

УДК 542.952.6 : 543.226

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

*В. В. Коршак и С. В. Виноградова*

На большом экспериментальном материале показано, как зависит термостойкость полимеров от прочности связей между атомами, образующими макромолекулу, от строения звена макромолекулы, а также от строения самой полимерной молекулы в целом. Особенно подробно рассмотрен вопрос о влиянии таких особенностей строения звена макромолекулы на ее термостойкость, как наличие в нем боковых заместителей, атомов галогена и других элементов (B, Si, P, различные металлы), положения этих заместителей и их количества, а также групп ароматического характера, включая бензольные кольца и различные гетероциклы. Выявлены те особенности строения, которые способствуют повышению термической устойчивости полимеров.

Существенное место в обзоре занимает рассмотрение зависимости термостойкости от таких особенностей строения самой макромолекулы, как регулярность расположения по ее цепи звеньев, изомерия замещения в ароматическом ядре, наличие разветвлений, структурирования, влияние сополимеризации, а также природы концевых групп и др. Библиография — 100 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2024
II. Прочность связи между атомами макромолекулы	2026
III. Зависимость термостойкости от строения звена макромолекулы	2028
IV. Зависимость термостойкости от строения макромолекулы	2057
1. Зависимость термостойкости от регулярности строения макромолекулы	2058
2. Влияние изомерии замещения в ароматическом ядре	2059
3. Влияние боковых групп и разветвлений	2061
4. Зависимость термостойкости от степени структурирования полимера	2062
5. Влияние сополимеризации	2065
6. Влияние других особенностей строения на термостойкость	2066

### I. ВВЕДЕНИЕ

Установление связи между свойствами полимеров и их строением является важнейшей проблемой полимерной химии. Только зная эти зависимости, можно сознательно и успешно решать задачи получения полимеров с нужными, наперед заданными свойствами.

Хотя имеющийся в настоящее время экспериментальный материал о связях между строением и свойствами полимеров сравнительно невелик, однако уже сейчас, пользуясь известными данными, можно установить некоторые зависимости такого рода. Основным методом нахождения зависимостей между строением и свойствами полимеров является изучение поведения и сопоставление между собой ряда аналогично построенных полимеров<sup>1</sup>.

Здесь мы не затрагиваем весьма важного аспекта этой проблемы, связанного с влиянием физической структуры полимеров на их свойства,

которое установлено работами Каргина<sup>2</sup>. На большом экспериментальном материале им было показано, что физическая структура полимеров влияет не только на прочность последних, но и на ряд их химических превращений.

Не затрагивая всей проблемы связи строения со свойствами, мы рассмотрим лишь ее чисто химический аспект.

Цель настоящего обзора — показать достаточно ясно выявленные в настоящее время зависимости между химическим строением и термостойкостью полимеров, которые интересны, в частности, и в связи с проблемой создания термостойких материалов, столь необходимых для современной техники.

Остановимся сначала на определении понятий теплостойкости и термостойкости, с которыми мы будем часто иметь дело. *Теплостойкость* понимается нами как предельная температура, при которой данный полимер способен сохранять ту или иную механическую прочность. Под *термостойкостью* мы будем понимать ту предельную температуру, которую может выдерживать данный полимер без химического изменения. Выше этой температуры начинается химическое разрушение полимера, в большинстве случаев сопровождающееся потерей их механической прочности.

Мы не будем касаться здесь вопросов, связанных с термическим распадом полимеров в условиях одновременного действия высокой температуры и химических реагентов, таких как кислород, вода и др., т. е. термоокислительной деструкции и гидролитического расщепления полимеров.

Для оценки термостойкости полимеров используют различные методы. Наиболее широко применяются методы *динамического термогравиметрического анализа*, когда определяется потеря веса в условиях непрерывно и равномерно возрастающей температуры. Часто применяется также *изотермический термогравиметрический анализ*, проводимый при постоянной температуре. Эти методы имеют значение лишь при первичной оценке полимеров в лабораторных условиях. Для более точной оценки термостойкости полимеров необходимы длительные испытания при требуемых температурах. Методы определения термостойкости по потере в весе полимеров при нагревании имеют тот недостаток, что они не позволяют заметить химические превращения, не сопровождающиеся потерей летучих продуктов. Однако во многих случаях сравнительные данные термогравиметрического анализа различных полимеров позволяют все же составить представление об их термической стойкости.

Рассматривая зависимость термостойкости полимеров от их химического строения, мы понимаем под последним как состав полимера, так и различные особенности строения его звена, отдельной макромолекулы и объединения отдельных линейных макромолекул, связанных химическими связями. По этому вопросу имеются пока еще немногочисленные данные, содержащиеся в экспериментальных статьях, а также попытки некоторых обобщений, приведенные в отдельных обзорах<sup>3-8</sup> и монографиях<sup>9, 10</sup>.

Термостойкость полимера зависит в первую очередь от прочности связей между отдельными атомами и группами, образующими эту макромолекулу. Прочность этих связей определяет ту температуру, при которой они разрываются в результате диссоциации или иных химических превращений, вызванных действием высокой температуры или различных химических агентов. Поэтому вначале мы рассмотрим зависимость прочности этих связей от природы атомов, составляющих макромолекулу полимера, а затем остановимся на выяснении влияния на термостойкость полимера химического строения звеньев и всей макромолекулы в целом.

## II. ПРОЧНОСТЬ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Прочность химических связей зависит от природы атомов, между которыми они образованы, порядка сочетания атомов, природы заместителей и других особенностей строения. Прочность связей можно охарактеризовать энергией связей, которая соответствует энергии их диссоциации с образованием свободных радикалов (табл. 1).

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что наиболее прочными являются связи между атомами углерода. Прочность связи между атомами

ТАБЛИЦА 1

Энергия связей между атомами элементов<sup>11,12</sup>

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
C <sub>аром.</sub> —C <sub>аром.</sub>	98,0	Te—Te	49,0
C <sub>алиф.</sub> —C <sub>алиф.</sub>	83,0	Sb—Sb	42,0
S—S	63,0	Ge—Ge	39,2
Si—Si	53,0	As—As	39,0
P—P	53,0	N—N	37,0
Se—Se	50,0	O—O	34,0

ми других элементов значительно меньше. Поэтому способность к образованию гомоцепных полимеров присуща лишь тем элементам, у которых энергия связей атомов друг с другом достаточно высока. Если же энергии связей между атомами элементов невелики, то эти полимеры отличаются малой устойчивостью, а при значе-

ниях энергии связей мень-

ше 37 ккал/моль элементы совсем не способны образовывать полимерные цепи, так как они, очевидно, разрушаются уже при обычной температуре в результате термической деструкции.

Существование большого количества карбоцепных полимеров обусловлено высоким значением энергии связи между атомами углерода.

Таким образом, в этом случае влияние прочности связи на свойства полимера проявляется достаточно отчетливо.

В случае гетероцепных полимеров, макромолекулы которых образованы из различных элементов, значения энергии связей между атомами сильно возрастают (табл. 2), в результате чего наблюдается значительное повышение их термостойкости.

Данные табл. 2 показывают, что энергии связей между атомами различных цепообразующих элементов, типичные для гетероцепных полимеров, довольно значи-

тельны и во многих случаях превосходят величины энергии связей, с которыми мы встречаемся у гомоцепных полимеров. Энергии связей B—N, B—O, а также ароматического углерода с азотом или кислородом имеют наибольшие значения. К числу весьма прочных относится также связь Si—O. Именно эти связи встречаются у наиболее термостойких полимеров.

Однако не менее существенное значение имеет также прочность связей между атомами, образующими основную цепь макромолекулы и атомами или группами, обрамляющими эту цепь (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 2

Энергии связей между атомами различных элементов, способных образовывать гетероцепные полимеры<sup>11,13</sup>

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
B <sub>аром.</sub> —N <sub>аром.</sub>	115,0	C <sub>алиф.</sub> —N <sup>III</sup>	82,0
B—O	113,5	P <sup>III</sup> —O	81,7
C <sub>аром.</sub> —N <sup>III</sup>	110,0	C <sub>алиф.</sub> —Si	78,0
C <sub>аром.</sub> —O	107,0	As—O	64,5
Si—O	106,0	Al—C	61,6
B—N <sup>III</sup>	105,0	C <sub>алиф.</sub> —S <sup>II</sup>	61,5
B—C <sub>аром.</sub>	100,0	Si—S <sup>II</sup>	60,9
C <sub>алиф.</sub> —O	93,0	C <sub>алиф.</sub> —As <sup>III</sup>	54,6
B—C <sub>алиф.</sub>	89,0	N—O	37,0

Как видно из табл. 3, наибольшая энергия характерна для связей фтора с кремнием и углеродом, что является причиной высокой термостойкости фторорганических полимеров. Однако это соображение справедливо лишь в случае разрыва таких связей при термической диссоциации. Если же возможны другие пути удаления галоида, например, отщепление в виде галоидоводорода за счет атома водорода от соседнего углерода, то тогда термостойкость полимера резко падает. Так, поливинилфторид и поливинилхлорид термически мало устойчивы вследствие легкого отщепления галоидоводорода. Это же относится и к поливинилхлориду, поливинилу спирту и аналогично построенным соединениям общей формулы  $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ , а также к полимерам, содержащим галоид в боковых цепях. Так, более высокая термостойкость пентона — [полимера 3,3-бис(хлорметил)-оксациклобутана], по сравнению с поливинилхлоридом объясняется тем, что атом углерода, соседний с хлорметильной группой, не имеет водорода, необходимого для образования хлористого водорода.

ТАБЛИЦА 3

Энергии связей  
обрамляющих атомов<sup>11</sup>

Связь	Энергия связи, ккал/моль
Si—F	135
C—F	116
C <sub>алиф.</sub> —H	97
Si—Cl	91
C—Cl	80
Si—H	76

ТАБЛИЦА 4

Электроотрицательность элементов<sup>14</sup>

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	Te—2,1
	Sn—1,7	Sb—2,1	Mo—2,1
	Sr—1,5		W—2,0
	Pb—1,6		

Приведенные в табл. 2 и 3 энергии связей атомов различных элементов вычислены для случая гомолитической диссоциации связей, однако все эти связи являются в той или иной степени полярными, и это необходимо всегда иметь в виду. Особенно удобно с этой целью применить понятие электроотрицательности связей, предложенное Полингом<sup>14</sup>.

Пользуясь приведенными в табл. 4 данными по электроотрицательности важнейших элементов, можно определить ионность связей. Если разница в электроотрицательностях равна 1,9, то такая связь на 50% имеет ионный характер, а если разность еще больше, то правильнее рассматривать такое соединение как имеющее ионную структуру, если же разность меньше 1,9, то связь является ковалентной. Полярность связей существенно влияет на их прочность при повышенных температурах, так как чем полярнее связь, тем сильнее понижается ее прочность при повышении температуры.

Органические карбоцепные высокомолекулярные соединения построены исключительно за счет ковалентных связей углеродных атомов, электроотрицательность которых равна 2,5.

На основании изучения полимеров с неорганическими цепями молекул Андрианов<sup>15</sup> 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.

Андрианов<sup>15</sup> указывает, что примером реализации такой возможности построения элементоорганических полимеров являются полиоргано-

силоксаны 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, алюмосиликатов и являются термически и гидролитически устойчивыми.

### III. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Термостойкость полимеров зависит как от строения звена, так и от строения всей макромолекулы, наличия и природы всех межмолекулярных связей, а также от присутствия различных примесей.

Рассмотрим сначала, какое влияние на термостойкость оказывает строение отдельного звена. При этом мы представим себе все полимеры как производные двух основных вариантов макромолекулярных цепей:

полиметиленовой  $\dots\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\dots$  и полифениленовой  $\text{—}\bigcirc\text{—}$ ,

а также их различных сочетаний. Эти основные звенья могут быть также разделены различными гетероатомами или гетероциклами.

На рис. 1 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа двух крайних представителей этих классов полимеров: полиэтилена и полифенилена. Термогравиметрические кривые этих полимеров ярко показывают то существенное отличие в их термостойкости, которое является характерным для этих двух классов веществ.

Общую зависимость термостойкости полимеров от строения звена можно проиллюстрировать, воспользовавшись величинами относительной термостойкости, приведенными в табл. 5. Величины относительной термостойкости полимеров

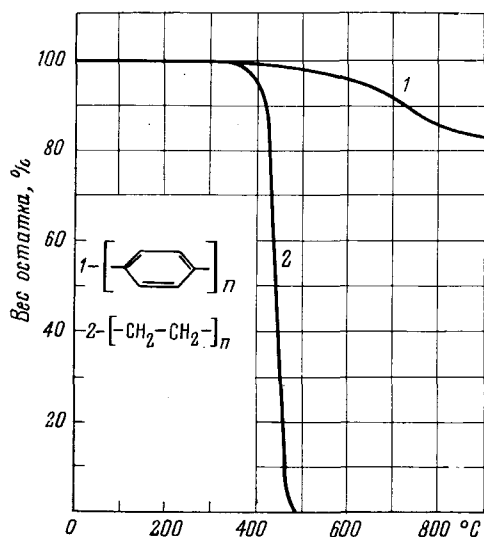


Рис. 1. Динамический термогравиметрический анализ полиуглеводородов: 1 — полифенилен, 2 — полиэтилен.  
(в вакууме, скорость нагрева  $5^\circ/\text{мин.}$ )

(температуры полураспада  $T_h$ , при которых происходит потеря 50% веса при нагревании в течение 40—45 мин.), расположены в порядке их возрастания. В табл. 5 приведены лишь те полимеры, которые теряют в вакууме не менее 80—85% своего веса без наличия явлений стабилизации или сшивания<sup>16</sup>.

Следует, однако, отметить, что температура полураспада весьма приблизительно характеризует термостойкость полимеров, так как в этом отношении гораздо более важной характеристикой является температура начала распада полимера, определяемая как тот момент, когда начинается заметная потеря в весе нагреваемого полимера. Температура полураспада не характеризует этого момента, а скорее показывает, насколько быстро протекает процесс термической деструкции полимера. К тому же в случае ароматических и гетероциклических полимеров, отличающихся высокой термостойкостью, эта константа вообще не пригодна, так как

ТАБЛИЦА 5

Относительная термостойкость ряда полимеров<sup>16, 17</sup>

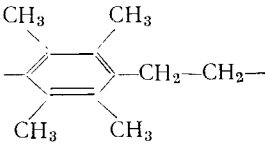
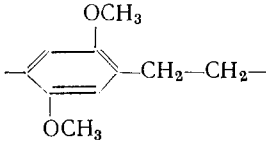
№	Название полимера	Формула звена	Температура полураспада, °C
1	Полиперфторгептен	$\begin{array}{c} \text{—CF}_2\text{—CF—} \\   \\ \text{C}_3\text{F}_{11} \end{array}$	248
2	Поли-(2, 3, 5, 6-тетраметил- <i>p</i> -ксилилен)		265
3	Полиметилметакрилат ( $M=150000$ , получен в присутствии перекиси бензоила)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	283
4	Поли- $\alpha$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	287
5	Полипропиленоксид (атактический)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH—O—} \end{array}$	295
6	Полиперфторпропилен	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{—CF}_2\text{—CF—} \end{array}$	297
7	Полипропиленоксид (изотактический)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH—O—} \end{array}$	312
8	Полиизопрен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—} \end{array}$	323
9	Полиметилметакрилат ( $M=5\,100\,000$ , получен термической полимеризацией)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	327
10	Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH—} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	328
11	Полиэтиленоксид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—} \end{array}$	345
12	Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	348
13	Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH—} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	364
14	Поли-(2, 5-диметоксил- <i>p</i> -ксилилен)		375
15	Полихлортрифторэтилен	$\text{—CF}_2\text{—CFCl—}$	380
16	Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CH—} \end{array}$	387
17	Поливинилфторид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{—CHF—} \end{array}$	389

ТАБЛИЦА 5 (продолжение)

№	Название полимера	Формула звена	Температура плавления, °C
18	Полидивинилбензол	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array}$	399
19	Полиэтилен	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	406
20	Полибутадиен	$\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}$	407
21	Политрифторэтилен	$\text{---CF}_2\text{---CHF---}$	413
22	Полиметилен	$\text{---CH}_2\text{---}$	415
23	Полибензил	$\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$	430
24	Поли- <i>p</i> -ксилилен	$\text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---}$	432
25	Политетрафторэтилен	$\text{---CF}_2\text{---CF}_2\text{---}$	509

многие полимеры этого типа теряют в весе при нагревании до высоких температур меньше, чем 50% от исходного веса. Так, многие полибензимидазолы, полихиноксалины, полнимидазопирролоны и др. теряют в весе при 900° только ~30% исходного веса, полифенилен только 18, а карбо-рановые полнами-ды только ~6%. В настоящее время мы располагаем еще весьма малым количеством материалов, характеризующих термостойкость полимеров, и поэтому данные по температуре полураспада, несмотря на их неполноценность, все же могут быть использованы для того, чтобы дать некоторое представление об относительной термостойкости полимеров.

Воспользовавшись данными табл. 5, а также результатами работ других авторов, рассмотрим влияние строения звена на термостойкость в различных классах полимеров.

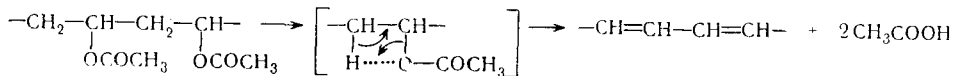
Линейные полиолефины более термостойки, чем разветвленные, как это можно видеть при сравнении температур полураспада полиметилена ( $T_h - 415^\circ$ ) и полиэтилена ( $T_h - 406^\circ$ ) с температурами полураспада полипропилена ( $t_h - 387^\circ$ ), полиизобутилена ( $T_h - 348^\circ$ ) и других полимеров. (Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже на стр. 2061.)

Двойная связь в цепи практически не понижает термостойкости, как это видно при сравнении полиэтилена с полибутадиеном ( $T_{li} = 407^\circ$ ).

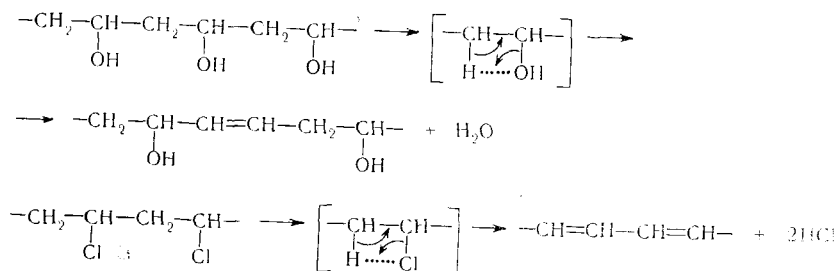
Сравнение термостойкости *цис*- и *транс*-изомеров на примере натурального каучука и гутаперчи показывает, что между ними, а также синтетическим полиизопреном нет существенного различия<sup>18</sup>.

Ряд полимеров отличается низкой термостойкостью вследствие наличия в звеньях их макромолекул таких групп и атомов, как OH, Cl, RCO и др., которые способны легко отщепляться в виде воды, хлористого водорода, спирта, аммиака и т. п. Примерами подобных соединений являются поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилхлорид и др.

Реакция распада поливинилацетата протекает с образованием поливинилена через промежуточный активный комплекс по уравнению:



Также распадается поливиниловый спирт и поливинилхлорид:



Образование двойных связей резко понижает стабильность соседних гидроксильных групп, так как они оказываются в  $\beta$ -положении по отношению к двойной связи и отщепляются особенно легко. Поэтому поливинилхлорид, поливиниловый спирт и их различные производные легко отщепляют почти 100% галоида или гидроксильных групп в виде гало-

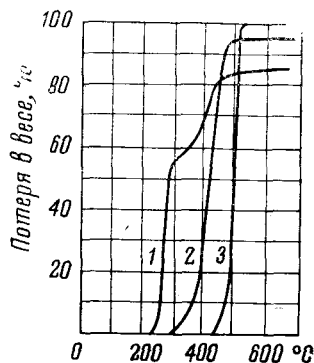


Рис. 2. Динамический термогравиметрический анализ виниловых полимеров<sup>19</sup>: 1 — поливиниловый спирт, 2 — поливинилэтиловый эфир, 3 — полиэтилен (Скорость нагревания 2°/мин)

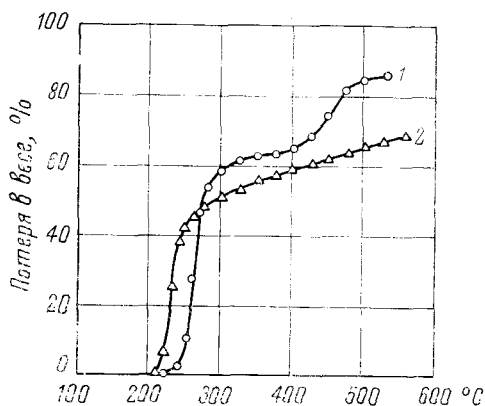


Рис. 3. Изотермический термогравиметрический анализ поливинилхлорида (1) и поливинилиденхлорида (2). (Нагревание в атмосфере азота) <sup>20</sup>

идоводорода или воды при сравнительно невысоких температурах<sup>19, 20</sup>. На рис. 2 показана потеря в весе поливинилового спирта и поливинилэтилового эфира в сравнении с полиэтиленом, а на рис. 3 поливинилхлорида и поливинилиденхлорида в результате нагревания их при различных температурах.

Замещение атомов водорода на атомы фтора в большинстве случаев приводит к повышению термостойкости полимеров, что связано с большей энергией связи C—F, чем C—H (см. табл. 3 стр. 207).

На рис. 4 показано количество летучих продуктов, теряемых различными фторполимерами при нагревании в течение 2 часов в зависимости от температуры <sup>21, 22</sup>. Наиболее устойчивым среди них оказался политетрафторэтилен ( $T_h = 509^\circ$ ). Остальные сополимеры и полимеры, приведенные на рис. 4, менее термостойки. Неполное замещение атомов водорода на фтор, например, в поливинилиденфториде или наличие атомов хлора в случае политрифторхлорэтилена снижает термостойкость. Наименее



термостойки сополимеры трифторнитрозометана, так как они содержат связи  $—N—O—$ , менее прочные, чем связи  $—C—C—$  (см. табл. 1 и 2 на стр. 2026). Связи  $—C—O—$ , наоборот, являются прочными, и полигексафторпентаметиленадипинат обладает поэтому более высокой термо-

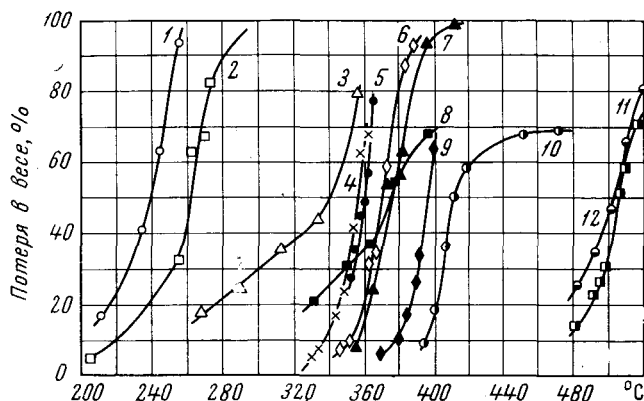
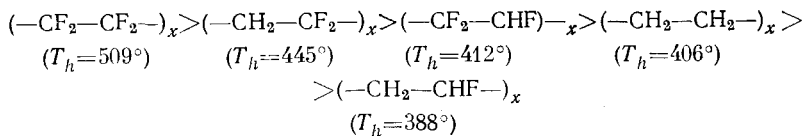


Рис. 4. Изотермический термогравиметрический анализ различных фторсодержащих полимеров<sup>22</sup>: 1 — сополимер трифторнитрозометана с трифторэтиленом, 2 — сополимер трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом, 3 — полигексафторпентаметиленадипинат, 4 — полихлортрифторэтилен, 5 — сополимер винилиденфторида (36%) с хлортрифторэтиленом (64%), 6 — сополимер винилиденфторида (55%) с хлортрифторэтиленом (45%), 7 — сополимер винилиденфторида (77%) с хлортрифторэтиленом (23%), 8 — сополимер октафторциклогексана-1,3 с бутадиеном, 9 — сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом, 10 — поливинилиденфторид, 11 — сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, 12 — политетрафторэтилен. (Каждая точка соответствует отдельному образцу, прогретому в вакууме в течение 2 часов)

стойкостью. Полимеры фторзамещенных этиленов по уменьшению величины термостойкости ( $T_h$ ) в сравнении с полиэтиленом располагаются в следующий ряд:



Только поливинилфторид уступает полиэтилену, в то время как остальные фторполимеры превосходят его по термостойкости<sup>22</sup>.

Рассматривая вопрос о связи термостойкости со строением, нужно отметить существенное влияние такого фактора, как способность полимера распадаться при нагревании с образованием летучего мономера. Все полимеры разделяются по своему поведению при пиролизе на две группы. Первая содержит полимеры, образующие при термораспаде мономеры и другие летучие продукты. Полимеры этого типа при нагревании улетучиваются полностью или образуют небольшой нелетучий остаток. Полимеры второй группы не образуют летучих мономеров, а превращаются главным образом в нелетучие продукты. К первой группе принадлежат винильные и диеновые полимеры. Вторая группа содержит

главным образом полимеры, имеющие в основной цепи фенильные группы или гетероциклы.

Наличие бензольных колец в цепи полимера повышает его термостойкость по сравнению с полиэтиленом ( $T_h = 406^\circ$ ), как это видно на примере полибензила ( $T_h = 430^\circ$ ) и поли-*p*-ксилилена ( $T_h = 432^\circ$ ). При этом следует отметить влияние изомерии положения заместителей в ароматическом кольце, как это видно на рис. 5, где приведены термогравиметрические кривые полимеров *m*- и *p*-ксилиленов и их сополимера.

Полимеры, содержащие ароматические кольца, связанные друг с другом как непосредственно, так и через различные радикалы, отличаются высокой термостойкостью. В табл. 6 приведены значения относительной термостойкости ряда полимеров с ароматическими циклами, определенные при температуре, при которой вес образца уменьшается вдвое через 2 часа<sup>17</sup>.

Приведенные в табл. 6 полимеры по их поведению при нагревании можно разделить на две части. В первую входят полимеры, звено которых построено из таких групп, как *p*-фенилен (4), *m*-фенилен (5), *p,p'*-дифениленметил (6), *p*-2,3,5,6-тетраметилфениленметил (10), *p*-2,3,5,6-тетраметилфениленэтил (16), *p*-фениленимин (7), *p,p'*-дифенилен-*N,N'*-оксаимид (15), нафтиленкарбонил (18), *p*-фениленкарбонил (1), *p*-фениленкарбонил-флуоренилкарбонил (2), а также продукт конденсации 2,7-флуорендисульфонила хлорида и дифенилового эфира (3).

Вторая часть включает *p*-диметоксифениленметил (13), *p*-ксилен (9), нафтиленэтил (8), антриленэтил (14), *p,p'*-дифенилен-*N,N'*-тиомочевина (17), *p*-фениленэтил-*p*-фениленоксид (11), *p*-этиленфенилен-*p*-фениленсульфон (12).

Соединения первой группы отличаются быстрой потерей части веса на начальной стадии нагревания, после чего остаток либо не претерпевает изменений, либо разлагается с малой скоростью.

Полимеры второй группы более медленно теряют в весе при нагревании, но эти потери больше, чем в первом случае. Все они содержат группу  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , вероятно, легко отщепляемую. Наиболее термостойкими являются полимеры, содержащие в качестве связующего звена карбонильную группу. Исключением является наименее термостойкий нафтиленкарбонил, который заметно теряет в весе уже около  $250^\circ$ , но при дальнейшем нагревании до  $500^\circ$  лишь незначительно разлагается: возможно это происходит из-за примеси низкомолекулярных продуктов.

На рис. 6 показана потеря в весе ряда полиалкиленфениленов при нагревании в вакууме в течение 2 часов<sup>24</sup>. Для сравнения здесь же приведена кривая для политетрафторэтилена.

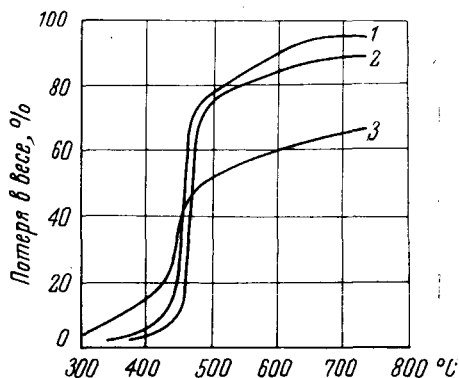


Рис. 5. Термостойкость поликсилиленов, определенная методом динамического термогравиметрического анализа<sup>22</sup>: 1 — поли-*m*-ксилилен, 2 — сополимер *m*- и *p*-ксилиленов 1:1, 3 — поли-*p*-ксилилен (Скорость нагревания  $2,5^\circ/\text{мин.}$ )

ТАБЛИЦА 6

## Относительная термостойкость полимеров

№№ п/п	Формула звена	Температура, при которой вес полимера уменьшается вдвое за 2 часа, °C	Температура размягчения, °C
1		700	>400
2		640	>400
3		>690	>400
4		<680	>400
5		540	400
6		525	>400
7		485	>400
8		450	>400
9		430	>400
10		430	225—230
11		425	150
12		415	225—230
13		375	215
14		360	>400
15		350	400

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

№№ п/п	Формула звена	Температура, при которой вес полимера умньшается вдвое за 2 часа, °C	Температу- ра, размяг- чения, °C
16		265	480
17		230	не размяг- чается, а улетучива- ется пол- ностью при 350°
18		<250	>400

Природа мостиковых групп, связывающих ариленовые звенья в полимерах, также существенно влияет на термостойкость, как это видно на рис. 7, где приведены кривые, показывающие потерю в весе ряда полимеров при нагревании в течение 2 часов при различных температурах<sup>17</sup>.

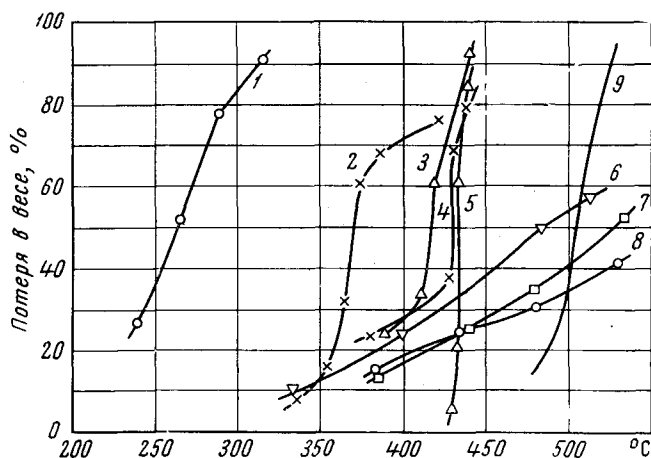
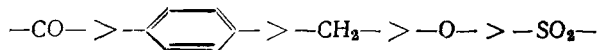


Рис. 6. Изотермический термогравиметрический анализ различных полиалкиленфениленов<sup>24</sup>: 1 — поли-*p*-тетраметилфениленметилеи, 2 — поли-*p*-2,5-диметоксифениленэтилен, 3 — поли-*p*-2,5-диметилфениленметилеи, 4 — поли-*p*-тетраметилфениленметилеи, 5 — поли-*p*-фениленэтилен, 6 — поли-*p*, *p'*-дифениленметилеи, 7 — поли-*t*-фенилен, 8 — поли-*p*-фенилен, 9 — политетрафторэтилен (Нагревание в вакууме в течение 2 часов)

Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод, что термостойкость полимеров, содержащих ароматические циклы в цепи, уменьшается в зависимости от природы мостиковых групп в такой по-

следовательности:



Наличие гидроксильных групп и иных заместителей в ароматическом цикле сказывается на всем комплексе свойств полимера и в том числе на

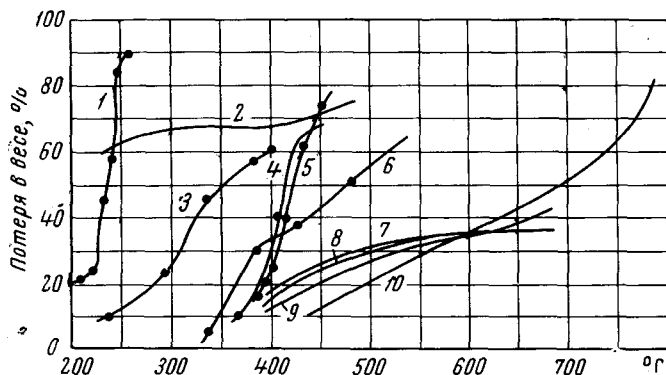


Рис. 7. Термостойкость арильных полимеров с различными мостиковыми группами, определенная по методу изотермического термогравиметрического анализа<sup>17</sup>: 1 — поли-*p*, *p'*-дифенилен-N, N'-тиомочевина, 2 — полинафтиленкарбонил, 3 — поли-*p*, *p'*-дифенилен-N, N'-оксамид, 4 — поли-*p*-фениленэтилен-*p*-фениленсульфон, 5 — поли-*p*-фениленэтилен-*p*-фениленоксид, 6 — поли-*p*-фениленимин, 7 — полимер из 2,7-флуорендисульфонила и дифенилового эфира, 8 — полимер из терефталилхлорида и нафталина, 9 — полифениленкарбонил, 10 — полимер из терефталилхлорида и флуорена<sup>17</sup>. (Нагревание в течение 2 часов в вакууме)

его термостойкости. Так, фенолформальдегидные полимеры, являющиеся довольно термостойкими веществами<sup>25</sup>, наглядно подтверждают это положение: введение заместителей в фенильное ядро приводит к понижению термостойкости. Термогравиметрические кривые поли-*p*-фенилена и резита, приведенные на рис. 8, показывают, что термостойкость последнего значительно ниже, чем поли-*p*-фенилена, что объясняется наличием метиленовых и оксигрупп в фенильных ядрах резита.

Фенопласты могут работать неопределенно долго при 175° и лишь несколько часов при 200°. Выше 200° их прочность резко падает. Для сравнения укажем, что температура начала термической деструкции фенолформальдегидных полимеров в атмосфере водорода, определенная методом конденсированных частиц, лежит при 432°, в то время, как у полиметилметакрилата — при 310°, а у полистирола — при 337°<sup>26</sup>.

Многие продукты поликонденсации формальдегида с ароматическими аминами, полученные Сергеевым, Коршаком и Козловым<sup>27</sup>, отличаются высокой термостойкостью и при нагревании до 330° теряют в весе от 15 до 30%, а при нагревании до 900° образуют нелетучий остаток, составляющий до 65% от веса исходного полимера (табл. 7).

Наиболее термостойкими являются продукты поликонденсации формальдегида с *p*-аминофенолом.

Введение эфирного кислорода в основную цепь полимера снижает его термостойкость. Так, термостойкость полиформальдегида ( $T_h=170^\circ$ ),

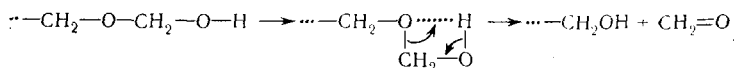
ТАБЛИЦА 7

Аминоформальдегидные полимеры<sup>27</sup>

Амин	Потеря в весе		Температура максимального газовыделения, °C
	при 330°, %	при 900°, %	
Фуксин	19	35	700
<i>p</i> -Аминофел	15	47	600
Меламин	36	56	450, 500
Дициандиамид	37	62	200, 700
2,6-Диаминопиридин	30	56	600
<i>m</i> -Фенилендиамин	20	57	600
Мочевина	36	70	300
Анилин	47	81	650

полиэтиленоксида ( $T_h = 345^\circ$ ), изотактического полипропиленоксида ( $T_h = 312^\circ$ ) и атактического полипропиленоксида ( $T_h = 295^\circ$ ), ниже, чем у соответствующих полиуглеводородов: полиметилена ( $T_h = 415^\circ$ ), полиэтилена ( $T_h = 406^\circ$ ) и полипропилена ( $T_h = 387^\circ$ )<sup>16, 21</sup>.

Простые полиэфиры, вследствие полярности связи C—O, весьма склонны к термической деструкции с выделением мономера или продуктов его превращения, протекающей по уравнению:



Наличие боковых заместителей, так же, как и в случае полиолефинов, понижает термостойкость. Интересно отметить, что атактический полипропиленоксид менее термостоек, чем изотактический изомер. Очевидно, нерегулярное расположение заместителей является причиной, создающей структурные неоднородности, облегчающие распад полимерной цепи.

В отличие от алифатических простых полиэфиров, простые ароматические полиэфиры принадлежат к группе весьма термостойких полимеров<sup>28</sup>. На рис. 9 показаны термограммы поли-[2,6-диметил-*p*-фениленоксида], снятые в атмосфере азота<sup>29</sup>. Как видно из рис. 9, распад полифениленоксида начинается при  $450^\circ$ .

В зависимости от строения, сложные полиэфиры обладают различной термостойкостью. В табл. 8 приведены найденные Ритчи температуры начала разложения ряда ненасыщенных полиэфиров и их сополимеров<sup>30</sup>. Как видно из данных табл. 8, температура отщепления углекислоты зависит от строения полиэфира и лежит в пределах  $280\text{—}345^\circ$ . Образование ненасыщенных продуктов и аль-

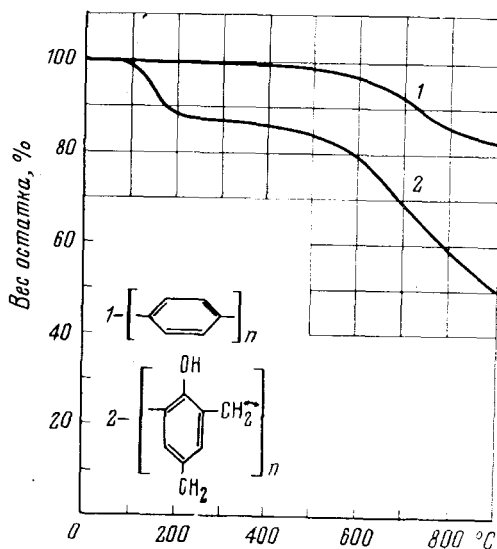


Рис. 8. Динамический термогравиметрический анализ поли-*p*-фенилена (1) и резина (2). (Скорость нагревания  $15^\circ/\text{мин}$ . в атмосфере аргона)

ТАБЛИЦА 8

Температуры начала термического разложения различных ненасыщенных полиэфиров\* и их сополимеров<sup>30</sup>

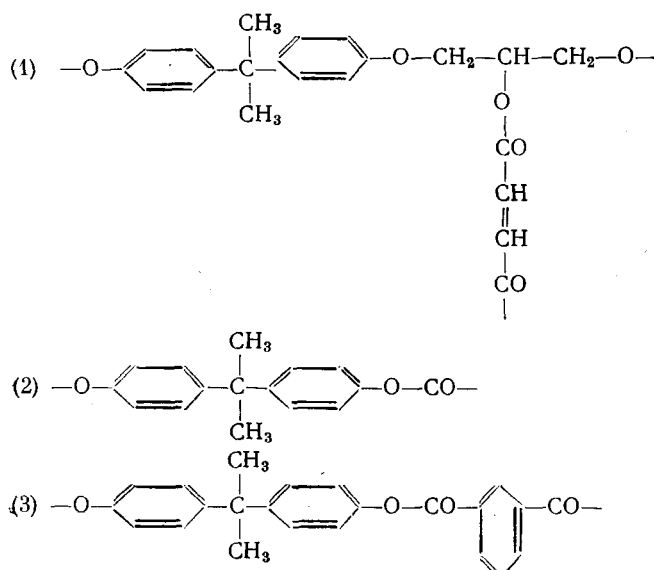
Название полиэфира	Начальная температура, °С			
	Отщепления CO <sub>2</sub> , T <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Образования неопределенных T <sub>ненасыщ.</sub>	Образования альдегидов, T <sub>CHO</sub>	Образования метилметакрилата, T <sub>ММА</sub>
Полиэтиленфумарат	295	305	305	—
Полинеопентилфумарат	290	335	290	—
Поли- <i>p</i> -фениленфумарат	280	+	+	—
Полиэтилсукцинат	345	320	330	—
Сополимер полиэтиленфумарата и метакрилата	305	305	310	265
Сополимер полинеопентилфумарата и метилметакрилата	310	380	310	260
Сополимер метилфумарата и метилметакрилата	—	—	—	250
Полиметилметакрилат	—	—	—	240

\* До температуры 500° не выделялись ни этилен, ни ацетилен, ни альдегид.

дегидов происходит практически в этом же интервале температур. Нужно отметить, что распад полиэфира насыщенной янтарной кислоты начинается при более высокой температуре, чем у полиэфиров ненасыщенной фумаровой кислоты.

Как видно из приведенных данных, алифатические сложные полиэфиры и их сополимеры имеют невысокую термостойкость. В отличие от них, полиэфиры *бис*-фенолов- и ароматических дикарбоновых кислот — «полиарилаты» являются веществами с высокой термостойкостью.

На рис. 10 приведены кривые, показывающие относительную скорость разложения полиарилата (полидианизофталат), поликарбоната и эпоксидной смолы при 400°. Как видно из рис. 10, полиарилат значительно превосходит по своей термостойкости поликарбонат и эпоксидную смолу. Эти три полимера имеют сходство в строении основного звена, заключающееся в наличии остатка диана:







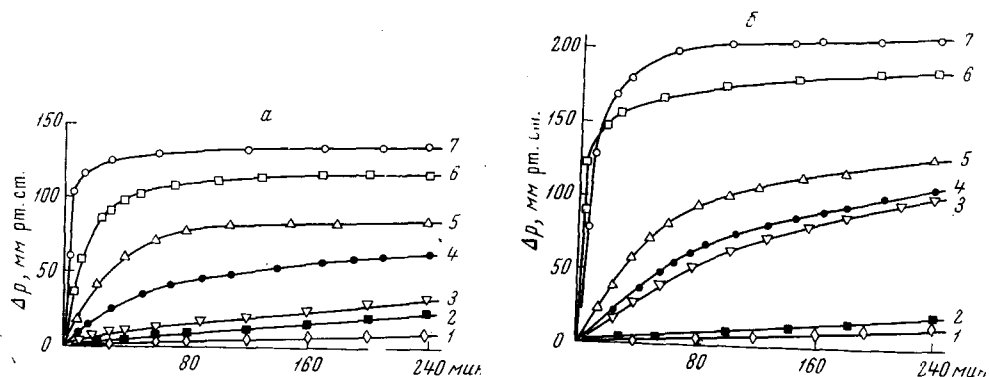


Рис. 11. Кинетика разрушения полиарилатов, определенная по возрастанию давления в закрытой системе<sup>32</sup>: а — полиарилат фенолфталеина и терефталевой кислоты. б — полиарилат фенолфталеина и изофталеовой кислоты. Температура нагрева, °С: 1 — 350, 2 — 375, 3 — 400, 4 — 425, 5 — 450, 6 — 475, 7 — 500

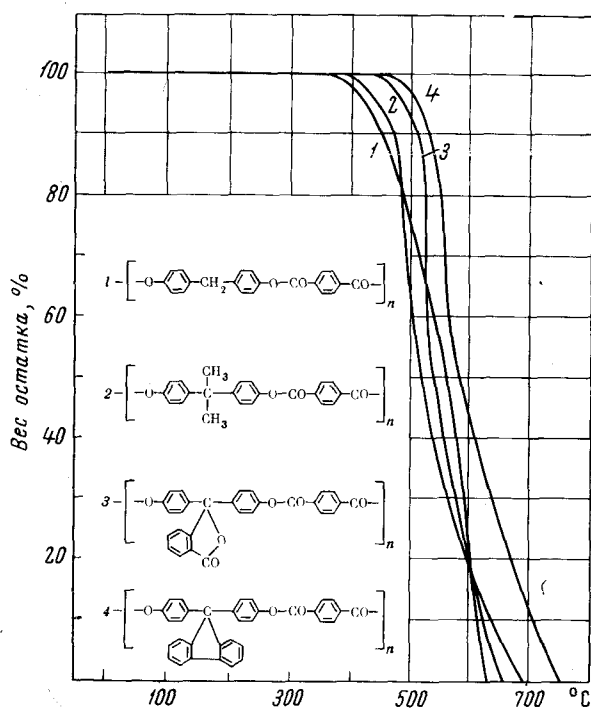
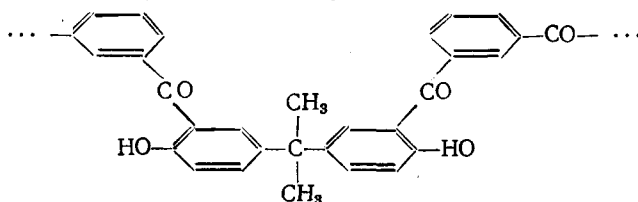


Рис. 12. Динамический термогравиметрический анализ полиарилатов<sup>40</sup>: 1 — поли-[бис-(4-окси-фенил)-метан]-терефталат, 2 — поли-[2,2-бис-(4-окси-фенил)-пропан]-терефталат, 3 — поли-[фенолфталеин-терефталат], 4 — поли-[9,9-бис-(4-окси-фенил)-флуорен-терефталат]. (Скорость нагрева 4°/мин. в атмосфере азота).

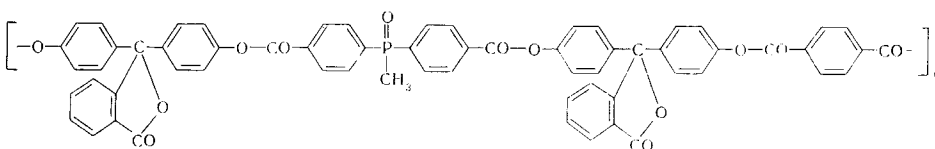
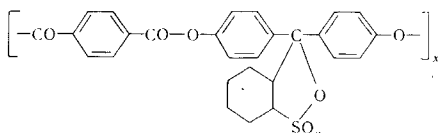
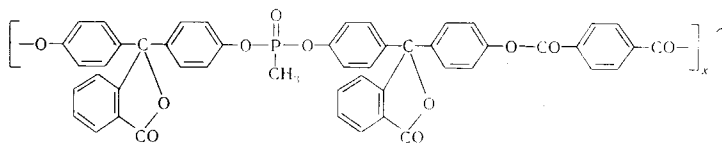
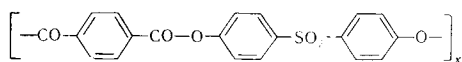
Большое влияние на термостойкость полиарилатов оказывает природа заместителей у центрального бис-фенола. Особенно высокой термостойкостью отличаются полиарилаты на основе *p,p'*-диоксифенилфлуорена, как это видно на рис. 12. Эти полиарилаты имеют также и более высокую светостойкость<sup>33</sup>.

На примере полиарилатов было показано, что введением в их состав определенных групп можно получить «самозащищающиеся полимеры», которые содержат в своем составе различные группы и атомы, повышающие их устойчивость и защищающие их от термического и химического разрушения. Самозащищающиеся полиарилаты были получены несколькими путями<sup>34, 37</sup>. Так, посредством перегруппировки Фриса или используя трехатомные фенолы, получают полиарилаты, содержащие в молекуле свободные фенольные гидроксилы:



Такие полиарилаты имеют повышенную термостойкость, а также более устойчивы к действию света и к гидролизу<sup>34, 35</sup>.

Точно так же положительное влияние оказывает введение в молекулу полиарилатов сульфогрупп<sup>36</sup> или остатков фосфиновых кислот<sup>37</sup>, как это было показано на примере следующих соединений:



Весьма эффективным оказалось также введение остатков *p*-иодбензойной кислоты в виде концевых групп<sup>38</sup>. Подобные самозащищающиеся полиарилаты оказались значительно более устойчивыми к действию высоких температур.

Среди гетероцепных полиамидов также есть ряд весьма термостойких соединений. Алифатические полиамиды имеют более низкую термостойкость, чем ароматические. Так, поли-ε-капронамид в виде волокна начинает распадаться при 400°, а максимальная скорость распада приходится на интервал 400—436°<sup>29, 39</sup>.

На рис. 13 приведены термограммы поли-ε-капронамида, характеризующие его термостойкость. Вообще распад полиамидов начинается с разрушения амидной связи. Поэтому независимо от строения остальной части звена они начинают разрушаться при температурах, лежащих

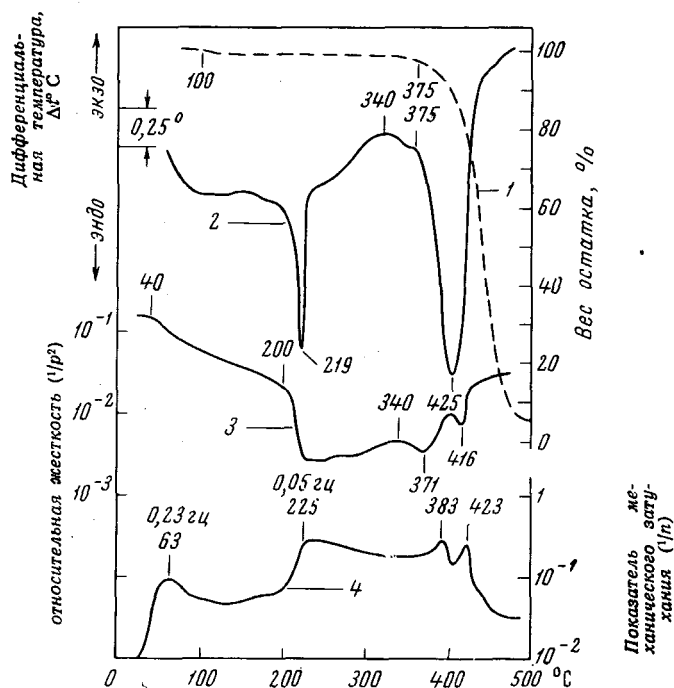


Рис. 13. Термограмма поли-ε-капролактама<sup>29</sup>: 1 — динамический термогравиметрический анализ (в атмосфере азота, скорость нагревания 5°/мин.), 2 — дифференциальный термический анализ, 3 — термомеханический торсионный метод (скорость нагревания 2°/мин.), 4 — термомеханический торсионный метод

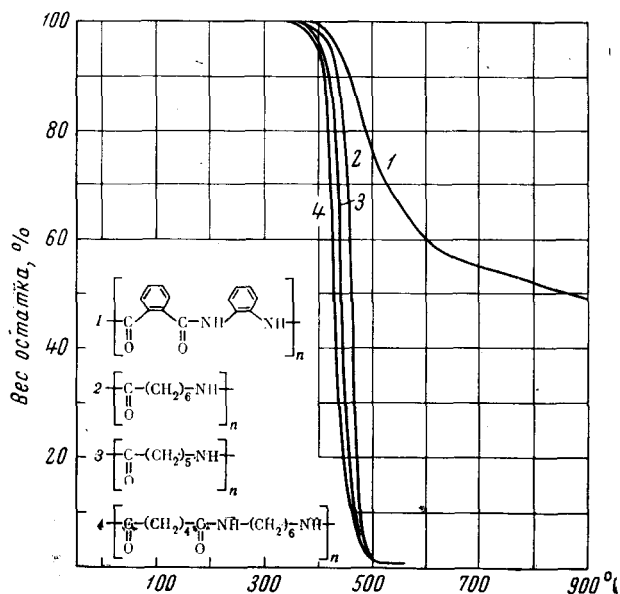
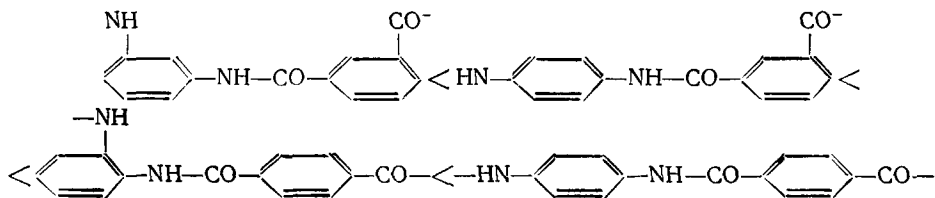


Рис. 14. Динамический термогравиметрический анализ полиамидов: 1 — поли-*m*-фениленизофталамид, 2 — поли-*ω*-энантоамид, 3 — поли-ε-капролаамид, 4 — полигексаметиленадипинамид. (Скорость нагревания 5°/мин., в атмосфере гелия)

около 350°, как это видно на рис. 14. Однако все же ароматические полиамиды являются более термостойкими.

Ароматические полиамиды, полученные из фенилендиаминов и бензолдикарбоновых кислот, могут быть расположены по возрастанию термостойкости в следующий ряд:



т. е. полиамиды изофталевой кислоты уступают полиамидам терефталевой кислоты, точно так же как полиамиды из *p*-фенилендиамина более устойчивы, чем из *m*-фенилендиамина (рис. 15) <sup>41</sup>. Термогравиметрический анализ полиамида, полученного из анилинфталейна и терефталевой кислоты, показал, что этот полимер обладает высокой термостойкостью (рис. 16) <sup>42</sup>.

Обычные полиуретаны начинают разлагаться при температуре, лежащей выше 220°. Увеличение термостойкости полиуретанов достигается путем замещения атомов водорода карбаматной группы алкильной или ацильной группой <sup>43</sup>, а также при использовании диизоцианатов, в которых изоцианатные группы отделены от ароматического кольца  $\text{CH}_2$ -группами, что затрудняет внутримолекулярный резонанс <sup>44-46</sup>.

Как мы уже видели, замена алифатических группировок в звене на ароматические приводит к резкому повышению термостойкости полимеров. Такой же результат достигается и при введении в звено полимера гетероциклических группировок ароматического характера, в результате чего получают такие полимеры, как полибензимидазолы, полибензоксазолы, полиимиды, полибензтиазолы, пирроны, полипиразолы, политиазолы, полиоксадиазолы, политриазолы и др. В настоящее время получено большое количество полимеров такого типа и исследованы их свойства. Полученные результаты обобщены в обзорах <sup>3, 4, 8, 48, 49</sup>.

Важной особенностью этих полимеров — «полигетероариленов» является весьма высокая термостойкость (табл. 9).

На рис. 17 приведены результаты термогравиметрического анализа четырех полибензимидазолов. Полимеры, содержащие алифатический остаток в звене, начинают разлагаться выше 450°, а содержащие фениленовые группировки — выше 550°. Даже при 900° потери в весе двух последних полимеров составляют лишь 30%.

Более термостойки продукты поликонденсации тетраминов с ангидридами тетракарбоновых кислот. На рис. 18 приведены результаты тер-

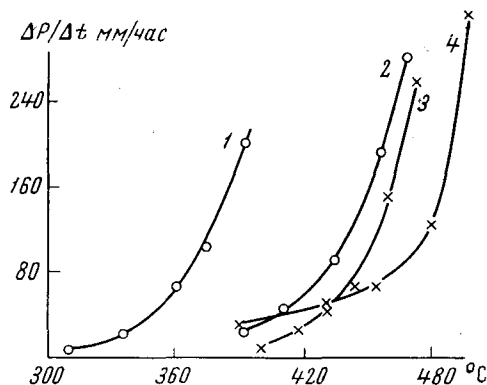
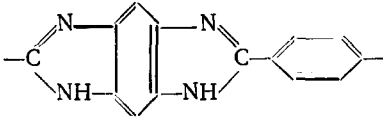
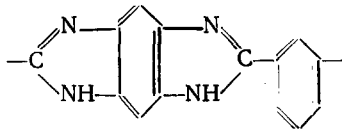
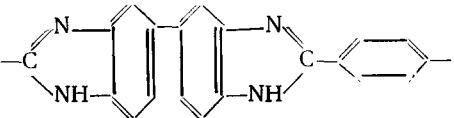
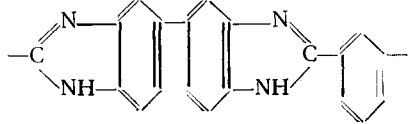
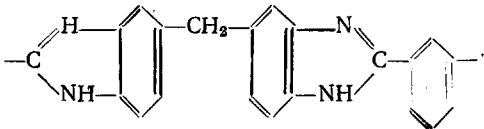


Рис. 15. Изменение скорости разложения ароматических полиамидов с температурой, определенное по давлению выделяющихся газов <sup>41</sup>: 1 — поли-*m*-фениленизофталамид, 2 — поли-*m*-фенилентерефталамид, 3 — поли-*p*-фениленизофталамид, 4 — поли-*p*-фенилентерефталамид

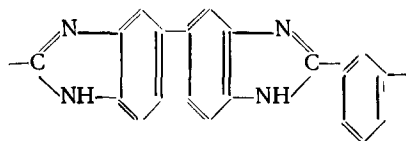
ТАБЛИЦА 9

## Термостойкость некоторых полимеров с гетероциклами в цепи

Исходные вещества		Формула звена и название полимера	Термостойкость (т-ра начала разложения, °C)	Ссылка на литературу
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Дифенилтерефталат	1,2,4,5-тетрааминобензол	 <p>Полн-[2,6-(<i>p</i>-фенилен)-диимидазобензол]</p>	500	50
Дифенилизофталат	то же	 <p>Поли-[2,6-(<i>m</i>-фенилен)-диимидазобензол]</p>	500	50
Дифенилтерефталат	3,3'-диаминобензидин	 <p>Полн-[2,2'-(<i>p</i>-фенилен)-5,5'-дибензимидазол]</p>	550	50
Дифенилизофталат	то же	 <p>Поли-[2,2'-(<i>m</i>-фенилен)-5,5'-дибензимидазол]</p>	550	50
То же	3,4,3',4'-тетраамино- дифенилметан	 <p>Поли-[2,2'-(<i>m</i>-фенилен)-5,5'-дибензимидазолилметан]</p>	490	51

Дифенилизофталат

3,3'-диаминоталидин



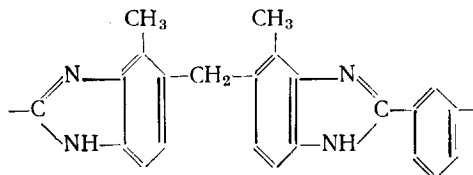
Поли-[2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-ди-(2-метилбензимидазол)]

490

52

То же

3,3',4,4'-тетрааминоталилметан



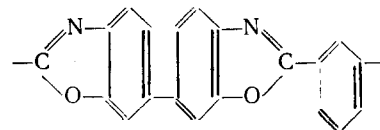
Поли-[2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-ди-(2-метилбензимидазолил) метан]

400

52

» »

3,3'-Диоксибензидин



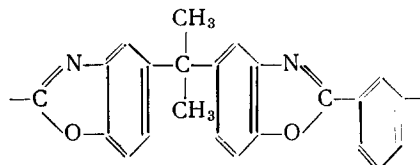
Поли-[2,2'-(*m*-фенилен)-6,6'-дбензоксазол]

500

53

» »

3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенилпропан-2,2



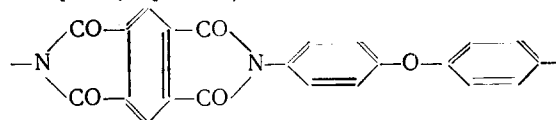
Поли-[2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дбензоксазолил-2,2-пропан]

500

54

Пиромеллитовый ангидрид

4,4'-Диаминодифенил-оксид

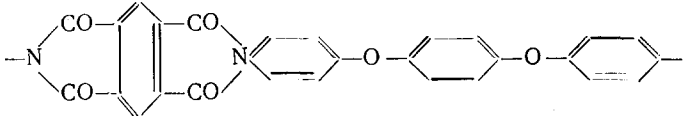
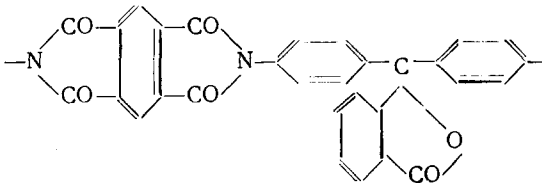
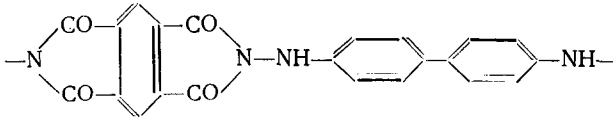
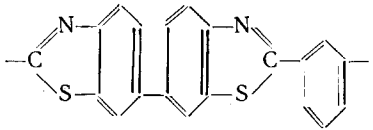
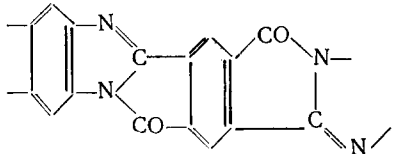


Поли-[4,4'-дифенилксид)-пиромеллитимид]

450

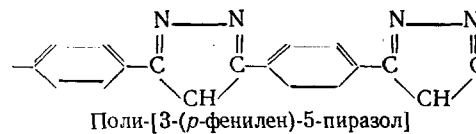
55

ТАБЛИЦА 9 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена и название полимера	Термостойкость (т-ра начала разложения, °C)	Ссылка на литературу
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Пиромеллитовый ангидрид	бис-(4-аминофениловый эфир) гидрохинона	 Поли-[4,4'-(1,4'-дифеноксibenзол)-пиромеллитимид]	—	56
То же	Анилинфталейн	 Поли-[4,4'-дифенилфталид)-пиромеллитимид]	450	57
То же	4,4'-дифенилендигидра- зин	 Поли-[4,4'-диаминодифенилпиромеллитимид]	400	58
Дифенилизопфталат	3,3'-дитиобензидин	 Поли-[2,2-(m-фенилен)-6,6'-дибензотиазол]	550	59—61
Пиромеллитовый ангидрид	1,2,4,5-тетрааминобензол	 Полибензимидазопиррон	450	62

1,4-бис-Диазоксилол

1,4-Диэтинилбензол

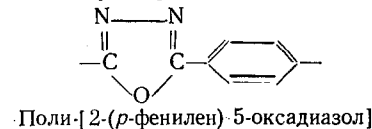


550

63

Хлорангидрид терефталевой кислоты

Дигидразид терефталевой кислоты

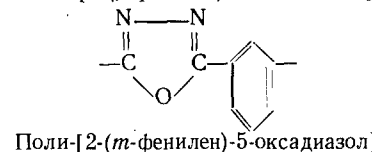


400

64

Хлорангидрид изофталевой кислоты

Дигидразид изофталевой кислоты

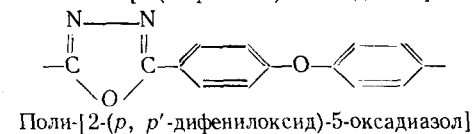


400

64

Хлорангидрид *p, p*-дикарбосифенилоксида

Дигидразид *p, p'*-дикарбосифенилоксида

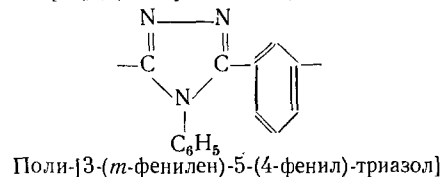


430

65

Поли(*m*-фенилен) — гидразид

Анилин

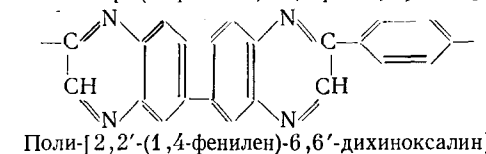


450

66

1,4-Диглиоксалилбензол

3,3'-Диаминобензидин

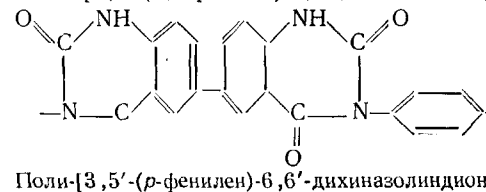


470

67

4,4'-Диаминодифенил-3,3'-дикарбоновая кислота

*p*-Фенилендиизоцианат



540

68



могравиметрического анализа двух полибензимидазоимидов (пирронов), полученных из пиромеллитового ангидрида; они имеют лестничную структуру и отличаются высокой термостойкостью.

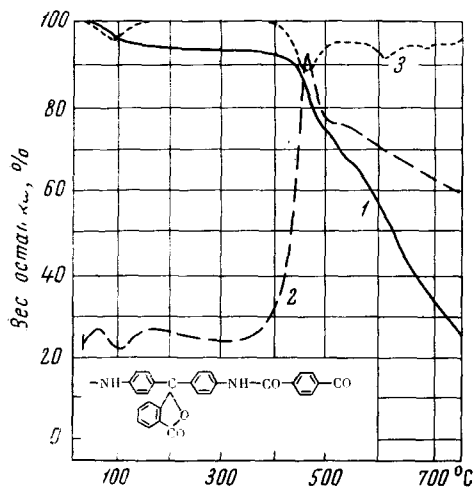


Рис. 16. Термический анализ полиамида, полученного из анилинфталейна и терефталевой кислоты<sup>47</sup>: 1 — динамический термогравиметрический анализ, 2 — дифференциальный термический анализ, 3 — дифференциальный термогравиметрический анализ (Скорость нагрева 3,7°/мин. в атмосфере азота)

Полиимиды представляют также весьма термостойкий класс полимеров. Так, результаты термогравиметрического анализа четырех полипиромеллитимидов, приведенные на рис. 19, показывают, что наиболее термостойким является полимер, содержащий дифениленовую группу, не-

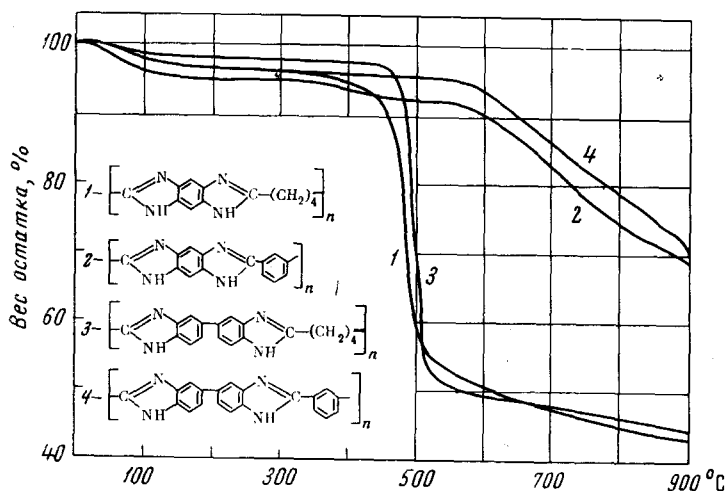


Рис. 17. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов<sup>50</sup>. (Скорость нагрева 2,5°/мин. в атмосфере азота)

сколько уступают ему полимеры, содержащие *m*-фениленовую и дифениленоксидную группы, и самым нестабильным из них является полимер с дифениленметановой группировкой. Весьма термостойкие растворимые полипиромеллитимиды, полученные из анилинфталейна и дииминодифенилфлуорена (рис. 20).

На рис. 21 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа полиимидов и ряда винильных полимеров.

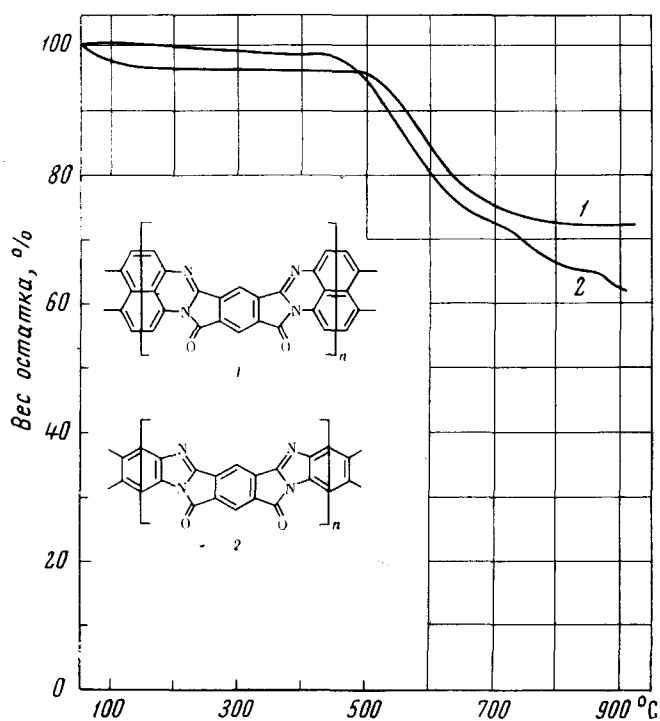


Рис. 18. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазоимидов<sup>62</sup>. (Скорость нагрева 6°/мин. в атмосфере азота.)

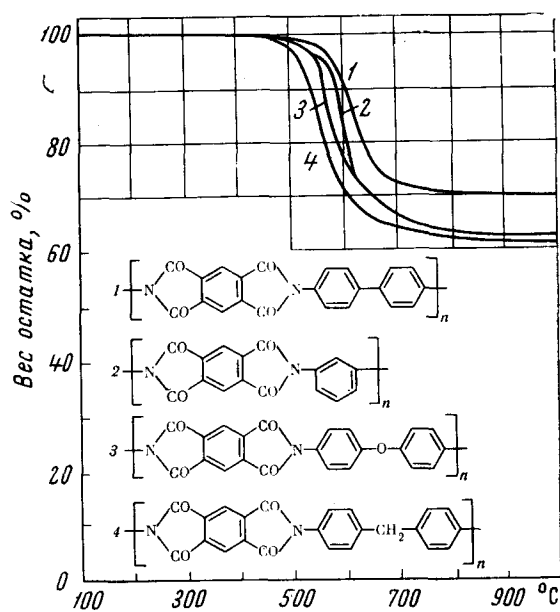


Рис. 19. Динамический термогравиметрический анализ полифталимидов<sup>70</sup>. (Скорость нагрева 3°/мин. в атмосфере сухого гелия.)

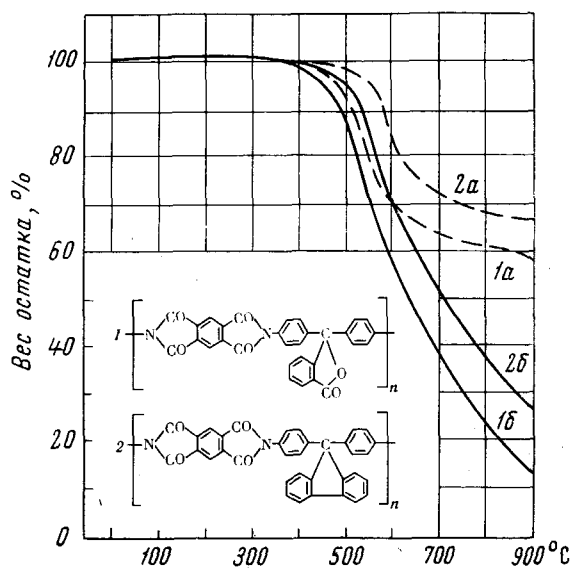


Рис. 20. Динамический термогравиметрический анализ полипиромеллитимидов, полученных из анилинфталейна (1) и 4,4'-диаминодифенил-9,9-флуорена (2)<sup>57</sup>: а — в атмосфере гелия, б — на воздухе. (Скорость нагревания 5°/мин.)

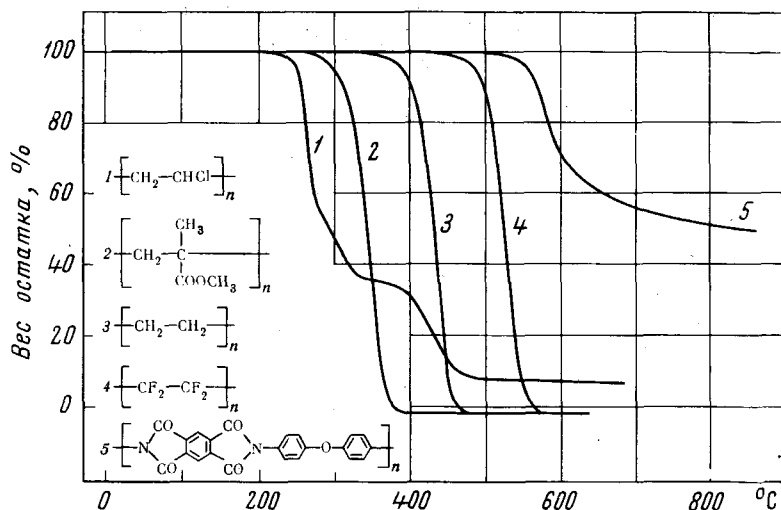


Рис. 21. Динамический термогравиметрический анализ полимеров в атмосфере азота. (Скорость нагревания 5°/мин.)<sup>68</sup>

Для сравнения на рис. 22 приведены результаты термогравиметрического анализа полихиноксалина, полибензоксазола и полиоксадиазола, а на рис. 23 — полихиназолиндионов — представителей нового класса термостойких полимеров.

Большая группа термостойких полимеров содержит в звене макромолекулы наряду с углеродом и другие элементы. Наиболее интересными среди них являются полимеры, содержащие кремний, бор, фосфор и раз-

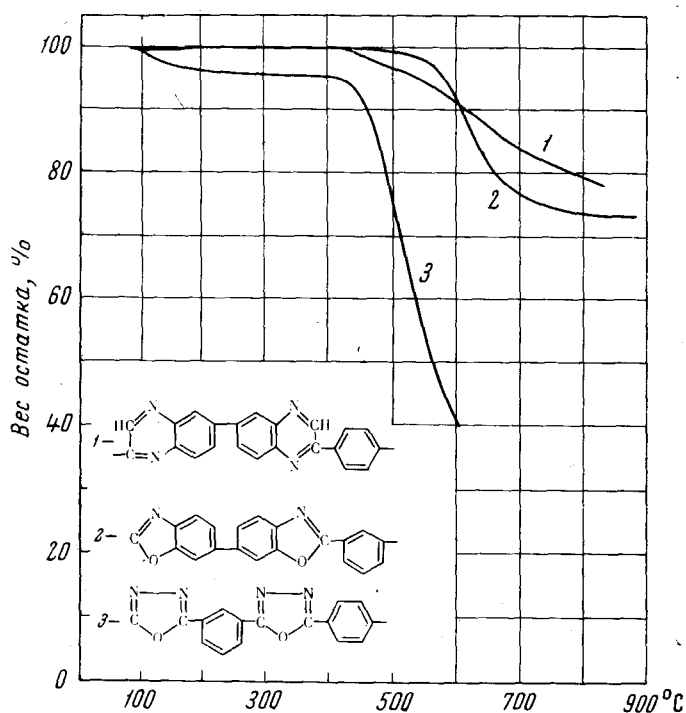


Рис. 22. Динамический термогравиметрический анализ полимеров: 1 — поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-6,6'-дихинокалин]; 2 — поли-[2,2'-(*m*-фенилен)-6,6'-добензоксазол]; 3 — поли-[2-(*m*-фенилен)-6-оксадиазол-(CO)-2-(*p*-фенилен)-5-оксадиазол] (в атмосфере азота)

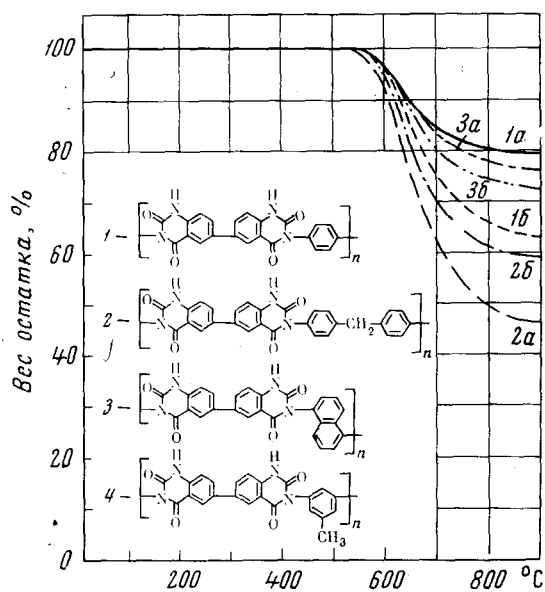


Рис. 23. Динамический термогравиметрический анализ полихинолиндиионов<sup>68</sup>: а — в атмосфере азота, б — на воздухе. (Скорость нагревания 6°/мин.) (обозначения кривых 2а и 2б следует поменять местами)

личные металлы. В этих полимерах основной характеристикой, определяющей их термостойкость, является энергия связи между атомами, образующими главную цепь и обрамляющими ее. Характерной особенностью полидифенилсиланов является склонность к окислению при нагревании на воздухе до 300°. В результате этого происходит увеличение веса образца, как это показано на рис. 24.

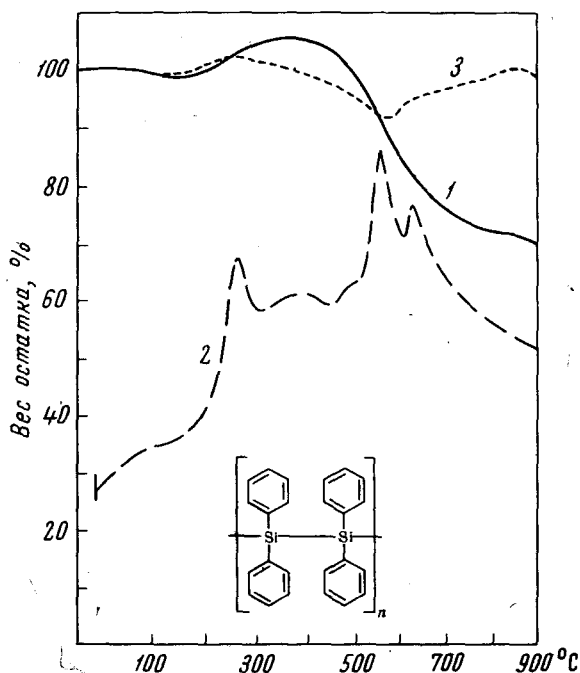


Рис. 24. Термограммы полидифенилсилана: 1 — динамический термогравиметрический анализ, 2 — дифференциальный термический анализ, 3 — дифференциальный термогравиметрический анализ. (Скорость нагревания 9°/мин.) на воздухе.)

На рис. 25 приведены термогравиметрические кривые ряда кремнийорганических полимеров. Термостойкость полисилоксанов с ароматическими радикалами выше, чем с алифатическими. Особенно возрастает термостойкость при введении фениленовых групп в главную цепь, как это имеет место в случае сильфениленовых полимеров.

Полифторалкилсилоксаны также отличаются повышенной термостойкостью, однако термическая и гидролитическая стабильность их зависит от положения фтора по отношению к кремнию, как это видно из табл. 10<sup>71</sup>.

Наиболее термостойкими оказались полифторалкилсилоксаны, содержащие атомы фтора в  $\gamma$ -положении по отношению к связи C—Si следующего строения:

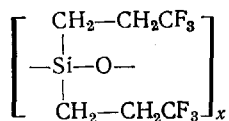
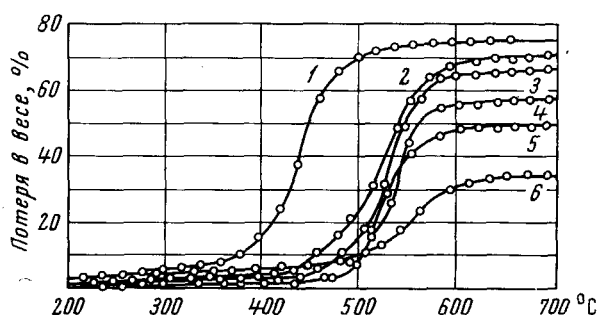
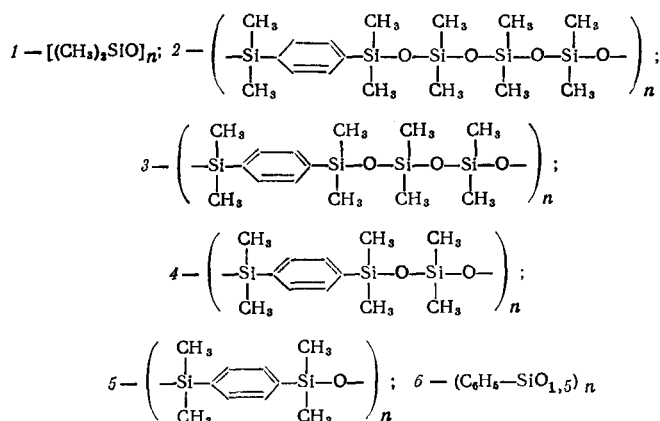


ТАБЛИЦА 10

Термохимическая и химическая стойкость  
полифторалкилсилоксанов<sup>71</sup>

Формула звена	Термостойкость при нагревании в запаянной трубке в течение 6 час.		Стойкость к гидролизу при действии 10%-ного водного раствора едкого натра при 20°
	температура, °C	количество разложившегося полимера, %	
[—Si(CF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> )—O <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>	172	8	Разрывается Связь Si—C
	240	67	
[—Si(CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> )—O <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>	170	14	То же
	220	75	
[—Si(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )—O <sub>1,5</sub> ] <sub>n</sub>	450	4	Устойчив
	500	80	

Известно большое число борорганических полимеров, содержащих связи В—С, В—N и другие<sup>73</sup>. Однако в настоящее время мы располагаем лишь очень немногими данными об их термостойкости. На рис. 26 приведены результаты термогравиметрического анализа полибензбор-

Рис. 25. Изотермический термогравиметрический анализ полисилоксанов<sup>72</sup>:

имидазолина и полибензимидазола, содержащего фосфор. Как видно из рис. 26, термостойкость бензборимидазолинового цикла ниже, чем имидазольного.

Весьма интересны полимеры, содержащие в звене макромолекулы остатки карборана (барена) <sup>74</sup>.

Введение в молекулу полимера карборанового остатка приводит к значительному повышению термостойкости. Так, полиэфиры, полиамиды

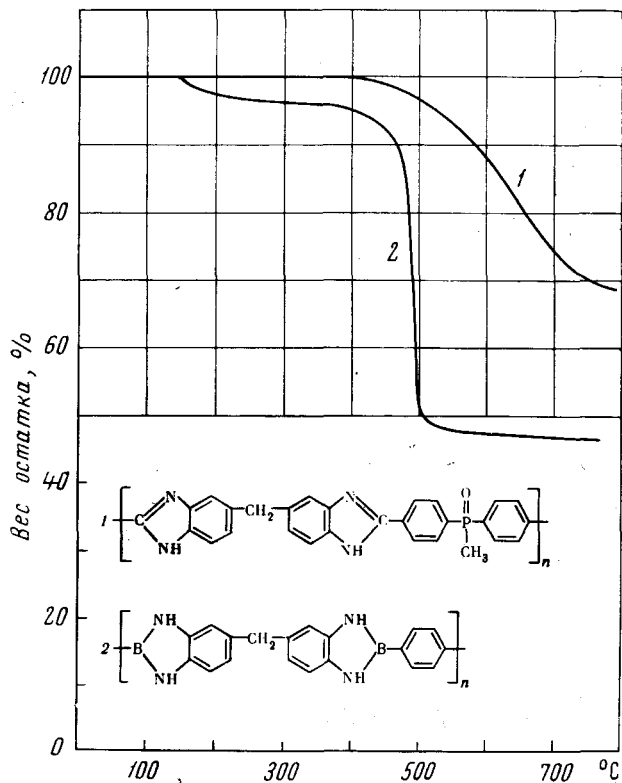
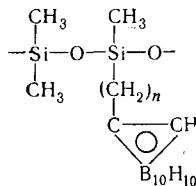


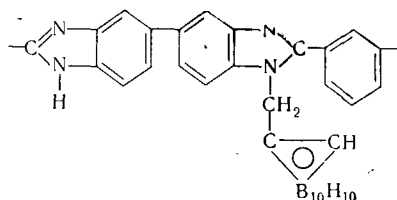
Рис. 26. Динамический термогравиметрический анализ элементоорганических полимеров, содержащих бор и фосфор <sup>77</sup> (в атмосфере азота)

и др. полимеры, полученные из дикарбоновых кислот, содержащих карборановые ядра, отличаются исключительно высокой термостойкостью. Введение карборанового остатка в полисилоксаны приводит к поликарборансилоксанам строения:



которые значительно более термостойки, чем полидиметилсилоксан <sup>75</sup>.

Точно также высокой термостойкостью отличается поликарборанбензимидазол строения:



Он превосходит по своей термостойкости аналогичный незамещенный полибензимидазол и теряет при нагревании на воздухе до  $900^{\circ}$  только 25% от исходного веса <sup>76</sup>.

Среди фосфорсодержащих полимеров очень немногие отличаются высокой термостойкостью. К их числу принадлежат полифосфонитрил-хлорид:  $(-\text{PCl}_2=\text{N}-)$  и PON-полимеры.

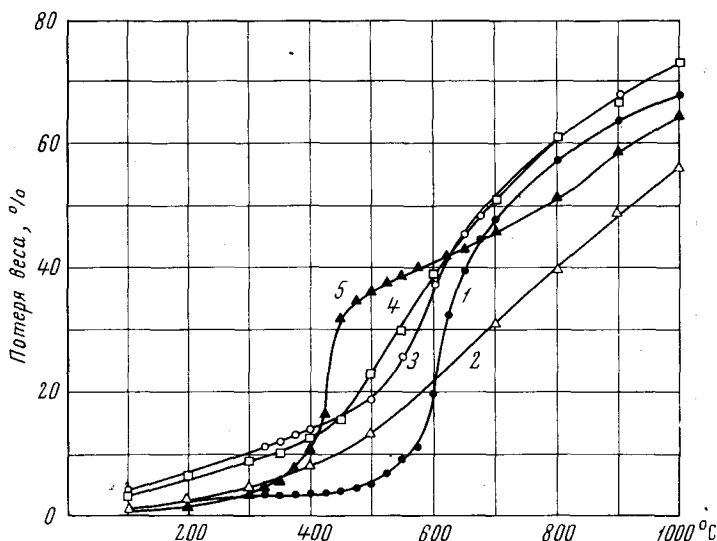


Рис. 27. Относительная термостойкость координационных полимеров бис-(8-окси-6-хинолил)-метана со следующими металлами: 1 — цинком, 2 — марганцем, 3 — кобальтом, 4 — никелем, 5 — медью, определенная методом изотермического термогравиметрического анализа

Металлсодержащие полимеры, особенно внутрикомплексные (хелатные), отличаются повышенной термостойкостью.

Иной <sup>78</sup> определил термостойкость ряда координационных полимеров цинка, меди, никеля, кобальта, марганца с бис(8-окси-5-хинолил)метаном (рис. 27). На рис. 28 показана зависимость температуры разложения (термостойкости) некоторых координационных полимеров от атомного номера металла. Термостойкость этих полимеров падает в ряду  $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$ .

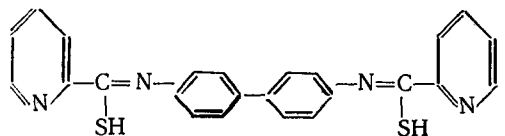
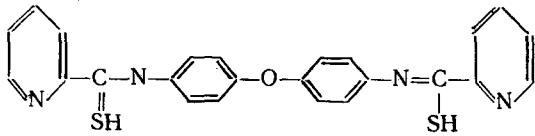
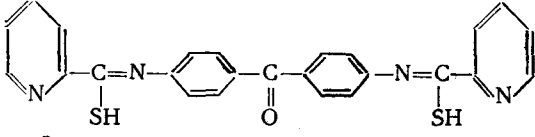
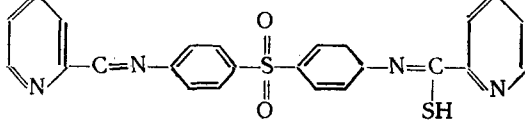
Как видно из табл. 11, цинк дает наиболее, а медь — наименее термостойкие координационные полимеры <sup>80</sup>.

На примере комплексных соединений салицилальдиминов было показано, что цинковые комплексы также являются наиболее устойчивыми <sup>81</sup>. Это можно объяснить электронным строением иона двухвалентного цинка, который обладает только одним состоянием окисления. Другие переходные металлы могут окисляться до более высоких значений валентности, что может катализировать процессы термического распада.



ТАБЛИЦА 11

Термостойкость некоторых координационных полимеров<sup>66</sup>

Лиганд	Металл	Потеря в весе, % при температуре, °С								
		220	250	270	290	310	340	370	390	420
	Cu <sup>II</sup>	2	1	1	разл.	—	—	—	—	—
	Ni <sup>II</sup>	0,3	0,1	0	0	0,2	6	разл.	—	—
	Zn <sup>II</sup>	0	0	0	0	0	0	0,5	0,2	разл.
	Cu <sup>II</sup>	0	0	2	2	3	разл.	—	—	—
	Ni <sup>II</sup>	0	0	0	0	0	0,5	3	разл.	—
	Zn <sup>II</sup>	0	0	0	0	0	0	0,5	3	разл.
	Cu <sup>II</sup>	0	0	0	0	2	разл.	—	—	—
	Ni <sup>II</sup>	0	0	0	0	2	разл.	—	—	—
	Zn <sup>II</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	разл.
	Cu <sup>II</sup>	0	0	0	1	3	разл.	—	—	—
	Ni <sup>II</sup>	0	0	0	3	0	разл.	—	—	—
	Zn <sup>II</sup>	0	0	0	0	0	0,2	0,3	0	разл.

Замена органических лигандов на фосфиновые кислоты позволяет получить координационные полимеры с неорганической главной цепью. Такие полимеры также отличаются высокой термостойкостью, как это видно на рис. 29, где приведены результаты термомеханического и термогравиметрического анализов полидифенилфосфинатов меди, цинка, кобальта и никеля<sup>82</sup>. Природа иона металла играет при этом большую роль. Наиболее термостойким оказался полифосфинат кобальта. Существенна также и природа лигандов, как это видно на рис. 30, где приведены результаты динамического термогравиметрического анализа трех полифосфинатов хрома<sup>83</sup>. При этом полидифенилфосфинаты оказались более термостойкими, чем поли-2,8-диметилфеноксифосфинаты.

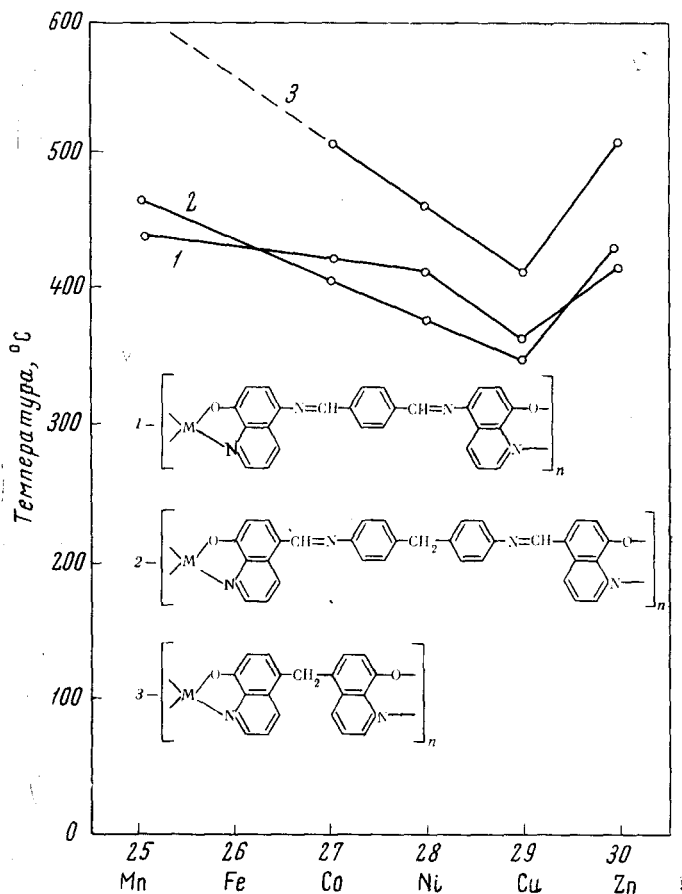


Рис. 28. Зависимость температуры разложения (термостойкости) координационных полимеров от атомного номера металла<sup>79</sup>

#### IV. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Как мы видели на большом числе рассмотренных примеров, строение звена макромолекулы играет огромную роль, определяя термостойкость полимера. Однако кроме строения звена, различные особенности строения самой макромолекулы часто играют не менее существенную

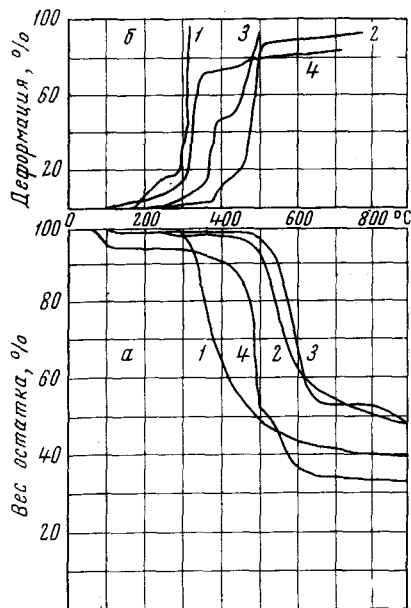


Рис. 29.

Рис. 29. Термомеханогравиметрия полидифенилфосфинатов<sup>82</sup>: а — динамический термогравиметрический анализ полидифенилфосфинатов: 1 — меди, 2 — цинка, 3 — кобальта, 4 — никеля. (Скорость нагревания 4°/мин. в атмосфере азота); б — термомеханический анализ тех же фосфинатов

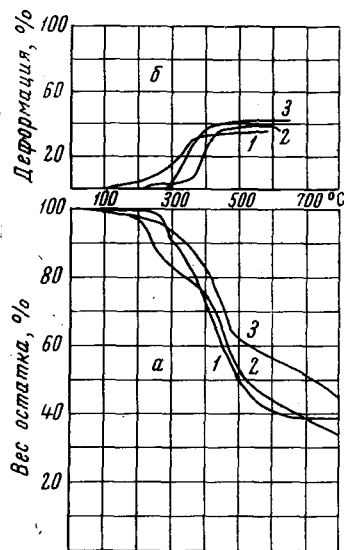


Рис. 30.

Рис. 30. Термомеханогравиметрия полифосфинатов хрома<sup>83</sup>: а — динамический термогравиметрический анализ, б — термомеханический анализ (на воздухе при нагрузке 100 г на пуансон диаметром 4 мм, скорость нагревания 70°/час); 1 — полидифенилфосфината хрома, 2 — поли-2,8-диметилфеноксифосфината хрома, 3 — сополимер обоих фосфинатов, взятых в эквимольных количествах. (Скорость нагревания 20°/мин. на воздухе).

роль в определении термостойкости полимера. К числу таких особенностей, роль которых существенна, относятся следующие: регулярность строения макромолекулы, изомерия замещения в ядре, наличие сшивок между макромолекулами, а также молекулярный вес и другие особенности. Ниже мы рассмотрим отдельно влияние этих особенностей строения на термостойкость полимеров.

### 1. Зависимость термостойкости от регулярности строения макромолекулы

Возможны два способа расположения звеньев в макромолекуле: «голова к хвосту» —  $\text{CH}_2\text{—CHX—CH}_2\text{—CHX—}$

или

«голова к голове» —  $\text{CH}_2\text{—CHX—CHX—CH}_2\text{—}$

Обычно винильные полимеры построены по первому варианту «голова к хвосту». Содержание звеньев, построенных по второму варианту, незначительно (1—2%). Однако даже небольшое количество звеньев, соединенных «голова к голове», может существенно влиять на свойства полимера, и в частности на его термостойкость.

Мураяма и Амаджи<sup>84</sup> исследовали процесс термического разрушения поливинилхлорида и поливинилиденхлорида, построенных по типу «голова к голове» и «голова к хвосту». Как видно из рис. 31, полимеры, построенные по типу «голова к хвосту», начинают распадаться с большей скоростью, и распад их протекает вплоть до полного отщепления хлористого водорода. В отличие от этого, полимеры, построенные по типу «голова к голове», распадаются с меньшей скоростью. Это объясняется

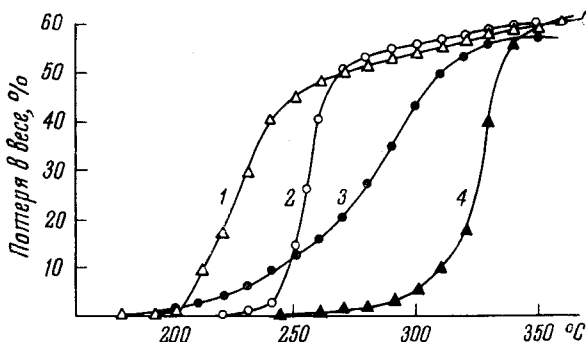
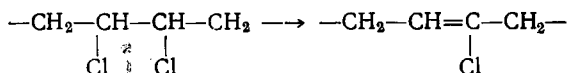


Рис. 31. Изотермический термогравиметрический анализ поливинилхлоридов и поливинилиденхлоридов различного типа<sup>84</sup>: 1 — поливинилиденхлорид, построенный по типу «голова к хвосту»; 2 — поливинилхлорид, построенный по типу «голова к хвосту»; 3 — поливинилхлорид, построенный по типу «голова к голове», 4 — поливинилиденхлорид, построенный по типу «голова к голове»

тем, что, хотя первый этап распада благодаря меньшей стабильности структуры «голова к голове» протекает легче, вторая стадия протекает медленнее вследствие образования подобной хлоропрену структуры, содержащей галоид у углерода, связанного двойной связью:



В этом случае отсутствует возможность развития цепной реакции дегидрохлорирования вдоль макромолекулы полимера.

## 2. Влияние изомерии замещения в ароматическом ядре

Полимеры, содержащие в цепи ароматические или гетероциклические кольца, существенно различаются по своей термостойкости в зависимости от взаимного расположения заместителей в ядре.

Как видно из табл. 12, полимеры, содержащие кольца, замещенные в пара-положении, наиболее термостойки. Полимеры, содержащие мета-изомеры, уступают им, как это было установлено на примере полифениленов, полиамидов и полибензоксазолов. Производные терефталевой кислоты превосходят по своей термостойкости соответствующие производные изофталевой кислоты.

В случае ароматических гетероциклов взаимное расположение гетероатомов также играет существенную роль. Так, поли-1,2,4-оксадиазолы менее термостойки, чем поли-1,3,4-оксадиазолы.

ТАБЛИЦА 12

## Термостойкость изомерных полимеров с циклами в цепи

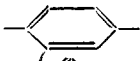

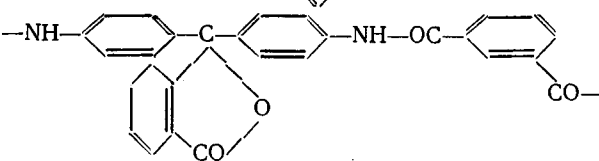
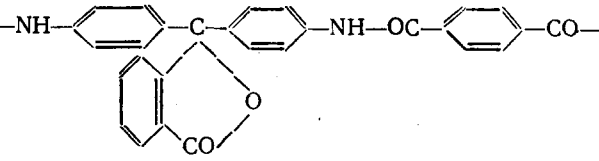
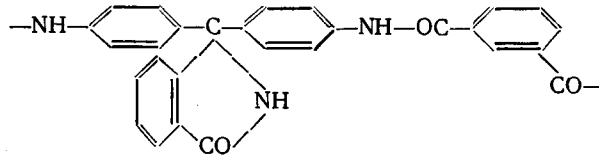
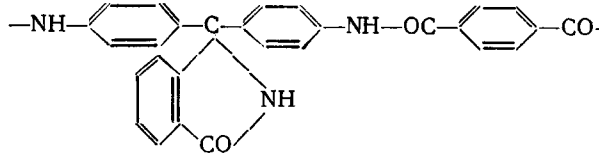
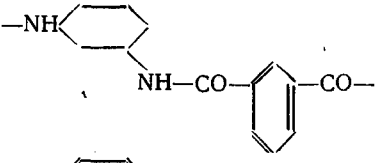
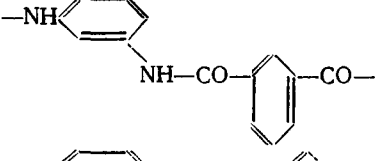
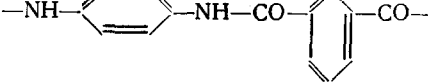
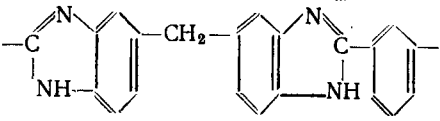
Название полимера	Формула звена	Термостой- кость, °C	Ссылка на литературу
Поли-( <i>p</i> -фени- лен)		650*	17
Поли-( <i>m</i> -фени- лен)		540*	17
Поли (анилин- фталенизо- фталамид)		420**	85
Поли (анилин- фталенинтере- фталамид)		450**	85
Поли (имидани- лифталенин- изофталамид)		420**	85
Поли (имидани- лифталенинтере- фталамид)		440**	85
Поли ( <i>m</i> -фени- ленизофтал- амид)		330**	41
Поли ( <i>m</i> -фени- ленизофтал- амид)		390**	41
Поли( <i>n</i> -фени- лентерфтал- амид)		410**	41
Поли-[2,2'-( <i>m</i> - фенилен)-5,5- дибензимида- золилметан]		490**	86

ТАБЛИЦА 12 (продолжение)

Название полимера	Формула звена	Термостой- кость, °С	Ссылка на литературу
Поли-[2,2'-( <i>p</i> -фенилен)-5,5-дибензимидазолметан]		500**	86
Поли-[(5-дифенилоксид)-бис-(1, 2, 4-оксадиазол)-5,5]		300**	87
Поли-[[2-( <i>pp'</i> -дифенилоксид)-1, 3, 4-оксадиазол]		430**	65
Поли-[(2- <i>m</i> -фенилен-5-дифенилоксид)-1, 3, 4-оксадиазол]		380**	88
Поли-[(2- <i>p</i> -фенилен-5-дифенилоксид)-1, 3, 4-оксадиазол]		430**	88

\* Температура, при которой в течение 2 часов теряется половина веса образца.

\*\* Температура начала потери в весе на термогравиметрической кривой.

### 3. Влияние боковых групп и разветвлений

Наличие боковых групп и разветвлений в макромолекуле всегда приводит к понижению термостойкости полимеров. Для подтверждения этого положения сопоставим величины относительной термостойкости ( $T_h$ ) ряда полимеров, содержащих боковые группы и разветвления (см. табл. 5 на стр. 2029).

У полиэтилена (19) \*, представляющего собой разветвленный полиметилен, термостойкость ниже, чем у линейного полимера (22). Введение боковых групп в каждое звено полимера еще больше понижает термостойкость, как это видно на примере полипропилена (16) и полиизобутилена (12). Такая же картина наблюдается при сравнении полиметилакрилата (10) с полиметилметакрилатом (3). Последний уступает первому в термостойкости.

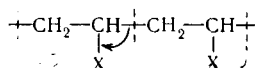
Аналогичная зависимость наблюдается и в случае перфторуглеродов, как это видно на примерах политетрафторэтилена (25), полиперфторпропилена (6) и полиперфторгептена (1). В этом случае термостойкость также падает при наличии боковых групп, причем существенным оказывается не только наличие этих групп, но и их природа. Чем больше боковая группа, тем ниже термостойкость. Так, полиперфторгептен ( $T_h=248^\circ$ ) менее термостоек, чем полиперфторпропилен ( $T_h=297^\circ$ ).

Аналогичное влияние оказывают заместители в макромолекулах про-

\* В скобках указаны номера полимеров, относящиеся к табл. 5.

стых полиэфиров: полипропиленоксид ( $T_h=295^\circ$ ) менее термостоек, чем полиэтиленоксид ( $T_h=345^\circ$ ).

Наличие заместителей в фениленовых группах также снижает термостойкость полимеров, как это было показано на примере замещенных поли-*p*-ксилиленов<sup>17</sup>. Так поли-(2,3,5,6-тетраметил-*p*-ксилилен) ( $T_h=265^\circ$ ) и поли-(2,5-диметокси-*p*-ксилилен) ( $T_h=375^\circ$ ) уступает в термостойкости поли-*p*-ксилилену ( $T_h=430^\circ$ ). В этом случае также существенным является число заместителей. Таким образом, общее правило можно сформулировать так: чем больше заместителей в звене, тем ниже термостойкость полимера. В случае винильных полимеров это связано с тем, что боковые группы ослабляют связи между звеньями в макромолекуле, в результате чего облегчается их распад с образованием мономеров:



#### 4. Зависимость термостойкости от степени структурирования полимера

Все зависимости, рассмотренные нами до сих пор, относились к линейным макромолекулам. Однако кроме линейных макромолекул, имеются и другие структуры, как это видно из рис. 32. Линейные цепи могут

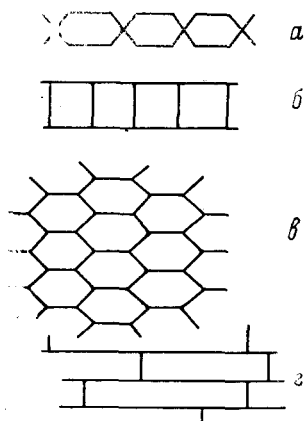


Рис. 32 Различные формы макромолекул: а — спиральная, б — лестничная, в — паркетная, г — шитая трехмерная

состоять из циклов спиралированного строения (а) или две линейные полимерные цепи могут быть связаны поперечными связями, что мы имеем в случае лестничных полимеров (б). Полимерные цепи, связанные с двумя соседними цепями, лежащими в одной плоскости, образуют паркетные структуры (в) и, наконец, цепи, связанные с большим числом макромолекул, расположенных во всех трех измерениях, образуют структурированные в пространстве трехмерные структуры (г). По большей части образование связей между макромолекулами приводит во всех перечисленных случаях к повышению их термостойкости по сравнению с термостойкостью аналогично построенных линейных структур. Тесслер<sup>89</sup> проделал теоретический расчет, в результате которого оказалось, что лестничные структуры образуют меньше летучих продуктов за одинаковое время, чем аналогичные простые полимеры.

Результаты динамического термогравиметрического анализа пирронов, приведенные на рис. 33, показывают, что эти лестничные полимеры имеют весьма высокую термостойкость.

Такие паркетные структуры, как графит, а также порфириновые полимеры отличаются исключительно высокой термостойкостью.

Структурированные полимеры имеют более высокую термостойкость, так как введение поперечных связей повышает химическую устойчивость полимеров. Между влиянием на свойства полимеров межцепных сил взаимодействия (как дипольных сил, так и водородных связей), с одной стороны, и валентных мостиковых связей, — с другой, имеется существенное отличие: первые находятся в сильной зависимости от температуры и

резко ослабевают с ее повышением, в то время как вторые не зависят от изменения температуры в широком диапазоне.

В табл. 13 приведены значения термостойкости ( $T_h$ ) структурированных сополимеров стирола с дивинилбензолом и тривинилбензолом в зависимости от частоты сшивки.

Таким образом, сшивание цепей весьма заметно повышает термостойкость, как это видно на примере полистирола ( $T_h=364^\circ$ ), полидивинилбензола ( $T_h=399^\circ$ ) и политривинилбензола ( $T_h=462^\circ$ )<sup>91-93</sup>. Для

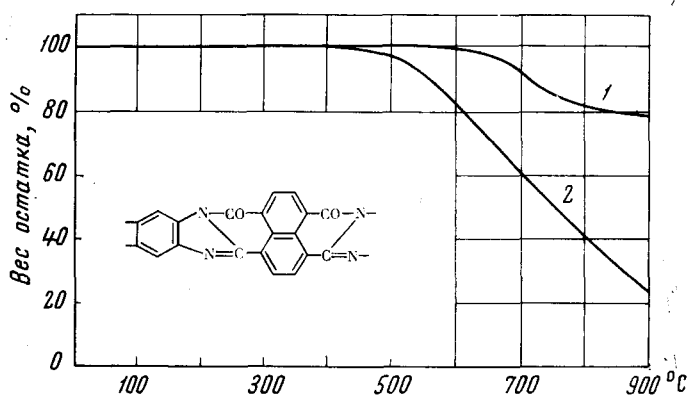


Рис. 33. Динамический термогравиметрический анализ пирронов<sup>90</sup>: 1 — в атмосфере азота, 2 — на воздухе (скорость нагрева 2,5°/мин.)

иллюстрации этого факта на рис. 34 приведены кривые термогравиметрического анализа полимеров дивинилбензола и тривинилбензола и их сополимеров со стиролом.

Как видно из рис. 34, потери в весе полимеров тривинилбензола меньше, чем у полимеров дивинилбензола. В свою очередь, потери в весе у последних ниже, чем у полистирола. Для сопоставления термостойкости сшитого политривинилбензола и других полимеров на рис. 35 приведены сравнительные данные для некоторых полимеров<sup>92</sup>.

Сильно сшитый полимер 1,3,5-триакрилилгексагидро-S-триазины является термостойким веществом и разлагается при температуре  $\sim 400^\circ$ <sup>94</sup>.

Резкое повышение термостойкости в результате образования сшивок наблюдается у полиарилатов, содержащих в своей макромолекуле свободные гидроксильные группы. Как показано

на рис. 36, в результате структурирования такого полиарилата с помощью малеинового ангидрида образуется более термостойкий полимер<sup>95</sup>.

Облучение полимеров является общим методом их структурирования, приводящим к повышению термостойкости. На рис. 37 приведены кривые дифференциального термогравиметрического анализа полиэтилена, облученного на воздухе разными дозами облучения<sup>96</sup>. Как видно из рис. 37, по мере увеличения дозы облучения термостойкость полимера возрастает.

ТАБЛИЦА 13  
Температура полураспада  $T_h$   
сополимеров стирола

Содержание в сополимере, %			$T_h, ^\circ\text{C}$
стирола	дивинил-бензола	тривинил-бензола	
100	0	0	364
98	2	0	365
75	25	0	373
75	0	25	393
0	100	0	399
44,2	55,8	0	401
0	0	100	462



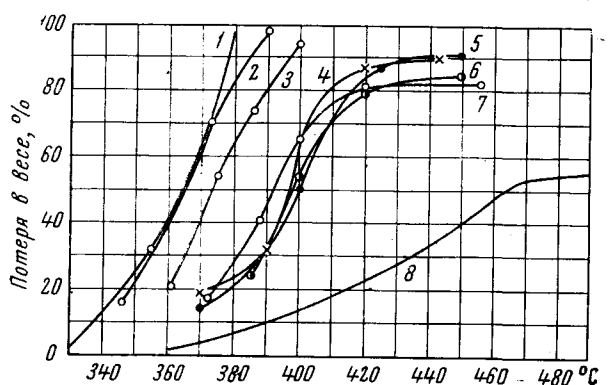


Рис. 34. Относительная термостойкость полимеров и их сополимеров со стиролом, определенная методом изотермического термогравиметрического анализа<sup>92, 93</sup>: 1 — полистирол, 2 — сополимер стирола с 2% дивинилбензола, 3 — то же с 25% дивинилбензола, 4 — то же с 48% дивинилбензола, 5 — то же с 55% дивинилбензола, 6 — полидивинилбензол, 7 — сополимер стирола с 25% тривинилбензола, 8 — политривинилбензол

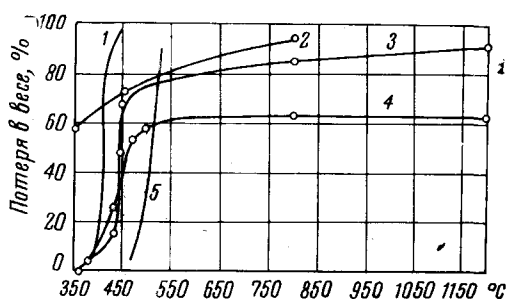


Рис. 35. Относительная термостойкость полимеров, определенная методом изотермического термогравиметрического анализа<sup>92</sup>: 1 — полиметилен, 2 — полиакрилонитрил, 3 — поливинилиденфторид, 4 — политривинилбензол, 5 — политетрафторэтилен

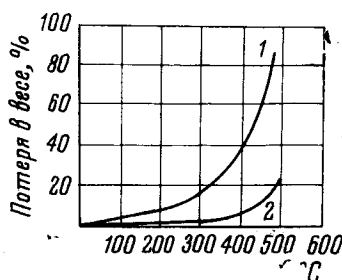


Рис. 36. Термогравиметрические кривые полиарилатов<sup>95</sup>: 1 — исходный полиарилат Д-5, 2 — полиарилат Д-5, структурированный 15% малеинового ангидрида

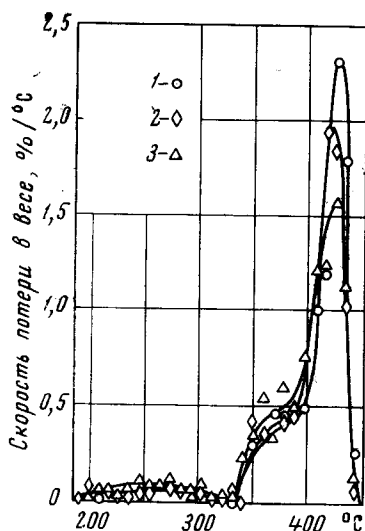
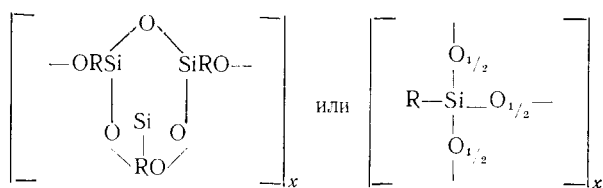


Рис. 37. Дифференциальный термогравиметрический анализ полиэтилена, облученного на воздухе<sup>96</sup>: 1 — не облученный, 2 — облученный дозой 5,2 Мрад, 3 — облученный дозой 55 Мрад

Андрианов<sup>15</sup> наблюдал резкое повышение термостойкости в результате структурирования полиорганосилоксанов, содержащих циклы или нерегулярные шивки типа:

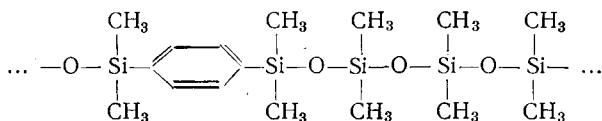


В этом случае отрыв звена цепи или большого участка полимерной молекулы связан с необходимостью разрыва ее в трех точках, так как в составе полимера имеются сшитые молекулы. Это связано с разрушением двух или трех энергетически устойчивых связей  $\text{—Si—O—}$ . Поэтому у полиорганосилоксанов с пространственными связями, независимо от природы органического радикала, не наблюдается деструкции цепей молекул по связи  $\text{Si—O}$  даже при  $550^\circ$ .

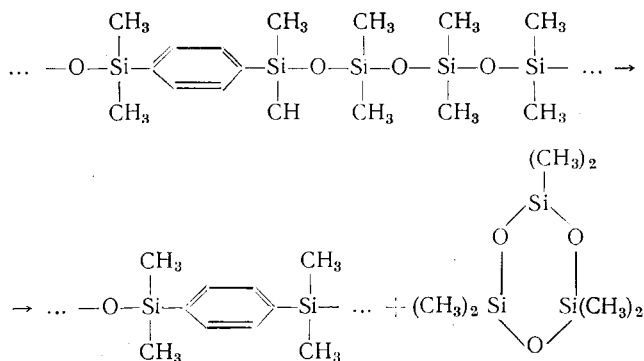
### 5. Влияние сополимеризации

В результате сополимеризации или сополиконденсации образуются сополимеры, содержащие в цепи звенья различного строения. Наличие различных звеньев часто создает затруднения при отщеплении молекул в процессе термической деструкции.

Одним из ярких примеров подобного повышения термостойкости в результате сополимеризации являются силфенилен-силоксановые сополимеры строения:



При термическом распаде такого полимера отщепляются шестизвенные циклы:



Этот процесс продолжается вдоль той части цепи, которая состоит из диметилсилоксановых звеньев. Однако по достижении силфениленовой группировки образование циклов становится невозможным, и процесс деструкции прекращается. Поэтому термостойкость таких сополимеров значительно выше, чем у полидиметилсилоксанов (температуры начала распада  $450$  и  $350^\circ$  соответственно).

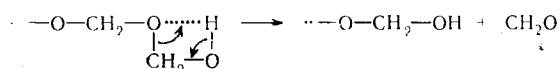
Аналогичное повышение термостойкости наблюдается у сополимеров формальдегида с циклическими окисями или ацетальями<sup>97</sup>. Сам полиформальдегид разлагается уже при  $170^\circ$ , а его сополимеры стабильны до  $200^\circ$ .

## 6. Влияние других особенностей строения на термостойкость

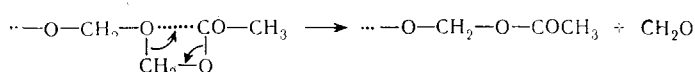
Кроме рассмотренных нами особенностей строения полимеров, которые оказывают влияние на их термостойкость, имеется ряд других, которые мы рассмотрим в этом разделе.

Прежде всего нужно отметить роль концевых групп. На примере полиформальдегида было показано, что его термостойкость зависит от природы концевых групп. Так, обычный полиформальдегид, имеющий на концах макромолекул гидроксильные группы, начинает разлагаться около  $170^{\circ}$ <sup>98</sup>. В результате его ацетилирования получают стабилизированный полиформальдегид, имеющий на концах цепи ацетильные группы.

Распад полиформальдегида происходит по цепному механизму, начинаясь у концевых групп:



В результате ацетилирования природа концевой группы изменяется, и деполимеризация протекает по уравнению:



Ацетильная группа как более тяжелая и менее подвижная требует большей энергии для своего перехода, поэтому такой ацетилированный полиформальдегид разлагается при более высокой температуре ( $200^{\circ}$ ). На рис. 38 приведены результаты термогравиметрического анализа полиформальдегида в вакууме, показывающие более высокую термостой-

кость ацетилированного полимера<sup>99</sup>.

Температура стеклования и термостойкость полимеров в некоторых случаях также связаны друг с другом. Если температура стеклования лежит гораздо ниже температуры разложения, то никакой зависимости между ними не наблюдается, и термостойкость

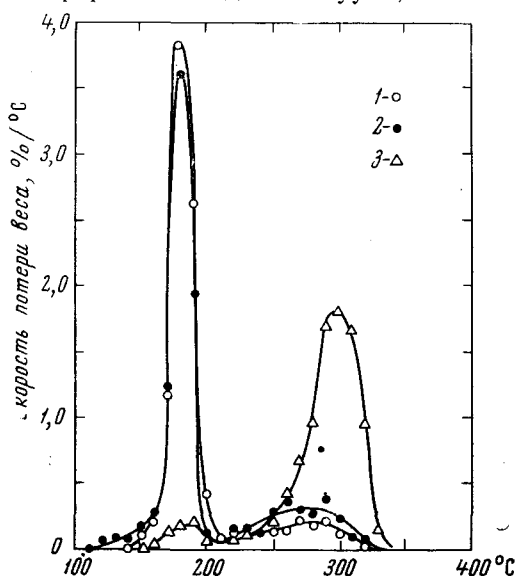


Рис. 38. Дифференциальный термогравиметрический анализ полиформальдегида (ПФ) и ацетилированного полиформальдегида (ПФА) в вакууме при нагревании с различной скоростью<sup>99</sup>: 1 — ПФ  $1^{\circ}/\text{мин}$ , 2 — ПФ  $0,5^{\circ}/\text{мин}$ , 3 — ПФА  $1^{\circ}/\text{мин}$

определяется энергиями межатомных связей. Если же температура стеклования лежит выше или вблизи температуры разложения, то между ними имеется явная зависимость. Обычно в этих случаях термический распад после перехода через точку стеклования значительно ускоряется.

\* \* \*

Приведенные выше данные показывают, что в настоящее время мы знаем о наличии ряда зависимостей, связывающих химическое строение полимеров и их термостойкость. Среди ряда особенностей строения, имеющих общее значение и обуславливающих высокую термостойкость полимеров, важнейшими являются следующие: высокая энергия межатомных связей, наличие прочных ароматических и других группировок в звене, наличие межмолекулярных связей, лестничных и иных сшитых структур.

Высокая энергия связей между звеньями, а также внутри звена и с обрамляющими группами являются важным фактором, определяющим термостойкость полимеров. Это затрудняет образование свободных радикалов как термическим, так и термоокислительным путем и препятствует протеканию цепных реакций термического и окислительного разрушения. Одним из эффективных путей образования термостойких структур является введение ароматических карбо- и гетероциклов, а также карборановых, ферроценовых и других устойчивых группировок. При этом наблюдается повышение термостойкости, симбатное с возрастанием содержания ароматических циклов в цепи. Существенное значение имеет уменьшение содержания алифатических группировок как в цепи, так и в виде боковых групп и увеличение содержания ароматических циклов в составе полимера. Переход к лестничным, паркетным и сшитым трехмерным структурам во всех случаях повышает термостойкость, что связано с уменьшением возможности образования летучих осколков пиролиза. Одним из путей повышения термостойкости винильных, оксидных и других линейных полимеров является уменьшение их способности к деполимеризации, что достигается введением больших концевых групп и сополимеризацией с мономерами, дающими устойчивые звенья, не способные к легкому отщеплению в виде мономерных молекул.

Важным направлением повышения термостойкости является введение в состав полимера таких группировок, которые способны увеличивать стойкость полимера к окислению или пиролизу, как это имеет место в случае «самозащищающихся» полимеров. Введение групп, препятствующих окислению или пиролизу путем связывания образующихся свободных радикалов и обрыва таким образом цепных процессов распада, значительно повышает термостойкость полимеров. Иногда такие защищающие группы образуются в процессах химической перестройки полимера. Но гораздо чаще их вводят в виде «внешних» добавок (стабилизаторы, антиоксиданты и т. п.), что является весьма распространенным технологическим приемом повышения стабильности при переработке полимеров.

Как видно из рассмотренных данных, уже в настоящее время можно установить ряд зависимостей, связывающих строение полимеров с их термостойкостью. Задачей дальнейших исследований является уточнение этих связей, что позволит еще шире использовать их для сознательного управления синтезом термостойких полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Мелвил, Усп. химии, **35**, 999 (1966).
2. В. А. Каргин, Там же, **35**, 1006 (1966).
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгаус, Там же, **33**, 1409 (1964).
4. М. М. Котон, Там же, **31**, 153 (1962).
5. F. T. Wallenberger, Angew. Chem. Intern. Ed., **3**, 460 (1964).

6. G. Lefebvre, *Rev. Inst. franc. pétrole*, **18**, 1192 (1963).
7. J. Bonnot, Там же **18**, 1192 (1963).
8. C. S. Marvel, *SPE Journal*, **20**, 220 (1964).
9. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», М., 1967.
10. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1968.
11. C. E. Bawn, *Proc. Roy. Soc.*, **282A**, 91 (1964).
12. В. И. Виднеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 72, 79.
13. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, *Усп. химии*, **28**, 786 (1959).
14. Л. Полинг, Общая химия, «Мир», М., 1964, стр. 193.
15. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 12.
16. С. Мадорский, см.<sup>9</sup>, стр. 310—313.
17. J. M. Lancaster, B. A. Wright, W. W. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1955 (1965).
18. S. Straus, S. L. Madorsky, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **50**, 165 (1953).
19. J. B. Gilbert, I. I. Kipling, B. McEnaney, J. N. Sherwood, *Polymer*, **3**, 1 (1962).
20. F. H. Winslow, W. A. Baker, N. S. Vager, *Proc. First and Second Conference on Carbon*, February, 1956, стр. 93.
21. C. L. Madorsky, S. Straus, *J. Polymer Sci.*, **36**, 183 (1959).
22. S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus, V. A. Sedlak, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **51**, 327 (1953).
23. H. E. Lunk, E. A. Youngman, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2983 (1965).
24. W. W. Wright, Химия и технол. полимеров, **1961**, № 3, 88.
25. S. L. Madorsky, S. Straus, *Modern. Plastics*, **38**, 134 (1961).
26. C. Murphy, C. Doyle, *Appl. Polymer Symposia*, **1966**, № 2, 77.
27. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, *Пласт. массы*, **1966**, № 3, 57.
28. С. Мадорский, см.<sup>9</sup>, стр. 185.
29. J. Gillham, R. Schwenker, мл., *Appl. Polymer Symposia*, **1966**, № 2, 59.
30. R. D. Ritchie, *Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers*, September, 1960, London.
31. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», М., 1964, стр. 35.
32. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Н. Салазкин, *Высокомол. соед.*, **6**, 995 (1964).
33. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, В. А. Панкратов, Там же, **9A**, 1903 (1967).
34. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг, Там же, **8**, 1608 (1966).
35. С. В. Виноградова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Там же, **9A**, 1797 (1967).
36. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Б. В. Локшин, В. В. Родэ, Там же, **8**, 2189 (1966).
37. С. Р. Рафиков, С. Р. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Там же, **9A**, 98 (1967).
38. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, *Авт. свид. СССР 186131* (1965); *Бюлл. изобр.*, **1966**, № 18.
39. R. F. Schwenker, мл., R. K. Zuccarello, *J. Polymer Sci.*, **C**, № 6, 9 (1964).
40. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, *Высокомол. соед.*, **7**, 1813 (1965).
41. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова, Там же, **8**, 380 (1966).
42. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Там же, **9**, 658 (1967).
43. H. C. Beachell, C. P. N. Sop, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1089 (1964).
44. Англ. пат. 856318 (1960).
45. Англ. пат. 646176 (1960).
46. Ам. пат. 2921866 (1960).
47. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, *Высокомол. соед.*, **A9**, 658 (1967).
48. А. А. Изынеев, М. М. Тепляков, В. Г. Самсонова, А. Д. Максимов, *Усп. химии*, **36**, 2090 (1967).
49. Ю. Е. Дорошенко, Там же, **36**, 1347 (1967).
50. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).
51. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев, *ДАН*, **149**, 104 (1963).
52. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, *Высокомол. соед.*, **9B**, 767 (1967).

53. K. Takashi, N. R. Ryoji, J. Polymer Sci., **B2**, 655 (1964).
54. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, ДАН, **163**, 116 (1965).
55. V. V. Jones, F. W. Ochynski, P. A. Rackley, Chem. a. Ind., **38**, 1686 (1962).
56. А. П. Рудаков, И. А. Адлова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, ДАН, **172**, 899 (1967).
57. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомол. соед., **8**, 811 (1966).
58. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова, Там же, **9Б**, 736 (1967).
59. I. Imai, I. Taoka, K. Uho, I. Iwakura, Makromol. Chem., **83**, 157 (1965).
60. Chem. Engng. News, **4**, № 15, 55 (1964).
61. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, А. Д. Максимов, Высокомол. соед., **9Б**, 870 (1967).
62. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **3A**, 3549 (1965).
63. V. V. Korshak, E. S. Krongaus, A. M. Berlin, Там же, **A3**, 2425 (1965).
64. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 726.
65. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Б. Н. Локшин, Высокомол. соед., **A9**, 87 (1967).
66. M. R. Lilyquist, I. R. Holsten, Polymer Preprints, **1963**, 6.
67. J. K. Stille, J. R. Williamson, J. Polymer Sci., **A2**, 3867 (1964).
68. N. Ioda, R. Nakanishi, M. Kurihara, J. Bamba, S. Tohyama, K. Ikeda, Там же, **B4**, 11 (1966).
69. J. Chiu, Appl. Polymer Symposia, **1966**, № 2, 25.
70. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Beer, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., **3A**, 1373 (1965).
71. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1960**, 1151.
72. Г. Вада, И. Исидзава, И. Ивамацу, К. Кавадзуки, Коге какаку дзасси, **55**, 631 (1963).
73. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Усп. химии, **33**, 1216 (1964).
74. В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, А. Ф. Жигач, В. В. Соболевский, Там же, **12**, 2068 (1967).
75. J. Green, N. Mayer, A. F. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen, J. Polymer Sci., **B2**, 109 (1964).
76. S. M. Nagvi, D. D. Perry, Synthesis of Improved coating Additives, **1964**.
77. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, А. А. Изынеев, Т. М. Фрунзе. Высокомол. соед., **8**, 780 (1966).
78. I. Inou, Nucl. Chem., **26**, 139 (1964).
79. E. Horowitz, M. Tryon, R. G. Christensen, T. P. Perros, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2321 (1965).
80. K. V. Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 233 (1958).
81. H. Specker, Angew. Chem., **65**, 299 (1953).
82. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан, Высокомол. соед., **9Б**, 583 (1967).
83. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан, Б. В. Локшин, Там же, **9А**, 628 (1967).
84. N. Murauma, I. A magi, J. Polymer Sci., **B4**, 115 (1966).
85. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Высокомол. соед., **A9**, 87 (1967).
86. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, Там же, **7**, 280 (1965).
87. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, ДАН, **166**, 356 (1966).
88. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Б. В. Локшин, Высокомол. соед., **A9**, 87 (1967).
89. М. М. Tessler, J. Polymer Sci., **A1**, 2521 (1966); Polymer Preprints, **8**, 152 (1967).
90. R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., **B4**, 211 (1966).
91. С. Мадорский, см.<sup>9</sup>, стр. 96, 213, 215.
92. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, **63A**, 261 (1959).
93. S. Straus, S. L. Madorsky, Там же, **65A**, 243 (1961).
94. J. K. Gillham, A. F. Lewis, J. Polymer Sci., **C6**, 125 (1964).
95. С. В. Виноградова, М. А. Андреева, В. Ф. Давыдова, В. В. Коршак, Пласт. массы, **1965**, № 10, 3.
96. S. Igarashi, H. Kambe, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1455 (1964).
97. V. Jaacks, Makromol. Chem., **84**, 250 (1965).
98. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения. ОНТИ-химтеорет., **Л.**, 1935, стр. 240.
99. S. Igarashi, I. Mita, H. Kambe, Bull. Chem. Soc., Japan, **37**, 1160 (1964).
100. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Высокомол. соед., **9А**, 1429 (1967).

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва