряду с полиэтиленом и полипропи-

\* Влияние зародышей на кристаллизацию полипропилена исследовали недавно Бек и Ледбеттер<sup>48</sup>.

леном, также некоторых полиамидов, полиоксиметилена и др. Детальному исследованию подвергался нейлон-6, для которого изучено влияние на кристаллизацию температуры расплава, определяющей число остающихся кристаллических зародышей (рис. 7, а). Для нейлона-6 высокого молекулярного веса и для полиоксиметилена наблюдается по два экзотермических пика, объясняемые разрывом в скорости кристаллизации по температуре. При введении затравки кристаллизация завершается при температуре первого пика (рис. 7, б). По данным ДТА дана оценка теплот плавления и кристаллизации некоторых образцов и рассчитана их кристалличность.

Гудим<sup>62</sup> применил метод термографии к исследованию физических превращений в капролактаме и полиамиде, полученном полимеризацией в вакууме, в атмосфере азота и на воздухе, а также подвергнутом  $\gamma$ -радиации. Изучены процессы кристаллизации и плавления полиэтилентерефалата<sup>63</sup>. Дифференциально-термический анализ использован для исследования свойств поли- $\beta$ -пропиолактона, полученного полимеризацией в твердом состоянии<sup>64</sup>.

Примером применения этого метода к элементоорганическим полимерам является работа<sup>65</sup>.

**Эластомеры.** В работах<sup>66, 67</sup> изучены некоторые виды природных и синтетических эластомеров (натуральный каучук, гуттаперча и балата, синтетические каучуки различных марок), в которых наблюдались процессы плавления кристаллической фазы полимеров, переходы материала из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Замечено также влияние на температуру плавления каучука скорости нагревания и температуры кристаллизации<sup>66</sup>. Здесь же рассмотрены области плавления  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм гуттаперчи и влияние температуры расплава на их соотношение в полимере.

Термографическому исследованию натурального каучука<sup>69</sup> и гуттаперчи<sup>70</sup>, синтетических каучуков — хлоропренового<sup>71</sup> и дивинильного (СКД)<sup>72</sup> посвящены также работы авторов настоящего обзора. Для аморфизованных каучуков изучены процессы стеклования, кристаллизации и последующего плавления; выявлены области оптимальной кристаллизации. По площади пиков на термограммах исследована кинетика кристаллизации и влияние на нее пластикации (вальцевания) НК<sup>73</sup>.

На термограммах НК обнаружены отдельные пики плавления кристаллитов, образованных при низких температурах (оптимальная кристаллизация при  $-25^\circ$ ) и при комнатных<sup>69</sup>. Установлено, что «высокотемпературные» кристаллиты являются затравкой для низкотемпературной кристаллизации; при их отсутствии экзотермический эффект в области  $-25^\circ$  практически не наблюдается.

Для гуттаперчи получены, наряду с кривыми нагревания, термограммы охлаждения. При охлаждении с умеренной скоростью расплава, полученного как из  $\alpha$ -, так и из  $\beta$ -формы гуттаперчи, кристаллизуется

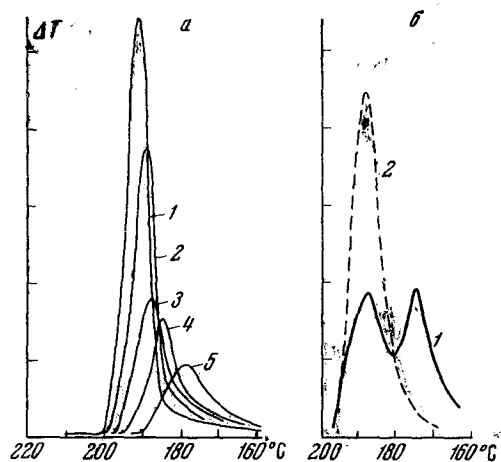


Рис. 7. Кристаллизация нейлона-6 при охлаждении в зависимости: а — от исходной температуры расплава: 1 — 235, 2 — 245, 3 — 260, 4 — 290, 5 — 320°; б — от наличия (кривая 2) или отсутствия (кривая 1) зародышеобразователя<sup>61</sup>

всегда лишь  $\beta$ -форма. Отжиг образца гуттаперчи при температуре ниже плавления  $\beta$ -формы приводит к накоплению в нем кристаллитов только этой модификации, тогда как при выдерживании образца несколько выше температуры плавления последней можно получить материал, практически полностью находящийся в  $\alpha$ -модификации<sup>70</sup>.

Два образца высокорегулярного дивинильного каучука с содержанием 1,4-*цис*-формы 90 и 81% дали термограммы, подобные показанным на схеме рис. 2<sup>72</sup>. Весьма узкий интервал кристаллизации первого образца является следствием высокой степени упорядоченности и однородности образующихся кристаллитов.

Процессы рекристаллизации хорошо выявляются на термограммах при скоростях нагревания, сопоставимых со скоростью этих процессов. Путем отжига отдельных образцов наирита при различных температурах удалось наблюдать процесс совершенствования кристаллической фазы и получить кристаллиты, близкие к равновесным<sup>71</sup>.

### 3. Термографическое проявление полиморфизма в полимерах

Некоторые кристаллизующиеся полимеры существуют в различных кристаллографических модификациях; мы уже упоминали  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации гуттаперчи. Если исходить из аморфизованных образцов, то

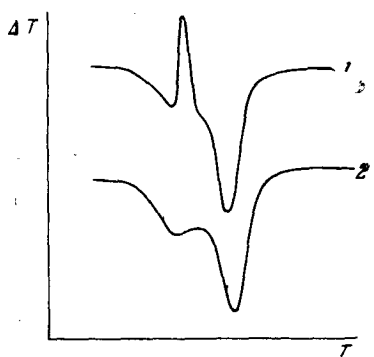


Рис. 8. Характерные термограммы полимеров в случае полиморфизма (объяснение в тексте)

в ходе нагревания от низких температур кристаллизуется обычно «низкотемпературная», менее совершенная форма. В дальнейшем, когда начинается плавление этих кристаллов, может наблюдаться кристаллизация из расплава второй — «высокотемпературной» формы. В ярко выраженных случаях здесь на термограммах проявляется резкий экзотермический эффект, который как бы разделяет два пика, характеризующие, соответственно, плавление каждой из кристаллических фаз (рис. 8, кривая 1). В менее выраженных случаях экзотермический пик может и не быть столь резким, а на термограммах все же различаются два минимума или «плечо» на одной из сторон эндотермического пика (кривая 2). И, наконец, если время превращения форм намного пре-

восходит длительность прохождения надлежащего температурного участка в термографическом эксперименте, то этот процесс на термограммах вообще ненаблюдаем. Именно этим объясняется тот факт, что в упомянутых выше опытах перехода  $\beta$ -гуттаперчи в  $\alpha$ - не наблюдается, тогда как при чрезвычайно малых скоростях нагрева, очень редко практикуемых в термографии, на термограммах проявляются обе формы<sup>66, 67</sup>. Проявление полиморфизма на термограммах *транс*-полибутадиена наблюдал Дэннис<sup>68</sup>.

Большое внимание уделено изучению полиморфных превращений в полибутене-1, существующем в трех модификациях; подробно исследованы их взаимные переходы<sup>74</sup>. Из расплава кристаллизуется метастабильная тетрагональная модификация (форма II). Форма III кристаллизуется из раствора. На ее термограмме эндотермический эффект плавления при 94° переходит в резкий экзотермический пик, который отвечает превращению формы III в форму II. Плавлению формы II соответствует второй эндозэффект при 110°. Отжиг образца при надлежащих темпе-

ратурах несколько повышает температуры плавления каждой из модификаций<sup>75</sup>.

Полибутен-1 при комнатной температуре постепенно переходит из формы II в форму I<sup>76</sup>, причем для образцов в виде пленок скорость превращения формы II в форму I значительно выше, чем для отливок<sup>77</sup>. В работе рассматривается также влияние остатка катализатора (зола) на скорость превращения форм II→I. Этот переход необратим<sup>78</sup>. Описано непосредственное образование формы I в ходе полимеризации<sup>79</sup>.

Спорен вопрос о том, происходят ли превращения с образованием промежуточного расплава или же по схеме кристалл — кристалл.

Явление полиморфизма исследовано термографическим методом не только в ряду полиолефинов и диенов.

Полиэфиры, образованные адипиновой кислотой и парафениленбисэтиленгликолем, а также блокполиуретаны, полученные на их основе<sup>80</sup>, показали наличие двух полиморфных модификаций, обозначенных как  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы по аналогии с гуттаперчей. На термограмме нагревания аморфизованного и закаленного образца полиэфира наблюдается кристаллизация  $\beta$ -формы при +12°. Она начинает плавиться при 101—102°, но уже при 111° наступает экзотермический процесс кристаллизации  $\alpha$ -формы. Затем следует плавление этой формы при 152°. Медленное охлаждение расплава полиэфира или термостатирование образца при 120—140° приводит к образованию  $\alpha$ -формы. Соответствующий аморфизованный полиуретан кристаллизуется в  $\beta$ -форме при несколько более высокой температуре и с меньшим тепловым эффектом. Образование  $\alpha$ -формы из такого расплава идет менее интенсивно, о чем свидетельствует небольшой экзотермический пик кристаллизации. Полученные результаты согласуются с данными рентгеновских исследований и ИК спектроскопии.

Из числа других полимеров укажем на политетрафторэтилен, на термограммах которого Ки<sup>46</sup> наблюдал два эндотермических пика в области 20 и 29°, связанные с фазовыми превращениями полимера. Таков же результат Слонимского и Ершовой<sup>81</sup>.

Методом термографии могут быть обнаружены, по-видимому, не только превращения кристаллических фаз, но и некоторые переходы в стеклообразном состоянии. Так, для полистирола наблюдались небольшие термические эффекты в области 50°, приписываемые затормаживанию крутильных колебаний фенильных групп<sup>82</sup>.

#### 4. Структурные превращения в полимерных системах

Аттестуя термографию как метод фазовой характеристики смесей, Берг<sup>1</sup> отмечает, что он основан на независимости температур большинства фазовых превращений (и некоторых реакций) от количества и качества компонентов, входящих в механическую смесь. В растворах же и сплавах температуры фазовых превращений изменяются в зависимости от состава, причем термография позволяет выявить эту зависимость. Это справедливо также в отношении полимерных систем, однако с дополнениями, касающимися специфики этих объектов. Фазовый анализ полимерных систем во многих случаях дает вполне определенные результаты. Имеются указания<sup>83</sup> на пример удачного анализа смеси из семи полимеров.

Статистический сополимер представляет собой вполне гомогенную систему, которая проявляет себя как некоторый гомополимер с присущим ему комплексом свойств; он характеризуется определенной температурой стеклования. Для кристаллизующихся полимеров при образо-

вании сополимеров наблюдается уменьшение кристалличности вследствие нерегулярности цепи. Это было рассмотрено выше на примере полиэтилена, содержащего пропиленовые звенья. При некотором содержании сомономера кристаллизация может быть полностью подавлена, о чем также уже упоминалось в связи с исследованиями полиэфиров<sup>45</sup>. Методом ДТА показано, что полиэтилен утрачивает способность кристаллизоваться уже при содержании любого из исследованных сомономеров (метилакрилат, метилметакрилат и винилацетат)  $\sim 5,5$  мол. %<sup>84</sup>.

Иными чертами, по сравнению со статистическими, обладают блок- и привитые сополимеры. Во многих отношениях они близки к физическим смесям полимеров, закономерности термограмм которых определяются, как и в случае любых двух- и многокомпонентных систем, фазовыми равновесиями: наличием и характером областей расслоения и кристаллизации.

*Системы полимер — низкомолекулярное вещество.* При полной несовместимости полимера и инертного наполнителя проявления их на термограммах вполне независимы и отличаются от индивидуальных компонентов только интенсивностью. В случае полной растворимости (совместимости) компонентов в расплаве, при кристаллизации могут образовываться смеси эвтектического типа или же твердые растворы, чем и определяется, в соответствии с общими положениями физико-химического анализа, зависимость температур плавления от состава.

Полимеры, обладающие ограниченной совместимостью с низкомолекулярным веществом, занимают промежуточное положение. Для кристаллических полимеров в таких системах эндотермический пик плавления смещен обычно в сторону более низких температур. Если низкомолекулярное вещество является тоже кристаллическим, то на термограмме наблюдается также и принадлежащий ему пик плавления. Иллюстрации сказанному можно найти в работе Ки<sup>85</sup>. На рис. 9 приводится термограмма системы, где низкомолекулярный компонент не кристаллизуется, а на рис. 10 — системы, где кристаллизуются оба компонента.

*Системы полимер — полимер* характеризуются термограммами, определяемыми в общем теми же закономерностями. При рассмотрении смесей полимеров, которые могут быть получены из совместных расплавов, растворов в общем растворителе или путем вальцевания, важнейшее значение приобретает вопрос о физической совместимости компонентов смеси. Этот вопрос сводится к определению, представляет ли собой система одну или же несколько фаз. В первом случае на термограммах проявляется одна область стеклования, одна область кристаллизации или плавления, во втором (по крайней мере в принципе) — по нескольку таких элементов термограмм. Здесь термография выступает как метод исследования совместимости полимеров. Для системы полиэтилен — полипропилен такое исследование выполнено Михайловым с сотрудниками<sup>86</sup>. Образование двух минимумов на кривой плавления авторы рассматривают как критерий несовместимости. Не возражая по существу сделанных в данном случае выводов, мы позволим себе напомнить, что образование двух минимумов наблюдается и в случае гомополимеров, для которых о совместимости говорить не приходится. Таким образом, наличие нескольких эффектов является необходимым, но не достаточным признаком негомогенности системы.

Термограммы кристаллизации смесей только что рассмотренной системы приведены в работе Ину<sup>87</sup>. Обращает на себя внимание тот факт, что кристаллизация полиэтилена и полипропилена происходит в одной и той же температурной области. Естественно, что для смесей этих полимеров наблюдается один пик кристаллизации. Тем не менее,

эти полимеры плавятся при различных температурах, и их негомогенные смеси дают на термограммах отдельные пики плавления<sup>86, 88</sup>.

В иных случаях компоненты смесей могут иметь совпадающие температуры плавления, и это обстоятельство всегда следует учитывать при термографическом анализе сложных смесей.

Смеси полиэтилена высокой и низкой плотности дают гомогенный расплав, но после застывания последнего компоненты плавятся **раздельно, образуя два пика на термограммах**. В работе<sup>89</sup> наблюдался также промежуточный пик, на основании чего автор построил диаграмму состояния системы с протяженной областью «смешанных кристал-

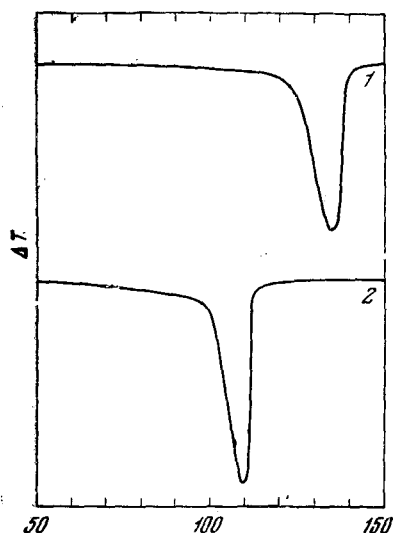


Рис. 9. Плавление полиэтилена высокой плотности: 1 — в чистом виде, 2 — с примесью  $\alpha$ -хлорнафталина<sup>85</sup>

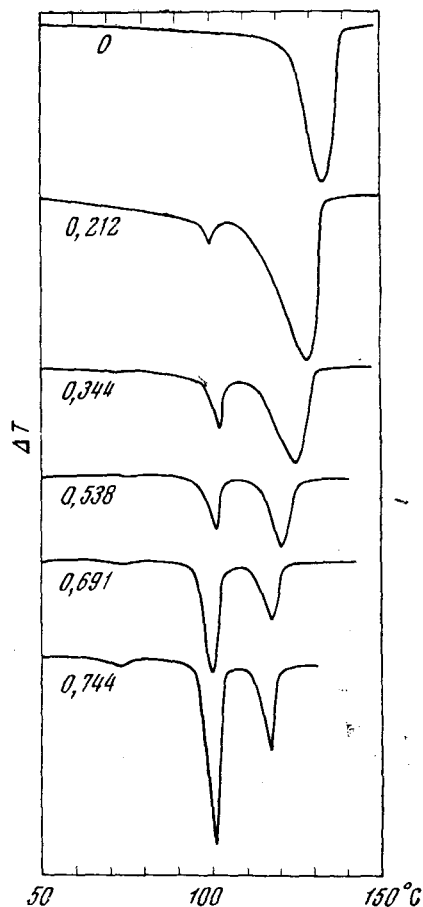


Рис. 10. Влияние примеси фенантрена на плавление полиэтилена высокой плотности. На кривых указана молярная доля фенантрена<sup>85</sup>

лов»<sup>90</sup>. Однако, как было указано выше, не каждый термический пик должен ассоциироваться с отдельной фазой; возможно, что он связан с явлениями рекристаллизации. Подобной точки зрения придерживаются Грей и Кейси<sup>29</sup>, считающие промежуточный пик следствием отжига. Исследование смесей полиэтилена различной плотности путем снятия термограмм охлаждения (кристаллизация) и нагревания (плавление) провел также Стаффорд<sup>83</sup>. Он показал, что метод ДТА применим для количественного анализа смесей.

Ину<sup>87</sup> исследовал кристаллизацию и плавление смесей полиамидов. По площади пиков определена степень кристалличности и сделан вывод, что более высокая степень достигается для компонента, содержащегося

в избытке. Снижение температуры плавления (пиковое значение), наблюдаемое у высокоплавкого компонента (наylon-6), практически незаметно для относительно легкоплавкого (наylon-11). Заметим, что последнее заключение не имеет общего значения, поскольку изменения температур плавления определяются взаимоотношениями компонентов, обуславливающими вид диаграммы плавкости конкретных систем.

**Блок-сополимеры.** Термограммы блок-сополимеров носят черты, характерные для каждого из полимеров, составляющих блоки. Если оба они способны кристаллизоваться, причем обладают различными температурами плавления, то на термограммах, как и для механических смесей, наблюдаются два раздельных пика плавления. Ки<sup>42</sup> для блок-сополимера этилен — пропилен, показал зависимость величины пиков от времени отжига и оценил по площади пиков долю каждого из блоков в общей кристалличности. На термограммах охлаждения тот

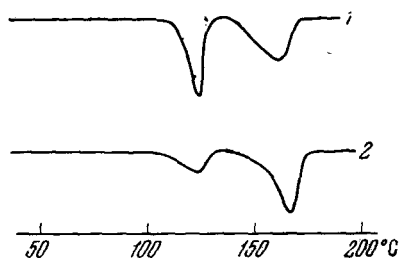


Рис. 11. Плавление блок-сополимеров этилен — пропилен: 1 — 44, 2 — 13 мол. % этилена<sup>91</sup>

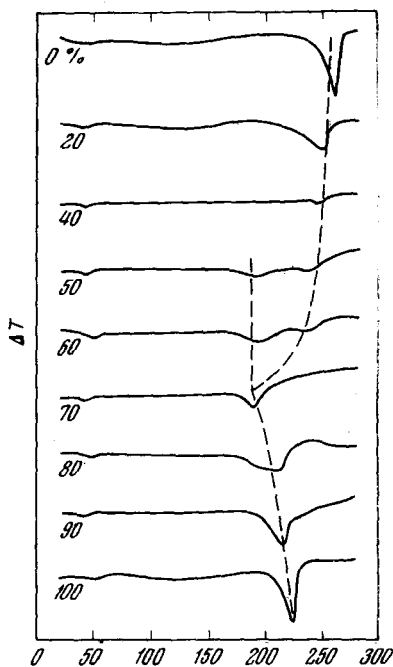


Рис. 12. Плавление сополимеров гексаметиленадипинамид — себацинамид, для которых предположена блочная структура. На кривых указан молярный процент гексаметиленсебацинамида<sup>44</sup>

же автор наблюдал двойной экзотермический пик кристаллизации, тогда как расплав смеси соответствующих гомополимеров дал, в согласии с<sup>87</sup>, лишь один нерасщепленный пик.

Исследованы блок- и стереоблок-сополимеры различного состава, полученные из тех же компонентов<sup>91</sup>. По соотношению площадей пиков плавления на термограммах (рис. 11) оказалось возможным определить состав сополимеров. Аналогичное исследование проведено в статье<sup>92</sup>. Количество кристаллитов, отвечающих каждому из блоков, находили по значениям высот пиков на термограмме. При всей условности этого приема, выяснилось, что отношение высоты пика полиэтилена к сумме высот обоих пиков является почти линейной функцией весовой доли для смесей и сополимеров различного состава. При значительных вариациях соотношений блоков, кристалличность сополимера определяется обычно блоком, находящимся в избытке. Только в области средних соотношений

наблюдаются одновременно две системы кристаллитов. Сказанное можно иллюстрировать примером из работы<sup>44</sup>, где изучали сополимеры полигексаметиленадипинамид — себацинамид, полученные методом поликонденсации на границе раздела фаз (рис. 12). Сравнительно небольшое смещение пиков температур, показанное на рис. 12 пунктиром, служит, по мнению авторов, свидетельством образования в условиях реакции именно блок-сополимеров (статистические сополимеры, в соответствии с теорией Флори, дают намного более резкое снижение температуры). На основании данных рис. 12 построена диаграмма, напоминающая эвтектические диаграммы плавкости двойных систем. «Эвтектический» состав приходится на сополимер, содержащий 70% себацинамида. В блок-сополимерах того же адипинамида с терефталамидом получена диаграмма неэвтектического типа, что объясняется возможностью образования смешанных кристаллов.

В работах<sup>93, 94</sup> проведено термографическое изучение модельных блок-полиэфируретанов, в которых один блок представлял собой алифатический полиэфир, а другой — ариленсодержащий полиэфир. На термограмме полимера, составленного из одних некристаллизующихся блоков, наблюдается только скачок при температуре стеклования и затем — очень медленный подъем дифференциальной кривой. По мере увеличения процента кристаллизующихся блоков все более четко проявляется эффект плавления (имеющий сложный характер вследствие рекристаллизации). В ряду сополимеров, оба блока которых способны кристаллизоваться, наблюдаются закономерности, подобные изложенным только что для полиамидов. В некоторых случаях термограммы осложнялись свойственным полиэфирам явлением диморфизма<sup>80</sup>.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

#### 1. Термические реакции полимеров

К числу реакций, выявляемых термограммами, относятся вулканизация, изомеризация, термическое окисление и деструкция. Все эти процессы экзотермичны, кроме последнего: деструкция сопровождается обычно поглощением тепла. Нередко она наступает вслед за одним из ранее названных процессов (чаще всего — термического окисления), и экзотермический эффект переходит в эндотермический, подобно тому, как это мы видели в области кристаллизации и плавления кристаллов. Однако наблюдаются эти эффекты при значительно более высоких температурах, и отличать их обычно не представляет труда. Протяженность экзотермической области и резкость перехода от окисления (или иного экзотермического процесса) к деструкции определяется природой полимера, наличием стабилизаторов и характером атмосферной среды.

Превращения фенол-формальдегидных смол наблюдали Равич с сотрудниками<sup>13</sup>. Экзоэффект при 165° для резолы соответствует переходу его в резит, на термограмме которого такой эффект отсутствует. С помощью ДТА изучен процесс вулканизации вибрина-135 (смесь полиглицольмалеата и полимера триаллилцианурата)<sup>95, 96</sup>. Экзотермический пик в области 150—180° отвечает полимеризации по двойным связям в полиэфире и во второй аллильной группе триаллилцианурата. Экзоэффект при 300—320° относится к полимеризации третьей аллильной группы.

В работе<sup>97</sup> изучены процессы отверждения большого ряда технических продуктов — ненасыщенных эфирных смол, а также эпоксидной смолы, однако приведенные результаты не отличаются достаточной опре-



деленностью. При взаимодействии эпоксидных соединений с ангидридами и диаминами наблюдается экзотермический пик в области  $100-150^{\circ}$  (с первыми — при более низких температурах, чем со вторыми, что объясняется проявлением большей их реакционной способности)<sup>98</sup>. Экзотермический пик при  $300-400^{\circ}$  рассматривается как следствие изомерного перехода эпоксигрупп в карбонильные и начинающегося разложения.

Изучены ненасыщенные полиэфир-стирольные сополимеры<sup>99</sup>. Отношение площади под экзотермическими пиками образцов, отверждав-

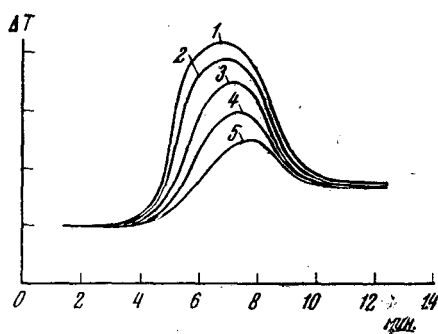


Рис. 13. Полимеризация при нагревании ненасыщенных полиэфир-стирольных сополимеров после отверждения в течение: 1—2, 2—3, 3—4, 4—5, 5—6 часов<sup>99</sup>

шихся при комнатной температуре различное время, к площади эффекта образца, исследованного тотчас же после приготовления, послужило мерой отверждения (рис. 13). Подобную методику применили к изучению скорости отверждения фенолформальдегидной смолы<sup>100</sup>. Исследована скорость вулканизации каучука серой<sup>101</sup>, путем записи термограмм образцов, предварительно подвулканизованных в прессе различное время при  $153^{\circ}$ . Исследовано также влияние окислов металлов на вулканизацию эбонита<sup>102</sup>. Предложен вариант термографической методики, позволяющей определить тепловые эффекты вулкани-

зации резин<sup>103</sup>. Исследована вулканизация (под влиянием диамина, перекиси бензила или окиси магния) сополимера винилиденфторида с перфторопреном, однако полученные термограммы представляются нам недостаточно выразительными<sup>104</sup>.

Термографию в принципе можно применять также при изучении разнообразных полимераналогичных превращений и иных реакций, происходящих с участием высокомолекулярных соединений. При этом исследуют тепловые эффекты в реакционных смесях. Можно указать на своеобразное применение метода к изучению процессов при водно-тепловой обработке крахмала<sup>105, 106</sup>.

## 2. Термическая деструкция

Термографию нередко применяют как метод оценки термической стабильности полимеров. Следует отметить, что результаты термографического опыта существенно отличаются от данных, получаемых при долговременном выдерживании полимера при повышенных температурах. Это обусловлено тем, что термографический эксперимент с его характерным динамическим температурным режимом длится недолго и доступная измерению степень деструкции может быть достигнута при более высоких температурах, нежели в условиях статических испытаний. Кроме того, вид термограмм нередко зависит от размеров и формы образца, его дисперсности (блок или порошок), не говоря уже об атмосферной среде. Однако для сравнительной оценки, например сопоставления ряда образцов, исследования влияния стабилизаторов или других ингредиентов, термографическая методика может оказаться весьма полезной.

В ряде случаев термография дает указание на механизм деструкции полимеров. Так, метод применен для изучения деструкции полиэтилена (высокой и низкой плотности) и полипропилена, которой, как оказалось, предшествует окисление с образованием гидроперекисей<sup>107</sup>. Исследовано также термическое поведение изотактического полипропилена<sup>108</sup>. Применен метод ДТА для выяснения влияния антиоксидантов на термическую стойкость полиэтилена<sup>109</sup>.

Изучены термические превращения полиметилметакрилата, полистирола и фенол-формальдегидной смолы<sup>110</sup>; наблюдаются эффекты, связанные с деструкцией полимеров и вторичным разложением продуктов распада.

Ли<sup>111</sup> исследовал комплексом методов термическую стабильность поликарбонатов и приводит характерную термограмму для лексана. Он считает, что экзотермический пик при 300—320° соответствует окислению (в атмосфере азота он почти отсутствует), эндотермический пик при 340—380° — деполимеризации, обусловленной такими реакциями, как отщепление гидроперекисей, гидролиз, отщепление бисфенола и алкоголиз. При более высоких температурах начинаются процессы термической деструкции: декарбоксилирование, дегидратация, гидролиз, дегидрогенизация, разрыв цепи, отщепление эфира (наряду с возможным образованием сшивок). При нагревании на воздухе этим процессам отвечают эндотермические пики при 450—600°. Ли замечает, что, поскольку начальным этапом деструкции является окисление, для повышения стабильности полимера следует ингибировать этот процесс, однако и независимо от окисления при более высоких температурах может наблюдаться «чистая» деструкция. Изучена деструкция блок-сополимеров на основе поликарбоната<sup>112</sup>.

Коршак с сотрудниками изучали полибензимидазолы<sup>113, 114</sup> и ряд полиарилатов<sup>115</sup>, которые, как показали данные термографии, отличаются высокой термической стойкостью. Температуры начала разложения полиарилатов лежат в пределах 375—465°, а полибензимидазолов — 460—520°. Смешанные полибензимидазолы (дифениловые эфиры смеси себациновой или терефталевой и изофталевой кислот) обладают несколько более низкой термостойкостью, чем гомополимеры. Исследованы термостойкие триазольные полимеры<sup>116</sup>, полимеры гексааллилмеламина и некоторые родственные соединения<sup>117</sup>.

Изучена термическая стабильность, характеризуемая температурой начала окислительных процессов, для некоторых силиконовых полимеров<sup>118</sup>. Исследование кремнийорганических соединений, применяемых в качестве лаковых покрытий, проведено Пашенко<sup>119</sup>.

Исследуя полимеры с неорганическими главными цепями, Андрианов<sup>120</sup> на основании данных ДТА пришел к выводу, что у циклических соединений, содержащих атомы Si, Al, Ti, Co, связанные через кислород, устойчивость к действию температур высока. Размыкание циклов протекает выше температуры, соответствующей стабильности органических групп, обрамляющих неорганическую часть молекул.

Термография использована<sup>121</sup> для исследования совместимости полиметилметакрилата с наполнителем — октадециламмониевым бентонитом. На термограмме последнего имеется экзозэффект при 285°, соответствующий сгоранию его органической части. В присутствии 10% полиметилметакрилата этот пик полностью подавляется, что авторы рассматривают как свидетельство совместимости полимера с наполнителем.

Исследованы процессы, протекающие при нагревании нитрильного каучука СКН-40 и фенольно-каучуковых композиций на его основе<sup>122</sup>. Для СКН-40 при 250° начинается экзотермический эффект, объясняемый

перестройкой внутренней структуры и образованием мостиков между молекулами. Весовые потери наблюдаются выше  $360^{\circ}$  как следствие термоокислительной деструкции.

Проведен термический анализ некоторых полиуретановых эластомеров<sup>123</sup> и полиэфирных смол<sup>15, 124</sup>. Изучена стабильность ряда волокнообразующих полимеров<sup>60</sup>, причем установлено, что нейлон-6 и полипропилен дают только эндотермические пики, указывающие на деполимеризацию, тогда как поликарбонат (лексан) и тефлон характеризуются в области деструкции как экзо-, так и эндотермическими пиками на термограммах. Термографическим методом исследован процесс пиролиза древесины и ее компонентов<sup>125</sup>. Применен ДТА к изучению влияния ингибиторов на пиролиз и горение  $\alpha$ -целлюлозы<sup>126</sup>. Интересна термограмма древесины, которая выглядит как результат наложения термограмм ее основных компонентов — целлюлозы и лигнина. Заметим, что значительное число термограмм природных веществ (целлюлозы, крахмала и родственных им соединений) приведены в статье<sup>127</sup>. Исследовано термическое поведение и воспламеняемость фенольных и эпоксидных смол, имеющих в качестве наполнителя бумагу<sup>128</sup>.

Как явствует из большого экспериментального материала, в зависимости от природы полимера и условий опыта, заключительным этапом регистрации термограмм является либо полное улетучивание продуктов деструкции (с эндотермическим эффектом), либо их сгорание (с резким экзотермическим эффектом), либо, наконец, образование кокса. Для глубокого изучения механизма деструкции желательно сочетание термографии с изучением изменения веса образца (термогравиметрией) и с анализом продуктов разложения, например, с помощью хроматографии, масс-спектрометрии и др.

### 3. Реакции образования полимеров

Своеобразной областью применения термографии является исследование кинетики и механизма реакций образования полимеров, поскольку эти процессы связаны с выделением тепла.

По-видимому, первыми применили термографическую методику к исследованию реакции поликонденсации Брассер и Шампетье<sup>129–131</sup>. При реакции этиленгликоля, глицерина и других полиолов с фталевым ангидридом на термограммах, вслед за эндотермическим эффектом плавления (растворения) ангидрида, проявляется экзотермический максимум реакции полиэтерификации; возникающая вода на этом этапе взаимодействует с избытком ангидрида, образуя кислоту. Лишь при более высоких температурах этерификация ди- (или поли-)ола образующейся кислотой приводит к выделению воды; при этом термограмма имеет нерегулярный ход вследствие образования у термопары пузырьков пара. Если в реакцию с самого начала взята кислота, то на термограмме экзотермического пика не наблюдается.

При изучении образования фенол-формальдегидных смол<sup>132</sup> наблюдали на термограммах экзотермические эффекты, связанные с процессом конденсации исходных реагентов ( $60$ — $110^{\circ}$ ) и отверждения образовавшихся смол ( $168$ — $180^{\circ}$ ). Представляет интерес сопоставление термограмм, снятых при различных соотношениях компонентов (рис. 14). Термографическим методом изучена реакция образования алкилфенольных смол<sup>133</sup>.

Применена термография и к исследованию механизма полимеризации<sup>134</sup> на примере триаллилцианурата и триаллилизотиоцианурата. Триаллилцианурат дает пики при  $100$  и  $160$ — $220^{\circ}$ . Первый из них объяснен

реакцией двух двойных связей, второй — полимеризацией по третьей двойной связи с одновременным превращением цианурата в изоцианурат. В триаллилизацианурате все двойные связи полимеризуются при температуре первого экзотермического пика.

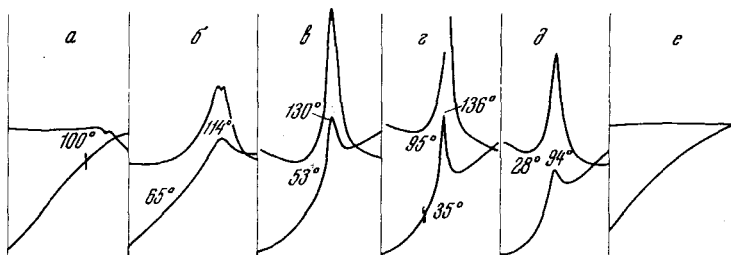


Рис. 14. Нагревание фенол-формальдегидных смесей с содержанием фенола: а — 10, б — 30, в — 58, з — 70, д — 80 и е — 90% <sup>132</sup>

Исследован процесс образования высокомолекулярных соединений путем полимеризации под действием излучений. Поскольку течение процесса экзотермично, для его изучения неоднократно применяли измерения повышения температуры вообще <sup>135</sup> и термографическую методику, в частности. При исследовании полимеризации формальдегида в твердом состоянии под действием  $\gamma$ -лучей обнаружено <sup>136</sup>, что при определенных соотношениях температуры и интенсивности облучения она приобретает характер теплового взрыва. Исследована аналогичная реакция ацетальдегида <sup>137</sup>.

Изучена методом ДТА вызванная облучением полимеризация цетилметакрилата, N-винилсукциамида, и N-винилкапролактама в твердом и жидком состояниях <sup>138</sup>. В зависимости от условий реакция носила спокойный или взрывообразный характер. Исследована радиационная полимеризация кристаллического тритана <sup>139</sup>.

Каргин с сотрудниками <sup>140-142</sup> применили термографическую методику к изучению процесса полимеризации в ходе нагревания некоторых мономеров ниже температур их плавления в присутствии паров магния в качестве инициатора. Ими замечено, что этот процесс имеет место при температурах, близких к фазовым превращениям мономера и носит характер взрыва. Так, на термограмме системы акрилонитрил — Mg наблюдаются «всплески» дифференциальной кривой при  $-165$  или  $-135^\circ$ . На термограмме чистого акрилонитрила этим температурам соответствуют экзотермические максимумы.

Если в рассмотренных работах термография явилась методом непосредственного наблюдения течения реакции полимеризации в твердом состоянии, то в других работах она использована для характеристики получаемых при этом полимеров (см., например, <sup>143</sup>).

#### IV. ТЕРМОГРАФИЯ И РОДСТВЕННЫЕ ЕЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Термогравиметрия.** Периодическое взвешивание образца, выдерживаемого при определенной температуре, часто применяется для оценки термической стойкости полимера и изучения кинетики его разложения. Несомненные преимущества представляет автоматическая регистрация изменения веса в контролируемой атмосфере, и в частности в вакууме как в изотермических условиях, так и при равномерном повышении

температуры<sup>144</sup>. В последнем случае термический режим соответствует применяемому в термографии, в связи с чем возникает возможность регистрации одновременно термографических и термогравиметрических кривых, использованная при исследовании минералов<sup>145</sup>. Можно упомянуть об установке, позволяющей, кроме того, регистрировать линейную усадку образцов<sup>146</sup> (см. также<sup>147</sup>). Удачна разработка<sup>148</sup>, в которой наряду с простой и дифференциальной температурной записями регистрируется не только кривая веса, но и дифференциальная кривая, характеризующая скорость изменения веса. Соответствующий прибор назван дериватографом.

*Термография с регистрацией газовыделения.* Газообразование при термодеструкции и при некоторых других реакциях полимеров делает возможным изучение этих процессов по динамике газовыделения. Здесь можно применять методы как манометрические<sup>149, 150</sup>, так и волюметрические. По сравнению с манометрическим волюметрический метод имеет то преимущество, что давление поддерживается постоянным, и, следовательно, не противодействует течению реакции. Сочетание термографической методики с автоматической регистрацией газовыделения разработано применительно к низкомолекулярным веществам<sup>151</sup>, однако может быть успешно применено и к полимерным объектам. Весьма ценна возможность ведения регистрации при пониженном давлении<sup>152</sup>. Хотя эта методика к полимерам пока не применялась, мы хотели бы указать на ее перспективность. Следует отметить, что волюмография и термогравиметрия далеко не всегда дают совпадающие результаты. В самом деле, например, при деструкции полимеров газы и неконденсирующиеся пары составляют только одно из слагаемых потерь веса; конденсирующиеся летучие продукты разложения не вызовут изменения объема.

Весьма плодотворно сочетание термографии с масс-спектрометрией. В режиме равномерного нагревания, наряду с записью термограммы, может либо в определенных температурных точках регистрироваться масс-спектр (при быстрой развертке), либо непрерывно регистрироваться ионный ток: суммарный, или же соответствующий определенному иону, например,  $\text{H}_2\text{O}^+$  ( $m/e=18$ ). В одной схеме<sup>153</sup> миллиграммовая навеска образца помещена в миниатюрную печь, вмонтированную непосредственно в ионный источник масс-спектрометра время-пролетного типа. При этом разложение проводят в условиях весьма высокого рабочего вакуума прибора (порядка  $10^{-7}$  мм рт. ст.). В другой разработке<sup>154</sup> газы, образующиеся при разложении, подаются в масс-спектрометр по трубке из вынесенного термического блока, в котором может поддерживаться любое желаемое давление. В последнем случае, однако, может наблюдаться запаздывание масс-спектрометрического пика, по сравнению с термографическим, — тем большее, чем выше давление и чем больше — «мертвый объем» системы. Эта методика, испытанная для низкомолекулярных веществ, вполне перспективна и при изучении полимеров. То же самое следует сказать о сочетании термографии с газовой хроматографией.

*Термография в сочетании с микроструктурными исследованиями.* Регистрацию термограммы микронавесок вещества можно осуществлять непосредственно на предметном стекле, нагреваемом по линейной программе на специальном нагревательном столике микроскопа<sup>155</sup>. При этом можно проводить одновременно наблюдение, периодическое фотографирование или даже кинематографирование. Таким образом, устанавливается соответствие между наблюдаемыми в микроскоп изменениями структуры и термическими эффектами на термограмме. Такой метод, успешно использованный, в частности, для изучения фазовой

структуры триглицеридов, следует считать перспективным также в отношении полимерных объектов. Весьма заманчиво широко проводимые микроскопические наблюдения структур и их превращений сочетать с термографической характеристикой исследуемых полимеров.

*Термография и термомеханический метод исследования полимеров.* Метод снятия термомеханических кривых<sup>157</sup> получил широкое распространение при исследовании полимеров<sup>158</sup>. Наиболее близка термографии модификация метода, в которой изменение температуры проводят по линейной программе, а деформация полимера происходит под влиянием непрерывно действующей нагрузки<sup>159</sup>. Автоматическая регистрация деформации в координатах деформация — время и, в особенности, деформация — температура<sup>160, 161</sup> позволяют сопоставлять получаемые кривые с термограммами, снятыми в том же термическом режиме. Имеется установка, в которой образцы для записи термограммы и для регистрации термомеханической кривой нагреваются одновременно в одном блоке.

Термомеханические кривые в применении к аморфным полимерам позволяют определять температуры стеклования и текучести. Термограммы, как мы видели, отмечают точку стеклования, но не обнаруживают точку перехода в текучее состояние. Термомеханическая кривая реагирует на любые изменения состояния полимера, если они связаны с изменением его деформируемости (при переменном нагружении)<sup>162</sup>. Термография фиксирует изменение состояния вещества через его тепловые свойства, а термомеханика — через свойства механические. В конкретных случаях они могут быть по-разному чувствительны к изменению состояния, поэтому оба метода дополняют друг друга.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг, Введение в термографию, Изд. АН СССР, М., 1961.
2. В. Ке, *Newer Methods of Polymer Characterization*, Interscience Publishers, 1964, стр. 345; См. также<sup>88</sup>.
3. Л. Г. Берг, Г. Г. Цуринов, *Пирометр Курнакова*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1942.
4. Е. И. Ярембаш, Тр. I совещ. по термографии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 23.
5. Г. Г. Цуринов, III Всес. совещ. по термографии, тезисы докладов, Рига, 1962, стр. 5. См. также<sup>147</sup>.
6. R. H. Müller, *Analyt. Chem.*, **35**, 103A (1963).
7. Л. П. Лужников, Л. Г. Берг, *Зав. лаб.*, **1948**, 824.
8. Л. Г. Берг, М. Ш. Ягфаров, *Изв. Казанского филиала АН СССР, сер. хим. наук*, **1957**, № 3, 31.
9. Л. Г. Берг, В. Я. Аносов, *ЖОХ*, **12**, 31 (1942).
10. Г. О. Пилоян, Введение в теорию термического анализа, «Наука», М., 1964.
11. А. Ф. Капустинский, Ю. П. Барский, см.<sup>4</sup>, стр. 82.
12. M. I. O'Neill, *Analyt. Chem.*, **36**, 1238, 1233 (1964); см. также<sup>163</sup>.
13. Г. Б. Равич, см.<sup>4</sup>, стр. 126.
14. Г. Б. Равич, *Усп. химии*, **21**, 1117 (1952).
15. R. M. Schulken, мл., R. E. Boy, R. H. Cox, *J. Polymer Sci.*, **1964**, C, № 6, 17.
16. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *Краткие очерки по физико-химии полимеров*, Изд. МГУ, 1960, стр. 115.
17. Th. J. Dudek, J. J. Lohr, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3795 (1965).
18. S. Strella, Там же, **7**, 569 (1963).
19. A. R. Haly, M. Dole, *J. Polymer Sci.*, **1964**, B2, № 3, 285.
20. B. Wunderlich, D. M. Bodily, Там же, **1964**, C, № 6, 137.
21. B. Wunderlich, D. M. Bodily, *J. Appl. Phys.*, **35**, 95 (1964).
22. J. J. Keavney, E. C. Eberlin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, № 7, 47 (1960).
23. C. V. Murphy, *Mod. Plast.*, **37**, № 12, 125 (1960).
24. Л. Манделькерн, *Кристаллизация полимеров*, «Химия», М.—Л., 1966.
25. Б. Я. Тейтельбаум, *ДАН*, **169**, 1375 (1966).

26. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, ДАН, **156**, 145 (1964).
27. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. А. Рапопорт-Молодцова, ДАН, **156**, 1406 (1964).
28. Л. А. Вуд, Из сб. Химия больших молекул, сб. 2, ИЛ, 1948, стр. 87.
29. A. P. Gray, K. Casey, J. Polymer Sci., **1964**, B2, № 4, 381.
30. B. Wunderlich, Polymer, **5**, 125 (1964).
31. E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. M. Rankin, мл., Report presented to the International Symposium on Macromol. Chem., Prague, 1965.
32. H. W. Wusckoff, J. Polymer Sci., **62**, 83 (1962).
33. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомол. соед., **7**, 978 (1965).
34. W. O. Baker, C. S. Fuller, Ind. Eng. Chem., **38**, 272 (1946).
35. E. Jenckel, H. Wilsing, Ztschr. Elektrochem., **53**, 4 (1949).
36. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Колл. журн., **16**, 272 (1954).
37. Н. В. Михайлов, В. О. Горбачева, Тр. II совещ. по термографии, Казань, 1961, стр. 204.
38. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Колл. журн., **20**, 38 (1958).
39. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомол. соед., **7**, 28 (1965).
40. J. Coste, Ind. plast. mod., **9**, № 4, 37, 42 (1957).
41. И. М. Толчинский, Н. А. Нечитайло, А. В. Топчиев, Пласт. массы, **1960**, № 7, 3.
42. B. Ke, J. Polymer Sci., **42**, 15 (1960).
43. B. Ke, Там же, **61**, 47 (1962).
44. B. Ke, A. W. Sisko, Там же, **50**, 87 (1961).
45. B. Ke, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 624 (1962).
46. B. Ke, J. Polymer Sci., **1963**, B1, № 4, 167.
47. S. Strella, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1281 (1963).
48. H. N. Beck, H. D. Ledbetter, Там же, **9**, 2131 (1965).
49. B. Wunderlich, W. H. Kashdan, J. Polymer Sci., **1**, 71 (1961).
50. J. Chiu, Anal. Chem., **36**, 2058 (1964).
51. F. H. Müller, H. Martin, J. Polymer Sci., **1964**, C, № 6, 83.
52. I. Kirschenbaum, Z. W. Wilchinsky, B. Groten, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2723 (1964).
53. H. J. Donald, E. S. Humes, L. W. White, J. Polymer Sci., **1964**, C, № 6, 93.
54. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомол. соед., **7**, 621 (1965).
55. W. Banks, M. Gordon, A. Scharples, Polymer, **4**, 289 (1963).
56. H. W. Holden, J. Polymer Sci. **1964**, C, 53.
57. B. Wunderlich, D. Poland, Там же, **1963**, A1, 357.
58. Р. А. Балтенас, Л. А. Игонин, ДАН, **163**, 917 (1965).
59. B. Ke, J. Polymer Sci., **1963**, A1, № 4, 1453.
60. R. F. Schwenker, мл., R. K. Zuccarello, Там же, **1964**, C, № 6, 1.
61. M. Inoue, Там же, **1963**, A1, № 8, 2697.
62. Л. И. Гудим, Синтез и физ.-химия полимеров, Киев, Наукова думка, 153 (1964).
63. M. A. Hughes, R. P. Sheldon, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1541 (1964).
64. Y. Ishida, M. Matsuo, M. Onga, M. Takayanagi, J. Polymer Sci., **1965**, B3, 301.
65. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Л. Ф. Литвинова, Б. К. Артемьев, Высокомол. соед., **7**, 680 (1965).
66. W. Cooper, R. K. Smith, J. Polymer Sci., **1963**, A1, № 1, 159.
67. W. Cooper, G. Vaughan, Polymer, **4**, 329 (1963).
68. M. L. Dannis, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 231 (1963).
69. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомол. соед., **7**, 2100 (1965).
70. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Там же, **8**, 2182 (1966).
71. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, Н. П. Аношина, В. А. Наумов, ДАН, **150**, 608 (1963).
72. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомол. соед., **7**, 1188 (1965).
73. Э. Ф. Губанов, Н. П. Аношина, Б. Я. Тейтельбаум, ДАН, **157**, 433 (1964).
74. C. Geacintov, R. S. Schotland, R. B. Miles, J. Polymer Sci., **1963**, B1, № 11, 587; **1964**, C, № 6, 197.
75. H. W. Holden, Там же, **1964**, C, № 6, 209.
76. J. Voog, мл., J. C. Mitchell, Там же, **1963**, A1, № 1, 59.
77. B. H. Clappitt, R. H. Hughes, Там же, **1964**, C, № 6, 43.
78. I. D. Rubin, Там же, **1964**, B2, № 7, 747.
79. J. Voog, мл., E. A. Youngman, Там же, **1964**, B2, № 9, 903.
80. Б. Я. Тейтельбаум, И. О. Муртазина, Н. П. Аношина, Л. И. Маклаков, Н. П. Апухтина, А. Г. Синайский, ДАН, **166**, 877 (1966).
81. Г. Л. Слонимский, В. А. Ершова, Высокомол. соед., **5**, 231 (1963).
82. B. Wunderlich, D. M. Bodily, J. Appl. Phys., **35**, 103 (1964).

83. B. B. Stafford, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 729 (1965).
84. K. J. Bombaugh, B. H. Clappitt, J. Polymer Sci., **1965**, A3, № 2, 803.
85. B. Ke, J. Polymer Sci., **50**, 79 (1964).
86. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Чен-Цин-хай, Высокомол. соед., **4**, 237 (1962).
87. M. Inoue, J. Polymer Sci., **1963**, A1, № 11, 3427.
88. B. Ke, Organic Analysis, **4**, 361 Interscience, N.-Y., 1960.
89. B. H. Clappitt, Anal. Chem., **35**, 577 (1963).
90. B. H. Clappitt, J. Polymer Sci., **1965**, A3, № 2, 671.
91. P. Manaresi, R. Zannetti, L. Baldi, Mat. plast. ed elastomeri, **30**, 370 (1964).
92. E. M. Barrall, II, R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3061 (1965).
93. Н. П. Аношина, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, И. О. Муртазина, А. Г. Синайский, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомол. соед. (в печати).
94. Э. Ф. Губанов, А. Г. Синайский, Н. П. Апухтина, Б. Я. Тейтельбаум, ДАН, **163**, 1151 (1965).
95. C. B. Murphy, J. A. Palm, C. D. Doyle, E. M. Curtiss, J. Polymer. Sci., **28**, 447 (1958).
96. C. B. Murphy, J. A. Palm, C. D. Doyle, E. M. Curtiss, Там же, **28**, 453 (1958).
97. D. A. Anderson, E. S. Freeman, Anal. Chem., **31**, № 10, 1697 (1959).
98. H. Anderson, Anal. Chem., **32**, 1592 (1960).
99. G. B. Johnson, P. H. Hess, R. R. Miron, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 497 (1962).
100. R. H. White, Th. F. Rust, Там же, **9**, 777 (1965).
101. M. L. Bhaumik, A. K. Sircar, D. Banerjee, Там же, **4**, 366 (1960).
102. M. L. Bhaumik, D. Banerjee, A. K. Sircar, Там же, **9**, 1731 (1965).
103. Н. А. Занемонец, В. О. Фогель, Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол., **2**, 437 (1959).
104. K. L. Paciorek, W. G. Lajiness, C. T. Lenk, J. Polymer Sci., **60**, 141 (1962).
105. М. Г. Столяр, Спиртовая пром-сть, **1961**, № 1, 10; № 4, 16; № 8, 16.
106. М. Г. Столяр, А. Л. Малченко, III Всес. совещ. по термографии, Рига, 1962, стр. 18.
107. Н. А. Нечитайло, И. М. Толчинский, П. И. Санин, Пласт. массы, **1960**, № 11, 54.
108. J. K. Gillham, A. F. Lewis, J. Polymer Sci., **1964**, C, № 6, 125.
109. A. Rudin, H. P. Schreiber, M. H. Waldman, Ind. Ing. Chem., **53**, 137 (1961).
110. Г. В. Гребенщикова, И. А. Фарберов, Сб. Газификация и пиролиз топлив, «Наука», М., 1964, стр. 25.
111. L. H. Lee, J. Polymer Sci., **A2**, № 6, 2859 (1964).
112. S. H. Merrill, S. E. Petrie, Там же, **A3**, 2189 (1965).
113. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев, ДАН, **149**, 104 (1963).
114. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомол. соед., **6**, 1394 (1964).
115. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Там же, **7**, 1813 (1965).
116. W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Picklesimer, J. Polymer Sci., **1965**, A3, 1443.
117. J. K. Gillham, J. C. Petropoulos, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2189 (1965).
118. G. P. Brown, J. A. Hill, C. B. Murphy, J. Polymer Sci., **55**, 419 (1961).
119. А. А. Пашенко, см.<sup>106</sup>, стр. 15.
120. К. А. Андрианов, Пласт. массы, **1960**, № 7, 23.
121. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, Т. А. Кусницина, Высокомол. соед., **3**, 37 (1961).
122. В. А. Попов, И. С. Друян, Б. Г. Варшал, Пласт. массы, **1964**, № 6, 52.
123. P. E. Slade, мл., L. T. Jenkins, J. Polymer Sci., **1964**, C, № 6, 27.
124. I. S. Waneso, J. Paulik, Mat. plast. ed elastomeri, **1964**, № 4, 365.
125. В. Н. Сергеева, Г. Э. Домбург, см.<sup>106</sup>, стр. 17.
126. W. K. Tang, W. K. Neill, J. Polymer Sci., **1964**, C, № 6, 65.
127. H. Morita, H. M. Rice, Anal. Chem., **27**, 336 (1955).
128. G. S. Learmonth, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2873 (1964).
129. P. Brasseur, G. Champetier, Bull. Soc. Chim. France, **13**, 265 (1946).
130. P. Brasseur, G. Champetier, Там же, **14**, 117 (1947).
131. P. Brasseur, G. Champetier, Там же, **16**, 793 (1949).
132. Г. Б. Равич, А. А. Фролова, ДАН, **90**, 391 (1953).



133. М. И. Архипов, А. И. Ларионов, С. Г. Багажков, А. М. Венецкий, см.<sup>106</sup>, стр. 15.
134. B. H. Clappitt, D. E. German, J. R. Galli, J. Polymer Sci., **27**, 515 (1958).
135. J. V. Schmitz, E. J. Lawton, Science, **113**, 718 (1951).
136. C. Chachaty, M. Magat, L. TerMinassian, J. Polymer Sci., **48**, 139 (1960).
137. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Высокомол. соед., **4**, 728 (1962).
138. C. Y. Hardy, K. Nyitrai, J. Varga, G. Kovacs, N. Fedorova, J. Polymer Sci., **1963**, C, № 4, 923.
139. J. B. Lando, V. Stannett, Там же, **1965**, A3, 2369.
140. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. П. Зубов, ДАН, **141**, 389 (1961).
141. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, I. M. Papisov, J. Polymer Sci., **1963**, C, № 4, 767.
142. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **7**, 1779 (1965).
143. D. E. Ilyina, B. A. Krentsel, G. E. Semenido, J. Polymer Sci., **1963**, C, № 4, 999.
144. H. C. Anderson, J. Polymer Sci., **1964**, C, № 6, 175.
145. А. И. Цветков, Д. А. Виталь, М. Ю. Тельтовт, Изв. АН СССР, сер. геол., **1955**, 97.
146. Э. К. Келер, см.<sup>4</sup>, стр. 239.
147. Е. В. Машинцев, В. М. Неймарк, Б. Н. Егоров, Вестник АН СССР, **1963**, № 6, 64.
148. L. Erdey, F. Paulik, J. Paulik, Acta chim. Hung., **10**, 61 (1956).
149. N. Grassie, H. W. Mellville, Proc. Roy. Soc., **199A**, 14 (1949).
150. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, ГХИ, М., 1963, стр. 167.
151. Б. Я. Тейтельбаум, Л. Г. Берг, Ж. аналит. хим., **8**, 152 (1953).
152. Л. Г. Берг, К. П. Прибылов, Зав. лаб., **28**, 828 (1962).
153. H. G. Langer, R. S. Gohlke, Anal. Chem., **35**, 1301 (1963).
154. H. G. Langer, R. S. Gohlke, D. H. Smith, Там же, **37**, 433 (1965).
155. В. А. Вольнова, см.<sup>4</sup>, стр. 121.
156. Г. Б. Равич, Г. Г. Пуринов, Фазовая структура триглицеридов, Изд. АН СССР, М., 1952.
157. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, 530, 551 (1949).
158. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ВХО им. Менделеева, **6**, 389 (1961).
159. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., **22**, 352 (1956).
160. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомол. соед., **3**, 594 (1961).
161. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Зав. лаб., **8**, 996 (1963).
162. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомол. соед., **4**, 655 (1962).
163. W. Wendlandt, Thermal Methods of Analysis, Interscience, N.-Y.-L., 1964.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань