

В. В. КОРШАК

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИМЕРОВ



А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
О Р Д Е Н А Л Е Н И Н А
И Н С Т И Т У Т Э Л Е М Е Н Т О Р Г А Н И Ч Е С К И Х С О Е Д И Н Е Н И Й

В. В. КОРШАК

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИМЕРОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1970

Химическое строение и температурные характеристики полимеров.

К о р ш а к В. В., «Наука», 1970 г., стр. 390.

Термическая устойчивость полимеров является одной из актуальнейших проблем полимерной химии, вызванных к жизни развитием современной техники, требующей материалов, могущих работать длительное время при высоких температурах.

Книга обобщает данные по вопросам зависимостей между термостойкостью и термической устойчивостью полимеров и их химическим строением. Особое внимание уделено выявлению тех особенностей строения полимеров, которые способствуют повышению их термических характеристик.

Издание рассчитано на широкий круг исследователей и работников промышленности, специализирующихся в различных областях полимерной науки и техники.

Таблиц 128. Иллюстраций 313. Библ. 948 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Зависимость свойств полимеров от их химического строения — одна из важнейших проблем современной химии высокомолекулярных соединений. От ее успешного решения зависит возможность нахождения эффективного подхода к решению фундаментальной проблемы получения полимерных материалов с наперед заданными свойствами.

Однако даже в условиях того обильного потока знаний, который каждый день приносит нам быстро развивающаяся полимерная наука, мы располагаем еще очень недостаточными данными для успешного подхода к решению всей проблемы в целом. Поэтому мы ограничили себя рамками рассмотрения той части проблемы, которая касается связи между химическим строением полимеров и такими их свойствами, как теплостойкость и термостойкость, характеризующие поведение полимеров при воздействии высоких температур.

В рамках этого определенного подхода мы рассмотрели зависимости, которые можно в настоящее время обнаружить и объяснить, связанные с изменением механических свойств полимеров при высоких температурах и с химическими превращениями, которые претерпевают полимеры в этих условиях.

Мы не касались проблемы зависимости свойств полимеров от их физической структуры, которая относится к физике полимеров и успешно разрабатывается в настоящее время.

Большой материал по синтезу и свойствам полимеров с высокой тепло- и термостойкостью был обобщен и рассмотрен нами ранее в монографии «Термостойкие полимеры»¹, что позволило избежать подробного описания свойств и методов исследования уже известных теплостойких полимеров, так как читатели, желающие ближе познакомиться с этими вопросами, могут воспользоваться указанной монографией.

Поскольку терминология в этой области полимеров еще не установилась полностью, мы были вынуждены дать трактовку того понимания терминов теплостойкость, термостойкость и др., которой мы придерживаемся в дальнейшем изложении.

В первой части монографии мы рассмотрели имеющиеся в нашем распоряжении данные, характеризующие зависимость теплостойкости полимеров от их химического строения.

¹ В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969.

Вторая часть содержит материал, описывающий взаимосвязь, которая имеет место между термостойкостью полимеров и их химическим строением.

Мы не ставили своей задачей дать исчерпывающие сведения о всех представителях отдельных классов полимеров, и поэтому приведенный в таблицах материал носит лишь иллюстративный характер для подтверждения тех положений, которые рассматриваются в соответствующем разделе.

Учитывая всю сложность рассматриваемой проблемы зависимости свойств полимеров от их строения и ограниченности средств для ее решения, которыми мы располагаем в настоящее время, данную монографию следует рассматривать лишь как первую попытку подхода к решению этой важной задачи.

Автор надеется, что данная монография привлечет внимание исследователей к этой большой проблеме полимерной науки и этим будет способствовать ее успешному решению в будущем.

В. Коршак

ВВЕДЕНИЕ

Зависимость свойств полимеров от их химического строения является проблемой, интересующей всякого исследователя, работающего в области синтеза полимеров. Начиная с первых синтезов полимеров, упоминание о которых мы встречаем в литературе, каждый исследователь, описывая свойства полученных соединений, пытался связать их с химическим строением полимера и, в первую очередь, с его структурной формулой. Однако более или менее успешные попытки такого рода стали возможны лишь тогда, когда химия полимеров получила достаточно большое развитие и было синтезировано большое количество полимеров различного строения и изучены их физические и химические свойства.

Прежде всего исследователи обратили внимание на зависимость температуры плавления полимеров от их строения. При этом было показано большое влияние строения основной цепи, количества и природы заместителей, а также выявлена роль водородных связей, ароматических группировок, сшивок, разветвлений, боковых группировок и т. п.

По мере установления этих частных зависимостей накапливался материал, необходимый для нахождения более общих закономерностей.

Позднее начали появляться исследования, которые позволили установить связь между поведением полимеров при высоких температурах и их строением.

Исследования в этом направлении особенно активно стали развиваться в последнее время, так как требования новой техники со всей остротой выдвинули на первый план проблему создания таких полимеров, у которых наряду с высокой теплостойкостью была бы также и соответственно высокая термостойкость.

В последние годы было показано, что повышать теплостойкость полимеров можно почти неограниченно. Однако неожиданно оказалось, что использовать эти завоевания химической науки можно будет лишь в том случае, когда повышение теплостойкости будет сопровождаться соответствующим повышением термостойкости. В связи с этим стало ясно, что поиски новых соединений должны проводиться таким образом, чтобы были удовлетворены оба требования.

Состояние области термостойких полимеров в настоящее время и основные тенденции ее развития были рассмотрены в специальной монографии [1], и поэтому нет необходимости описывать многие детали, относящиеся к этому вопросу, а можно уделить все внимание рассмотрению основной проблемы — зависимости термических свойств полимеров от их химического строения.

Отметим, что несмотря на значительные успехи в области термостойких полимеров, в настоящее время известно очень мало полимеров, могущих работать длительное время на воздухе при 300° С. Однако есть ряд

полимеров, которые могут работать при 300° С и даже при 450—500° С в течение ограниченного времени.

Дальнейшие успехи в повышении рабочих температур полимеров могут быть достигнуты лишь путем установления связи между их строением и теплостойкостью.

В этом важном вопросе, к которому привлечено внимание всех исследователей, работающих в области полимеров, еще нет достаточной ясности. Так, Мелвил [2], рассмотрев на ряде примеров современное состояние и перспективы развития полимерной науки, пришел к выводу, что в настоящее время у нас отсутствуют фундаментальные знания не только о взаимосвязи между механическими свойствами и химическим составом, но и об основных физических причинах проявления этих механических свойств. Он считает, что в случае установления таких закономерностей можно было бы надеяться на более правильное понимание связи между физическими свойствами и химическим строением и, следовательно, на возможность нахождения более правильного пути получения желаемых полимеров.

Обильный экспериментальный материал, полученный к настоящему времени в научных исследованиях, позволяет приступить к выявлению некоторых зависимостей между строением и свойствами полимеров вообще и, в частности, зависимости теплостойкости и термостойкости полимеров от строения их звена и всей макромолекулы.

В результате синтеза сотен тысяч и даже миллионов новых полимерных веществ мы накопили большой экспериментальный материал, на основании которого часто заранее с достаточной степенью уверенности можно сказать, является ли искомый полимер аморфным или кристаллическим, жестким или эластичным, высокоплавким или низкоплавким. В ряде случаев мы можем достаточно точно предсказать температуру плавления и точку стеклования. Такого рода предсказания в большинстве своем основаны на аналогиях, на сравнительном сопоставлении характеристик уже известных аналогично построенных рядов полимеров.

В настоящее время мы знаем, что повышению теплостойкости способствуют все факторы, снижающие подвижность полимерных цепей: наличие громоздких боковых групп, сильное межмолекулярное взаимодействие, кристалличность, поперечные связи, циклы в полимерных цепях.

Однако, чтобы синтезировать полимерную структуру, обладающую интересующим нас комплексом физических свойств, даже в настоящее время приходится проводить огромное количество опытов, потому что взаимосвязь между структурой и свойствами установлена еще недостаточно, чтобы сразу можно было синтезировать полимер, в полной мере обладающий нужными для нас ценными свойствами.

В последнее время большое развитие получили исследования процессов равновесной и неравновесной поликонденсации, обобщенные в обзоре автора [3] и в монографии [4]. С помощью неравновесной поликонденсации удалось синтезировать большое количество полимеров, отличающихся высокой тепло- и термостойкостью.

Как мы знаем, свойства полимеров определяются не только строением звена, но и конформацией цепи макромолекулы, которая создается уже в процессе синтеза, чаще всего при неравновесной поликонденсации. В случае жестких макромолекул полученная конформация цепи может сохраниться и далее. Так, в жестких лестничных структурах создаются столь большие стерические препятствия вращению даже вокруг одинарной связи, что молекула вынуждена образовывать определенную конформацию, например спираль, возникающую часто во время синтеза, и оставаться в такой конфигурации все время [5].

Все изложенное свидетельствует о достаточно сложном характере зависимости между строением и свойствами полимеров. Это и неудивительно, если учесть, что связь между строением полимерной макромолекулы и свойствами полимера в массе (блоке) осуществляется не непосредственно, а, как было установлено в последнее время, через промежуточные, так называемые надмолекулярные структуры.

Каргин [5] показал, что наличие таких структур у самых разнообразных полимеров заставляет обращать все большее внимание не только на химический состав, строение и размер макромолекул полимеров, но и на их взаимное расположение и упаковку. Роль структур в формировании свойств оказывается для полимеров столь же значительной, как и для металлов, силикатов и других материалов.

В настоящее время исследования в области надмолекулярных структур полимеров получили широкое развитие. Ведущее положение в этой области занимают работы советских ученых [5].

Каргин, Китайгородский и Словимский [6] высказали соображения о «пачечной» структуре полимеров, согласно которой процесс образования кристаллических полимерных структур очень сложен и протекает через ряд промежуточных стадий. При этом возможны два типа агрегации макромолекул — глобулярная и пачечная.

Глобулы и пачки являются исходными первичными образованиями, из которых строятся более сложные вторичные структуры. В первом случае дальнейшее упорядочение происходит за счет образования макрокристаллов из отдельных глобул. Во втором закристаллизовавшиеся пачки, стремясь в силу термодинамических условий к уменьшению поверхности, складываются в ленты. Последние по тем же причинам складываются в плоские образования — лепестки, из которых в конце концов могут образоваться кристаллы [7].

На основании имеющихся в настоящее время данных можно сделать общий вывод о том, что простая и достаточно ясная связь между строением элементарных звеньев и свойствами полимера в массе обнаруживается только в тех случаях, когда промежуточные ступени в упаковке макромолекул связаны друг с другом такими же простыми отношениями. Если же строение элементарных звеньев таково, что это невозможно, то тогда влияние этих промежуточных ступеней может настолько затемнять картину, что установить простые зависимости между строением элементарного звена и свойствами полимера в массе уже очень трудно. В подобных случаях приходится ограничиваться установлением большей частью качественных закономерностей, которые дают возможность предвидеть лишь основной характер изменения свойств полимеров в том или ином направлении.

Поэтому становится ясной большая важность установления точных связей между строением и свойствами полимеров, что позволит нам более легко выбирать правильные пути синтеза нужных полимерных структур.

В первой части монографии мы остановимся сначала на краткой характеристике способов определения теплостойкости полимеров, а затем рассмотрим зависимость между их химическим строением и теплостойкостью.

Вторая часть монографии содержит материал, характеризующий соотношение между химическим строением и термостойкостью полимеров.

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Теплостойкость и термостойкость полимеров — это те основные понятия, которые мы будем очень часто употреблять на страницах этой книги для характеристики различных полимеров.

В связи с этим необходимо остановиться на формулировке этих понятий и рассмотреть как их содержание, так и способы их определения, и, наконец, необходимо рассмотреть в этой связи те зависимости, какие удалось установить в настоящее время между строением полимера и его температурными характеристиками.

В настоящее время применяется большое число названий, характеризующих температурные характеристики полимеров. Далее мы подробнее остановимся на важнейших из них.

Здесь же мы сначала ограничимся двумя определениями, наиболее важными для нас, а именно определениями теплостойкости и термостойкости полимеров.

Под термином **теплостойкость** мы будем понимать ту предельную температуру, при которой полимер теряет свою прочность при действии той или иной нагрузки. Под термином **термостойкость** мы будем понимать ту предельную температуру, при которой происходит химическое изменение полимера, отражающееся на его свойствах.

Мы ограничимся этими краткими определениями с тем, чтобы ниже подробнее рассмотреть их и уточнить смысл, вкладываемый в эти термины.

Далее мы перейдем к более подробному рассмотрению теплостойкости полимеров, методов ее определения и связи между строением полимера и его теплостойкостью.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Изменение свойств в зависимости от температуры — весьма важная характеристика полимеров. Знание температур переходов важно прежде всего потому, что позволяет установить тот температурный интервал, в котором данный полимер имеет достаточную механическую прочность и может применяться в практических целях как конструкционный материал. К числу таких важных температурных характеристик, расположенных в порядке возрастания температуры, относятся следующие: температура хрупкости, температура стеклования, теплостойкость по Мартенсу, теплостойкость по ASTM D648, теплостойкость по ASTM D648, теплостойкость по Вика, температура липкости, температура начала пластичности, температура размягчения, температура плавления кристаллов а также температура разложения.

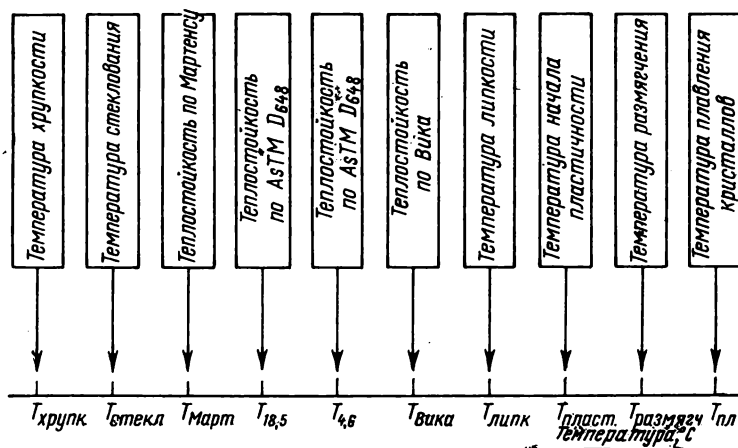


Рис. 1. Температурные характеристики полимеров

Т а б л и ц а 1

Температурные характеристики полимеров [8]

Название	Краткое определение
Температура хрупкости	Температура, при которой полимер становится хрупким и ломким и теряет способность сопротивляться ударным нагрузкам
Температура стеклования	Температура, при которой полимер приобретает высокоэластические свойства. Представляет переход второго рода
Теплостойкость по Мартенсу	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой 50 кг/см^2
Теплостойкость по ASTM Д 648	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой $18,5 \text{ кг/см}^2$
Теплостойкость по ASTM Д 648	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой $4,6 \text{ кг/см}^2$
Теплостойкость по Вика	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой 5 кг/см^2
Температура липкости	Температура, при которой полимер прилипает к нагретой поверхности при простом прикосновении
Температура начала пластичности	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера при небольшой нагрузке
Температура размягчения	Температура, при которой происходит деформация полимера без нагрузки
Температура плавления кристаллов	Температура, при которой происходит плавление кристаллов. Представляет фазовый переход первого рода
Температура разложения	Температура, при которой происходит химическое разрушение полимера

Для характеристики тех изменений, которые происходят с полимерами при изменении температуры, предложен ряд указанных выше терминов, находящихся более или менее широкое применение на практике.

Если изобразить графически, в общем случае, взаимное расположение температурных характеристик по мере роста температуры, то у многих полимеров мы будем наблюдать картину, приведенную на рис. 1 [8].

Следует оговориться, что в ряде конкретных случаев эта картина будет иметь те или иные изменения. Так, например, у аморфных полимеров отсутствует температура плавления кристаллов.

Как видно из рис. 1, для характеристики теплостойкости полимеров могут быть использованы различные понятия. Для ясности в табл. 1 приведены краткие определения терминов, указанных на рис. 1, расположенных в порядке возрастания температуры.

Следует заметить, что величина температурных характеристик зависит как от строения полимера, так и от способа ее определения, потому что все они, за исключением температуры плавления кристаллов, не являются фазовыми переходами и поэтому лежат в определенном, иногда довольно широком интервале температур. Величина этого интервала зависит как

Т а б л и ц а 2

Температурные характеристики полимеров [8]

Полимер	Т. хрупк., °С	Т. стекл., °С	Теплостойкость, °С				Т. липк., °С	Т. пласт., °С	Т. раз- мнч., °С	Т. пл., °С
			T _{Март.}	T _{16,5}	T _{16,4}	T _{Вика}				
Каучук натуральный	-60	-70	—	—	—	—	—	—	—	30
Поливинилацетат	—	28	38	38	—	—	—	—	44	—
Поливинилбутираль	-40	50	50	—	—	—	—	—	—	—
Поливинилиденхлорид	—	-17	54	54	102	99	—	—	93	93
Поливиниловый спирт	-55	85	—	—	—	—	—	—	200	240
Поливинилхлорид	65	80	—	55	82	82	—	—	60	—
Полигексаметиленадипинамид	-25	43	55	75	200	220	—	220	250	265
Полигексаметиленсебацинамид	—	30	60	55	160	195	—	—	—	—
Полиизобутилен	-45	-74	—	—	—	—	—	—	—	—
Поли-ε-капронамид	-70	40	50	—	150	160	208	160	215	225
Поликарбонат диана	-135	140	132	—	121	—	—	—	140	250
Полиметилметакрилат	84	104	—	65	96	90	—	—	115	—
Полипропилен (изотактический)	-10	-20	—	60	140	145	—	—	100	165
Полистирол (атактический)	80	80	80	90	97	98	—	—	100	—
Полистирол (изотактический)	—	80	—	—	—	—	—	—	—	240
Поли-φ-ундеканамид	—	-46	—	—	—	—	173	—	182	192
Политетрафторэтилен	—	112	120	120	—	—	—	—	300	327
Полиформальдегид	—	-60	—	100	—	167	—	—	—	175
Полихлоропрен	-38	-50	—	—	—	—	—	—	50	—
Полиуретан А	-25	40	55	—	—	165	—	165	170	180
Поли-φ-энантоамид	—	25	—	—	—	—	220	—	225	232
Полиэтилен высокой плотности	—	-21	100	45	75	125	—	—	125	138
Полиэтилен низкой плотности	-68	-21	50	50	45	85	—	—	110	120
Полиэтиленоксид	-51	60	—	—	—	—	—	—	65	—
Полиэтилентерефталат	—	80	—	—	—	230	—	230	248	265

от природы полимера, так и от условий определения (например, скорости нагревания).

Имеющийся в настоящее время литературный материал, к сожалению, содержит очень мало достоверных данных о температурных характеристиках полимеров.

Найденные нами в литературе величины температурных характеристик для некоторых полимеров приведены в табл. 2. Как мы уже отметили выше, все температурные характеристики обычно лежат в более или менее широком интервале температур, как это мы увидим далее при более внимательном рассмотрении вопроса. Для экономии места в табл. 2 мы привели лишь одну цифру, обычно первую цифру, температурного интервала. Это следует учитывать при использовании данных таблицы, так как, очевидно, этим объясняются имеющие место отдельные несоответствия между температурами хрупкости и стеклования и некоторые другие.

В ряде случаев между отдельными температурными характеристиками полимеров можно обнаружить определенную связь.

Так, температура стеклования, являющаяся переходом второго рода, связана часто довольно определенно с температурой плавления, представляющей собой переход первого рода.

Между температурой плавления и температурой стеклования, выраженными в градусах Кельвина, как показал Бимен [9], имеется постоянное соотношение, близкое к $2/3$. Данные, показывающие наличие этой зависимости для ряда полимеров, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, правило Бимена соблюдается в большинстве случаев. Однако есть и исключения из этого правила: в случае поли-2,6-диметилфениленоксида, поликарбоната диана, полиэтилен — (1,10 декамитилен диуретана) и полипиперазинсебацинамида.

Лиман и др. [10] считают, что отношение температур плавления и стеклования зависит от типа кристаллической решетки и не зависит от химического строения молекулы.

Шиллер и др. [11] нашли, что для ряда полимеров, содержащих один общий компонент, разность между температурой размягчения и температурой стеклования имеет постоянное значение (см. табл. 4).

Однако, как показали Каргин и Слонимский [47, 48], разность между температурой размягчения и температурой стеклования не является постоянной величиной, так как зависит от молекулярного веса полимера. Дело в том, что температура стеклования мало изменяется с ростом молекулярного веса, в то время как температура размягчения (течения) возрастает с увеличением молекулярного веса гораздо заметнее. Поэтому эта разность изменяется в зависимости от молекулярного веса полимера.

Как показал Магилл [65] на примере полиметилена, температура стеклования зависит также от кристалличности полимера.

Для иллюстрации связи между строением и температурой стеклования в табл. 5 приведены найденные нами в литературе температуры стеклования ряда полимеров, расположенных в алфавитном порядке. Причем в этой таблице указан не весь интервал, в котором происходит переход от застеклованного состояния в эластичное, а лишь начальная температура.

Наряду с указанными температурными характеристиками полимеров употребляются и другие, как, например, температура нулевой прочности, а также температура 50%-ной прочности. Они обычно применяются для характеристики теплостойкости пленок и волокна. В случае каучуков и волокон применяется также такая относительная характеристика, как температуростойкость, под которой понимают относительную потерю прочности при данной температуре по сравнению с прочностью при 20°C .

Важной характеристикой сополимера, по мнению Флори и др. [18a], является «равновесная температура плавления». Равновесная температура

Т а б л и ц а 3
Сопоставление температур плавления с температурами стеклования
для некоторых полимеров

Полимер	Т. стекл.		Т. пл.		Отношение т. стекл. (°К) к т. пл. (°К)
	°С	°К	°С	°К	
Ацетилцеллюлоза	70	343	235	508	0,67
Каучук натуральный	73	200	27	300	0,67
Полиакрилонитрил	100	373	300	573	0,65
Полибутен-1	25	248	125	398	0,62
Поли-N-винилкарбазол	85	358	270	543	0,65
Поливиниловый спирт	85	358	240	515	0,69
Поливинилциклогексан	100	337	330	567	0,60
Полигексаметиленадипинамид	43	320	264	537	0,60
Поли-4,4'-дифенокси-1,4-бензол-3,3', 4,4'-дифенилокси-1,4-бензолтетракар- бонимид	200	473	400	673	0,70
Поли-4,4'-дифенокси-1,4-бензол-3,3', 4,4'-дифенилокситетракарбонимид	250	523	450	723	0,72
Полидиметилсилоксан	120	153	55	218	0,70
Поли-2,6-диметилфениленоксид	225	498	267	540	0,92
Полидодеканамид	37	310	179	452	0,68
Полиинден	85	358	250	523	0,68
Поликаприламид	51	324	198	471	0,68
Поликапринамид	43	316	192	465	0,68
Поликапронамид	40	313	225	498	0,63
Поликарбонат диана	142	415	250	523	0,79
Полиметилметакрилат (изотактиче- ский)	45	318	160	433	0,73
Полипеларгонамид	51	324	210	483	0,67
Полипиперазинсебадинамид	82	355	180	453	0,78
Полипропилен (изотактический)	18	255	138	438	0,60
Полистирол (изотактический)	80	353	240	513	0,68
Политридеканамид	41	314	182	455	0,69
Полундеканамид	46	319	185	458	0,69
Полиуретан А	40	313	280	453	0,69
Полиэтантоамид	62	335	223	496	0,67
Полиэтилен (низкой плотности, высо- кого давления)	21	252	110	483	0,66
Полиэтилен (высокой плотности, низ- кого давления)	21	252	138	411	0,61
Полиэтиленадипинат	80	193	52	325	0,59
Полиэтилен-(1,10-декаметилендиуре- тан)	60,8	333,8	174	447	0,75
Полиэтилен-[(4,4'-дифенил-1,4-бутан)- диуретан]	105,7	378,7	274	547	0,69
Полиэтилен-[(4,4'-дифенилметан)- диуретан]	92,7	365,7	239	512	0,72
Полиэтилен-[(4, 4'-дифенил-1,2-этан)- диуретан]	116,9	389,9	312	585	0,67
Полибутилен-[(4,4'-дифенил-1,3-про- пан)диуретан]	74,1	347	207	480	0,72
Полиэтилен(1,9-нонаметилендиуре- тан)	44,0	317	168	441	0,72
Полиэтиленсебацинат	70	203	50	323	0,63
Полиэтилентерефталат	80	353	265	538	0,65
Поли- <i>m</i> -фенилен-(3,3',4,4'-дифенил- оксидтетракарбонимид)	260	533	490	763	0,69

Т а б л и ц а 4

**Термические свойства полимеров на основе 4,4-(2,2-бутилен)-
дифенизойной кислоты**

Второй мономер	Т. размягч., °С	Т. стекл., °С	Т. размягч. — т. стекл.
Этиленгликоль	160—170	105—109	55
Триметиленгликоль	110—120	—	—
Тетраметиленгликоль	80—90	—	—
Пентаметиленгликоль	80	—	—
Этилендиамин	249—261	—	—
Триметилендиамин	233—240	—	—
Тетраметилендиамин	221—230	173—182	50
Гексаметилендиамин	210—219	154—164	55
Пиперазин	272—281	219—232	50

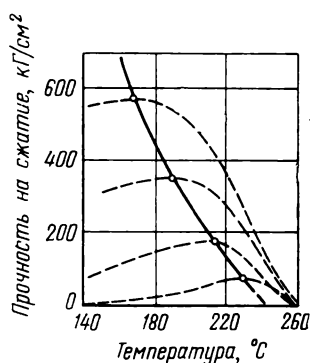
плавления ($T_{пл}$) представляет собой температуру, при которой полностью исчезает кристалличность, т. е. она является температурой плавления кристаллов. Равновесная температура плавления связана с молекулярной фракцией А-единиц, образующих сополимер, следующим уравнением:

$$1/T_{пл} - 1/T_{пл}^0 = -(R/\Delta H_m) \ln X_A,$$

где X_A — моль-фракция звеньев А, способных кристаллизоваться; $T_{пл}$ — температура плавления одного гомополимера, состоящего из звеньев А, т. е. когда $X_A = 1$; ΔH_m — теплота плавления звена.

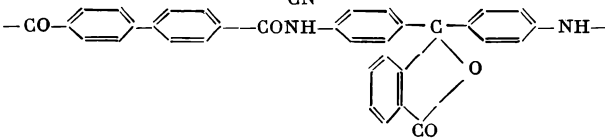
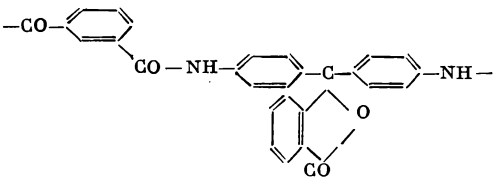
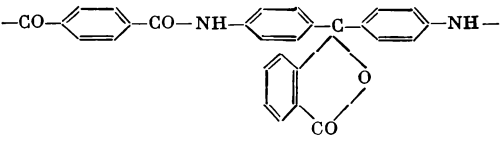
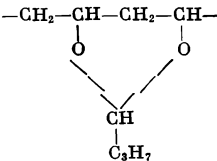
Новый метод для характеристики теплостойкости полимеров разработали Слонимский и Аскадский [12—14, 27, 28]. Этот метод состоит в определении области рабочих температур, что позволяет более полно характеризовать температурный диапазон работоспособности полимера. Область рабочих температур для каждого полимера ограничивается кривой, проведенной через максимумы наибольшей прочности, как это показано на рис. 2.

Рис. 2. Определение кривой, ограничивающей область работоспособности полиарилата Ф-1 (полифенол-фталенизофталата) [14]

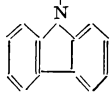
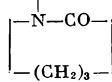

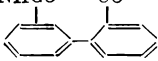
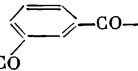
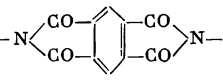
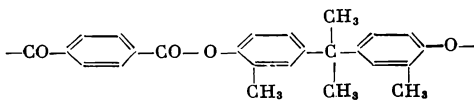


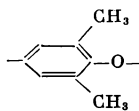
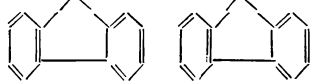


Для иллюстрации этого метода на рис. 3 приведены области рабочих температур для полиарилатов на основе терефталевой и изофталевой кислот и фенолфталеина, а также для полиметилметакрилата, поликарбоната диана (макролона) и др. [14, 27, 28]. Как видно, испытанные полимеры могут работать как конструкционные материалы в следующих температурных пределах: полиметилметакрилат до 70° С,

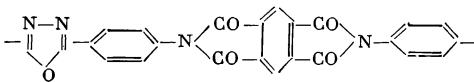
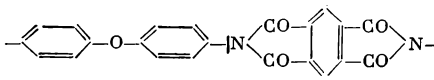
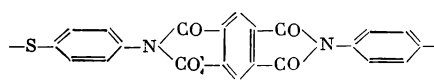
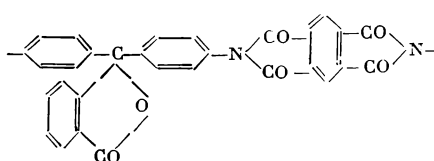
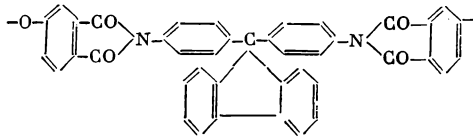
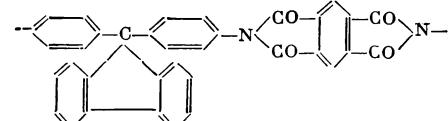
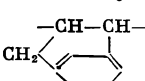
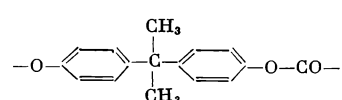
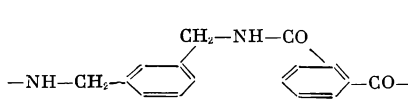
Т а б л и ц а 5
Температура стеклования полимеров

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Ацетилцеллюлоза	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_2-$	70
Каучук натуральный	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-70
Нитроцеллюлоза	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{ONO}_2)_2-$	70
Полиакриловая кислота	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ -\text{COOH} \end{array}$	80
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	100
Полианилинфталейн-4,4'-дифенилфталиддикарбонамид		335
Полианилинфталейнизофталамид		315
Полианилинфталейнтерфталамид		335
Полибутен-1	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-25
Полибутиленоксид	$-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$	60
Полибутилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$	20
Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	28
Поливинилбромид	$-\text{CH}_2-\text{CHBr}-$	100
Поливинилбутираль		50
Поливинилиденфторид	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	-37
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	-17
Поливинилизобутиловый эфир	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	-20

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Поли-N-винилкарбазол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	85
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$	85
Поли-N-винилпирролидон	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	54
Поливинилфторид	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$	41
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	80
Поливинилциклогексан	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	100
Полигексаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	50
Полигексаметилендифенамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}$ 	127
Полигексаметиленизофталамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}$ 	130
Полигексаметиленсебадинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	30
Полидекаметилендисульфид	$-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_{10}-$	-65
Полидекаметилентетрасульфид	$-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_{10}-$	-76
Поли-4,4-диметилгептаметиленпиромеллитимид	$-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}$ 	135
Полидиметилдиантерефталат	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 	150
Поли-3,метилбутен-1	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-10
Полидиметилсилоксан	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 	-120
Поли-2,6-диметилфениленоксид		225
Поли-[9,9-дипропилфлуорен-9,9-флуорендикарбонамид]	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{COCCO}-$ 	165

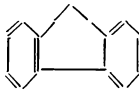
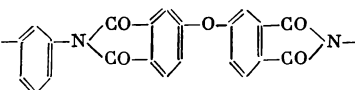
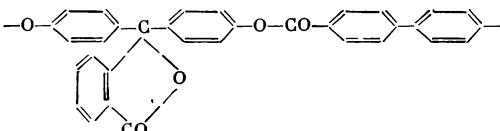
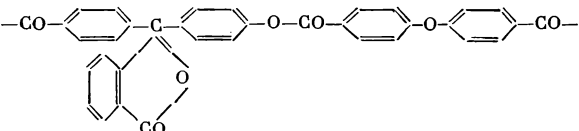
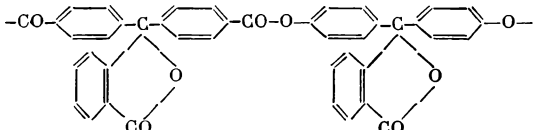
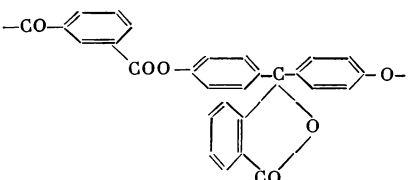
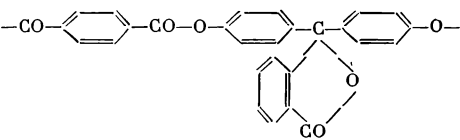
Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Поли-[4,4'-дифе- нил-2,5-оксади- азолпиромеллит- имид]		450
Поли-[4,4'-дифе- нилоксидпиромел- литимид]		385
Поли-[4,4'-дифе- нилсульфидпиро- меллитимид]		385
Поли-[4,4'-дифе- нилфталидпиро- меллитимид]		490
Поли-[4,4'-дифе- нил-9,9-флуорен- дифенилоксид- 3,4,3',4'-тетракар- бок-симид]		405
Поли-[4,4'-дифе- нил-9,9-флуорен- пиромеллитимид]		515
Полидодецилмет- акрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-$	-80
Полидодеканами́д	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	-37
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	-74
Полиинден		85
Поли-ε-капро- намид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	40
Поликарбонат диана		140
Поли-м-ксилилен- адипинамид	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	73
Поли-м-ксилилен- изофталамид		165

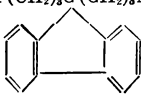



Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	3
Полиметилакрилат (изотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	45
Поли-3-метилгептаметиленпиромеллитимид	$-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{N}-$	135
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	80
Поли- α -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	147
Поли- <i>o</i> -метилстирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	125
Поли- <i>m</i> -метилстирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	82
Поли- <i>p</i> -метилстирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	101
Полиметил- α -цианакрилат	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	165
Полинонаметиленпиромеллитимид	$-(\text{CH}_2)_9-\text{N} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{N}-$	110
Полинонилметакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)- \\ \\ \text{COOC}_9\text{H}_{17} \end{array}$	-20
Полипиперазин-адипинамид	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	126
Полипиперазин-изофталамид	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\text{CO} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CO}-$	192
Полипиперазин-себацинамид	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	82

Таблица 5 (продолжение)

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Поли[пиперазин-9,9-флуорен-дикарбамид]	$-N \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} N-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}-$ 	145
Полипропилен (изотактический)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-20
Полипропилен-оксид	$-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2-\text{CH}}-$	60
Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	80
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	-112
Полиундеканамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	46
Полиуретан А	$-(\text{CH}_2)_6\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	40
Поли-[<i>m</i> -фенилен-дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбондимида]		260
Полифенолфталеин-4,4'-дифенил-дикарбонат		290
Полифенолфталеин-4,4'-дифенил-оксиддикарбонат		245
Полифенолфталеиндифенилфтальид-дикарбонат		310
Полифенолфталеинизофталат		240
Полифенолфталеинтерфталат		270

Т а б л и ц а 5 (окончание)

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °С
Поли-[9,9-флуорендипропилсебацинамид]	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$ 	85
Полихлоропрен	$-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-50
Поли-п-хлорстирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	128
Полиэнантоамид	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	62
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-21
Полиэтиленадипинат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	-80
Полиэтиленсебацинат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	70
Полиэтилентерефталат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	80
Полиэтилметакрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 	65
Полиэтил-α-цианакрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ 	130
Селен	$-\text{Se}-$	36
Сера	$-\text{S}-$	75
Тиокол	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}_4-$	-50
Эбонит	—	80

поликарбонат диана до 140° С, полиарилат Ф-1 (полифенолфталеинизофталаат) до 200° С, полиарилат Д-1 (полидианизофталаат) до 250° С, полиарилат Ф-2 (полифенолфталеинтереофталаат) до 260° С, полиарилат Ф-16 (полифенолфталеиндифенилдикарбонат) до 320° С [12, 14, 27, 28]. Полипиромеллитимиды обладают еще более высокой теплостойкостью [28].

Для точного определения температуры плавления полимеров применяют ряд методов, среди которых в первую очередь нужно отметить дилатометрический метод, а также способ, основанный на применении поляризационного микроскопа.

Определение изменения теплоемкости вещества с температурой широко используется для точного определения температуры плавления. Изменение теплоемкости с температурой для линейного полиэтилена выражается кривой, показанной на рис. 4. Как видно из этого рисунка, теплоемкость быстро возрастает при 120—137° С и затем стремительно падает [15]. В случае идеального фазового перехода первого рода теплоемкость должна расти до бесконечности, чего на практике не наблюдается. Однако это не мешает рассматривать плавление полимеров как фазовый переход первого рода [16].

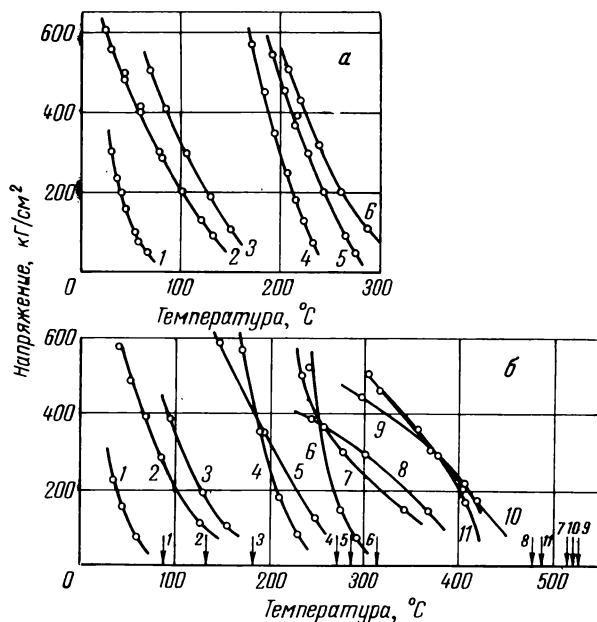


Рис. 3. Кривые, ограничивающие область работоспособности различных полимеров [14]

а: 1 — полиметилметакрилат; 2 — поликарбонат диана; 3 — полидианизофталат (полиарилат Д-1); 4 — полифенолфталеинизофталат (полиарилат Ф-1); 5 — полифенолфталеинтерефталат (полиарилат Ф-2); 6 — полифенолфталеиндифенилдикарбонат (полиарилат Ф-16)

б: 1 — полиметилметакрилат; 2 — поликарбонат диана; 3 — полиарилат изофталевой кислоты и диана; 4 — полиарилат изофталевой кислоты и фенолфталеина; 5 — полиимид 4,4'-диаминодифенилоксида и 3,4,3',4'-тетракарбосифенилоксида; 6 — полиамид изофталевой кислоты и анилинфталеина; 7 — полипиромеллитимид 4,4'-диаминодифенилоксида (аморфный); 8 — полипиромеллитимид бис-(4-аминофенилового эфира) гидрохинона; 9 — полипиромеллитимид 4,4'-диаминодифенилоксида (частично кристаллический); 10 — полипиромеллитимид 4,4'-диаминодифенилфлуорена; 11 — полипиромеллитимид 4,4'-диаминодифенилфталата

Стрелки указывают на «истинную» температуру размягчения [1] соответствующих полимеров

Нужно иметь в виду, что величина температуры плавления неотожженных образцов полимеров сильно зависит от условий кристаллизации. На рис. 5 показана зависимость температурного интервала плавления натурального каучука от температуры кристаллизации [17]. Как видно из этого рисунка, температура плавления изменяется от 0 до 36° С, возрастая с увеличением температуры кристаллизации.

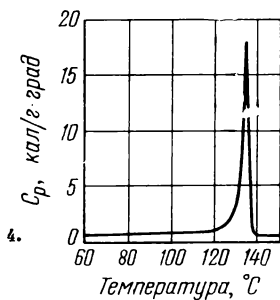


Рис. 4. Зависимость теплоемкости от температуры для линейного полиэтилена

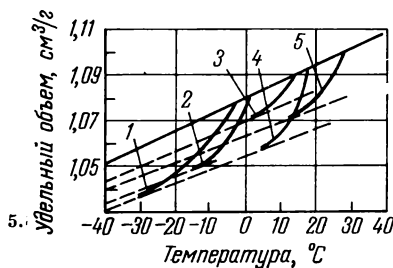
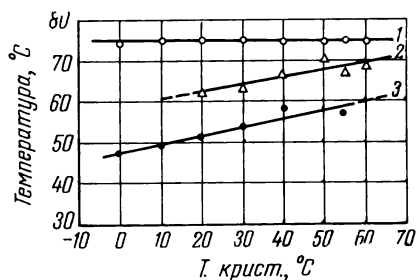


Рис. 5. Зависимость температурного интервала плавления натурального каучука от температуры кристаллизации

1 — —32°; 2 — —17°; 3 — —1°; 4 — —8°; 5 — —14°

Рис. 6. Зависимость температуры плавления изотактического полипропиленоксида от температуры кристаллизации [64]

1 — температура конца плавления;
2 — температура начала плавления;
3 — температура начала кристаллизации



На рис. 6 показана зависимость температуры плавления изотактического полипропиленоксида от температуры кристаллизации [64]. На примере полипропилена было показано, что температура плавления сферолитов также зависит от температуры кристаллизации [18].

Эта же зависимость наблюдалась для других полимеров при быстром плавлении [18а, 19, 20].

Предварительная тепловая обработка полимера путем отжига или очень медленного нагревания его в процессе плавления приводит к получению вполне воспроизводимой величины температуры плавления и тогда условия кристаллизации не оказывают на нее заметного влияния.

Для первичной характеристики полимера часто применяют определение температуры плавления в капилляре. Однако для многих полимеров при этом происходит фактически определение точки размягчения или, если полимер разлагается, то находят точку плавления смеси исходного полимера и продуктов его разложения, лежащую ниже температуры плавления.

Широкое распространение получил термомеханический метод, позволяющий изучать изменение физико-механических свойств полимера при постепенном повышении температуры [32]. Этот метод позволяет определять температуру стеклования, а также температуру размягчения или, для кристаллических полимеров, температуру плавления кристаллов [7]. Описан ряд приборов, применяемых для снятия термомеханических кривых [33—36].

Предложено несколько вариантов термомеханического метода, позволяющих расширить возможности его применения. Проведено сравнительное изучение этого и ряда других методов [35—42].

Наконец, укажем на метод дифференциального термического анализа, получающий все более широкое применение для изучения переходов, происходящих в полимерах при изменении температуры [39, 43].

Предложен также метод рефрактометрии, позволяющий определять температуры плавления и стеклования полимеров [44]. Однако мы ограничимся здесь лишь упоминанием этих методов, так как они достаточно подробно описаны в ряде монографий и статей [7, 43, 45, 46].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

При рассмотрении тех зависимостей, которые связывают химическое строение полимеров с их температурами плавления и стеклования, весьма важным является учет термодинамических факторов процесса перехода.

Мы знаем, что температура плавления (т. пл) связана с энтальпией (теплотой плавления) (ΔH) и энтропией плавления (ΔS) следующим уравнением:

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

Из этого уравнения следует, что температура плавления тем выше, чем больше теплота плавления и чем меньше энтропия плавления.

Теплота плавления характеризует изменение теплоемкости при плавлении и может рассматриваться как одна из характеристик межмолекулярного взаимодействия. Она зависит от наличия водородных связей, полярных группировок, вандерваальсовых сил и других факторов.

Энтропия плавления (ΔS) показывает изменение энтропии при плавлении. Она является величиной, характеризующей жесткость данной полимерной структуры.

Следовательно, для повышения температуры плавления нужно либо увеличить ΔH , либо уменьшить ΔS , т. е. усилить межмолекулярное взаимодействие или повысить жесткость макромолекул. Первый результат может быть достигнут такими путями, как, например, увеличение числа водородных связей в макромолекуле, повышение регулярности макромолекул или достижение полностью сопряженной структуры макромолекулы, введением сшивок, либо другими путями, о которых речь будет идти дальше. Уменьшение ΔS может быть достигнуто введением циклических группировок, образованием спиранных, лестничных или иных конденсированных структур, а также введением различных заместителей и другими путями.

Ряд термодинамических констант, найденных посредством определения понижения температуры плавления при набухании, а также калориметрическими измерениями на чистом полимере и по зависимости температуры плавления от гидростатического давления [22], приведен в табл. 6, где полимеры расположены в порядке возрастания температуры плавления.

Из данных табл. 6 отчетливо видно, что между температурой и тепловой плавления нет простого соответствия. В самом деле, многие полимеры, имеющие низкую температуру плавления, имеют большую теплоту плавления и наоборот. В качестве примера можно привести изотактический полистирол, который имеет т. пл. 239°C в то время как теплота плавления у него почти такая же, как и у каучука, плавящегося гораздо ниже. Из этого можно сделать вывод, что во многих случаях, как, например, для полистирола, определяющей величиной является энтропия плавления. Аналогичную картину мы наблюдаем и для поли- α -олефинов, имеющих высокие температуры плавления и небольшие значения энтропии плавления. Сказанное относится в равной мере и к политетрафторэтилену.

Вообще энтропия плавления играет большую роль и поэтому все предпринимавшиеся до сих пор попытки объяснить величину температуры плавления путем использования одной лишь энергии когезии в расчете на одно звено не привели к выявлению простой связи этих величин [23—25]. Низкая энтропия плавления характерна для эластомеров, полиамидов, полиакрилонитрила. Поэтому полимеры, макромолекулы которых вследствие жесткости развернуты в жидком состоянии, имеют небольшую энтропию плавления, и как следствие, более высокую температуру плавления.

Манделькern [26, 31] указывает, что благодаря этому имеет место выигрыш в энтропии при плавлении, который можно вычислить по уравнению

$$\Delta S_m = \Delta S_v + (\Delta S_m)_v$$

где $(\Delta S_m)_v$ есть изменение энтропии плавления при постоянном объеме.

Изменение объема, происходящее при плавлении, вносит существенный вклад в энтропию плавления, что необходимо учитывать при расчетах.

Т а б л и ц а 6

Термодинамические характеристики полимеров [22]

Полимер	Т. пл., °С	Энтальпия плавления ΔH_m , кал/моль	Удельная теплота плавления $\Delta H_m/M_0$, кал/г	Энтропия плавления ΔS , кал/моль· град	Энтропия каждой связи $\Delta S_m/\text{связь}$, кал/град
1,4-цис-Полиизопрен (натуральный каучук)	28	1 050	15,3	3,46	1,15
Полинонаметиленазелаинат	65	10 300	33,0	30,50	1,52
Полиэтиленоксид	66	1 980	45,0	5,35	2,68
Полидекаметиленазелаинат	69	10 000	31,0	29,00	1,39
1,4-транс-Полиизопрен (гуттаперча)	74	3 040	45,1	8,75	2,92
Полиэтиленсебацинат	76	8 000	30,5	23,00	1,65
Полидекаметиленадипинат	79,5	10 200	36,0	29,00	1,60
Полидекаметиленсебацинат	80	12 000	35,0	34,00	1,55
1,4-транс-Полихлоропрен	80	2 000	22,6	5,68	1,89
Трикаприлат целлюлозы	116	3 100	5,7	8,00	4,00
Полиэтилен	137,5	960	68,5	2,34	2,34
Полидекаметилентерефталат	138	11 000	36,0	27,00	1,91
Коллаген	145	2 250	24,0	5,85	1,95
Политетраметиленизофталат	152,5	10 100	45,0	23,70	3,00
Полигексаметилентерефталат	160,5	8 500	34,5	19,50	1,95
Полипропилен	176	2 600	62,0	5,78	2,90
Полипиперазинсебацинамид	180	6 200	24,5	13,70	1,25
Полиформальдегид	180	1 590	53,0	3,50	3,50
Поливинилфторид	197	1 800	39,0	3,87	1,90
Трибутират целлюлозы	207	3 000	8,1	6,20	3,10
Полихлортрифторэтилен	210	1 200	10,3	2,49	1,25
Полидекаметиленазелаинамид	214	8 800	27,0	18,00	0,86
Полидекаметиленсебацинамид	216	8 300	24,5	17,00	0,77
Поли-ε-капронамид	225	5 100	45,0	10,30	1,46
Полигексаметиленсебацинамид	226	12 000	43,0	24,00	1,32
Политетраметилентерефталат	239	2 000	19,2	3,90	1,95
Полистирол (изотактический)	239	2 000	19,2	3,90	1,95
Полиэтилентерефталат	267	5 500	28,1	10,20	1,70
Полигексаметиленадипинамид	267	10 300	45,0	19,10	1,36
Полиакрилонитрил	317	1 200	23,0	2,00	1,00
Политетрафторэтилен	327	1 460	14,6	2,90	1,45
Тринитрат целлюлозы	700	900—1 500	3,0—5,0	1,50	0,75

Возрастание энтропии вследствие увеличения объема при плавлении равно:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \Delta V_m,$$

где ΔV_m — увеличение объема на атом цепи.

По уравнению Клапейрона зависимость точки плавления от давления выражается так:

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m}.$$

Таблица 7

Термодинамические характеристики полимеров при постоянном объеме

Полимер	T_m , °C	ΔH_m , кал/моль	ΔS_m , кал/град· моль	$(\partial P/\partial T)_v$, атм/град	ΔV_m , см ³ /моль	dT_m/dP , град/атм	$\Delta S_m/(\Delta S_m)_v$, кал/град·моль	$(\Delta S_m)_v$, кал/град· моль
Полиэтилен	137	940	2,29	6,98	3,07	—	0,52	1,77
Политетра- фторэтилен	327	685	1,14	2,16	—	0,154	0,38	0,76
Полиформ- альдегид	180	890	1,96	8,91	—	0,044	0,77	1,19

Если ΔS_m , $(\partial P/\partial T)_v$, а также dT_m/dP или ΔV_m известны, то можно вычислить энтропию плавления при постоянном объеме $(\Delta S_m)_v$ из следующего уравнения:

$$(\Delta S_m)_v = \Delta S_m \left[1 - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \times \frac{dT_m}{dP} \right].$$

Величины $(\partial P/\partial T)$ и dT_m/dP могут быть вычислены из зависимости давление — объем — температура. В табл. 7 приведены величины энтропии плавления некоторых полимеров при постоянном объеме, найденные Старкуэзером и Байдом [21].

Пока мы располагаем еще небольшим запасом данных, которые помогли бы использовать термодинамические константы для вычисления температур плавления полимеров, однако дальнейшее развитие этого направления несомненно даст нам надежный метод, с помощью которого можно будет вычислять температуры плавления широкого круга полимеров.

ПРОЧНОСТЬ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Хотя основное внимание мы уделяем взаимосвязям между строением и тепло- или термостойкостью полимеров, считаем целесообразным слегка затронуть вопрос о связи между строением и механической прочностью термостойких полимеров.

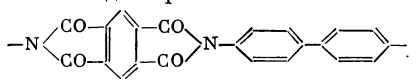
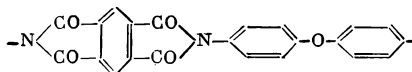
Теоретическая прочность на разрыв полиэтилена определяется силой, необходимой для разрушения C — C-связей, и составляет величину, равную $140\,000 \text{ кГ/см}^2$. Практически же наблюдаемая прочность лежит около 700 кГ/см^2 . Таким образом, имеется расхождение в 200 раз, что объясняется дефектностью твердой структуры полимера.

В последнее время успехи, достигнутые в формировании волокон, позволили получить полиэтиленовое волокно с прочностью до $30\,000 \text{ кГ/см}^2$.

Модуль упругости стеклянного волокна равен $7 \cdot 10^5 \text{ кГ/см}^2$, а связывающего $3,5\text{—}7,0 \cdot 10^4 \text{ кГ/см}^2$, т. е. при эластической деформации напряжение в основном воспринимается волокном. Практическая прочность стеклянных волокон лежит между $17\,500\text{—}28\,000 \text{ кГ/см}^2$, а связывающего $280\text{—}420 \text{ кГ/см}^2$, в то время как их композиция дает стеклопластик прочностью $7\,000\text{—}14\,000 \text{ кГ/см}^2$, приближающийся к прочности лучших сталей.

Для современной техники нужны все более термостойкие и одновременно все более прочные и все более жесткие материалы. Большое внимание поэтому уделяется получению прочных и термостойких волокон. Теоретически показано, что максимальная прочность волокон лежит в пределах $0,03\text{—}0,01\varepsilon$ (где ε — модуль Юнга), в то время как прочность

Т а б л и ц а 8
Свойства термостойких полимеров

Материал, из которого получено волокно, «усы» или пленка	Температура плавления или распада, °С	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Модуль Юнга, кг/см ²	Вид изделия
Графит	3500	196 000	6 860 000	«Усы»
Оксид алюминия	2000	154 000	5 390 000	»
Нитрид кремния	1900	140 000	3 850 000	»
Карбид кремния	2600	210 000	7 000 000	»
Двуокись кремния	1700	70 000	1 820 000	»
Асбест	1500	600	1 890 000	Волокно
Натриевое стекло	500	300	6 860 000	»
Двуокись кремния (кварц)	1700	840	740 000	»
Оксид циркония	2590	3860	—	»
Бор	2300	700	3 850 000	»
Титанат калия	1370	1630	280 000	»
Найлон-66	265	100	50 000	»
Графит	3500	30	490 000	»
Черный орлон	600	31 500	490 000	»
Полиимиды строения:				
	500 (разл.)	2000	120 000	Пленка
	500 (разл.)	2000	35 000	»

других материалов лежит в пределах 0,001—0,01 ε [29]. Поэтому в настоящее время стремятся получить волокна из жестких и термостойких соединений. Особенно прочными являются так называемые усы, которые получают осаждением из паровой фазы при высокой температуре различных соединений. Такие «усы» имеют толщину несколько ангстрем, а длину от нескольких микронов до сантиметров. Они хрупки и имеют прочность, приближающуюся к теоретической [29, 30]. В табл. 8 приведена прочность и термостойкость ряда полимерных соединений [29, 30, 49].

РАСТВОРИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Для термостойких полимеров характерна большая жесткость макромолекул и наличие значительных межмолекулярных сил. Вследствие этого большинство полимеров, относящихся к данному типу, отличаются плохой растворимостью и часто совсем не растворимы в органических растворителях. Поэтому в последнее время получили большое распространение растворители нового типа, относящиеся к группе амидов или производных сернистой, фосфорной и других кислот. Чаще всего используются такие вещества, как диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, гексаметилфосфамид, диметилсульфоксид и др.

Однако даже применение этих растворителей во многих случаях является безуспешным. До сих пор не найдено растворителя для таких полимеров, как политетрафторэтилен, многие полигетероарилены, как, например, полиимидазолы, полиимиды, полиоксадиазолы, пирроны и т. п.

Таблица 9
Зависимость растворимости полимеров от строения

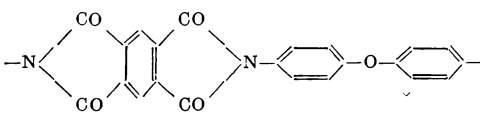
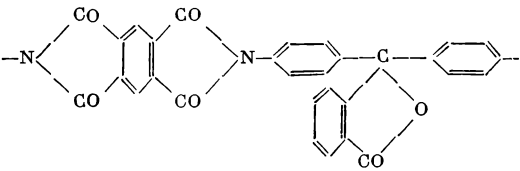
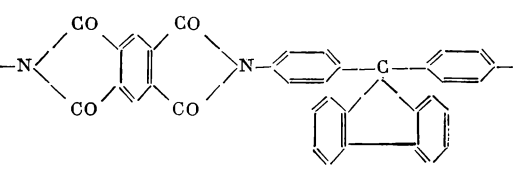
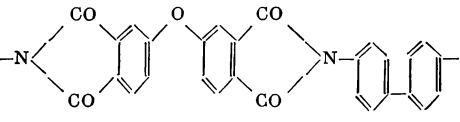
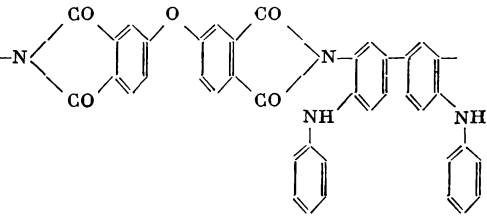
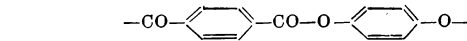
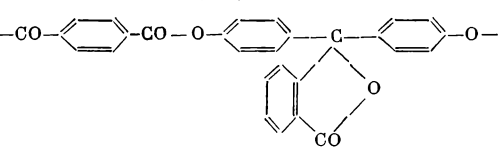
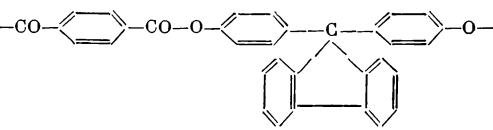
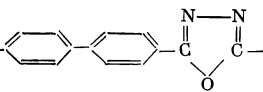
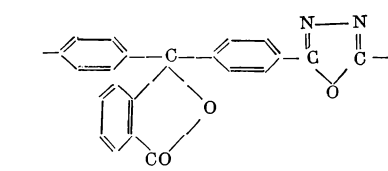
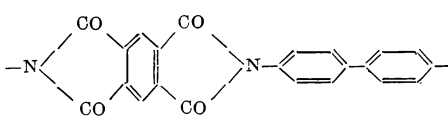
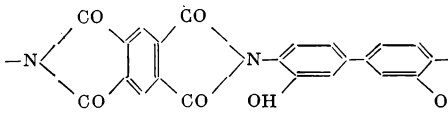
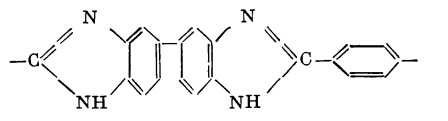
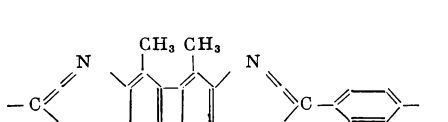
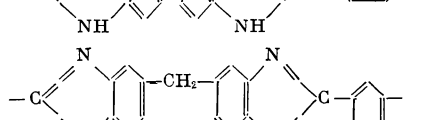
Звено полимера	Растворимость	Литературная ссылка
	Не растворим	[49]
	Растворяется в нитробензоле	[50]
	То же	[51]
	Не растворим	[59]
	Растворим в диметилформамиде, диметилацетамиде	[60]
	Не растворим	[52]
	Растворим в ацетоне	[53]
	Растворим в хлороформе	[54]
	Не растворим	[55]
	Растворим в тетрагидрофуране, бензиловом спирте, нитробензоле, трикрезоле, диметилформамиде, диметилацетамиде	[56]

Таблица 9 (окончание)

Звено полимера	Растворимость	Литературная ссылка
	Не растворим	[57]
	Растворим в диметилацетамиде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, тетраметилсульфоне, а также в смеси этих растворителей с ацетоном и тетрагидрофураном.	[58]
	Не растворим в органических растворителях. Растворяется лишь в концентрированной серной кислоте	[61]
	Растворим в диметилформамиде, пиридине, циклогексаноне	[62]
	Растворим в диметилформамиде, пиридине, бензиловом спирте, циклогексаноне, трикрезоле	[63]

Однако, изменяя химическое строение термостойких полимеров, удастся в ряде случаев устранить этот недостаток и получить растворимые термостойкие полимеры.

Изменение химического строения достигается несколькими путями. Эти пути — введение объемистых заместителей, разрыхляющих структуру полимера, а также введение полярных групп, облегчающих сольватацию полимера.

Так, полиимиды, являющиеся, как известно, нерастворимыми полимерами, можно превратить в растворимые, применяя в качестве исходных веществ диамины или тетракарбоновые кислоты с объемистыми заместителями или с фенольными гидроксилами. Тот же результат получается при введении в молекулу полибензимидазола метильных групп (см. табл. 9).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969.
2. Г. Мелвилл. Усп. хим., 35, 999 (1966).
3. В. В. Коршак. Усп. хим., 35, 1030 (1966).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Равновесная поликонденсация. М., «Наука», 1968.
5. В. А. Каргин. Усп. хим., 35, 1006 (1966).
6. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский. Коллоидн. ж., 19, 131 (1957).
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во МГУ, 1960.
8. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969, стр. 12—14.
9. R. G. Beaman. J. Polymer Sci., 9, 470 (1952).
10. D. J. Lyman, J. Heller, M. Barlow. Makromol. Chem., 84, 64 (1965).
11. A. M. Schiller, J. C. Petropoulos, C. S. H. Chen. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1699 (1964).

12. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский. *Механика полимеров*, 1, 36 (1965).
13. А. А. Аскадский. *Физико-химия полимеров*. М., «Химия», 1968, стр. 56.
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский. *Высокомол. соед.*, 8, 548 (1966).
15. В. Wunderlich, M. Dole. *J. Polymer Sci.*, 24, 201 (1957).
16. Л. Манделькern. *Кристаллизация полимеров*. М.—Л., «Химия», 1966, стр. 34.
17. L. A. Wood, N. Bekkedahl. *J. Appl. Phys.*, 17, 362 (1946).
18. Г. П. Андрианова. *Высокомол. соед.*, 8, 2037 (1966).
- 18a. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 2018 (1950).
19. P. J. Flory, L. Mandelkern, H. K. Hall. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 2532 (1951).
20. W. E. Mochel, J. T. Maynard. *J. Polymer Sci.*, 13, 235 (1954).
21. H. W. Starkweather, Jr., R. H. Boyd. *J. Phys. Chem.*, 64, 410 (1960).
22. Л. Манделькern. *Кристаллизация полимеров*. М.—Л., «Химия», 1966, стр. 125, 126.
23. L. Mandelkern. *Chem. Rev.*, 56, 903 (1956).
24. C. W. Bunn. *J. Polymer Sci.*, 16, 323 (1955).
25. M. Dole. *Advances Polymer Sci.*, 2, 221 (1960).
26. Л. Манделькern. *Кристаллизация полимеров*. М.—Л., «Химия», 1966, стр. 137.
27. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, В. И. Зайцев. *Высокомол. соед.*, 8, 2131 (1966).
28. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова. *ДАН СССР*, 182, 851 (1962).
29. С. Е. Н. Wavrn. *Plast. Inst. Trans. and J.*, 35, N 115, 337 (1967).
30. Ц. Карролл-Порчинский. *Материалы будущего*. М., «Химия», 1966.
31. L. Mandelkern, J. G. Fatou, R. Denison, J. Justin. *J. Polymer Sci.*, B3, 803 (1965).
32. В. А. Каргин, М. Н. Шадинг. *Хим. пром.*, № 2, 10 (1955).
33. Б. Л. Цетлин, В. А. Гаврилов, К. А. Великовская, В. В. Кочкин. *Зав. лаб.*, 3, 352 (1956).
34. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский. *ЖТФ*, 29, 514 (1959).
35. Г. С. Семенов, Н. Г. Рыжов, А. И. Кравцов. *Высокомол. соед.*, 9A, 235 (1967).
36. Н. В. Захаренко, Р. А. Гаврилина. *Каучук и резина*, № 11, 47 (1966).
37. М. Н. Штединг, В. А. Карнов. *Механика полимеров*, 1967, 387.
38. А. Д. Соколов. *Пласт. массы*, № 10, 61 (1966).
39. J. K. Gillham, R. F. Schwenker, Jr. *Appl. Polymer Symposia*, № 2, 59 (1966).
40. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, Л. М. Чернова, В. А. Каргин. *Высокомол. соед.*, 8, 2072 (1966).
41. И. Ф. Канаев, Л. Г. Баталова. *Пласт. массы*, № 3, 58 (1960).
42. С. Б. Ратнер, М. Д. Френкель, А. В. Новожилова. *Пласт. массы*, № 9, 69 (1960).
43. Х. Э. Киссингер, С. Б. Ньюмен. *Сб. «Аналитическая химия полимеров»*. М., «Мир», т. 1, 1965, стр. 135—151.
44. R. H. Wiley, G. M. Brauer. *J. Polymer Sci.*, 3, 455, 647, 704 (1948); 5, 609 (1950).
45. В. В. Коршак. *Термостойкие полимеры*. М., «Наука», 1969, стр. 25.
46. *Thermal Analysis of High Polymers*. New York, Interscience, 1964.
47. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. *ДАН СССР*, 62, 239 (1948).
48. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. *Краткие очерки по физико-химии полимеров*. Изд-во МГУ, 1960, стр. 42.
49. Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков. *Полиимиды — новый класс термостойких полимеров*. «Наука», Ленингр. отд. Л., 1968, стр. 110.
50. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский. *Высокомол. соед.*, 8, 809 (1966).
51. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Б. Н. Юдин. *Изв. АН СССР, Серия хим.*, 1968, 1405.
52. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1958, 637.
53. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. *Высокомол. соед.*, 4, 339 (1962).
54. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *Изв. АН СССР, Серия хим.*, 1965, 1286.
55. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская. *Высокомол. соед.*, 8, 804 (1966).
56. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур. *Высокомол. соед.*, 10B, 396 (1968).
57. Y. J. Jones, F. W. Ochunski, F. A. Rackley. *Chem. Ind.*, 38, 1686 (1962).
58. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов. *Изв. АН СССР, Серия хим.*, 1968, 226.
59. А. П. Рудаков, Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, М. М. Котон. *ДАН СССР*, 172, 899 (1967).
60. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Э. Д. Кацарава, Д. С. Тугуши. *Изв. АН СССР, Серия хим.*, 1968, 1654.
61. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изинеев. *ДАН СССР*, 149, 104 (1963).
62. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова. *Высокомол. соед.*, 9B, 767 (1967).
63. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, вып. 57, 201 (1968).
64. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan. *Polymer*, 8, 273 (1967).
65. J. H. Magill, S. S. Pollack, D. P. Wyman. *J. Polymer Sci.*, A3, 803 (1965).

I

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Теплостойкость полимеров, как мы уже определили ранее, есть тот температурный предел, до которого сохраняется необходимая прочность полимера. Она характеризуется температурным интервалом, в котором полимер в виде изделия сохраняет необходимую механическую прочность и работоспособность.

Мы рассмотрим здесь зависимости, которые связывают теплостойкость полимера с его химическим строением, используя обобщения по отдельным группам полимеров, которые содержатся в обзорах и монографиях [1—8].

В целом этот вопрос, как и вся проблема связи между строением и свойствами полимеров, находится еще в начальной стадии своего развития. Тем не менее усиленное внимание ученых всех стран, которое уделяется решению этой проблемы, позволило наметить некоторые подходы к ее решению и установить ряд закономерностей, относящихся к отдельным классам полимеров. Однако мы не хотим ограничить свою задачу лишь изложением тех сведений, которые имеются в литературе и относятся к вопросу о связи строения и теплостойкости полимеров, а попытаемся наметить некоторые общие закономерности, могущие послужить основой для построения теоретического подхода к решению различных аспектов этой проблемы в будущем.

Связь между строением полимеров и их свойствами носит в достаточной мере сложный характер. Для того чтобы разобраться в том сложном комплексе особенностей строения полимера, которые обуславливают его свойства, необходимо рассмотреть круг всех этих вопросов на различных уровнях структуры полимера: на уровне звена полимера, на уровне макромолекулы и на уровне конгломерата макромолекулы. Несомненно, особенности строения на каждом из этих уровней вносят свой вклад в общий комплекс свойств полимера.

На уровне звена особенно ярко будут проявляться влияния тех факторов, которые зависят от тонкостей химического строения, в то время как на уровне макромолекулы и полимерного блока влияния носят более физический характер. Это объясняется тем, что на уровне макромолекулы эти влияния зависят главным образом от формы макромолекулы, ее свойств и характера межмолекулярного взаимодействия, способа упаковки макромолекул, кристаллической решетки и т. п.

Поэтому существенным является как строение звена макромолекулы, так и строение самой макромолекулы в целом, а также взаимодействие полимерных молекул, определяющее структуру и свойства полимера, состоящего из этих макромолекул.

Вместе с тем мы должны отметить, что значительное влияние на теплостойкость полимеров, определяемую тем или иным способом, оказывают такие факторы, как наличие в полимере различных примесей (остатки мономера, пластификаторы и т. п.), которые понижают его теплостойкость. Наличие твердых и особенно волокнистых наполнителей приводит обычно к повышению теплостойкости наполненных полимеров.

Ниже мы рассмотрим отдельно зависимость теплостойкости от строения звена полимера, далее от строения макромолекулы и, наконец, от структуры всего полимера в целом, обратив основное внимание на те вопросы, которые определяют поведение полимера при высоких температурах.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА

На первом этапе мы попытаемся выявить те зависимости теплостойкости полимеров от строения звена, которые проявляются достаточно отчетливо. Естественно, что для убедительного показа их нам придется сначала рассмотреть полимеры, которые относятся к линейноцепным. О более сложных полимерных структурах, например разветвленных, сшитых, блочных, привитых и т. п., речь будет идти далее.

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИМЕРОВ

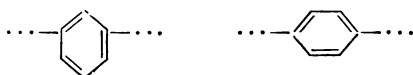
Прежде чем переходить к подробному рассмотрению вопросов, относящихся к влиянию строения полимеров на их свойства, будет полезно посмотреть на всю проблему в целом, чтобы убедиться в том, что строение звена макромолекулы в значительной мере определяет свойства всей группы полимеров, содержащих это характерное звено.

На рис. 7 показана диаграмма, иллюстрирующая тот интервал, в котором лежат температуры плавления или размягчения линейных полимеров, принадлежащих к различным классам [3].

Из этой диаграммы ясно видно то различие, которое характерно для каждого типа полимеров. Температуры плавления, лежащие ниже нуля, встречаются лишь у полимерных простых виниловых эфиров, гетероцепных простых и сложных полиэфиров и полисилоксанов.

Чем выше поднимаемся мы по шкале температур, тем меньше представителей полимеров остается на диаграмме. Для основной массы полимеров характерен температурный интервал до 200—300° С и только такие группы полимеров, как полифенилены, полиарилаты, полибензимидазолы, полисилоксаны, полихелаты, полипиромеллитимиды, полипиразолы и пирроны, имеют много представителей, которые плавятся выше 300° С. Если обратить внимание на строение элементарного звена перечисленных полимеров, то легко заметить, что почти все они имеют в своем составе циклы, т. е. относятся к группе циклоцепных полимеров или содержат в своей цепи кремний, кислород и другие элементы. Наличие различных циклов в цепи макромолекулы у циклоцепных полимеров, как мы увидим дальше, сообщает ей большую жесткость и является причиной возникновения больших межмолекулярных сил, обеспечивающих высокую температуру плавления. Такие циклоцепные полимеры включают различные циклические группировки, примеры которых приведены ниже.

м- и *п*-Фениленовая группировка



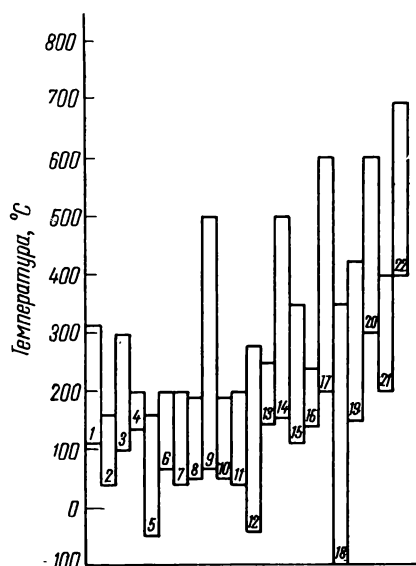
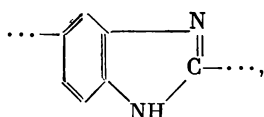


Рис. 7. Интервалы, в которых лежат температуры плавления (размягчения) различных классов полимеров [3]

1 — полимерные углеводороды; 2 — полимерные хлорпроизводные углеводородов; 3 — полифторуглеводороды; 4 — полимерные спирты; 5 — полимерные виниловые эфиры (простые); 6 — полимерные виниловые эфиры (сложные); 7 — полимерные акриловые эфиры; 8 — полимерные диены; 9 — полифенилены; 10 — полиэфиры простые; 11 — полиацетали; 12 — сложные полиэфиры; 13 — поликарбонаты; 14 — полиарилаты; 15 — полиамиды; 16 — полиуретаны; 17 — полибензимидазолы; 18 — полисилоксаны; 19 — полихелаты; 20 — полипиромеллитимиды; 21 — полипиразолы; — пирроны

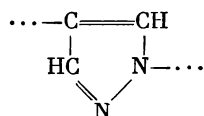
присутствует в полифениленах, полиарилатах, некоторых полисилоксанах.

Бензимидазольная группа



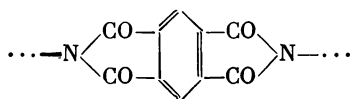
состоящая из бензольного кольца, конденсированного с имидазольным, входит в состав полибензимидазолов.

Пиразольная группа

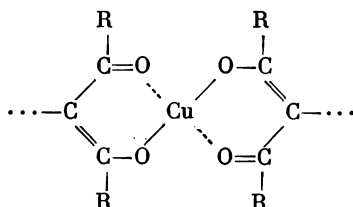


включается в цепь полипиразолов.

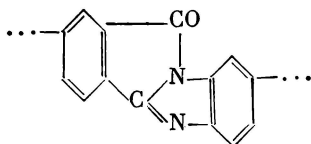
Полиимиды имеют в своей цепи изоиндолоновую группу



Полихелаты, представляющие собой внутрикомплексные полимеры, имеют в своей макромолекуле два шестизвенных кольца, связанных через общий атом металла, как, например,



Полиимидазопирролоны, или полибензоилбензимидазолы, сокращенно называемые пирроны, содержат в своей цепи бензольные кольца, конденсированные с имидазольными и пирролоновыми пятизвенными циклами с образованием так называемой лестничной структуры, обеспечивающей высокую теплостойкость полимера строения



В противоположность циклоцепным полимерам, обычные линейно-цепные полимеры, примером которых являются многочисленные винильные полимеры, представляют собой следующую углеводородную цепочку $\dots-\text{CH}_2-\text{CHX}-\dots$. Большая гибкость подобной цепи и слабые межмолекулярные силы обуславливают более низкие температуры плавления таких и подобных им полимеров.

Таким образом, даже при самом беглом просмотре полимерных структур выявляется совершенно определенная зависимость теплостойкости различных групп полимеров от строения звена.

НЕКОТОРЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРА ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА

Больше всего данных о количественных зависимостях между строением звена и теплостойкостью полимера имеется в области гетероцепных высокомолекулярных соединений. На примере некоторых полиамидов с четным числом атомов углерода в звене Шампетье и Эльон [9], а также Хилл и Уокер [10] отметили наличие графической зависимости между температурой плавления и числом атомов углерода в звене у этих полимеров.

Исследовав большое количество полиамидов, полиэфиров и других гетероцепных полимеров, Коршак, Фрунзе и др. [3, 12—19] пришли к выводу, что в полимерах, не содержащих боковых групп, имеется прямая количественная связь между содержанием гетероатомов в полимерной цепи и температурой плавления или размягчения гетероцепных полимеров. Эта зависимость в общем виде выражается уравнением прямой линии

$$T = ax + b,$$

где T — температура плавления или размягчения полимера; x — гетероцепная характеристика; a — коэффициент, характерный для определенного ряда полимеров; b — свободный член, характеризующий свойства основной цепи.

В случае полиметиленовой цепи свободный член уравнения имеет значение 110 или 125 (см. стр. 43). Гетероцепная характеристика x представляет собой отношение числа гетероатомов к метиленовым группам, выраженное в молярных процентах, т. е. ее можно рассматривать как количество гетероатомов, приходящееся на 100 метиленовых групп цепи. В этом конкретном случае уравнение для полиамидов будет следующее:

$$T = ax + 110.$$

Исследуя эти зависимости на полиамидах, Коршак и Фрунзе [12, 21] предложили рассматривать последние как сополимеры полиэтилена и изоциановой кислоты (HNCO) и показали, что взаимное расположение этих компонентов не оказывает влияния на температуру плавления

Таблица 10
Температура плавления и размягчения некоторых полимеров

Полимер	Т. пл., °C	Т. размягч., °C	Т. пл. — т. размягч. (°C)	Литературная ссылка
Полигексаметиленадипинамид	265	250	15	} [16]
Полигексаметиленсебацинамид	225	210	15	
Поликапронамид	285	215	10	} [22]
Полиэнантамид	232	223	9	
Поликаприламид	198	178	20	
Полипеларгонамид	209	195	14	
Поликапринамид	192	175	17	
Полиундеканамид	192	180	12	

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

Было показано, что это справедливо не только в ряду полиамидов, но и для других гетероцепных полимеров (полимочевины, полиуретаны, полиэферы, полиангидриды и др.). Во всех этих рядах была найдена линейная зависимость между содержанием гетероцепных группировок и этиленовых звеньев, причем графики температур плавления пересекаются в точке, соответствующей температуре плавления полиэтилена, т. е. тогда, когда число амидных или других гетероатомов или групп равно нулю [12, 21] (см. стр. 39).

Следует оговориться, что обычно в литературе указывают температуру плавления, определяемую в капилляре или по термомеханическим кривым. Эта температура является собственно температурой размягчения и лежит всегда ниже температуры плавления кристаллической фазы, определяемой с помощью поляризационного микроскопа или дилатометрическим путем.

Формула для вычисления температуры плавления кристаллической фазы полиамидов в этом случае следующая:

$$T = ax + 125,$$

т. е. отличается от указанной выше.

Поэтому при пользовании этими формулами всегда следует учитывать, какую температуру плавления имеют в виду, так как не учитывая этого обстоятельства можно прийти к значительной ошибке в расчетах.

В табл. 10 приведены для сравнения температуры размягчения и плавления кристаллов для некоторых полимеров.

В табл. 11, приведены температуры плавления, гетероцепные характеристики, а также величины коэффициента a для ряда полимеров.

Эти полимеры разбиты на ряд групп, различающихся по природе гетероатома (азот, кислород и сера), по количеству метиленовых групп в звене и по различным сочетаниям четных и нечетных единиц в остатке кислоты и диамина. Как видно из данных табл. 11, величины a во всех однотипных группах имеют близкие значения.

На рис. 8 приведен график, показывающий изменение температуры размягчения различных типов полиамидов в зависимости от строения звена. В каждом ряду одинаково построенных полиамидов существует линейная зависимость между температурой размягчения и гетероцепной характеристикой. Угол наклона линий, выражающих зависимость темпе-

Т а б л и ц а 11
Температура плавления и размягчения различных полиамидов
[14, 16, 17, 21, 23—25]

Полиамид	Формула звена	Гетеро- цепная характе- ристика	Т. раз- мягч., °C	α
<i>I. Полиамиды из кислот и диаминов с четным числом метиленовых групп</i>				
Поли- ω -энантоамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	16,66	223; 232 *	6,68
Поли- ω -пеларгонамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	12,50	178; 198 *	6,80
Поли- ω -ундеканамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	10,00	180; 192 *	7,00
Поли- ω -маргаринамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	6,25	150	6,40
Полиэтиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	20,00	254	7,02
Политетраметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	25,00	280	6,80
Политетраметиленсуберинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	20,00	250	7,00
Политетраметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	16,66	232	7,32
Полигексаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	20,00	250; 265 *	7,00
Полигексаметиленсуберинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	16,66	225	6,94
Полигексаметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	14,28	210; 225 *	7,00
Полиоктаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	16,66	235	7,50
Полиоктаметиленсуберинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	14,28	205	6,65
Полиоктаметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	12,50	197	6,96
Полидекаметиленоксамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-\text{COCO}-$	20,00	229	5,95
Полидекаметиленсуберинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	12,5	208	7,84
Полидекаметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	11,11	194	7,56
Полидодекаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	12,5	208	7,84
Полидодекаметиленсебацин- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	10,00	171	6,10
		Среднее		7,03

*II. Полиамиды из дикарбоновых кислот с нечетным числом метиленовых групп
и диаминов с четным*

Политетраметиленипимелин- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	22,22	233	5,53
Политетраметиленазелаинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	18,18	223	6,21
Политетраметилениннанамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_9\text{CO}-$	15,38	208	6,37
Политетраметилениундекан- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	13,33	209	7,42
Полигексаметиленпимелин- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	18,18	202	5,06
Полигексаметиленазелаинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	15,38	205	6,18
Полиоктаметиленазелаинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	13,33	201	6,82
Полидекаметиленундеканамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	9,52	170	6,30
		Среднее		6,23

*III. Полиамиды из дикарбоновых кислот с четным числом метиленовых групп
и диаминов с нечетным числом*

Полипентаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	22,22	223	5,08
Полипентаметиленсуберин- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	18,18	202	5,06

Таблица 11 (окончание)

Полиамид	Формула звена	Гетеро- цепная характери- стика	Т. раз- мягч., °C	α
Полипентаметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	15,38	195	5,52
Полипентаметилендодекан- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	11,76	178	5,77
Полипентаметилентетрадекан- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}-$	10,52	167	5,42
Полипентаметиленгексадекан- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}-$	9,52	167	5,97
Полигептаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	18,18	226	6,38
Полигептаметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	13,33	187	5,77
Полинонаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	15,38	204	6,11
Полинонаметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	11,78	174	5,35
Полинонаметилендеканамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	10,52	175	6,18
Полиундекаметиленсебацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	10,52	168	5,51
Поли- ω -капронамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	20,00	215	5,25
Поли- ω -каприламид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	14,28	178	4,76
Поли- ω -капринамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	11,11	175	5,85
Среднее				5,60

IV. Полиамиды из дикарбоновых кислот и диаминов с нечетным числом метиленовых групп

Полипентаметиленпимелин- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	20,00	183	3,65
Полипентаметиленазелаинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	16,66	178	4,08
Полипентаметиленнонанамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	13,33	175	4,87
Полипентаметиленундекан- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	12,50	176	5,28
Полигептаметиленпимелин- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	16,66	196	5,16
Полинонаметиленазелаинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	12,50	163	4,24
Среднее				4,54

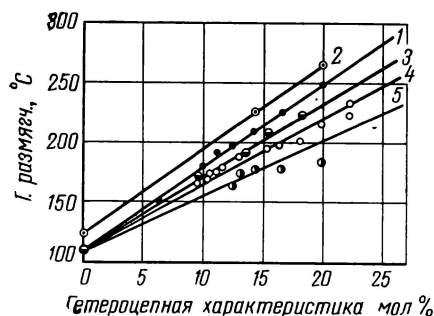
V. Полиамиды из диаминов и кислот, содержащих эфирный и тиоэфирный кислород

Поли-(γ , γ' -диаминопроп- окси-1,2-этан)адипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	33,33	175	1,95
Поли-(γ , γ' -диаминопроп- окси-1,2-этан)себацинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	25,00	157	1,88
Среднее				1,91
Полигексаметилендио- валерамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4-\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	21,42	180	3,26
Полигексаметилендио- дипропионамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_3-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$	30,00	200	3,00
Среднее				3,13

* Температура плавления кристаллической фазы.

Рис. 8. Зависимость температуры размягчения от гетероцепной характеристики в ряду полиамидов

1 — диамин и кислота с четным числом CH_2 -групп; 2 — то же (по уточненным данным); 3 — диамин с четным, кислота с нечетным числом CH_2 -групп; 4 — диамин с нечетным, кислота с четным числом CH_2 -групп; 5 — диамин и кислота с нечетным числом CH_2 -групп



ратуры плавления (размягчения) от гетероцепной характеристики, изменяется в соответствии со строением звена. Наибольший угол наклона у полиамидов, полученных из кислот и диаминов с четным числом метиленовых групп в молекуле. Интересно отметить, что безразлично, находится нечетное число метиленовых групп в диамине или в дикарбоновой кислоте. В том случае, когда полиамид содержит дикарбоновую кислоту с четным числом метиленовых групп и диамин с нечетным, угол наклона соответствующей прямой больше, чем в том случае, когда полиамид получен из дикарбоновой кислоты с нечетным числом метиленовых групп и диамина с четным числом метиленовых групп в молекуле. Наименьший угол наклона наблюдается для полиамидов, полученных из дикарбоновой кислоты и диамина с нечетным числом метиленовых групп в молекуле. При этом оказывается, что полиамиды из ω -аминокислот и из диаминов и дикарбоновых кислот попадают в одни и те же группы и величины α оказываются у них одинаковыми.

Нами были рассмотрены также гомологические ряды полимочевин, полиуретанов, полиэфиров и полиангидридов.

Как видно из табл. 11—13, в этих рядах полимеров наблюдается такая же зависимость. Однако эти классы соединений были рассмотрены нами кратко.

На рис. 9 видно, что линейная зависимость между температурами размягчения и величинами гетероцепной характеристики наблюдается и в гомологических рядах полимочевин, полиуретанов и полиангидридов,

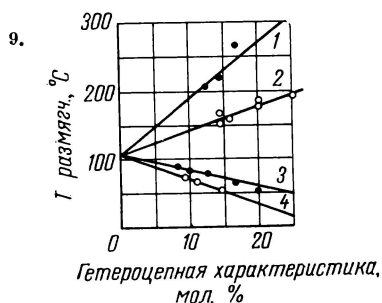


Рис. 9. Зависимость температуры размягчения от гетероцепной характеристики для полимеров

1 — полимочевин; 2 — полиуретанов; 3 — полиангидридов с четными звеньями; 4 — то же, с нечетными звеньями



Рис. 10. Зависимость температуры размягчения от гетероцепной характеристики в ряду полиэфиров

1 — гликоль с четным числом CH_2 -групп; 2 — кислота с нечетным числом CH_2 -групп, гликоль с четным числом CH_2 -групп

Таблица 12

Температура размягчения полиуретанов, полимочевин и полиангидридов [24, 26]

Исходные компоненты	Формула звена	Гетеро- цепная характери- стика	Т. раз- мягч., °С	α
<i>I. Полиуретаны</i>				
Тетраметиленгликоль и тетраметилендиизоцианат	$-(CH_2)_4O-CO-NH(CH_2)_4NH-CO-O-$	25	193	3,32
Гексаметиленгликоль и тетраметилендиизоцианат	$-(CH_2)_6O-CO-NH(CH_2)_4NH-CO-O-$	20	180	3,50
Декаметиленгликоль и тетраметилендиизоцианат	$-(CH_2)_{10}O-CO-NH(CH_2)_4NH-CO-O-$	14,28	171	4,27
Тетраметиленгликоль и гексаметилендиизоцианат	$-(CH_2)_4O-CO-NH(CH_2)_6NH-CO-O-$	20	184	3,65
Тетраметиленгликоль и октаметилендиизоцианат	$-(CH_2)_4O-CO-NH(CH_2)_8NH-CO-O-$	15,83	160	3,27
Гексаметиленгликоль и октаметилендиизоцианат	$-(CH_2)_6O-CO-NH(CH_2)_8NH-CO-O-$	14,28	153	3,01
Среднее				3,50
<i>II. Полимочевины</i>				
Гексаметилендиамин и гексаметилендиизоцианат	$-(CH_2)_6NH-CO-NH(CH_2)_6NH-CO-NH-$	16,66	270	9,60
Октаметилендиамин и гексаметилендиизоцианат	$-(CH_2)_8NH-CO-NH(CH_2)_6NH-CO-NH-$	14,28	220	7,70
Декаметилендиамин и гексаметилендиизоцианат	$-(CH_2)_{10}NH-CO-NH(CH_2)_6NH-CO-NH-$	12,50	210	8,00
Среднее				8,43
<i>III. Полиангидриды</i>				
а) С четным числом метиленовых групп				
Полисуберинангидрид	$-(CH_2)_4CO-O-CO-$	16,66	65	-2,70
Полисебадинангидрид	$-(CH_2)_6CO-O-CO-$	12,50	79	-2,48
Полидекандикарбонангидрид	$-(CH_2)_{10}CO-O-CO-$	10,00	85	-2,50
Полидодекандикарбонангидрид	$-(CH_2)_{14}CO-O-CO-$	8,33	89	-2,52
Среднее				-2,55
б) С нечетным числом метиленовых групп				
Полипимелинангидрид	$-(CH_2)_5CO-O-CO-$	20,00	53—55	-2,85
Полиазелаинангидрид	$-(CH_2)_7CO-O-CO-$	14,28	53	-3,99
Полинонандикарбонангидрид	$-(CH_2)_9CO-O-CO-$	11,11	69—70	-3,69
Полиундекандикарбонангидрид	$-(CH_2)_{11}CO-O-CO-$	9,09	76—78	-3,74
Среднее				-3,6

Т а б л и ц а 13
Температура размягчения полиэфиров [27]

Полимер	Формула звена	Гетеро- цепная характе- ристика	Т. раз- мягч., °C	α
<i>Полиэфиры</i>				
а) Из дикарбоновых кислот и гликолей с четным числом метиленовых групп				
Полигексаметиленадипинат	$-(CH_2)_6O-CO(CH_2)_4CO-O-$	20,00	55	-2,75
Полигексаметиленсуберинат	$-(CH_2)_6O-CO(CH_2)_6CO-O-$	16,66	61	-2,94
Полигексаметиленсебацинат	$-(CH_2)_6O-CO(CH_2)_8CO-O-$	14,28	65	-3,15
Полидекаметиленадипинат	$-(CH_2)_{10}O-CO(CH_2)_4CO-O-$	14,28	70	-2,80
Полидекаметиленсуберинат	$-(CH_2)_{10}O-CO(CH_2)_6CO-O-$	12,50	70	-3,20
Полидекаметиленсебацинат	$-(CH_2)_{10}O-CO(CH_2)_8CO-O-$	11,11	71	-3,51
Полиэйкозаметиленадипинат	$-(CH_2)_{20}O-CO(CH_2)_4CO-O-$	8,33	85	-3,00
Полиэйкозаметиленсуберинат	$-(CH_2)_{20}O-CO(CH_2)_6CO-O-$	7,69	86	-3,12
Полиэйкозаметиленсебацинат	$-(CH_2)_{20}O-CO(CH_2)_8CO-O-$	7,14	87	-3,22
Среднее				-3,03
б) Из дикарбоновых кислот с нечетным и гликолей с четным числом метиленовых групп				
Полигексаметиленглутарат	$-(CH_2)_6O-CO(CH_2)_3CO-O-$	21,11	28	-3,88
Полигексаметиленпимелинат	$-(CH_2)_6O-CO(CH_2)_5CO-O-$	18,18	52	-3,19
Полигексаметиленазелаинат	$-(CH_2)_6O-CO(CH_2)_7CO-O-$	15,38	52	-3,76
Полидекаметиленглутарат	$-(CH_2)_{10}O-CO(CH_2)_3CO-O-$	15,38	55	-3,57
Полидекаметиленпимелинат	$-(CH_2)_{10}O-CO(CH_2)_5CO-O-$	13,33	63	-3,52
Полидекаметиленазелаинат	$-(CH_2)_{10}O-CO(CH_2)_7CO-O-$	11,76	67	-3,65
Полиэйкозаметиленглутарат	$-(CH_2)_{20}O-CO(CH_2)_3CO-O-$	8,69	77	-3,79
Полиэйкозаметиленпимелинат	$-(CH_2)_{20}O-CO(CH_2)_5CO-O-$	8,00	82	-3,50
Полиэйкозаметиленазелаинат	$-(CH_2)_{20}O-CO(CH_2)_7CO-O-$	7,40	84	-3,51
Среднее				-3,60

причем наклон линий при переходе от полимочевин к полиуретанам и к полиангидридам резко меняется: в то время как у первых двух классов соединений с ростом гетероцепной характеристики заметно возрастает температура размягчения, у полиангидридов наблюдается обратная картина — с ростом гетероцепной характеристики температура размягчения понижается.

Аналогичная зависимость наблюдается у полиэфиров (см. рис. 10), причем и в этом случае имеются отличия между полиэфирами из дикарбоновых кислот с четным числом метиленовых групп в молекуле и полиэфирами, полученными из кислот с нечетным числом метиленовых групп.

Для полиэфиров, так же как и для полиангидридов, температура размягчения понижается с увеличением гетероцепной характеристики. По-видимому, это различие между полиэфирами и полиангидридами, с одной стороны, и всеми полимерами, содержащими азот в цепи, с другой стороны, определяется тем обстоятельством, что амидные группы, благодаря способности к образованию водородных связей, увеличивают проч-

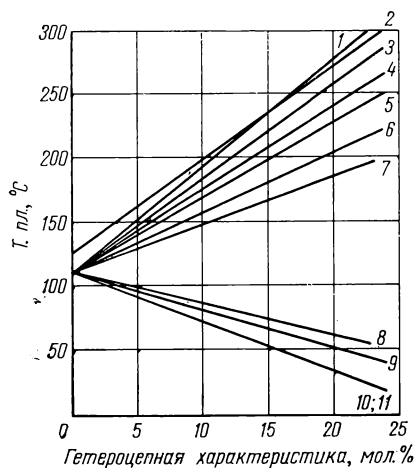


Рис. 11. Зависимость температуры плавления (размягчения) гетероцепных полимеров от гетероцепной характеристики

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

ность связей отдельных цепей друг с другом, что и сопровождается ростом температуры плавления. Наоборот, у полиэфиров и полиангидридов, имеющих эфирные кислородные связи, которые как бы «размягчают» структуру цепи, температура плавления понижается при увеличении гетероцепной характеристики.

На рис. 11 приведен общий график, полученный для всех упомянутых классов полимеров. Для каждой из рассмотренных групп соединений были составлены уравнения, которые различаются лишь величиной константы a , т. е. углом наклона соответствующей прямой к оси абсцисс, как показано на рис. 11. Эти уравнения собраны в табл. 14.

Угол наклона прямых меняется в зависимости от природы гетеросвязи. Наибольший угол наклона имеет график для полимочевин. Затем идут полиамиды, сначала с четным числом метиленовых групп, далее с различными комбинациями нечетных звеньев. После этого идут полиуретаны.

Вторая группа соединений, у которых тангенс угла наклона имеет отрицательную величину, включает последовательно полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп, полиэфиры с четным числом метиленовых групп в звене, полиэфиры и полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп в звене.

Интересно отметить, что линии для двух последних соединений сливаются, и точки, соответствующие им, хорошо ложатся на одну прямую.

Следует оговориться, что нами были взяты, в основном, такие соединения, у которых гетероцепная характеристика имела среднее значение, так как, например, в ряду полиэфиров при больших значениях гетероцепной характеристики отмечается отсутствие плавной закономерности, что связано, по-видимому, с полярным влиянием большого количества карбонильных групп в молекуле этих полиэфиров.

Как видно из рис. 11, все линии, выражающие зависимость температуры плавления от гетероцепной характеристики, пересекают ось ординат в одной точке около 110°C . Величина x здесь равна нулю, т. е. в этой

Таблица 14

Уравнения, выражающие зависимость между температурой плавления и гетероцепной характеристикой различных групп полимеров [12, 17, 21]

Группа полимеров	Уравнение
Поли мочевины с четным числом метиленовых групп в звене	$y = 8,4x + 110$
Полиамиды с четным числом метиленовых групп в звене	$y = 7,0x + 110$
Те же полиамиды по другим данным*	$y = 7,0x + 125$
Полиамиды из дикарбоновых кислот с нечетным и диаминов с четным числом метиленовых групп	$y = 6,2x + 110$
Полиамиды из дикарбоновых кислот с четным и диаминов с нечетным числом метиленовых групп	$y = 5,6x + 110$
Полиамиды из дикарбоновых кислот и диаминов с нечетным числом метиленовых групп	$y = 4,5x + 110$
Полиуретаны с четным числом метиленовых групп в звене	$y = 3,5x + 110$
Полиамиды с сульфидной серой в цепи	$y = 3x + 110$
Полиамиды с эфирным кислородом в цепи	$y = 1,9x + 110$
Полиангидриды с четным числом метиленовых групп в звене	$y = -2,5x + 110$
Полиэфир с четным числом метиленовых групп в звене	$y = -3x + 110$
Полиэфир с нечетным числом метиленовых групп в звене	$y = -3,6x + 110$
Полиангидриды с нечетным числом метиленовых групп	$y = -3,6x + 110$

* Взяты точки плавления кристаллической фазы.

точке макромолекулы представляют собой целиком полиметиленовые цепи. Нужно отметить, что на графике величина отсекаемого отрезка на оси ординат сильно зависит от способа определения температуры плавления. Так, линия 2 на рис. 8, показывающая зависимость температуры плавления в ряду четных полиамидов, построена на основании определения температуры исчезновения кристаллической фазы для полигексаметиленадипинамида (265° С) [10, 28] и аналогичных наших данных для полигексаметиленсебацинамида (225° С). В этих случаях температуры плавления оказались выше обычных на 15° С и поэтому точка пересечения этой линии по оси ординат находится не при 110°, а при 125° С.

Из сказанного, очевидно, можно сделать вывод, что точка пересечения прямой с осью ординат лежит в области температуры плавления полиэтилена. Известно, что температура плавления последнего по различным данным меняется в довольно широком интервале. Ширина этого интервала зависит как от способа определения температуры плавления, так и от природы исследуемого полиэтилена, его молекулярного веса и других характеристик. Полиэтилен, полученный при высоком давлении, плавится при температуре, которая по данным различных авторов лежит между 104 и 111° С, а полиэтилен, полученный при низком давлении, между 124 и 133° С [29, 30]. Полиметилден же, полученный при распаде диазометана, плавится при 128° С [31].

Учитывая эти обстоятельства, следует признать, что имеется достаточно хорошее соответствие между выводами, вытекающими из предложенных уравнений, и данными опыта.

Линейная зависимость температуры плавления от гетероцепной характеристики у рассмотренных нами групп гетероцепных полимеров

показывает, что существует прямая и достаточно простая взаимосвязь между физическими свойствами и строением этих полимеров.

Геци [32] предложил следующее уравнение для вычисления температуры плавления линейных полимеров:

$$\frac{M_{\kappa}}{T_{f\infty}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{M}{T_f} \right)_i,$$

где M — молекулярный вес звена; $T_{f\infty}$ — температура плавления линейного полимера, не зависящая от молекулярного веса; $(M/T_f)_i$ — молярный обратный инкремент точки плавления отдельных групп атомов. После преобразования получаем следующее выражение:

$$T_{f\infty} = \frac{M_{\kappa}}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{M}{T_f} \right)_i}.$$

С помощью этого уравнения Геци вычислил температуру плавления ряда полимеров, используя «молярные обратные инкременты точки плавления», приведенные в табл. 15.

Таблица 15
Молярные обратные инкременты точек
плавления некоторых групп атомов [32]

Группа атомов	Молярные обратные инкременты точек плавления, °K ⁻¹
—CH ₂ —	0,034
Аддитивный член в случае нечетных CH ₂ -участков	0,003
—COO—	0,189
—OCONH—	0,128
—CONH—	0,058

Вычисленные им температуры плавления полиэфиров хорошо совпадали с литературными данными. Для полиамидов и полиуретанов совпадение было несколько хуже. Для полиамидов, состоящих из компонентов с нечетным числом CH₂-групп, совпадение было плохим, наблюдались отклонения до 30 %.

Бимен [33] предложил метод для определения температур стеклования полиамидов, основанный на соответствии этих величин для разных полиамидов. В основу предложенного метода положена следующая схема рассуждения. Например, полиамид X—Y имеет температуру стеклования 100° С, поэтому полимеру X—Y приписывается характерное число 100. Если компонент X имеет характерное число нуль, то компонент Y будет иметь характерное число 200, чтобы среднее характерное число для данного полиамида равнялось 100, т. е. $(0 + 200)/2 = 100$. Таким образом, зная температуры стеклования полиамидов W—Y и X—Z, можно найти характерные числа для составляющих W и Z, а с их помощью и характерное число для полимера W—Z. Тогда температуру стеклования полиамида W—Z определяют по формуле: $T_{\text{стекл}} = 0,5 \times [\text{характерное число диамида} + \text{характерное число дикарбоновой кислоты}]$.

В табл. 16 приведены температуры стеклования различных полиамидов, найденные опытным путем [34—38] и вычисленные по данному

Таблица 16

Температуры стеклования полиамидов

Исходные мономеры		Характерное число		Т. стекл., °C		Литературная ссылка
диамин	дикарбоновой кислоты	диамин	дикарбоновой кислоты	вычисленная [33]	найденная	
Гексаметилендиамин	Себацಿನовая	75	5	40	30	[100]
То же	Адипиновая	75	75	75	50	[101]
»	Флуорен-9,9-дикарбоновая	75	165	120	45—85	[99]
»	Дифеновая	75	165	120	122	
»	Изофталевая	75	185	130	127	
м-Ксилилендиамин	Себацಿನовая	145	5	75	130	[98]
То же	Адипиновая	145	75	110	—	[99]
»	Флуорен-9,9-дикарбоновая	145	165	155	73	
»	Дифеновая	145	165	155	150	
м-Ксилилендиамин	Изофталевая	145	185	165	159	[99]
Флуорен-9,9-дипропиламин	Себацಿನовая	165	5	85	165	
То же	Адипиновая	165	75	120	85	[99]
»	Флуорен-9,9-дикарбоновая	165	165	165	120	
»	Дифеновая	165	165	165	165	
»	Изофталевая	165	185	175	175	[102]
Пиперазин	Себацಿನовая	200	5	102	82	
То же	Адипиновая	200	75	137	126	[98]
»	Флуорен-9,9-дикарбоновая	200	165	182	145	[99]
»	Дифеновая	200	165	182	193	
»	Изофталевая	200	185	192	192	

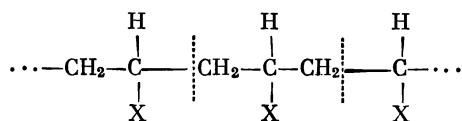
методу. В качестве примера рассмотрим определение температуры стеклования полиамида 6-6. За исходную величину принимается температура стеклования полиамида F-F, равная 165° C. Исходя из того, что этот полиамид состоит из компонентов, содержащих одинаковое число углеродных атомов, следует приписать характерное число 165 диамиину F и дикарбоновой кислоте F. Зная температуру стеклования полиамида 6-F, равную 120° C, определяем характерное число для диамина 6, которое оказывается равным: $(120 \cdot 2) - 165 = 75$.

В полиамиде 6-6 характерное число для дикарбоновой кислоты также должно быть 75. Следовательно, температура стеклования полиамида 6-6 должна равняться 75° C, что и есть на самом деле.

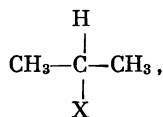
Исходя из известных значений температур стеклования полиамидов, содержащих F-диамин и F-дикарбоновую кислоту, были вычислены температуры стеклования двенадцати других полиамидов (см. табл. 16), которые хорошо согласовались с найденными на опыте [33]. Этот метод пригоден и для вычисления температур стеклования смешанных полиамидов, если известен их состав [33].

В области карбоцепных полимеров Цутти и Витворт [39] сделали попытку связать температуру стеклования винильных полимеров со свойствами низкомолекулярных моделей звена. Они нашли, что имеется

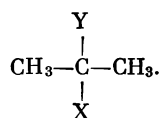
соответствие между температурами стеклования полимеров и такими свойствами их модельных соединений, как теплота парообразования и температура кипения. Под модельными соединениями понимается низкомолекулярный аналог сегмента, как, например, для полимера



модельным соединением будет



а в случае винилиденовых полимеров формула модельных соединений будет



В табл. 17 приведены температуры стеклования ряда полимеров, а также температуры кипения и скрытые теплоты парообразования соответствующих модельных соединений. При графическом изображении зависимости теплот парообразования модельных соединений от температуры стеклования соответствующих полимеров наблюдается линейная зависимость (см. рис. 12).

Получены две прямые: нижняя — для частично кристаллических полимеров и верхняя — для аморфных винильных и винилиденовых полимеров. Весьма интересным является то, что обе прямые пересекаются в точке, соответствующей полиэтилену, который таким образом относится

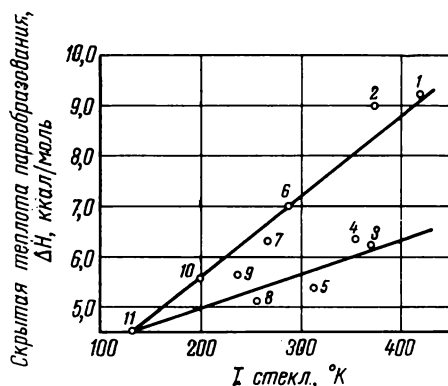
Т а б л и ц а 17

Температуры стеклования полимеров и температуры кипения и скрытые теплоты парообразования модельных соединений [39]

№ п/п	Полимер	Т. стекл., °К	Соответствующее модельное соединение	Температура кипения модельного соединения, °С	Скрытая теплота парообразования модельного соединения, $\Delta H_{\text{исп}}$, ккал/моль
1	Поли- α -метилстирол	420	<i>трет</i> -Бутилбензол	169	9,2
2	Полистирол	373	Изопропилбензол	152	9,0
3	Поливинилбромид	373	Изопропилбромид	59	6,2
4	Поливинилхлорид	354	Изопропилхлорид	36	6,3
5	Поливинилфторид	314	Изопропилфторид	—9	5,4
6	Поливинилиденхлорид	288	2,2-Дихлорпропан	69	7,0
7	Поли-3,3-диметилпропан	263	2,2-Диметилбутан	50	6,3
8	Полипропилен	253	Изобутан	—12	5,1
9	Поливинилиденфторид	236	2,2-Дифторпропан	0	5,6
10	Полиизобутилен	199	Неопентан	10	5,5
11	Полиэтилен [127]	143	Пропан	—42	4,5

Рис. 12. Зависимость температуры стеклования полимеров от скрытой теплоты парообразования модельных соединений [39]

Цифры у кружочков соответствуют номерам соединений в табл. 17



к обеим группам. Интересно также, что точка стеклования полистирола лежит на прямой, характерной для аморфных полимеров, хотя известно, что температуры стеклования аморфного и кристаллического полистирола одинаковы.

Эти зависимости Цутти и Витворт [39] объясняет тем, что стеклование полимера связано с аморфной фазой и определяется подвижностью коротких сегментов цепи и влиянием тех межмолекулярных сил, от которых зависят также и теплоты парообразования низкомолекулярных жидкостей.

Кроме рассмотренных нами исследований Шампетье и Эльона [9], Хилла и Уокера [10], Коршака и Фрунзе [20, 21], Геци [32], Бимена [33], Цутти и Витворта [39] вопросам зависимости температуры плавления (размягчения, стеклования) от различных факторов были посвящены исследования других авторов [40—44].

Так, Коршак и Виноградова [40, 41] рассмотрели зависимость температуры плавления полиэфиров от энергии когезии и показали определенную связь между ними. Эти работы будут нами рассмотрены подробнее в главе 2 (см. стр. 194).

Федотова и др. [42] предложили уравнение, связывающее температуры плавления полиамидов и полиуретанов с числом метиленовых групп и ароматических колец в звене:

- 1) $T_{\text{пл}} = 375 - 11,1n + 20m$,
- 2) $T_{\text{пл}} = 375 - 11,1n + 20m^2$,
- 3) $T_{\text{пл}} = 214 - 3,68n$,

где n — число метиленовых групп в звене; m — число фениленовых групп в звене. Уравнения 1 и 2 — для полиамидов и уравнение 3 — для полиуретанов. Недостатком этих уравнений является пригодность их в очень узком интервале составов.

Нудельман [43] рассмотрел некоторые вопросы взаимосвязи строения и температуры плавления полимеров.

Аскадский [44] рассмотрел вопрос о связи между строением звена и температурой стеклования аморфных ароматических полиэфиров (полиарилатов) и полиамидов и предложил следующее уравнение:

$$\lg T_{\text{стекл}} = \frac{d}{M} \sum_1^i k'_i - A,$$

где $T_{\text{стекл}}$ — температура стеклования; d — плотность полимера; M —

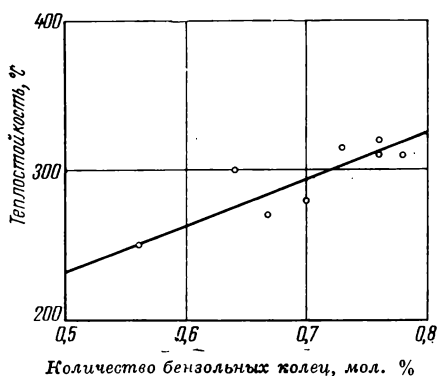


Рис. 13. Зависимость теплостойкости эпоксидных полимеров от количества бензольных колец в звене полимера [20]

молекулярный вес звена полимера; $\sum_1^i k'_i$ — постоянная величина для каждого конкретного полимера; A — константа для каждого ряда полимеров.

Величина $\sum_1^i k'_i$ получается сложением атомных инкрементов, характерных для каждого элемента и типа связи, входящих в состав полимера. Эти инкременты имеют следующие значения: для углерода $k'_C = 7,3$, для водорода $k'_H = 6,25$, для кислорода $k'_O = 8,7$, для азота $k'_N = 7,0$, для бензольного цикла $k'_{\text{бенз}} = 62,8$, для двойной связи $k'_{=} = 3,9$, для водородной связи $k'_{\text{в.св}} = 36,0$. В соответствии с формулой звена суммируются указанные инкременты и подставляются в уравнение. Величина A для полиарилатов равна $-0,94$. Для некоторых полиарилатов и полиамидов получено хорошее совпадение найденных и вычисленных величин температур стеклования.

Пользуясь этим уравнением, Аскадский [44] вычислил температуры стеклования полиметакриловых эфиров, приняв инкремент для карбоксильной группы $k'_{\text{COO}} = 24,2$ и для метиленовой группы $k'_{\text{CH}_2} = 16,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ и получил хорошее совпадение с опытными данными.

Соловьева [20] исследовала зависимость между содержанием бензольных колец в звене и теплостойкостью эпоксидных полимеров, полученных из диглицидных эфиров ряда различных бис-фенолов, которые были отверждены с помощью ангидрида тримеллитовой кислоты. На основании полученных результатов она предложила уравнение, связывающее температуру размягчения эпоксидных полимеров с содержанием бензольных колец в звене:

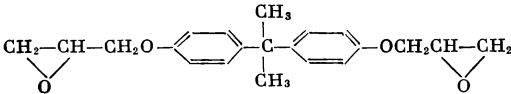
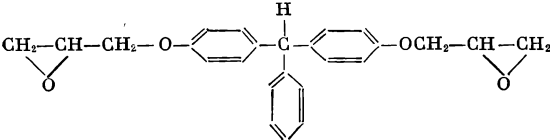
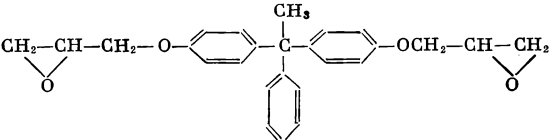
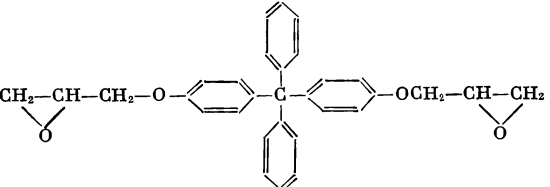
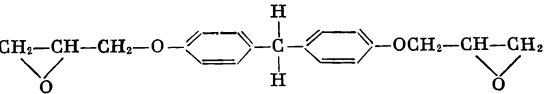
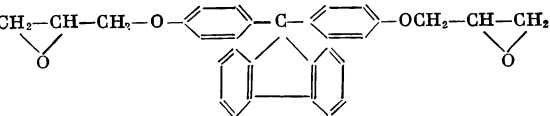
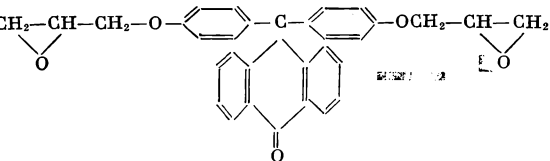
$$T = 306,6n + 78,71,$$

где T — теплостойкость полимера; n — число фениленовых и фенильных групп в звене, мол. %.

На рис. 13 приведен график, полученный Соловьевой [20], на котором показана вычисленная прямая изменения теплостойкости этих полимеров в зависимости от числа фенильных и фениленовых групп в звене и сопоставлена с опытными данными, приведенными в табл. 18. Как видно, между вычисленными и найденными величинами имеется хорошее совпадение. Отсюда можно сделать вывод, что для эпоксидных полимеров фактором, определяющим теплостойкость, является число фенильных и фениленовых групп, содержащихся в звене макромолекулы.

Т а б л и ц а 18

Теплостойкость некоторых эпоксидных полимеров * [20]

Формула исходного диглицидного эфира	Тепло- стойкость, °C **	Содержание бензольных колец в зве- не, мол. % ***
	250	0,56
	280	0,70
	270	0,67
	310	0,76
	300	0,64
	320	0,76
	315	0,73

* Эпоксидные полимеры были получены из указанных в таблице диглицидных эфиров, отверженных ангидридом тримеллитовой кислоты.

** Теплостойкость определена по термомеханической кривой.

*** Число бензольных колец в звене, деленное на вес звена отвержденного эпоксиды.

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ ЗВЕНА И ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ ПОЛИМЕРА

Следует заметить, что зависимости количественного характера, рассмотренные в предыдущем разделе, пока еще охватывают небольшой круг полимеров. Однако имеется большое количество экспериментальных данных, носящих полуколичественный, а чаще просто качественный характер, но тем не менее представляющих большой интерес для понимания интересующих нас зависимостей. Мы рассмотрим эти данные, попытавшись объединить их в некоторую систему, базирующуюся на рациональных основаниях.

Если исходить из строения звена, то мы можем представить себе несколько структурных единиц, усложнение и различные сочетания которых обуславливают все разнообразие известных нам полимеров. Так, например:

1. Полиметиленовая цепь, состоящая из метиленовых групп (включая и кратные связи):

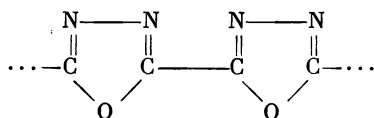


2. Полифениленовая цепь, состоящая из фениленовых групп, связанных в *о*-, *м*- или *п*-положении:

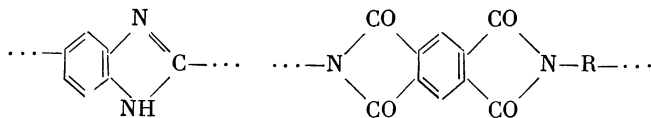


3. Полигетероцепная молекула, состоящая из метиленовых или фениленовых звеньев, связанных гетероатомами O, N, S и т. д.

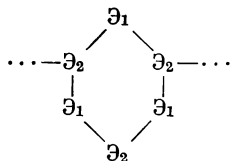
4. Полигетероцикленовая цепь, состоящая из остатков пяти- и шестизвенных ароматических гетероциклов (пиридин, пиримидин, хиноксалин, имидазол, бензимидазол, пиразол, тиазол, бензтиазол, оксадиазол и т. п.), связанных друг с другом в цепь, как например,



или конденсированных с другими карбо- или гетероциклами, как, например,

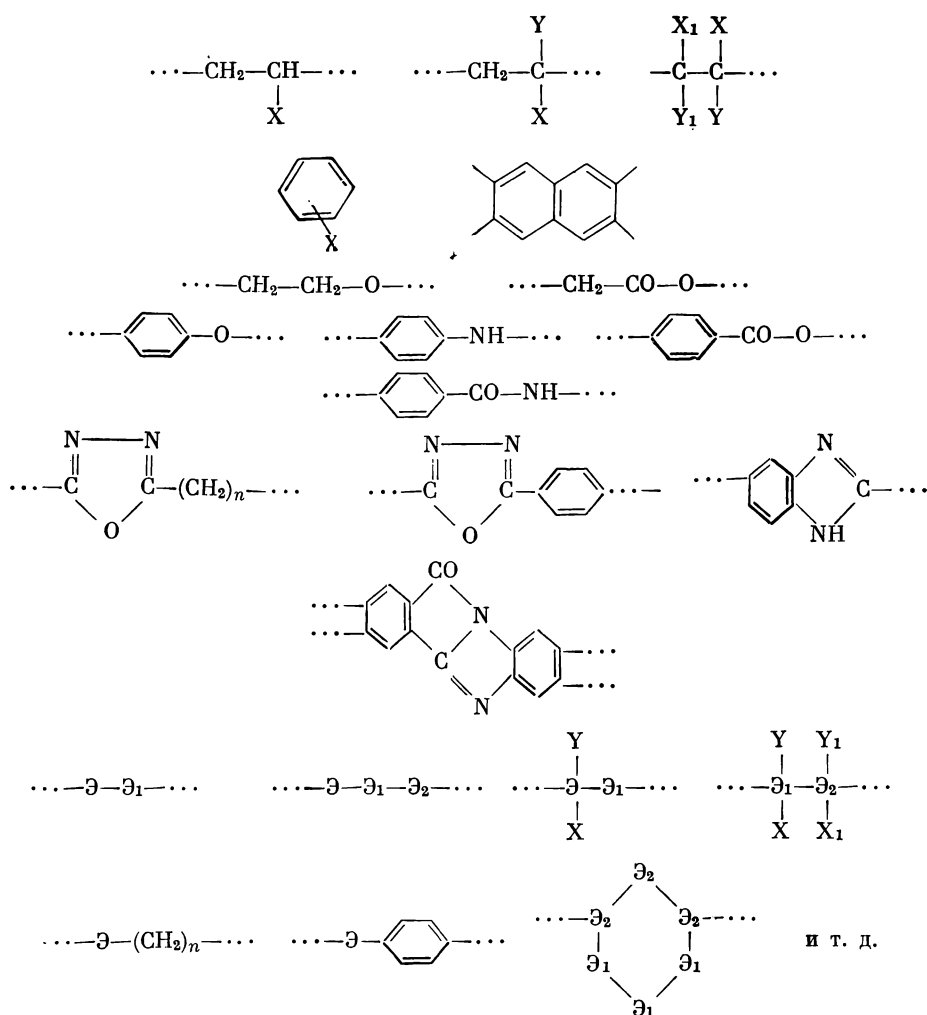


5. Полиэлементная цепь, состоящая из атомов одного или нескольких элементов, связанных друг с другом в прямую цепь $\dots-\text{Э}-\text{Э}-\dots$ или в кольца:



Каждая из этих структур различным образом усложняется путем постепенного замещения атомов водорода различными заместителями, а также путем введения в основную цепь атомов других элементов, таких, как, например, кислород, азот, сера, и др.

Наконец, в некоторых полимерных структурах мы встречаемся с разнообразными сочетаниями этих пяти основных структурных единиц и их производных.



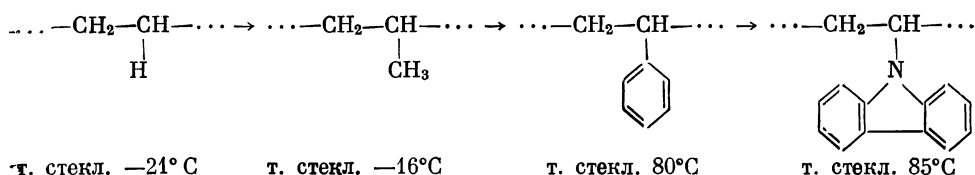
Воспользовавшись этой схемой, мы рассмотрим имеющийся экспериментальный материал о зависимости свойств от строения звена по отдельным группам полимеров.

Некоторые особенности строения звена, влияющие на теплостойкость

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению каждой группы полимеров, в отдельности мы вкратце отметим некоторые особенности строения звена общего порядка, которые существенно влияют на теплостойкость полимеров. К их числу относится наличие полярных групп, заместителей, симметрия звена. Полярные группы во всех типах полимеров, как правило, приводят к повышению температуры стеклования и плавления. Так, например, у полиэтилена точка стеклования лежит при -21°C . Замещение атомов водорода на полярные атомы галогенов приводит к повышению температуры стеклования (температура стеклования поливинилхлорида 80°C).

Введение боковых групп повышает температуру стеклования, как это можно видеть при сравнении полиэтилена с полипропиленом, полистиро-

лом и поливинилкарбазолом:



Симметрия звена также играет роль, как это можно увидеть на примере поливинилхлорида (т. стекл. 80°C) и поливинилиденхлорида (т. стекл. -17°C). Повышение симметрии приводит к снижению точки стеклования.

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Полиметилены

Полиметиленовые полимеры, которые можно рассматривать как производные полиэтилена, представляют большую группу практически важных соединений.

Полиэтилен с прямой цепью, получаемый при разложении диазометана, а также полиэтилен высокой плотности, образующийся при полимеризации этилена на катализаторе Циглера, плавится при $128-135^\circ\text{C}$.

Природа заместителей, входящих в винильную группу, оказывает существенное влияние на свойства полимеров. Введение больших заместителей, как правило, понижает температуру размягчения, в то время как небольшие и сильно полярные заместители, как, например, фтор, нитрильная группа, гидроксильная группа, приводят к повышению температуры размягчения, как это видно на примере поливинилфторида, поливинилового спирта и полиакрилонитрила.

В табл. 19 приведены радиусы различных атомов и групп для сравнения их относительных размеров и влияния их как заместителей на температуру размягчения соответствующих полимеров. Механизм этого влияния мы рассмотрим далее (см. стр. 141).

Полярность заместителей влияет на теплостойкость полимеров в ряде случаев довольно отчетливо. В табл. 20 приведены дипольные моменты некоторых модельных соединений полимеров винильного типа, которые можно рассматривать как гидрированный мономер. Большой дипольный момент этилцианида объясняет высокую температуру размягчения полиакрилонитрила. Однако полярность этилфторида и этилового спирта невелика и не объясняет высокой теплостойкости поливинилфторида и поливинилового спирта. Объяснение этому можно получить, учтя способность к кристаллизации у первого и наличие водородных связей у второго полимера.

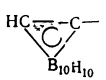
Введение одного заместителя в каждое звено полиэтилена приводит к понижению температуры размягчения во всех случаях атактических полимеров, кроме поливинилфторида и полиакрилонитрила, как это видно из данных табл. 21.

Влияние заместителей на температуру стеклования у эфиров полиакриловой кислоты проявляется весьма своеобразно (см. табл. 22).

Таким образом, мы видим, что замещение атома водорода у метиленовой группы другими атомами или группами оказывает большое влияние на температуру плавления полимера. При этом играет большую роль как природа заместителей, так и их количество и порядок расположения в цепи и в пространстве. Далее мы увидим, что, например, стереорегулярные полимеры, как правило, плавятся при более высокой температуре, чем полиэтилен (см. стр. 115).

Т а б л и ц а 19

Радиусы некоторых атомов и групп [45, 46]

Заместитель	Внутрен- ний * радиус, А	Внеш- ний ** радиус, А	Заместитель	Внутрен- ний * радиус, А	Внеш- ний ** радиус, А
H	0,30	1,17	Br	1,14	1,95
F	0,64	1,35	Si	1,17	—
O	0,66	1,38	Se	1,17	2,00
N	0,70	1,57	As	1,21	2,00
C	0,771	1,80	J	1,33	2,10
B	0,88	—	C ₆ H ₅ ***	—	3,10
Cl	0,99	1,80		—	4,00
S	1,04	1,85			
CH ₃ ***	—	1,90			
P	1,10	1,90			

* Внутренний, или атомный, радиус — расстояние между центрами атомов в одной и той же молекуле.

** Внешний, или межмолекулярный, радиус — расстояние между центрами различных молекул в кристалле.

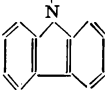
*** В данном случае приведен радиус шара, образованного наиболее удаленными точками группы.

Т а б л и ц а 20

Дипольные моменты соединений типа CH₃—CH₂—X

Соединение	Формула	Диполь- ный мо- мент, D
Этан	CH ₃ —CH ₂ —H	0
Пропан	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃	0
Этилбензол	CH ₃ —CH ₂ —C ₆ H ₅	0,58
Этилфторид	CH ₃ —CH ₂ —F	1,92
Этилхлорид	CH ₃ —CH ₂ —Cl	2,00
Этилбромид	CH ₃ —CH ₂ —Br	1,99
Этилиодид	CH ₃ —CH ₂ —J	1,93
Этиловый спирт	CH ₃ —CH ₂ —OH	1,70
Диэтиловый эфир	CH ₃ —CH ₂ —OC ₂ H ₅	1,18
Этилацетат	CH ₃ —CH ₂ —OCOCH ₃	1,76
Метилэтилкетон	CH ₃ —CH ₂ —COCH ₃	2,79
Этиламин	CH ₃ —CH ₂ —NH ₂	1,31
Нитроэтан	CH ₃ —CH ₂ —NO ₂	3,70
Этилцианид	CH ₃ —CH ₂ —CN	4,04

Т а б л и ц а 21
Температуры размягчения и стеклования атактических полимеров типа
(—CH₂—CHX—)_x

Полимер	Формула звена	Т. размягч., °C	Т. стекл., °C
Полиэтилен	—CH ₂ —CH ₂ —	125	—21
Поливинилхлорид	—CH ₂ —CHCl—	80	80
Поливинилфторид	—CH ₂ —CHF—	200	41
Поливинилацетат	—CH ₂ —CH— ОСОСН ₃	44	28
Поливиниловый спирт	—CH ₂ —CH— ОН	200	85
Полиакриловая кислота	—CH ₂ —CH— СООН	—	80
Полипропилен	—CH ₂ —CH— СН ₃	80	—20
Полистирол	—CH ₂ —CH— С ₆ Н ₅	100	80
Поливинилциклогексан	—CH ₂ —CH— С ₆ Н ₁₁	330	100
Поли-N-винилкарбазол	—CH ₂ —CH— 	200	85
Полиметилакрилат	—CH ₂ —CH— COOSCH ₃	8	8
Полиакрилонитрил	—CH ₂ —CH— CN	300	>100

Т а б л и ц а 22
Температура стеклования полиакрилатов [47]

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Полиметилакрилат	—CH ₂ —CH— COOSCH ₃	8
Полиэтилакрилат	—CH ₂ —CH— COOC ₂ H ₅	—24
Полиизопропилакрилат	—CH ₂ —CH— COOC ₃ H ₇	—3
Поли-втор-бутилакрилат	—CH ₂ —CH— COOC ₄ H ₉	—22
Поли-трет-бутилакрилат	—CH ₂ —CH— COOC ₄ H ₉	43
Полициклогексилакрилат	—CH ₂ —CH— COOC ₆ H ₁₁	19
Полиизоборнилакрилат	—CH ₂ —CH— COOC ₁₀ H ₁₇	94

Т а б л и ц а 23

Температуры плавления и стеклования полимеров типа $(-\text{CH}_2-\text{CX}_2-)_x$

Полимер	Формула звена	Т. пл., °C	Т. стекл., °C
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	185	-17
Поливинилиденфторид	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	170	-37
Полиметилметакрилат (атактический)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	125	104
Полиметилметакрилат (изотактический)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	160	104
Полиметилметакрилат (синдиотактический)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	200	104
Поли- α -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	160	147
Полиметил- α -цианакрилат	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	—	165
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	—	-74

Т а б л и ц а 24

Температура стеклования атактических полиметакрилатов [47]

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	104
Полиэтилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	66
Полиизопропилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_3\text{H}_7 \end{array}$	81
Полибутилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$	19

Таблица 24 (окончание)

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °С
Полиизобутилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$	53
Полициклогексилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_6\text{H}_{11} \end{array}$	66
Полиизоборнилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_{10}\text{H}_{17} \end{array}$	111
Полиметил- α -цианакрилат	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	165
Полиэтил- α -цианакрилат	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	130

Введение двух заместителей к одному атому углерода винильной группы приводит как к повышению, так и к понижению температуры плавления полимеров по сравнению с полиэтиленом, как это видно из данных табл. 23.

Введение двух метильных групп снижает температуру размягчения, как это видно на примере полиизобутилена. В то же время введение других заместителей, таких, как хлор, фтор, нитрильная группа и одновременно фенильной и метильной приводит к повышению температуры плавления.

Свойства эфиров полиметакриловой кислоты довольно близки, как это видно из данных табл. 24, где приведены температуры стеклования этих соединений.

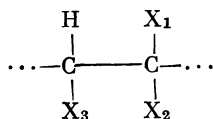
При рассмотрении данных этой таблицы можно отметить влияние размера алкильной группы. С увеличением его температура стеклования падает, особенно в случае нормальных алкилов. Изостроение алкилов, а также наличие циклов способствуют повышению температуры стеклования.

Для эфиров полицианакриловой кислоты следует отметить, что замена метильной группы на циангруппу приводит к повышению температуры стеклования.

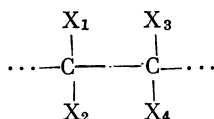
Исследование термического распада эфиров полицианакриловой кислоты в атмосфере азота при 230° С показало, что скорость распада уменьшается слева направо в следующем ряду эфирных групп: метил > этил > изопропил > *n*-бутил > циклогексил > 2-этилгексил > изобутил.

Винильные полимеры, содержащие заместители у каждого атома углерода, очень немногочисленны. В качестве примера можно привести поли-1, 2-дифторэтилен [48], который начинает разлагаться при 350° С, т. е. заметно ниже, чем поливинилиденфторид (т. пл. 170° С). Из этого примера можно сделать вывод, что два заместителя у одного из винильных углеродов создают более теплостойкую структуру, чем заместители у каждого атома углерода.

Соединения типа



а также соединения типа



получаются с большим трудом, поэтому число известных таких соединений очень невелико. В настоящее время мы знаем полимеры трифторэтилена $[\text{CHF}-\text{CF}_2]_x$, трифторхлорэтилена $[\text{CF}_2-\text{CFCl}]_x$, тетрафторэтилена $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_x$, а также перфторбутадиена $[\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2]_x$. Температуры размягчения этих полимеров приведены в табл. 25.

Т а б л и ц а 25

Температура размягчения фторированных полимеров

Полимер	Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
Политрифторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFH}-$	300 (разл.)	[49]
Политрифторхлорэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$	216	[50]
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	327	[51]
Полиперфторбутадиен	$-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_2-$	140	[52]
Полиперфторпропилен (изотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	110	[53]

Как видно из табл. 25, замещение всех атомов водорода в полиэтилене приводит к весьма теплостойкому политетрафторэтилену. Однако неполное замещение атомов водорода, а также введение атомов хлора или таких групп, как трифторметильная, приводит к более низкоплавким полимерам. Полиперфторбутадиен имеет более низкую температуру плавления по сравнению с политетрафторэтиленом.

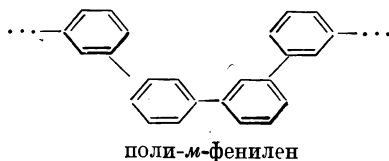
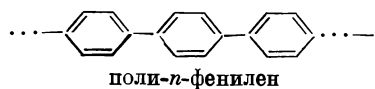
Полифенилены

Полифенилены представляют вторую группу карбоцепных полимеров, подлежащих нашему рассмотрению.

Они представляют более молодую и менее исследованную группу полимеров, чем полиметиленовые (поливиниловые) полимеры. Число представителей полимеров этой группы также значительно меньше, что затрудняет выявление закономерностей о взаимосвязи свойств и строения у полимеров этого типа.

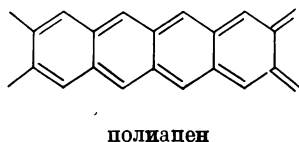
Среди циклоцепных полимеров, содержащих фениленовые группы в макромолекуле, простейшими являются различные полифенилены. Фениленовые кольца могут быть связаны друг с другом различным образом. Наиболее простым является тот случай, когда фениленовые кольца непосредственно связаны друг с другом. При этом цепь может существо-

вать в трех изомерных формах:



Фениленовые циклы могут образовывать конденсированные полимерные системы.

При этом фениленовые кольца могут быть конденсированы друг другом линейно, как, например,



или ангулярно, как, например,



Строение полифениленов определенным образом влияет на температуру плавления. На рис. 14 показано, как изменяется температура плавления полициклических ароматических соединений различного типа в зависимости от числа фениленовых групп в молекуле [54].

Первый представитель полимеров этого типа — поли-*p*-фенилен — представляет собой весьма устойчивый к термическим и химическим воздействиям продукт. Он плавится при нагревании до температуры, лежащей выше 530° С [55]. Поли-*m*-фенилен размягчается при более низкой температуре, так же как и поли-*o*-фенилен [56, 57].

Таким образом, влияние изомерии положения в этом ряду проявляется очень отчетливо.

Введение метильных групп в фениленовое ядро приводит к более низкоплавкому полимеру, политолуилену $\left(\text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—} \right)_x$ [58—61].

CH₃

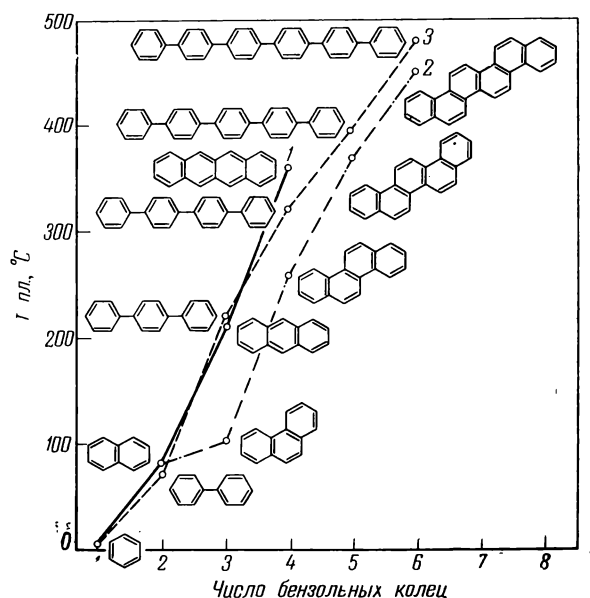


Рис. 14. Изменение температуры плавления полициклических соединений в зависимости от числа бензольных колец в молекуле

1 — линейноконденсированный полифенилен; 2 — ангулярноконденсированный полифенилен; 3 — обычный полифенилен

Описан поли-*n*-перфторфенилен $\left(\text{—} \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ | \quad | \\ \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \text{—} \right)_x$, плавящийся выше 500° С [11, 62—65].

Несмотря на скудность этих данных, можно сделать вывод, что введение боковых заместителей, так же как и для полиэтилена, обычно вызывает понижение температуры плавления.

Таблица 26

Температура плавления фениленовых олигомеров

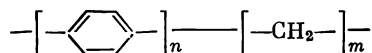
Полимер	Общая формула	Температура плавления олигомера (в °С), содержащего бензольных колец:				
		2	3	4	5	6
Поли- <i>n</i> -фенилен	$\left(\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \right)_x$	70,5	210	320	395	475
Поли- <i>m</i> -фенилен	$\left(\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \right)_x$	—	87	—	112	—
Поли- <i>o</i> -фенилен	$\left(\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \right)_x$	—	57	118	—	185
Полиацен	$\left(\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \right)_x$	80	218	357	270	Разложение
Поли- <i>n</i> -толуилен	$\left(\text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \right)_x$	32	50	73	125	140

Однако в случае полифениленов картина осложняется возможностью конденсации бензольных ядер друг с другом с образованием лестничных систем двух типов, приведенных выше. Подробных данных о свойствах таких полимеров не имеется. Однако, судя по свойствам олигомеров, можно полагать, что подобные системы будут еще более теплостойкими.

В табл. 26 приведены величины температур плавления фениленовых олигомеров различного строения [4].

Весьма разветвленные полифениленовые полимеры были получены Билоу и Миллером [66] из различных фениленовых олигомеров действием смеси $\text{AlCl}_3 + \text{CuCl}_2$. Они имеют низкие температуры размягчения и растворимы в органических растворителях (см. табл. 27).

Очень интересными являются полимеры, содержащие как метиленовые, так и фениленовые группировки в различном сочетании, что можно представить следующей общей формулой:



Эту группу полимеров можно рассматривать как сополимеры фениленовых и метиленовых групп и обозначать как фениленметиленовые полимеры.

Т а б л и ц а 27

Температура размягчения полифениленов в зависимости от природы исходных мономеров [66]

Мономер	Формула мономера	Т. раз- мягч. полимера, °C
<i>м</i> -Терфенил		305—335
<i>о</i> -Терфенил		350=
Бифенил		310—400
1,3,5-Трифенилбензол		375
<i>о</i> -Терфенил + <i>м</i> -терфенил		282—327
<i>м</i> -Терфенил + бифенил		300—311
<i>о</i> -Терфенил + бифенил		208—225
<i>м</i> -Терфенил + бифенил + + бензол		280—360

Т а б л и ц а 28
Температура размягчения фениленметиленовых полимеров

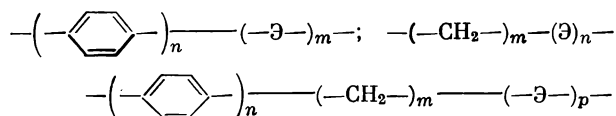
Полимер	Формула полимера	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
Поли- <i>n</i> -фенилен	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\right]_x-$	>800	[55]
Полиметилен	$-\left[-\text{CH}_2-\right]_x-$	143	[67, 69]
Полифениленметил (полибензил)	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\right]_x-$	220	[68—70]
Поли- <i>n</i> -фениленэтил(поли- <i>n</i> -ксилилен)	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\right]_x-$	400 (разл.)	[71—77]
Поли- <i>m</i> -фениленэтил(поли- <i>m</i> -ксилилен)	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\right]_x$	60	[78]
Поли- <i>o</i> -фениленэтил (поли- <i>o</i> -ксилилен)	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\right]_x$	110	[79]
Поли- <i>n</i> -фенилентетраметилэтил(поли- <i>n</i> -диизопропилбензол)	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\right]_x-$	300	[80, 84]
Поли- <i>n</i> -ксилилиден	$-\left[-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\right]_x-$	>400	[82, 83]
Поли-[(<i>o</i> -метокси)- <i>m</i> -ксилилиден]	$-\left[-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\right]_x-$	180	[82]
Полидуриленметил	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4-\right]_x-$	350	[80, 85]
Полиизодуриленметил	$-\left[-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)-\right]_x-$	406	[86]
Полиантрацениленметил	$-\left[-\text{C}_{14}\text{H}_{12}-\text{CH}_2-\right]_x-$	295	[86]

Свойства некоторых полимеров этого типа приведены в табл. 28.

Рассматривая данные этой таблицы, можно сделать вывод, что введение метиленовых групп в поли-*n*-фениленовую цепь снижает теплоустойчивость в полимере пропорционально количеству метиленовых групп в звене. Так же отчетливо проявляется влияние изомерии замещения в бензольном ядре; падает температура размягчения полимеров, содержащих метиленовые группы в *m*- и *o*-положении. Это можно показать на примере *n*-, *m*-, и *o*-фениленметилов (ксилиленов), которые плавятся при 400, 60 и 110° С, соответственно. Введение заместителей в метиленовые группы также снижает температуру плавления, как это видно при сравнении *n*-фениленэтिला (*n*-ксилилена) и поли-*n*-фенилентетраметилэтिला (поли-*n*-диизопропилбензола), плавящихся при 400 и 300° С, соответственно.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Гетероцепные полимеры можно рассматривать как полифенилены, полиметилены или полифениленметилены, отдельные звенья которых связаны теми или иными гетероатомами. В общем виде это можно изобразить таким образом:



где Э — гетероатом (кислород, азот, сера, фосфор, кремний, различные металлы и т. д.).

Далее рассмотрим влияние указанных гетероатомов на свойства соответствующих полимеров.

Полиэфиры

Введение атома кислорода в полимерную цепь оказывает весьма существенное влияние на свойства полимера. При этом, конечно, на свойства макромолекулы в полной мере влияют и другие факторы: строение остальной части цепи, боковые заместители и другие особенности строения полимера.

Замена метиленовой группы на атом кислорода в полиметилеене дает различный эффект в зависимости от соотношения метиленовых групп к атомам кислорода. Так, сначала это приводит к повышению температуры плавления, как это видно на примере полиформальдегида, который плавится при 185° С [87], в то время как полиметилеен плавится при 142° С [67, 69]. Однако при увеличении количества метиленовых групп происходит падение температуры размягчения и затем снова возрастание ее, как это видно из данных табл. 29.

В ряду простых ароматических полиэфиров тоже наблюдается понижение температуры плавления (размягчения) (см. табл. 29).

На рис. 15 приведен график, иллюстрирующий изменение температур плавления простых алифатических полиэфиров в зависимости от содержания кислорода и, следовательно, CH₂-групп в звене. Как видно, на кривой имеется минимум температур плавления, отвечающий политетрагидрофурану.

Из данных табл. 29 видно, что введение боковых алкильных групп понижает температуру плавления (см. полипропиленоксид). Однако хлор-

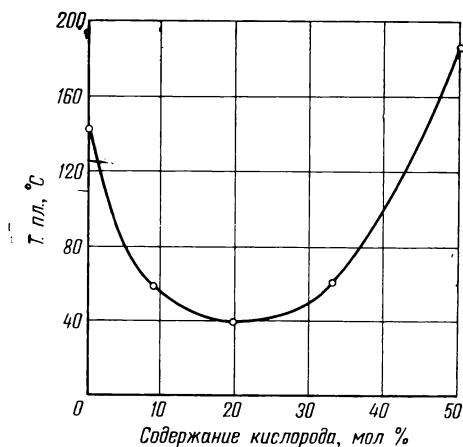


Рис. 15. Зависимость температуры плавления простых метиленовых полиэфиров от содержания кислорода в звене

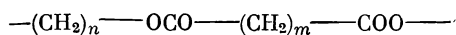
Т а б л и ц а 29
Температура размягчения простых полиэфиров

Полиэфир	Формула звена	Содержание кислорода, %	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Полиформальдегид	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	53,3	185	[84, 87]
Полиэтиленоксид	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	36,3	60	[88]
Полипропиленоксид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$	27,5	-60	[94]
Полипропиленоксид (изотактический)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$	27,5	70	[89]
Полиэпихлоргидрин	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}-$	17,3	115	[90]
Политриметиленоксид	$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$	27,5	—	[91]
Полибутиленоксид	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	—	-60	[94]
Пентон	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-$	10,3	1°0	[91]
Политетраметиленоксид (политетрагидрофуран)	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	22,2	41	[92]
Полигексаметиленоксид	$-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$	16,0	60	[93]
Полидекаметиленоксид	$-(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-$	10,2	58	[93]
Полифениленоксид	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	17,0	256	[95]
Полидифениленоксид	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	9,5	—	[95]
Поли-2,6-диметилфениленоксид	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	13,3	222	[54]

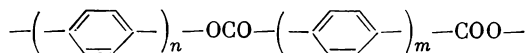
метильные группы вызывают повышение температуры плавления, как это видно на примерах полиэпихлоргидрина и пентона.

Сложные полиэфиры отличаются от простых лишь наличием карбонильной группы, связанной с эфирным кислородом $-\text{CO}-\text{O}-$. Сложные полиэфиры, получаемые из оксикислот, немногочисленны, в то время как полиэфиры, синтезируемые из гликолей и дикарбоновых кислот, представляют огромную группу полимеров. Поэтому при рассмотрении связи строения со свойствами в ряду полиэфиров мы воспользуемся примерами второго типа. В общем виде формулы звена различных полиэфиров можно изобразить следующим образом:

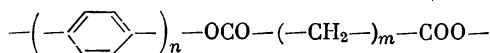
1) полиметиленовые полиэфиры



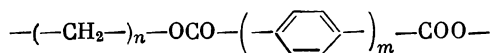
2) полифениленовые полиэфиры (полиарилаты)



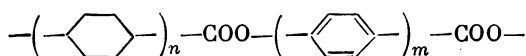
3) полифениленметиленовые (смешанные) полиэфиры



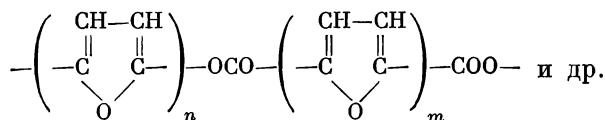
или



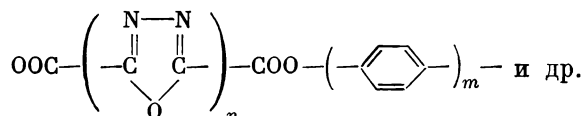
4) гидроароматические



5) гетероциклические, как, например



6) смешанные



Наиболее полный материал имеется по свойствам полиметиленовых (алифатических) полиэфиров [97] и полифениленовых (ароматических) полиэфиров (или полиарилатов) [98]. Мы и рассмотрим сначала подробно эти группы, а затем остальные.

Следует отметить [99], что изменение температур размягчения и плавления полиэфиров происходит симбатно с изменением температур стеклования и кристаллизации. На рис. 16 показано, как изменяется температура плавления и стеклования у полиэфиров терефталевой кислоты в зависимости от числа метиленовых групп в исходном гликоле [111]. Поэтому все соображения, приводимые в связи с температурой плавления, в равной мере относятся и к температуре стеклования.

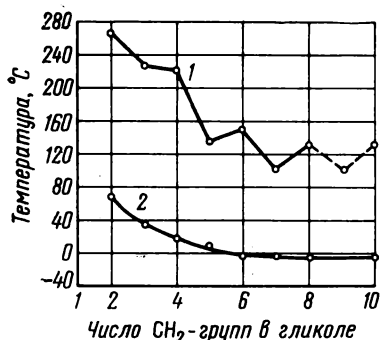
В табл. 30 приведены температуры размягчения ряда алифатических полиэфиров как с прямой цепью, так и содержащие боковые группы (метильная, сульфо- и др.) [100—109].

Таблица 30

Температура размягчения (в °С) алифатических полиэфиров [97, 101—109]

Гликоль	Кислота												
	щавелевая	малоновая	янтарная	глутаровая	адипиновая	пимелиновая	пробковая	азелаиновая	себацಿನовая	тиодивалериановая	дигликолевая	сульфонил-дивалериановая	β-метилдипиновая
Этиленгликоль	159	—22	102	—19	47	25	63	44	72	25	17	82	—31
Триметиленгликоль	66	—25	43	35	36	41	47	46	49	—	29	—	—35
Тетраметиленгликоль	103	—24	113	36	58	38	—	49	64	37	67	86	—43
Пентаметиленгликоль	49	—26	32	22	37	39	43	46	53	40	30	84	—45
Гексаметиленгликоль	70	—48	52	28	55	52	61	52	65	47	47	90	—47
Декаметиленгликоль	76	29	71	55	70	63	70	67	71	54	61	98	—3
Эйкозаметиленгликоль	88	67	86	77	85	82	86	84	87	76	86	114	57
Пропиленгликоль	—	—	—2	—25	—25	—37	—41	—46	—34	—39	17	65	—25
Бутандиол-1,3	—4	—20	—15	—32	—36	—43	—	—52	—44	—42	1	24	—34
2,2- Диметилпропандиол-1,3	111	67	86	—	37	—	17	0	26	—	—	—	—
Диэтиленгликоль	5	—18	—11	—30	—20	—32	23	—36	44	—39	2	64	—29
Триэтиленгликоль	—14	—34	—24	—36	—39	—42	—41	—43	28	—41	—6	32	—42

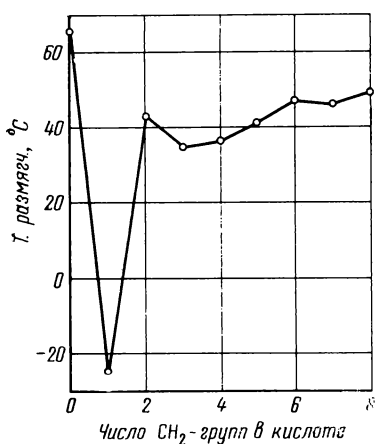
Рис. 16. Изменение температуры плавления (1) и стеклования (2) полиэфиров терефталевой кислоты от числа CH_2 -групп в исходном гликоле



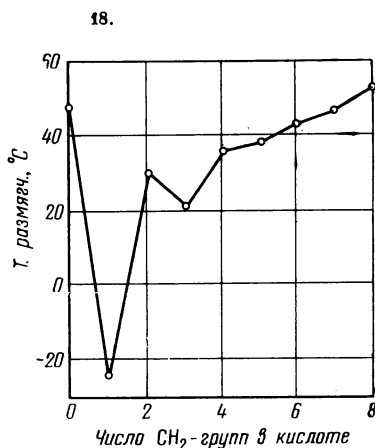
Как видно из данных табл. 30, температуры размягчения полиэфиров полиметиленовых гликолей и полиметиленовых дикарбоновых кислот изменяются по зигзагообразным кривым (см. рис. 17—24), причем полиэфиры, полученные из кислот и гликолей, имеющих четное число метиленовых групп, размягчаются при более высоких температурах, чем полиэфиры соседних гликолей и дикарбоновых кислот, имеющих нечетное число метиленовых групп в молекуле. Это явление, получившее название «фактор четности», очевидно, может быть объяснено полярными влияниями, а также характером кристаллов в четных и нечетных рядах полимеров [101]. Эта закономерность отмечалась и другими авторами [110].

Особенно отчетливо влияние «фактора четности» проявляется на примере первых членов гомологического ряда полиэфиров.

На рис. 15—21 приведены температуры плавления различных полиэфиров четных и нечетных дикарбоновых кислот. Точки плавления, соответствующие полиэфирам четных или нечетных дикарбоновых кислот, соединены пунктирными кривыми. Эти кривые существенно отличаются друг от друга. Кривые, показывающие изменение температуры плавления полиэфиров четных дикарбоновых кислот, сначала идут вниз, а затем, достигнув минимума, снова поднимаются. Минимум в основном наблюдается для полиэфиров, полученных из адипиновой кислоты.



17.



18.

Рис. 17. Зависимость температуры плавления (размягчения) полиэфиров триметиленгликоля от числа CH_2 -групп в дикарбоновой кислоте

Рис. 18. Зависимость температуры размягчения полиэфиров пентаметиленгликоля от числа CH_2 -групп в дикарбоновой кислоте

Т а б л и ц а 31

Температура размягчения полиэфиров с одинаковым числом метиленовых групп в звене [112]

Общее число метиленовых групп в звене	Число метиленовых групп в исходном мономере		Полиэфир	Т. размягч., °С
	гликоль	кислота		
3	2	1	Полиэтиленмалонат	—22
3	3	0	Политриметиленоксалат	66
4	3	1	Политриметиленмалонат	—25
4	4	0	Политетраметиленоксалат	103
4	2	2	Полиэтиленсукцинат	102
5	2	3	Полиэтиленглутарат	—19
5	3	2	Политриметиленсукцинат	43
5	4	1	Политетраметиленмалонат	—24
6	2	4	Полиэтиленадипинат	47
6	5	1	Полипентаметиленмалонат	—26
6	6	0	Полигексаметиленоксалат	70
6	4	2	Политетраметиленсукцинат	113
7	2	5	Полиэтиленпимелинат	25
7	3	4	Политриметиленадипинат	36
7	6	1	Полигексаметиленмалонат	—48
8	2	6	Полиэтиленсуберинат	63
8	3	5	Политриметиленпимелинат	41
8	5	3	Полипентаметиленглутарат	22
8	6	2	Полигексаметиленсукцинат	52
9	2	7	Полиэтиленазелаинат	44
9	4	5	Политетраметиленпимелинат	38
9	6	3	Полигексаметиленглутарат	28
10	2	8	Полиэтиленсебацинат	77
10	3	7	Политриметиленазелаинат	46
10	6	4	Полигексаметиленадипинат	55
10	10	0	Полидекаметиленоксалат	72
11	6	5	Полигексаметиленпимелинат	52
11	10	1	Полидекаметиленмалонат	29
12	6	6	Полигексаметиленсуберинат	61
12	5	7	Полипентаметиленазелаинат	46
12	10	2	Полидекаметиленсукцинат	71
13	6	7	Полигексаметиленазелаинат	52
13	10	3	Полидекаметиленглутарат	55
14	6	8	Полигексаметиленсебацинат	65
14	10	4	Полидекаметиленадипинат	70

Только для полиэфиров гексаметиленгликоля наблюдается исключение, так как в этом случае наиболее низкая точка достигается у полиэфира янтарной кислоты.

Совсем другой характер имеют пунктирные линии, соединяющие полиэфиры нечетных дикарбоновых кислот. Во всех случаях эта кривая характеризуется непрерывным подъемом.

Для полиэфиров нечетных гликолей с различными алифатическими дикарбоновыми кислотами картина в общем такая же, но несколько менее отчетливая. На рис. 17 и 18 приведены температуры размягчения полиэфиров триметиленгликоля и пентаметиленгликоля.

На рис. 19—23 приведены температуры размягчения полиэфиров этиленгликоля [101], тетраметиленгликоля, гексаметиленгликоля, декаметиленгликоля [101] и эйкозаметиленгликоля [106]. На всех этих рисунках влияние фактора четности видно отчетливо. Хотя следует отметить, что по мере перехода от этиленгликоля к эйкозаметиленгликолю различия у полиэфиров четных и нечетных дикарбоновых кислот постепенно уменьшаются.

Очень важно подчеркнуть, что температура плавления полиэфира зависит, как мы видели на ряде примеров, не только от общего числа метиленовых групп, входящих в звено полиэфира, но и от их распределения между остатками кислоты и гликоля, как это видно из данных табл. 31, где приведены полиэфиры с одинаковым числом метиленовых групп в звене, но с различным их распределением. Хотя эти различия сглаживаются по мере возрастания общего числа метиленовых групп в звене, тем не менее они сохраняются все время в достаточной степени. Таким образом, высказанное Хиллом и Уокером [110] положение о том, что температура плавления полиэфиров зависит только от общего числа метиленовых групп в звене полиэфира и не зависит от их распределения между остатками кислоты и гликоля, не подтверждается на большом числе примеров, приведенных в табл. 31. Из табл. 31 видно, что для 35 полиэфиров, содержащих остатки как четных, так и нечетных кислот, в большинстве случаев не наблюдается достаточно близкого совпадения температур плавления, которое можно было бы рассматривать как доказательство этого предположения.

Отсюда был сделан нами [112] и Баном [113] вывод о том, что местоположение эфирной связи в звене играет существенную роль. Поскольку молекула легче вращается по эфирной связи, чем по метиленовой связи, то при расположении эфирной связи посередине звена молекула будет вращаться более легко, чем в том случае, когда эта связь находится на конце звена. Поэтому более низкую температуру плавления имеют те полиэфиры, звено которых состоит из равных остатков кислоты и гликоля, и более высокую те, у которых остатки кислоты и гликоля отличаются по своей длине (см. табл. 31). Например, полиэтиленсебацинат плавится при 72° С, а изомерный полигексаметиленадипинат плавится при 55° С.

Фактор четности играет роль и для полиэфиров, полученных из различных гликолей. На рис. 24 приведены графики температур размягчения полиэфиров щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислот, в зависимости от числа метиленовых групп в исходном гликоле. Как видно из этого рисунка, фактор четности сохраняет свое значение в случае четных кислот и, по-видимому, проявляется очень мало у полиэфиров нечетных кислот.

Недостаточное количество данных по полиэфирам, полученным из гликолей с нечетным числом атомов углерода, не позволяет более подробно рассмотреть их особенности. Поэтому мы на рис. 25 приводим графики изменения температур плавления полиэфиров различных дикарбоновых кислот и четных гликолей, в зависимости от числа метиленовых групп в гликоле [101—103]. Из этого рисунка следует, что температуры плавления полиэфиров щавелевой, малоновой и янтарной кислот изменяются по кривым, минимум которых соответствует полиэфирам этих кислот с гексаметиленгликолем. Так же отчетливо видно, что все полиэфиры четных дикарбоновых кислот плавятся при более высоких температурах, чем полиэфиры нечетных дикарбоновых кислот.

Боковые метильные группы в молекуле исходного гликоля или дикарбоновой кислоты приводят к понижению температуры плавления полиэфиров [105, 107]. На рис. 26—28 приведены графики изменения температур плавления полиэфиров пропиленгликоля, бутандиола-1,3 и β-метил-

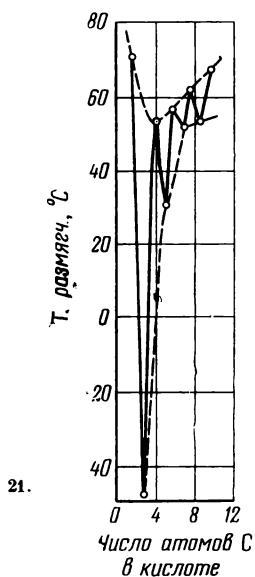
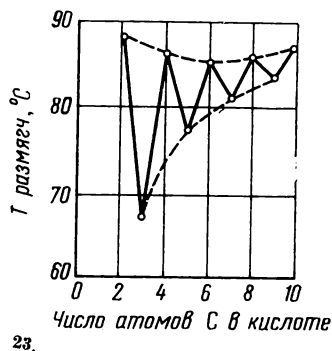
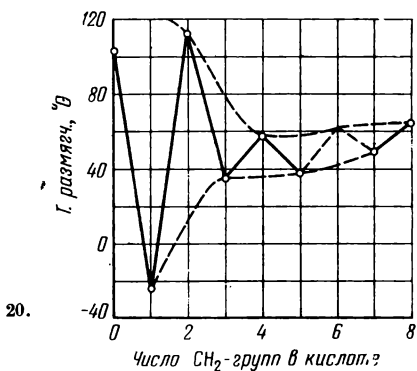
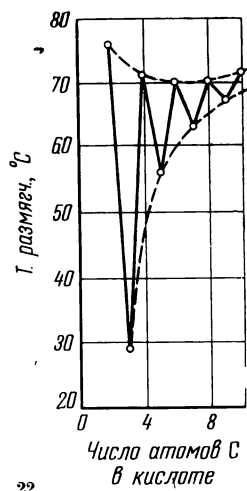
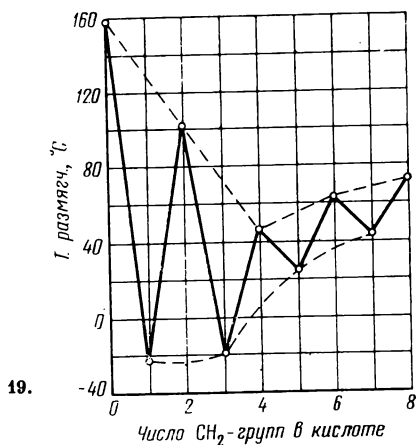


Рис. 19. Зависимость температуры размягчения полиэфиров этиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Рис. 20. Зависимость температуры размягчения полиэфиров тетраметиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Рис. 21. Зависимость температуры размягчения полиэфиров гексаметиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Рис. 22. Зависимость температуры размягчения полиэфиров декаметиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Рис. 23. Зависимость температуры размягчения полиэфиров эйкозаметиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

адипиновой кислоты. В этих случаях влияние фактора четности очень ослабляется или даже исчезает полностью.

Наличие гетероатома кислорода или серы в молекуле исходной дикарбоновой кислоты или гликоля весьма сильно сказывается на свойствах полиэфира. На рис. 29—32 показано изменение температур размягчения полиэфира, полученных на основе диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, дигликолевой, тиодивалериановой и сульфонидивалериановой кислот в зависимости от числа атомов углерода в кислоте или гликоле. В этом случае мы также видим значительное понижение температур плавления полиэфира, содержащих кислород или серу. Для этих полимеров фактор четности проявляется также слабо или совсем отсутствует. Весьма резко сказывается наличие полярных группировок. Так, полиэфиры сульфонидивалериановой кислоты, вследствие полярности сульфоновой группы, плавятся значительно выше, чем аналогичные полиэфиры тиодивалериановой кислоты (см. рис. 32).

Можно отметить, что влияние эфирного атома О на увеличение температуры размягчения полиэфира проявляется более сильно, когда он входит в состав молекулы гликоля. В табл. 32 и 33 сопоставлены температуры размягчения полиэфира, полученных из гликолей и кислот, содержащих группировки $—C—O—C—$, по сравнению с соответствующими полимерами, не содержащими этих группировок в исходных веществах.

Для полиэфира диэтиленгликоля отчетливо видно значительное понижение температур плавления по сравнению с полиэфирами метиленового аналога — пентаметиленгликоля. Однако для полиэфира дигликолевой кислоты картина иная. Эти полиэфиры плавятся выше, чем полиэфиры глутаровой кислоты (метиленовый аналог дигликолевой кислоты).

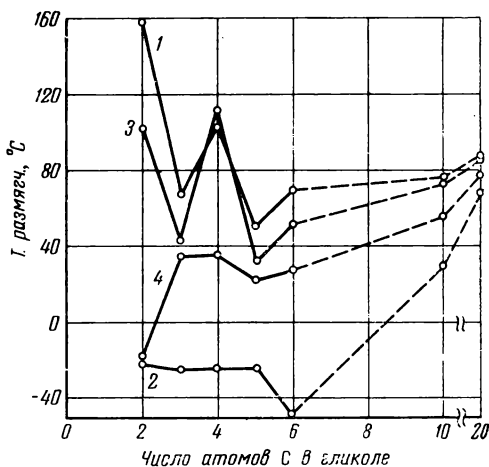


Рис. 24. Зависимость температуры размягчения полиэфира щавелевой (1), малоновой (2), янтарной (3) и глутаровой (4) кислот от числа атомов С в исходном гликоле

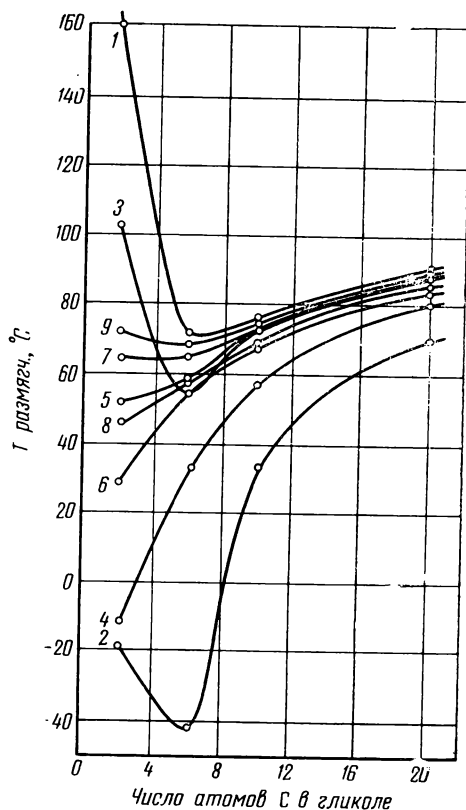
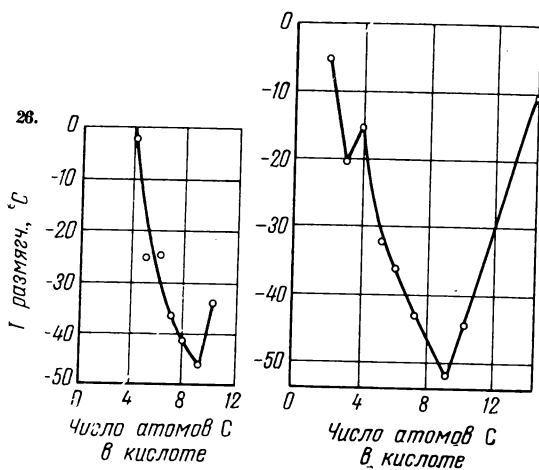


Рис. 25. Зависимость температуры размягчения полиэфира щавелевой (1), малоновой (2), янтарной (3), глутаровой (4), адипиновой (5), пимелиновой (6), пробковой (7), азелаиновой (8) и себадиновой (9) кислот от числа атомов С в исходном гликоле (с четным числом атомов С)



27.

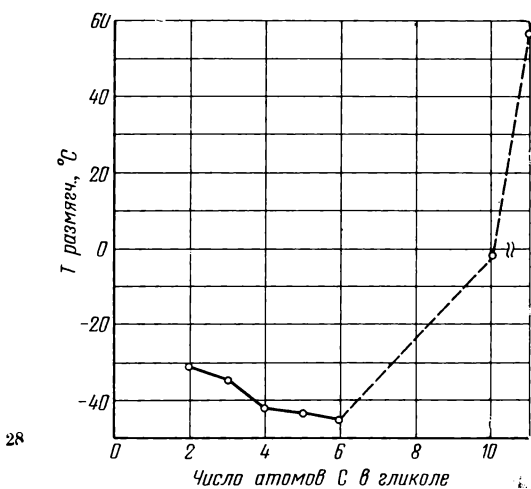
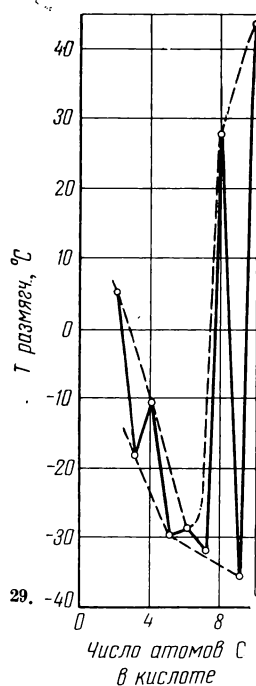


Рис. 26. Зависимость температуры размягчения полиэфиров пропиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Рис. 27. Зависимость температуры размягчения полиэфиров бутандиола-1,3 от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Рис. 28. Зависимость температуры размягчения полиэфиров β -метиладипиновой кислоты от числа атомов С в гликоле

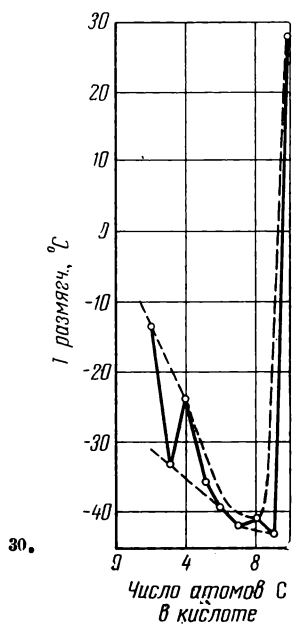


Рис. 29. Зависимость температуры размягчения полиэфиров диэтиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Рис. 30. Зависимость температуры размягчения полиэфиров триэтиленгликоля от числа атомов С в дикарбоновой кислоте

Т а б л и ц а 32

Температура размягчения (°С) полиэфиров, содержащих группировки —С—О—С— в исходном гликоле

Дикарбоновая кислота	Гликоль		Дикарбоновая кислота	Гликоль	
	диэтиленгликоль	пентаметиленгликоль		диэтиленгликоль	пентаметиленгликоль
Щавелевая	5	49	Пимелиновая	—32	39
Малоновая	—18	—26	Пробковая	28	43
Янтарная	—11	32	Азелаиновая	—36	46
Глутаровая	—30	22	Себацಿನовая	44	53
Адипиновая	—29	37			

Т а б л и ц а 33

Температура размягчения (°С) полиэфиров, содержащих группировки —С—О—С— в исходной кислоте

Гликоль	Дикарбоновая кислота		Гликоль	Дикарбоновая кислота	
	дигликолевая	глутаровая		дигликолевая	глутаровая
Этиленгликоль	17	—19	Эйкозаметиленгликоль	86	77
Триметиленгликоль	29	35	Диэтиленгликоль	2	—30
Тетраметиленгликоль	67	36	Триэтиленгликоль	—6	—36
Пентаметиленгликоль	30	22	Пропиленгликоль	17	—25
Гексаметиленгликоль	47	28	Бутандиол-1,3	1	—32
Декаметиленгликоль	61	55			

Т а б л и ц а 34

Свойства полиэфиров, имеющих в звене асимметрические атомы углерода

Полиэфир	Т. пл., °С	Кристалличность	Литературная ссылка
—О (СН ₂) ₁₀ ОСОСН (ОН) СН (ОН)СО— Полиэфир декаметиленгликоля и α-винной кислоты	66	Кристаллический	[114]
—О (СН ₂) ₁₀ ОСОСН (ОН) СН (ОН) СО— Полиэфир декаметиленгликоля и мезо-винной кислоты	33	То же	[114]
—О (СН ₂) ₄ ОСОСН (ОСН ₃) СН (ОСН ₃) СО— Полиэфир тетраметиленгликоля и α,β-диметокси-янтарной кислоты	92	» »	[114]
—О (СН ₂) ₄ ОСОСН (ОСН ₃) СН (ОСН ₃) СО— Полиэфир тетраметиленгликоля и мезо-α,β-диметокси-янтарной кислоты	—	Аморфный	[114]
—СО (СНОСН ₂) ₃ СН ₂ О— Полиэфир 2,3,4-триметил-1-арабовой кислоты	135	Кристаллический	[115]
—О (СН ₂) ₆ ОСОСН (С ₄ Н ₉) (СН ₂) ₆ СН (С ₄ Н ₉) СО— Полиэфир гексаметиленгликоля и α, α'-дибутилсебацಿನовой кислоты (рацемата)	Жидкость	—	[116]

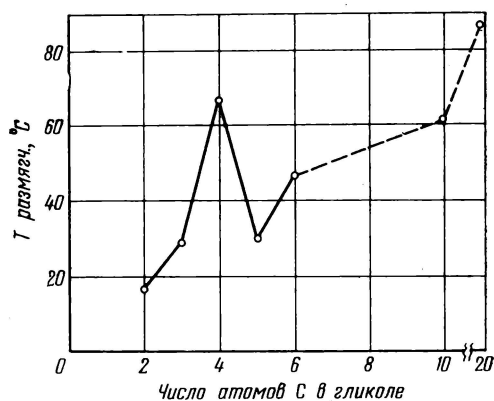


Рис. 31. Зависимость температуры размягчения полиэфиров дигликолевой кислоты от числа атомов С в гликоле

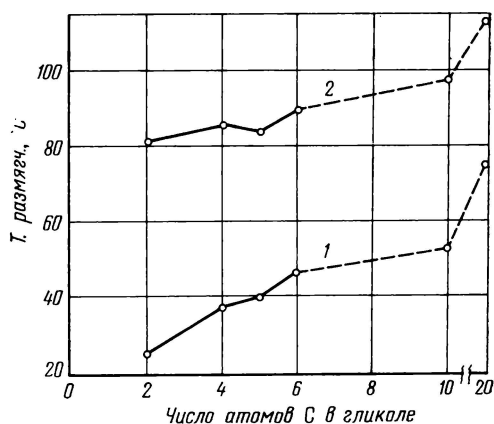


Рис. 32. Зависимость температуры размягчения полиэфиров тиодивалериановой (1) и сульфонидивалериановой (2) кислот от числа атомов С в гликоле

Таблица 35

Температура размягчения (в °С) полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот и алифатических гликолей [117, 118]

Гликоль	Кислота					
	терефта- левая	изофтале- вая	фталевая	п, п'-ди- фенилди- карбоно- вая	м, м'-ди- фенилди- карбоно- вая	дифеновая
Этиленгликоль	256	108	63	330	119	96
Триметиленгликоль	217	92	—	246	76	70
Тетраметиленгликоль	222	88	17	255	62	34
Пентаметиленгликоль	134	76	6	160	57	8
Гексаметиленгликоль	148	75	0	195	52	4
Декаметиленгликоль	127	34	—27	126	86	—7
Эйкозаметиленгликоль	108	47	47	112	89	—18
Диэтиленгликоль	65	55	10	117	69	54
Триэтиленгликоль	60	60	—8	86	43	38
Пропиленгликоль	106	80	45	130	93	39
Бутандиол-1,3	82	50	—8	125	85	36

Оптически-активные полиэфиры, имеющие асимметрические атомы углерода в звене, отличаются по своим свойствам от неактивных *мезо*-изомеров, как это видно из данных табл. 34, где приведены некоторые примеры таких полиэфиров.

Из данных, приведенных в табл. 34, можно видеть, что наличие заместителей в молекуле кислоты не всегда уменьшает температуру плавления и нарушает кристалличность. Очевидно, решающим фактором является способность к упаковке в кристаллической структуре, которая облегчается в случае оптически-активных изомеров и затрудняется для *мезо*-форм, как это видно на примере полиэфиров винных и α , β -диметоксисуктарных кислот. Полиэфир 2,3,4-триметил-*l*-арабоновой кислоты, несмотря на большое число боковых заместителей (метоксильных групп), имеет сравнительно высокую температуру плавления, очевидно, за счет образования более плотной упаковки, что вообще характерно для полимеров, полученных из оптически-активных веществ, имеющих определенную пространственную конформацию (см. стр. 188).

Введение ароматических ядер в макромолекулу алифатических полиэфиров приводит к образованию полифениленметиленовых структур, отличающихся значительно более высокими температурами размягчения (см. табл. 35).

На рис. 33 приведен график, иллюстрирующий изменение температур плавления полиэфиров различных ароматических дикарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле гликоля. Из этого рисунка также следует, что полиэфиры дикарбоновых кислот, содержащих два фениленовых радикала, плавятся выше, чем полиэфиры, содержащие лишь один фениленовый остаток в молекуле кислоты. При этом, так же как и в других случаях, полиэфиры *n*-дикарбоновых кислот плавятся выше, чем аналогичные полиэфиры *m*-дикарбоновых кислот, которые, в свою очередь, плавятся выше, чем аналогичные полиэфиры *o*-дикарбоновых кислот.

Для полиэфиров из ароматических *n*-дикарбоновых кислот фактор четности сохраняет свое значение, и те из них, которые получены из четных гликолей, плавятся выше, чем те, которые получены из нечетных гликолей. Однако для полиэфиров *m*- и *o*-дикарбоновых кислот влияние фактора четности ослабляется и даже в большинстве случаев исчезает совсем. Кристалличность также характерна для полиэфиров ароматических *n*-дикарбоновых кислот, а полиэфиры *m*- и *o*-дикарбоновых кислот в большинстве случаев аморфны.

Из сравнения имеющихся данных видно, что температуры размягче-

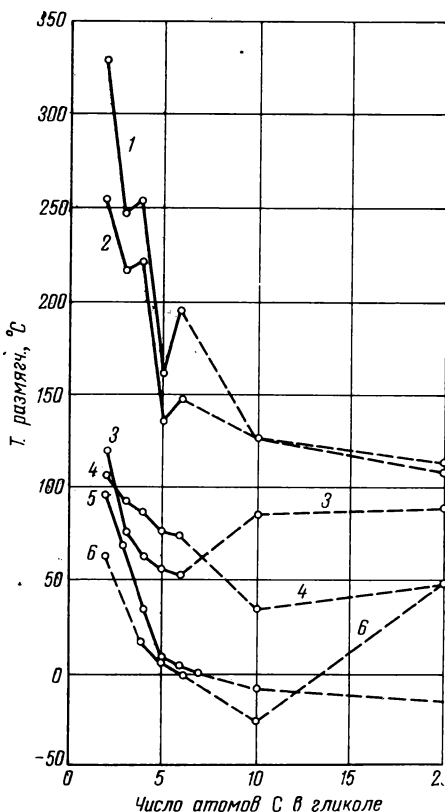


Рис. 33. Зависимость температуры размягчения полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот от числа атомов C в гликоле

1 — полиэфиры *n,n'*-дифенилдикарбоновой кислоты; 2 — полиэфиры терефталевой кислоты; 3 — полиэфиры *m,m'*-дифенилдикарбоновой кислоты; 4 — полиэфиры изофталевой кислоты; 5 — полиэфиры дифеновой кислоты; 6 — полиэфиры фталевой кислоты

Т а б л и ц а 36

Температура размягчения полиэфиров ароматических
и алифатических дикарбоновых кислот,
имеющих звенья равной длины [103]

Формула звена	Т. размягч., °C
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	256
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	47
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	330
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	74
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$	195
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$	65

ния полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот выше, чем температуры плавления алифатических, имеющих звенья приблизительно равной длины (см. табл. 36).

При введении алифатических звеньев в молекулу ароматической дикарбоновой кислоты температура плавления соответствующих полиэфиров понижается по мере увеличения длины алифатического остатка, как это видно из данных, приведенных в табл. 37.

В табл. 38 приведены температуры плавления некоторых сложных полиэфиров, содержащих различное количество метиленовых групп между

Т а б л и ц а 37

Температура размягчения полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот,
содержащих алифатические группы [119]

Формула звена	Т. размягч., °C
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	346
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	320
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	212
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	170
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	159
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	126
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	85
$-\text{COCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	90 [120]

Т а б л и ц а 38

Температура плавления сложных полиэфиров, полученных из бис-(*n*-карбоксифеноксид)алканов

Строение элементарного звена	Т. пл., °C
$\text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—CO—} \langle \text{—} \rangle \text{—O—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—} \langle \text{—} \rangle \text{—CO—}$ <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; height: 100px; margin: 0 10px;"></div> <div style="text-align: center;"> $n = 2$ $n = 3$ $n = 4$ $n = 5$ $n = 6$ </div> </div>	[121]
$\text{—O—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—CO—} \langle \text{—} \rangle \text{—O—(CH}_2\text{)}_2\text{—O—} \langle \text{—} \rangle \text{—CO—}$ <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; height: 100px; margin: 0 10px;"></div> <div style="text-align: center;"> $n = 2$ $n = 3$ $n = 4$ $n = 5$ $n = 6$ </div> </div>	[96, 122]

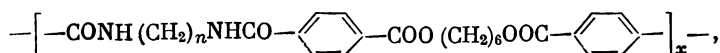
простыми эфирными связями в остатках исходных бис-(*n*-карбоксифеноксид)алканов.

В ряду этих полиэфиров также проявляется влияние количества метиленовых групп и фактора четности на их свойства.

Далее в табл. 39 для сравнения приведен ряд смешанных полиэфиров, полученных на основе ароматических кислот, содержащих различные группировки (метиленовые, сульфоновые, аминные группы или простые эфирные связи).

Влияние на теплостойкость длины алифатических остатков в смешанных полимерах можно проиллюстрировать также на примере полиамидоэфиров.

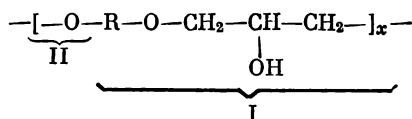
Ниже приведены температуры плавления ряда полиамидоэфиров общей формулы



где *n* — число метиленовых групп в исходном диамине [132]:

<i>n</i>	Т. пл., °C	<i>n</i>	Т. пл., °C
2	319	8	250
3	278	9	217
4	302	10	233
5	252	11	204
6	265	12	223
7	234		

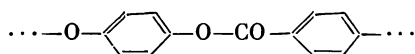
Интересной особенностью полиоксифиров является наличие двух температурных переходов [131]. Первый переход лежит при температуре —70° C, а второй при более высокой температуре, характерной для каждого полиоксифира. Поскольку в каждом звене молекулы полимера



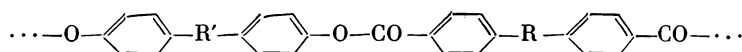
имеются два разнородных участка, то Рейкинг и др. [131] относят первый переход за счет размораживания глицериновых участков цепи (I), а второй переход связывают с размораживанием жестких фениленовых участков в полимерной цепи. Первый переход не зависит от строения звена, а второй весьма сильно зависит от строения радикала R, как это показано в табл. 40.

Ароматические полиэфиры, получаемые из ароматических дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов, обычно называют п о л и а р и л а т ы [148]. Их строение может быть изображено в общем виде следующим образом:

1) полностью ароматические полиарилаты



2) не полностью ароматические полиарилаты



где R и R' — различные алифатические и ариалифатические группировки.

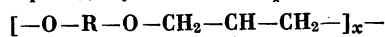
В табл. 41 приведены температуры размягчения ряда полиарилатов как полностью ароматических, так и содержащих алифатические группировки.

Т а б л и ц а 39
Температура плавления некоторых смешанных полиэфиров

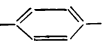
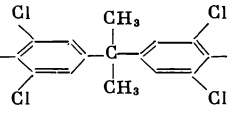
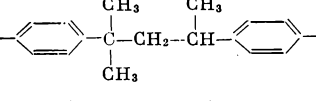
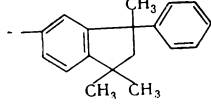
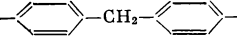
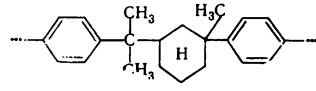
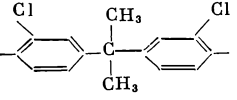
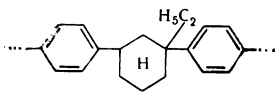
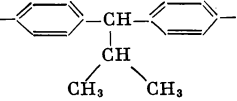
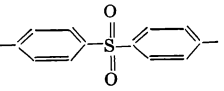
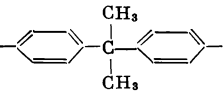
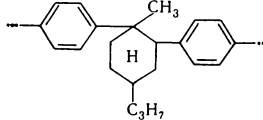
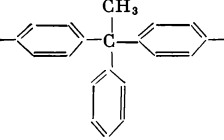
Формула звена	Т. пл., °C	Литературная ссылка
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	350 (разл.)	[123]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	185	[123]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	265	[123]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}-$	270	[123]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	355	[126]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	420	[124]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	Очень высокая	[123]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CO}-$	137	[125]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CO}-$	150	[126]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	220	[127]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	170	[127]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	200	[128]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	240	[122]
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	273	[130]

Т а б л и ц а 40

Температура перехода у полиоксиэфиров общей формулы



в зависимости от строения исходного фенола [131]

Строение R	Темпера- тура перехода, °C	Строение R	Темпера- тура перехода, °C
	60		115
	75		120
	80		125
	85		140
	95		155
	100		175
	115		

Данные табл. 41 показывают, что полимерные цепи, состоящие из фениленовых групп, связанных друг с другом сложноэфирными связями, отличаются весьма высокой теплостойкостью. Их температуры размягчения лежат значительно выше температур размягчения рассмотренных выше алифатических и ароматических полиэфиров. Особенно высокой температурой размягчения отличаются полиэфиры гидрохинона и таких дикарбоновых кислот, как *n, n'*-дифенилдикарбоновая и терефталевая.

Введение алифатических группировок в молекулу бис-фенола, так же как и в молекулу дикарбоновой кислоты, вызывает в большинстве случаев понижение температуры размягчения. Так, полиэфир гидрохинона и терефталевой кислоты размягчается при 500° С, а полиэфир 4,4'-диоксидифенилметана и терефталевой кислоты при 360° С. Введение метильных групп к центральному углеродному атому 4,4'-диоксидифенилметана приводит к полиэфирам диана. Так, полиэфир диана и терефталевой кислоты плавится при 350° С, т. е. лишь немного ниже. Однако введение лишь одной фенильной группы к центральному углероду приводит к полиэфиру 4,4'-диокситрифенилметана, плавящемуся уже ниже, при 280° С. Введение метильной и фенильной групп вызывает небольшое повышение температуры плавления. Так, полиарилат 4,4'-дикарбокситрифенил-1,1,1-этана плавится при 290° С.

Т а б л и ц а 41
Температура размягчения полиарилатов

Формула звена	Т. раз- мягч., °C	Литературная ссылка
	500	[133]
	300	[133]
	280	[133]
	240	[133]
	350	[134]
	275	[135]
	320	[136]
	265	[134]
	410	[135]
	400	[136]
	370	[135]
	360	[134]
	280	[134]

Таблица 41 (окончание)

Формула звена	Т. раз- мягч., °C	Литературная ссылка
	290	[134]
	300	[134]
	180	[137]
	130	[138]
	340	[139]
	Выше 400	[129]
	315	[141]

Введение двух фенильных групп также несколько повышает температуру плавления и полиэфир 4,4'-диокситетрафенилметана плавится при 300° С. Полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина плавится еще выше, а именно при 320° С. Введение флуоренового остатка в молекулу 4,4'-диоксидифенилметана, как мы видим на примере полиарилата терефталевой кислоты и 4,4'-диоксидифенилфлуорена, приводит к еще более высокой температуре плавления, а именно 370° С.

Здесь мы встречаемся с новым явлением, которое противоречит отмеченному нами ранее на большом числе примеров правилу влияния боковых групп. Наличие боковых алкильных групп приводит всегда к понижению температуры плавления, падению кристалличности, твердости и возрастанию эластичности и растворимости. Все эти изменения объясняются, как мы видели ранее (см. стр. 52), тем, что боковые группы затрудняют кристаллизацию и упаковку макромолекул. Для полиарилатов их

влияние такого же характера, как это можно видеть на примере полиарилата терефталевой кислоты и 3,3'-диметил-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана, т. е. диметилдиана, который плавится при 180° С, а также полиарилата 3,3'-диаллил-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана, т. е. диаллилдиана, который плавится при 130° С, т. е. значительно ниже, чем полиарилат терефталевой кислоты и диана, который плавится при 350° С. Таким образом, мы видим, что и в случае полиарилатов боковые группы оказывают аналогичное влияние, понижая температуру плавления.

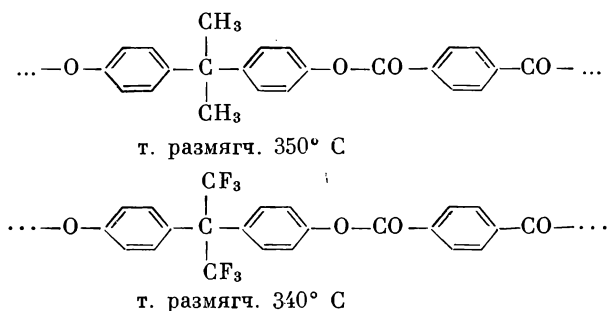
Совсем другая картина наблюдается в том случае, когда заместители находятся у центрального атома 4,4'-диоксидифенилметана. Особенно резко это проявляется, когда циклический заместитель содержит спиранный С-атом (например, фенолфталеин). Это, очевидно, объясняется, во-первых, повышением жесткости макромолекулы в результате пространственных препятствий, создаваемых заместителями, и, во-вторых, появлением возможностей для более плотной упаковки макромолекул в результате определенной конформации.

Для полиарилатов изомерия дикарбоновых кислот также играет существенную роль. Полиарилаты *n, n'*-дикарбоновых кислот, так же как и *бис*-фенолов, размягчаются при более высоких температурах, чем их *м, м'*- и особенно *о, о'*-изомеры, что легко увидеть, сравнив полиарилаты терефталевой и изофталевой кислот, а также полиарилаты гидрохинона и резорцина.

Наконец, отметим, что накопление фениленовых групп в молекуле дикарбоновой кислоты приводит к повышению температуры размягчения; полиарилаты *n, n'*-дифенилдикарбоновой кислоты плавятся выше полиарилатов терефталевой кислоты.

Это находится в соответствии с тем обстоятельством, что увеличение числа фенильных групп увеличивает жесткость цепи и отсюда температуру размягчения полимера (полифенилен размягчается при 800—900° С), а введение сложно-эфирных групп вызывает понижение жесткости цепи и снижение температуры размягчения. Этот эффект, как мы видели, поддается регулированию в очень широких пределах путем введения различных заместителей в структуру полиарилатов.

Замена атомов водорода на атомы фтора в полиарилатах приводит к небольшому понижению температуры размягчения как у однородных, так и у смешанных полиарилатов [142], как это легко заметить на приведенных ниже примерах:



Такая же картина наблюдается и у полиарилатов этих *бис*-фенолов с изофталевой кислотой [142].

Иная картина наблюдается у полиэфиров адипиновой, себациновой кислот и их перфторпроизводных [142]. Ниже приводятся их температуры плавления: полидианадипинат — 80° С, полидиансебацинат — 60° С, полидианперфторадипинат — 120° С, полидианперфторсебацинат — 80° С.

Поликаarbonate — полиэфиры угольной кислоты и различных двухатомных фенолов, не обладают такой высокой теплостойкостью, как

Т а б л и ц а 42
Температура стеклования поликарбонатов [143]

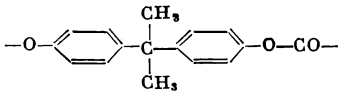
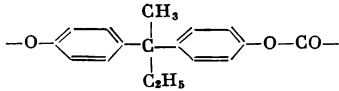
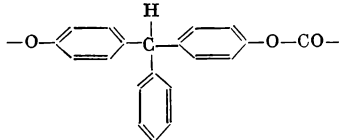
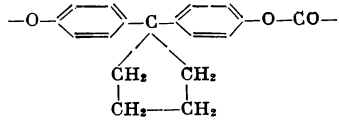
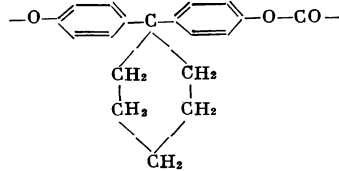
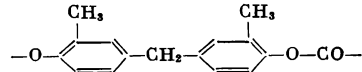
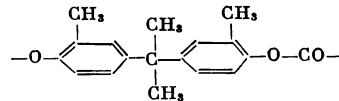
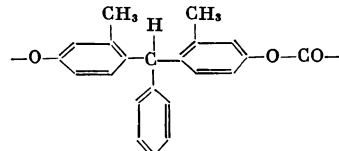
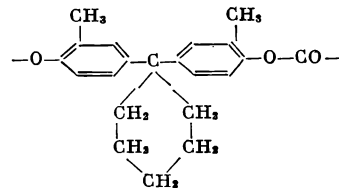
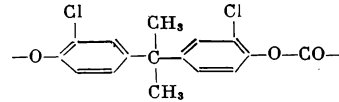
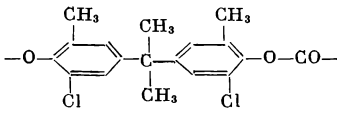
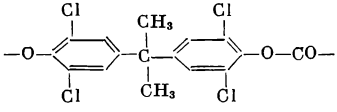
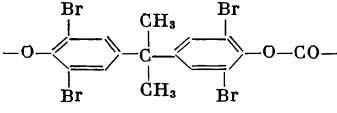
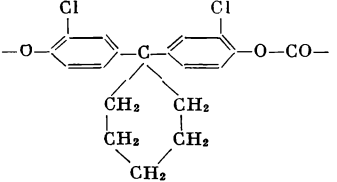
Исходный бис-фенол	Полимер	Т. стекл., °С
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан		148
4,4'-Диоксидифенил-2,2-бутан		132
4,4'-Диокситрифенилметан		170
4,4'-Диоксидифенил-1,1-циклопентан		163
4,4'-Диоксидифенил-1,1-циклогексан		166
4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил метан		51
4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан		100
4,4'-Диокси-2,2'-диметилтрифенилметан		182
4,4'-Диокси-3,3'-диметилдифенил-1,1-циклогексан		133
4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан		142

Таблица 42 (окончание)

Исходный бис-Фенол	Полимер	Т. стекл., °С
4,4'-Диокси-3,3'-дихлор-5,5'-диметилдифенил-2,2-пропан		154
4,4'-Диокси-3,3', 5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан		217
4,4'-Диокси-3,3', 5,5'-тетрабромдифенил-2,2-пропан		—
4,4'-Диокси-3,3'-дихлордифенил-1,1-циклогексан		179

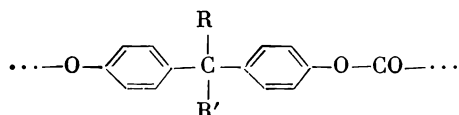
полиарилаты. Однако поскольку строение их звена значительно проще, на их примерах можно выявить некоторые связи между строением и свойствами полиэфиров этого типа. Прежде всего посмотрим, как изменяется температура стеклования поликарбонатов с изменением строения исходного двухатомного фенола.

В табл. 42 показано, как температура стеклования поликарбонатов изменяется в зависимости от строения звена.

На рис. 34 приведены термомеханические кривые поликарбонатов, полученные при постоянной нагрузке 10 кг/мм^2 при периодическом воздействии ее на образец в течение 20 сек. [143].

Джексон и Калдуэлл [144] получили поликарбонаты, содержащие норборненовые циклы. Исходными веществами являлись бис-фенолы, полученные конденсацией фенолов с полициклическими альдегидами или кетонами в кислой среде. Поликарбонаты были получены межфазной поликонденсацией бис-фенолов с фосгеном. В табл. 43 приведены свойства полученных поликарбонатов.

В звене молекулы поликарбоната



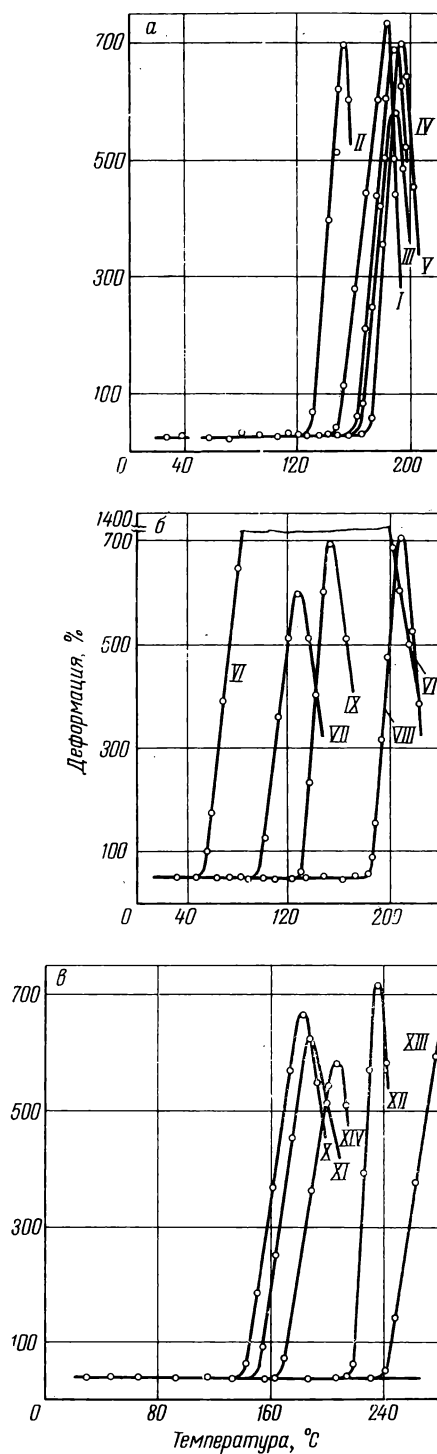
природа радикалов R и R' оказывает большое влияние на конформацию полимерных молекул, межмолекулярное взаимодействие и весь комплекс свойств, присущих полимеру. Для линейных алифатических полиамидов и полиэфиров введение боковых заместителей приводит обычно к понижению температур стеклования и плавления [145, 146]. В случае же таких ароматических полиэфиров, как полиоксэтаны [147], полиарилаты [148] и поликарбонаты [144], а также многочисленных полимеров с карбо- и гетероциклами в цепи, эта зависимость имеет нередко совершенно иной характер.

Рис. 34. Термомеханические кривые поликарбонатов, полученных из следующих бис-фенолов [143]

а: I — 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан; II — 4,4'-диоксидифенил-2, 2-бутан; III — 4,4'-диокситрифенилметан; IV — 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклопентан; V — 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексан

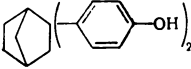
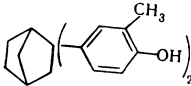
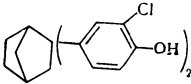
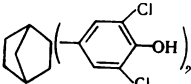
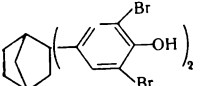
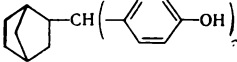
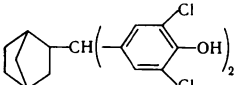
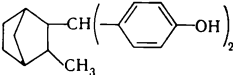
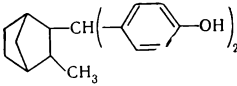
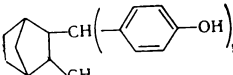
б: VI — 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенилметан; VII — 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан; VIII — 4,4'-диокси-2,2'-диметилтрифенилметан; IX — 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-1,1-циклогексан

в: X — 4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2'-пропан; XI — 4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан; XII — 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан; XIII — 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенил-2, 2-пропан; XIV — 4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-1,1-циклогексан

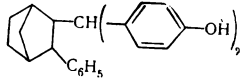
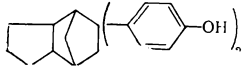
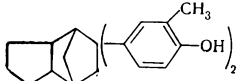
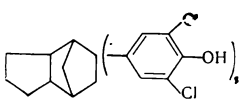
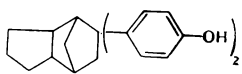
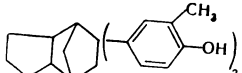
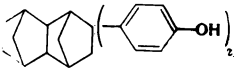
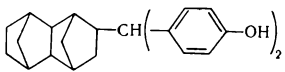
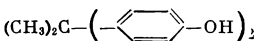
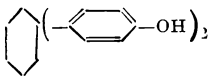
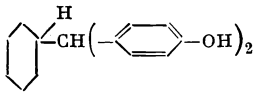


Т а б л и ц а 43

Свойства поликарбонатов, содержащих норборненовые циклы [144]

Формула исходного бис-фенола	Т. стекл., °C *	Теплостойкость, °C **	Модуль растя- жения, 10 ³ кг/см ²
	224	233	26,0
	161	133	26,3
	200	239	34,4
	290	300	34,4
	283	306	31,6
	207	225	24,6
	270	285	31,6
	220	239	23,2
(смесь изомеров)			
	232	253	22,5
(получен из транс-альдегида)			
	204	233	25,3
(получен из цис-альдегида)			

Т а б л и ц а 43 (окончание)

Формула исходного бис-фенола	Т. стекл., °C *	Теплостойкость, °C **	Модуль растя- жения, 10 ⁸ кг/см ²
	196	228	22,5
	256	266	26,0
	217	201	29,5
	281	304	31,6
 (эндо-эндо)	273	272	27,4
 (эндо-эндо)	232	239	32,3
 (эндо-эндо)	262	283	21,8
	253	273	23,2
	150	154	23,2
	179	205	21,0
	190	198	19,7
Полиэтилентерефталат	80	162	56,3

* Температура стеклования определялась как температура, при которой пленка поликарбоната деформировалась на 0,25% под нагрузкой 0,35 кг/см². При сравнении с температурой стеклования, определенной посредством дифференциального термического анализа, было найдено хорошее совпадение.

** Теплостойкость определялась как температура, при которой пленка поликарбоната деформируется на 2% под нагрузкой 3,5 кг/см².

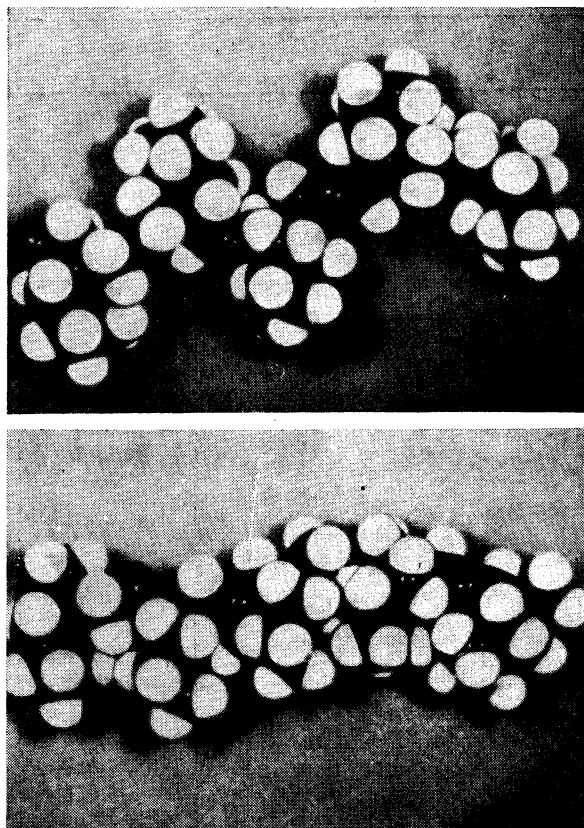
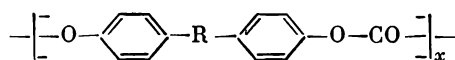


Рис. 35. Две пространственные структуры полимерного оксэтана

У этих соединений обычно наблюдается прямо противоположный эффект, а именно, температура стеклования и температура плавления повышаются с увеличением размера циклов, находящихся как в основной цепи, так и в боковых группах.

Для полиэфиров из оксэтанов, Кемпбелл и Фолди [147] нашли, что увеличение размера групп при переходе от циклопропановой к бициклооктановой повышает температуру плавления от 45 до 290° С. На рис. 35 показана пространственная структура полимеров этого типа, объясняющая возможность плотной упаковки таких макромолекул.

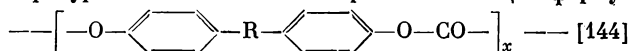
Для поликарбонатов общей формулы

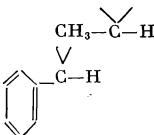

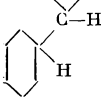

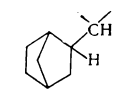
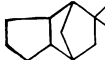
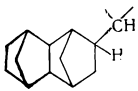
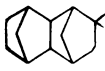
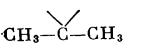
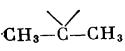


наблюдается следующая зависимость: температура стеклования повышается от R алифатического к ароматическому, далее к гидроароматическому и норборненовому циклу, как это можно увидеть из данных табл. 44.

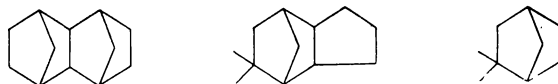
Высокие значения температур стеклования поликарбонатов из полициклических бис-фенолов объясняются, по-видимому, двумя факторами: сравнительно высокой жесткостью молекулярных цепей и трехмерной структурой групп норборненового типа, которые не могут быть ориентированы в определенном направлении и, следовательно, не могут свободно перемещаться в небольшом пространстве между молекулярными цепями как алкильные, фенильные или циклогексильные группы. Дело в том, что

Т а б л и ц а 44
Температура стеклования поликарбонатов общей формулы

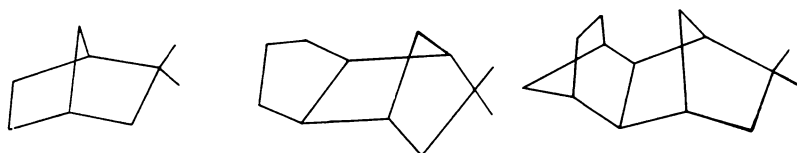


R	Т. стекл., °C	R	Т. стекл., °C
	130		179
	159		224
	190		256
	207		268
	253		
	150		

норборненовые структуры, изображаемые в плоской форме следующим образом:



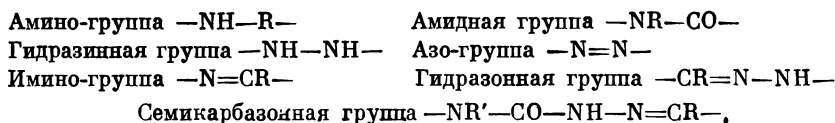
в действительности являются трехмерными:



Более высокий модуль при растяжении пленок поликарбонатов из полициклических *бис*-фенолов по сравнению с другими поликарбонатами, по-видимому, также обусловлен высокой жесткостью их цепей, а меньшее удлинение как высокой жесткостью цепей, так и трехмерной структурой норборненовых группировок. Низкая ударная прочность полициклических поликарбонатов по сравнению с поликарбонатом из дифенилолпропана (*бис*-фенола А) обуславливается, по-видимому, этими обоими факторами. Поликарбонаты из галогенированных *бис*-фенолов имеют значительно более высокие температуры стеклования, а также теплостойкость, чем поликарбонаты из аналогичных, не содержащих галоида *бис*-фенолов. Модуль при растяжении пленок у них также более высокий, а относительное удлинение меньше. Вероятно, это можно объяснить тем, что атомы галоида вызывают увеличение жесткости цепей за счет стерических факторов.

Гетероцепные полимеры, содержащие азот

Введение гетероатома азота в полимерную цепь существенно влияет на свойства полимера. Полимеры могут содержать атом азота в виде следующих группировок:

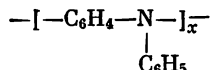


а также в виде различных гетероциклов, как, например, пиррольный, пиридиновый, пиразольный, триазольный, оксадиазольный, имидазольный, пиримидиновый, тиазольный, оксазольный и др. Однако мы не будем здесь рассматривать гетероциклические полимеры, речь о которых будет идти далее (см. стр. 102), а ограничимся рассмотрением тех случаев, когда азот входит как гетероатом в состав линейной цепи.

Полиамины линейного строения представляют пока немногочисленную группу полимеров. Известны лишь полиэтиленамины типа



и полифениленамины типа

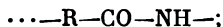


По-видимому, можно полагать, что аминный атом азота весьма сходен с атомом кислорода по влиянию на теплостойкость полимеров.

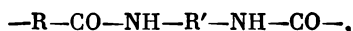
Полиамиды

Полиамиды представляют весьма многочисленную группу полимеров, которые в зависимости от способа получения могут быть разбиты на две группы:

1) полиамиды, полученные из аминокислот типа

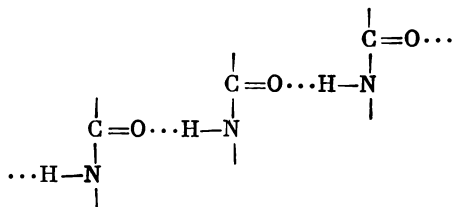


2) полиамиды, полученные из дикарбоновых кислот и диаминов типа



где R и R' могут быть как ароматические, так и алифатические группы. В настоящее время имеется весьма обильный материал, показывающий, как связаны строение и свойства у полимеров этого типа. Значительная часть данных, относящихся к алифатическим полиамидам, была изложена нами в начале этой главы, где мы рассматривали некоторые количественные зависимости между строением звена и теплостойкостью полимера (см. стр. 35).

Основной особенностью полиамидов, которую мы считаем необходимым рассмотреть прежде всего, является наличие в них водородных связей, которые оказывают влияние на свойства полиамидов. Водородные связи возникают между амидными группами соседних макромолекул по схеме



В результате этого возникает сетка водородных связей, пронизывающая всю массу полиамида, как это показали Фуллер и др. [149], Брилл [150] и другие авторы [151—169]. Эти связи располагаются в одной плоскости под некоторым углом к осям макромолекул, сближая последние на расстояние 2,8 Å [154, 155]. Водородные связи диссоциируют при плавлении или растворении полиамида. Энергия водородных связей у полиамидов составляет 3—4 ккал/моль [156].

Водородные связи могут быть различного типа и их энергия колеблется в пределах 2,3—7 ккал/моль. Ниже приведены энергии водородных связей (в ккал/моль) различного типа [157]:

Тип связи	O—H...O	C—H...O	OH...N	NH...O	N—O...N	N—H...X	X—H...X
Средняя энергия связи	6	2,6	4,7	2,3	6	5	7

Видно, что эти связи слабее, чем основные валентные связи (N—C, C—C) в главной цепи карбоцепной макромолекулы, энергия которых в среднем составляет 80 ккал/моль. Однако ввиду их большого количества в каждой макромолекуле суммарная энергия взаимодействия может быть весьма значительной. Во всяком случае, энергия водородных связей значительно превышает энергию сил Ван-дер-Ваальса. Этим и объясняются высокие температуры плавления полиамидов и их большая механическая прочность. Водородные связи имеются и у других типов полимеров и всегда они резко повышают температуру плавления и прочность полимеров.

Существенное различие в свойствах аналогично построенных полиамидов и полиэфиров можно объяснить лишь наличием водородных связей у первых и отсутствием их у вторых [159].

На рис. 36 показано расположение водородных связей у полигексаметиленадипинамида и поли-ε-капронамида.

Расположение водородных связей для такого природного полимера белковой природы, как натуральный шелк, показано на рис. 37.

Влияние водородных связей на свойства полиамидов отчетливо проявляется при сравнении одинаково построенных полиамидов и полиэфиров. С этой целью в табл. 45 приведены температуры плавления ряда аналогично построенных полиамидов и полиэфиров. Видно, что температуры плавления полиамидов превышают на 120—200° С температуры плавления аналогичных полиэфиров.

На рис. 38 приведены кривые изменения температуры плавления аналогично построенных полиамидов и полиэфиров терефталевой кислоты.

Т а б л и ц а 45

Сравнение температур плавления полиамидов и полиэфиров

Полимер	Формула звена	Т. пл., °С
Полиэтиленсебадинамид	—NH (CH ₂) ₂ NH—CO (CH ₂) ₈ CO—	254
Полиэтиленсебадинат	—O (CH ₂) ₂ O—CO (CH ₂) ₈ CO—	50
Полигексаметиленсебадинамид	—NH (CH ₂) ₆ NH—CO (CH ₂) ₈ CO—	232
Полигексаметиленсебадинат	—O (CH ₂) ₆ O—CO (CH ₂) ₈ CO—	65
Полигексаметиленадипинамид	—NH (CH ₂) ₆ NH—CO (CH ₂) ₄ CO—	250
Полигексаметиленадипинат	—O (CH ₂) ₆ O—CO (CH ₂) ₄ CO—	55
Полидекаметиленсебадинамид	—NH (CH ₂) ₁₀ NH—CO (CH ₂) ₈ CO—	194
Полидекаметиленсебадинат	—O (CH ₂) ₁₀ O—CO (CH ₂) ₈ CO—	71

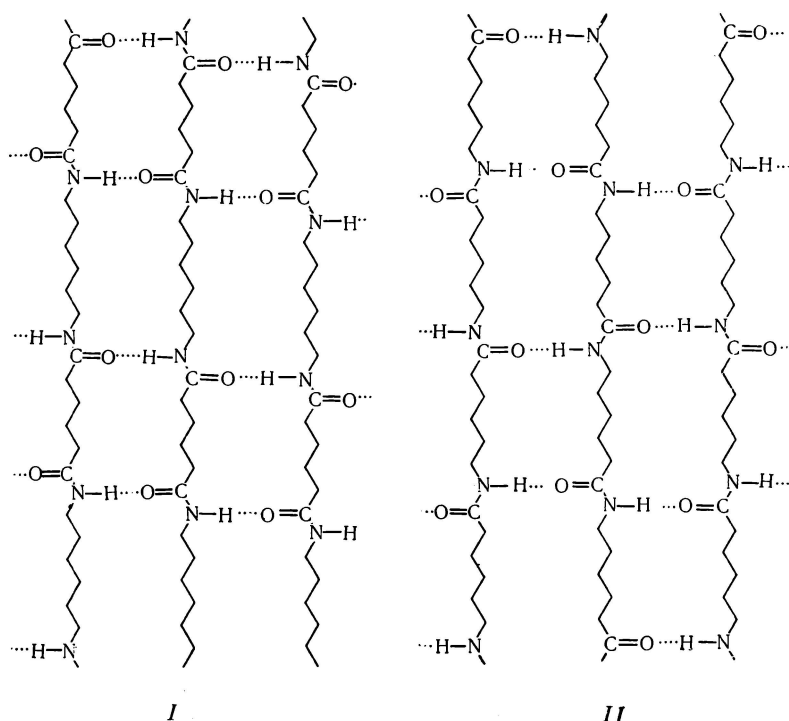


Рис. 36. Схема водородных связей между макромолекулами полигексаметиленадипи-
намида (I) и поли-ε-капронамида (II)

Отчетливо видно значительное отличие в температурах плавления этих классов полимеров. Это различие, очевидно, обусловлено наличием водородных связей у полиамидов и отсутствием их у полиэфиров.

Бэмфорд и др. [170, 171] показали, что сополимер, полученный в бензольном растворе из N-карбангидрида лейцина и N-карбангидрида фенилаланина, после высаживания из раствора представляет собой низкоплавное, хорошо растворимое вещество. Данные исследования этих полимеров с помощью инфракрасных и рентгеновских спектров показали, что их макромолекулы (α-модификация) находятся в сложном состоянии в результате образования внутримолекулярных водородных связей, при-

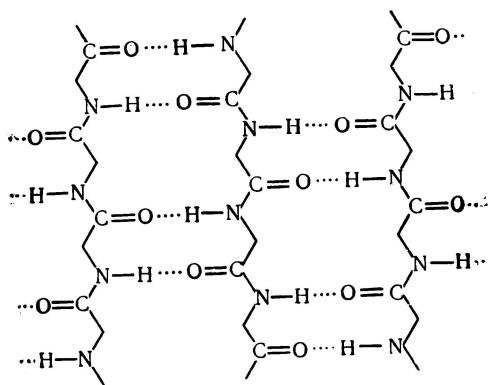
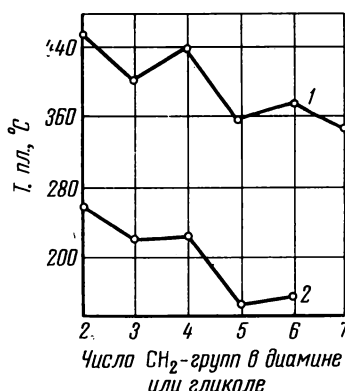
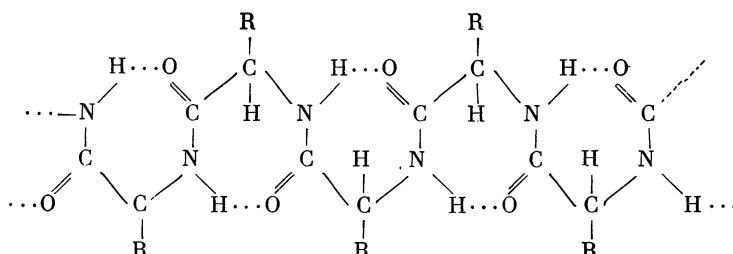


Рис. 37. Водородные связи между макромолекулами белка в шелке. Соседние макромолекулы белка расположены в противоположных направлениях

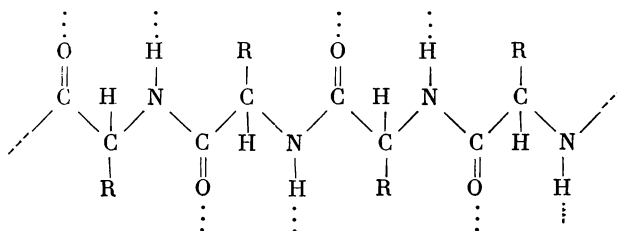
Рис. 38. Сравнение температуры плавления полиамидов (1) и полиэфиров (2) терефталевой кислоты



водящих к возникновению семизвенных циклов такого вида:



Однако при ориентации макромолекул путем вытягивания волокон или пленок α -модификация превращается в β -модификацию, имеющую линейные макромолекулы, которые связаны друг с другом, в отличие от α -формы, межмолекулярными водородными связями по схеме



Возникновение больших межмолекулярных сил, вызванных водородными связями, приводит к тому, что β -форма сильно отличается по своим свойствам от α -формы, например, более высокой температурой плавления.

Большую роль водородных связей как фактора, определяющего комплекс присущих полиамамдам физических свойств, показали многие исследователи. С помощью инфракрасной спектроскопии было доказано, что все амидные группы полиамидов связаны друг с другом посредством водородных связей [172—174].

Имеются и другие объяснения этих свойств полиамидов: результат взаимодействия диполей [175], различные структурные факторы и т. п. [176, 177].

Трифан, Теренци [173] и Киносита [172] с помощью инфракрасной спектроскопии показали, что в полиаамидах и полиуретанах полностью реализуются водородные связи за счет амидных групп как для четных, так и для нечетных звеньев.

На рис. 39 приведены инфракрасные спектры для полиуретанов, а на рис. 40 — для полиамидов в сухом и влажном состоянии. Из этих рисунков

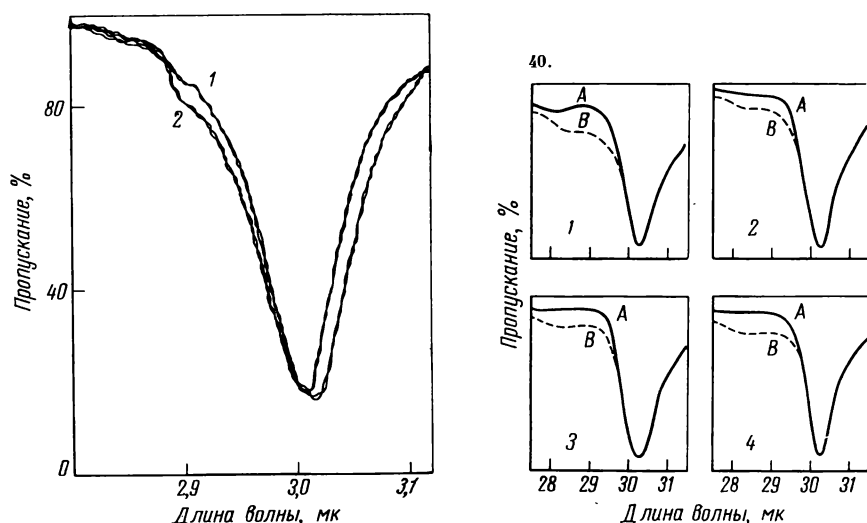
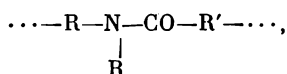


Рис. 39. Инфракрасный спектр полиуретана (из гексаметилендиизоцианата с гександиолом и октандиолом), полученный при 22° (1) и 100° С (2)

Рис. 40. Инфракрасные спектры полиамидов в сухом (А) и мокром (В) состоянии (относительная влажность 65% при 25°С) (с призмой LiF):
1 — полигексаметиленадипинамид; 2 — полигептаметиленпимелинамид; 3 — полигептаметиленадипинамид; 4 — полинонанамид

видно, что при комнатной температуре у сухих полимеров практически не наблюдается поглощения с длиной волны 3,03 мк (группа NH), 6,10 мк (амид I) и 6,45 мк (амид II), в то время как влажные образцы показывают наличие плеча (см. рис. 40), которое обязано присутствию абсорбированной воды. Поэтому не получило подтверждения высказанное ранее рядом авторов [9, 22, 186—188] предположение о том, что физические свойства полиамидов и, в частности, температура плавления, зависят от того, в какой степени могут реализоваться водородные связи между отдельными макромолекулами полиамидов.

Влияние водородных связей на температуру плавления полиамидов хорошо видно на следующем примере. Так, полиамиды

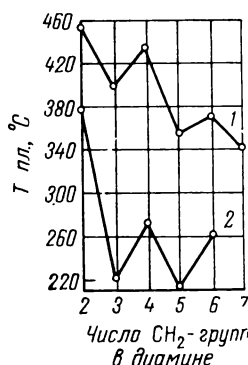
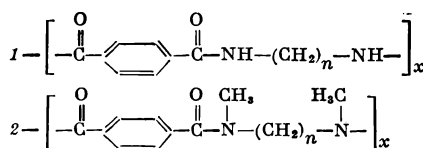


имеющие заместители у атома азота, не способны образовывать водородные связи и поэтому их температуры плавления лежат значительно ниже

Таблица 46
Свойства метилированных
полиундеканамидов [22]

Количество метильных групп в полиамиде, %	Т. пл., °С	Т. стекл., °С	Плотность, (d ₃₀)
0	192	46	1,038
25	165	34	—
35	150	12	1,023
50	135	7	1,020
75	82	—	1,015
100	80	—12	1,005

Рис. 41. Температуры плавления политерефталамидов, полученных из первичных и вторичных диаминов типа



чем у аналогично построенных незамещенных полиамидов



На рис. 41 показаны температуры плавления ряда политерефталамидов, полученных из первичных и вторичных диаминов [4]. Как видно, наличие водородных связей весьма значительно повышает температуру плавления.

Большое влияние водородных связей на свойства полиамидов убедительно показали Шампетье и Пье [22]. Они получили смешанные полиамиды поликонденсацией ω -аминоундекановой кислоты с N-метил- ω -аминоундекановой кислотой, взятыми в различных соотношениях. В табл. 46 приведены свойства полученных полиамидов.

Из данных этой таблицы ясно видно, что по мере увеличения содержания метильных групп и, следовательно, уменьшения количества водородных связей понижается температура плавления.

Наличие водородных связей объясняет не только более высокие температуры плавления, но и большую механическую прочность, которой полиамиды отличаются от полиэфиров и других полимеров, не имеющих водородных связей.

Итак, введение алкильных групп к амидному атому азота устраняет возможность образования водородных связей и приводит к тому, что твердые, жесткие, нерастворимые, высококристаллические полиамиды превращаются в более мягкие, гибкие, легко растворимые продукты, имеющие значительно более низкую температуру плавления, а также меньшую прочность и небольшой модуль Юнга [154, 178—181].

Имеется большой экспериментальный материал, показывающий, как изменяются свойства полиамидов в результате замещения атомов водорода у амидного азота метильными и другими алкильными группами. На рис. 42 показано понижение температуры размягчения по мере увеличения степени замещения атомов водорода метильными группами для смешанных полиамидов, полученных Шампетье и Эльоном [154] из ω -аминоундекановой и ω -N-метиламиноундекановой кислот.

Уитбеккер и сотр. [182] наблюдали аналогичную картину для N-алкилированных полигексаметилсебацинамидов. Повышение содержания алкильных групп у атома азота приводило к постепенному понижению температуры размягчения, как это показано на рис. 43.

Коршак, Фрунзе и Краснянская [183] нашли, что для ароматических полиамидов, полученных поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилметана в смеси с различными количествами N, N'-диметил- и N, N'-диэтил-4,4'-диаминодифенилметана с такими дикарбоновыми кислотами, как адипиновая, азелаиновая или себацಿನовая, наблюдается постепенное понижение

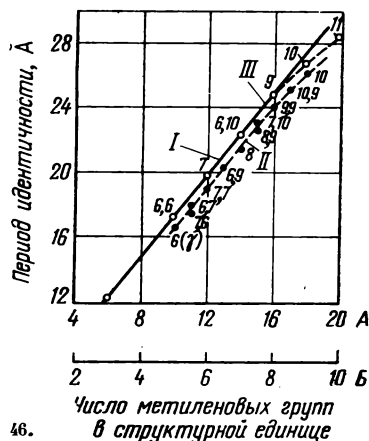
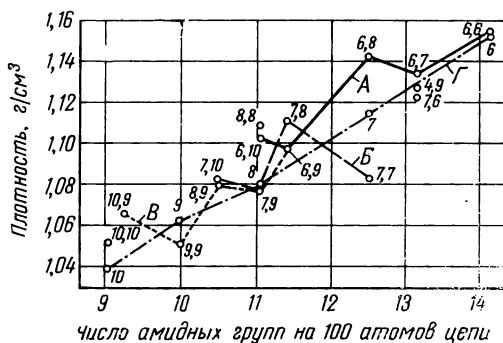
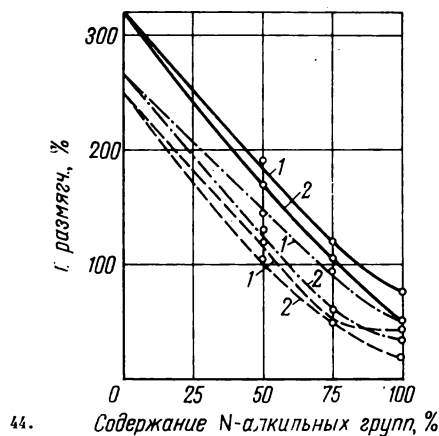
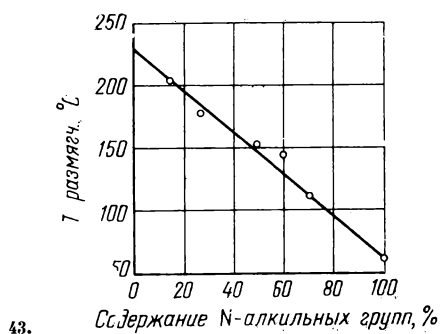
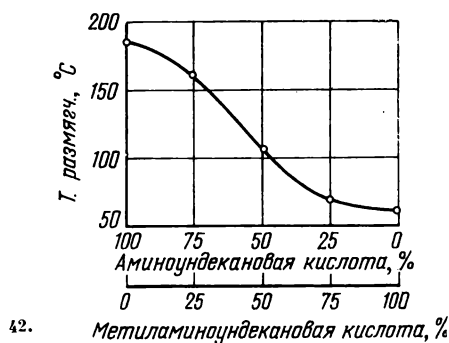


Рис. 42. Влияние N-метилирования на температуру плавления смешанных полиамидов

Рис. 43. Влияние N-алкилирования на температуру плавления полигексаметиленсебадинамида

Рис. 44. Влияние N-алкилирования на температуру размягчения полиамидов из *n,n'*-диаминодифенилметана

1—N-метилзамещенные; 2 —N-этилзамещенные; — полиамиды адипиновой кислоты; — полиамиды азелаиновой кислоты; — полиамиды себацовой кислоты

Рис. 45. Зависимость плотности полиамидов различного строения от содержания амидных групп в цепи
Полиамиды: А — гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот; Б — гептаметилендиамина и дикарбоновых кислот; В — диаминов и азелаиновой кислоты; Г — ω -аминокислот

Рис. 46. Период идентичности полиамидов различного строения

I — вычислено для полностью вытянутой цепи; II — найдено для γ -форм; III — найдено для α -форм. А — полиамиды из диаминов и дикарбоновых кислот; Б — полиамиды из аминокислот

температур размягчения образующихся полиамидов по мере увеличения содержания алкильных групп, как это показано на рис. 44.

Эти примеры достаточно убедительно показывают большое влияние водородных связей на свойства полиамидов.

Имеются и другие взгляды по этому вопросу. Так, Кеннон [175] считает, что вообще водородные связи у полиамидов не играют существенной роли, а главным является дипольное взаимодействие полярных групп.

Киносита [172] провел подробное исследование ряда полиамидов. Он нашел, что не только температура плавления изменяется у четных и нечетных членов одного и того же гомологического ряда, но также и плотность, как это видно на рис. 45.

Измерения периода идентичности ряда полиамидов показали, что он меняется определенным образом и во всех случаях меньше, чем должен был быть у полностью вытянутых макромолекул, приблизительно на постоянную величину, как это показано на рис. 46.

Исходя из этих данных, Киносита [172] высказал предположение о том, что звенья полиамидных макромолекул не бывают вытянутыми полностью, а складываются в виде гофрированных форм (γ -формы). На этом основании он предложил модели молекулярных конформаций молекул полиамидов, разбив их на шесть различных серий, как это показано на рис. 47.

Эти серии отличаются строением исходных веществ — четным и нечетным числом метиленовых групп: серия А — четные диамины и кислоты; серия В — диамины четные, кислоты нечетные; серия С — диамины нечетные, кислоты четные; серия D — нечетные диамины и кислоты; серия Е — аминокислоты с четным числом CH_2 -групп; серия F — аминокислоты с нечетным числом CH_2 -групп. В этих структурах, как это ясно видно на рис. 47, легко реализуются водородные связи между всеми амидными группами.

Мы видим, что наличие водородных связей отличает полиамиды от полиэфиров, полиолефинов и других групп высокомолекулярных соединений. Однако другие особенности строения также оказывают существенное влияние на свойства полиамидов и мы перейдем к их рассмотрению. Остановимся сначала на характеристике влияния, которое оказывает строение звена макромолекулы на свойства полиамидов.

По мере увеличения количества амидных групп в цепи происходит возрастание температуры размягчения полиамидов, как это мы уже рассмотрели ранее (см. стр. 37). Для иллюстрации зависимости температуры размягчения полиамидов от их строения на рис. 48 приведены графики, показывающие, как изменяется температура размягчения от числа метиленовых групп в звене. Как видно, температура размягчения понижается по мере увеличения углеводородной части звена и уменьшения содержания амидных групп в соответствии с закономерностями, рассмотренными ранее (см. стр. 35). Полиамиды можно рассматривать как сополимеры изоциановой кислоты и этилена, тогда температура размягчения будет зависеть от отношения имидных и метиленовых групп, т. е. $\frac{\text{HNCO}}{\text{CH}_2=\text{CH}_2} = A$. Тогда температура размягчения ($T_{\text{размягч}}$) будет выражаться следующим уравнением:

$$T_{\text{размягч}} = At,$$

где t — коэффициент пропорциональности.

На рис. 48 отчетливо видно, что фактор четности проявляется в полной мере как для полиамидов, полученных из алифатических диаминов и дикарбоновых кислот, так и для полиамидов, полученных из алифатических дикарбоновых кислот и n -ксилилендиамина. Влияние фактора четности проявляется и для полиамидов, полученных из ω -аминокарбоновых кислот, так же как и для полиуретанов, как это видно на рис. 49. На рис. 50

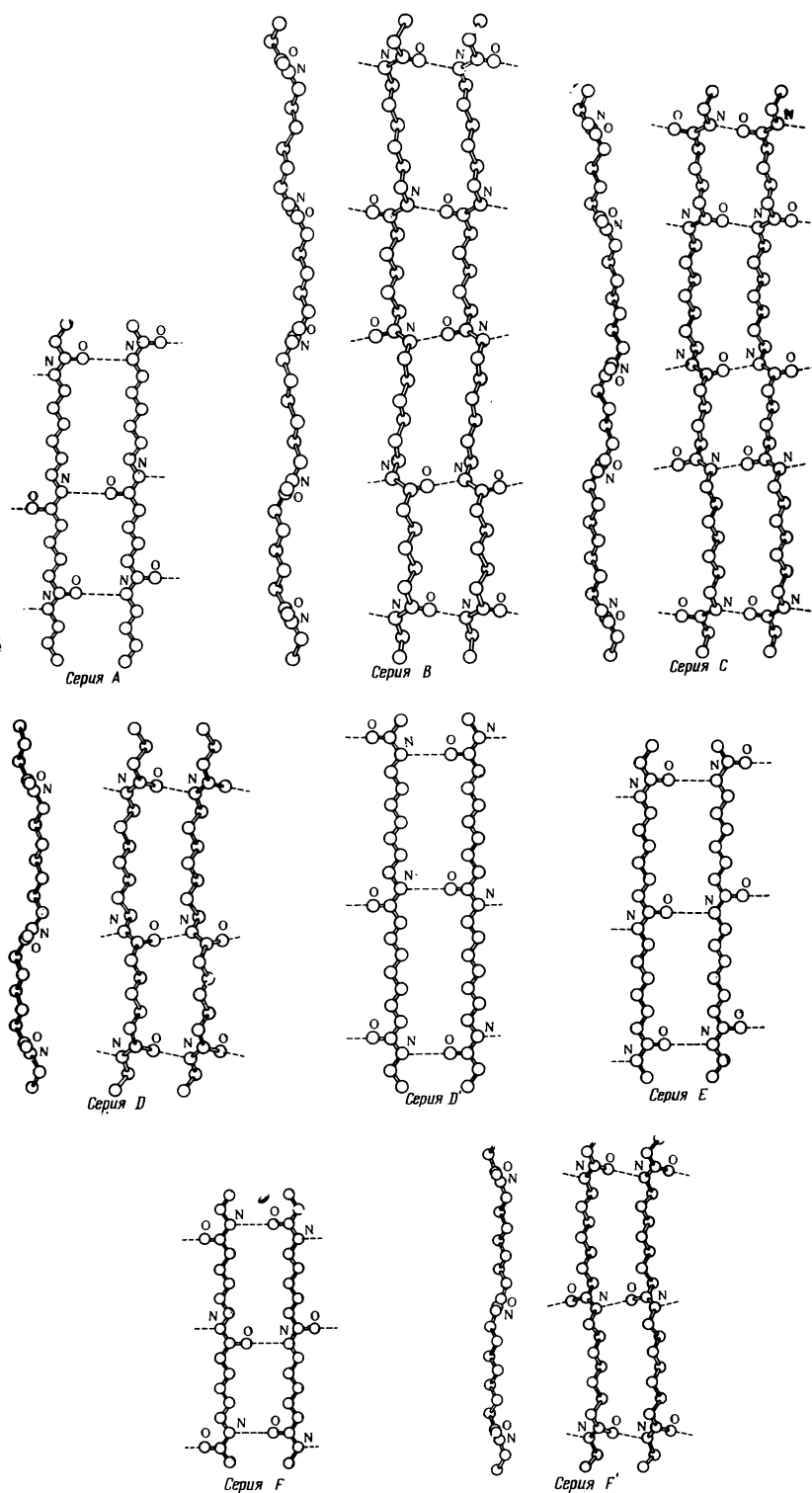


Рис. 47. Схема молекулярной конформации полиамидов

Серия А: α - и β -формы, вид спереди.

Серия В: γ -форма, справа — вид спереди, слева — вид сбоку.

Серия С: γ -форма, справа — вид спереди, слева — вид сбоку.

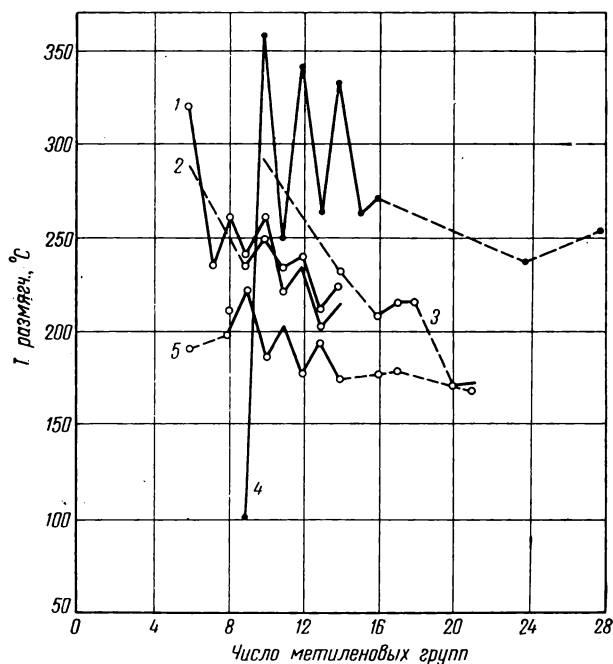
Серия D: γ -форма, справа — вид спереди, слева — вид сбоку.

Серия D': α - и β -формы, вид спереди (например, полигептаметиленселаинамид).

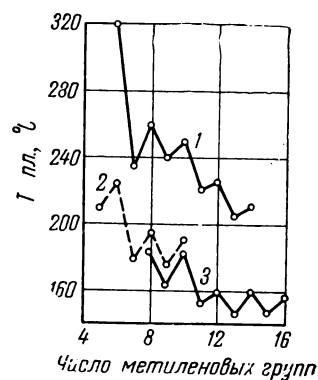
Серия Е: α - и β -формы, вид спереди.

Серия F: α - и β -формы, вид спереди.

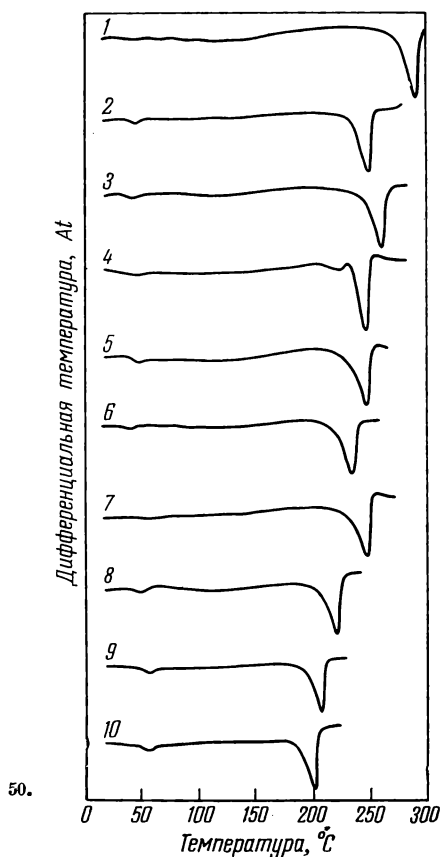
Серия F': γ -форма, справа — вид спереди, слева — вид сбоку



4.8



49.



50.

Рис. 48. Зависимость температур плавления полиамидов от числа метиленовых групп в звене исходной дикарбоновой кислоты

1 — полиамиды гексаметилендиамин; 2 — полиамиды тетраметилендиамин; 3 — полиамиды пентаметилендиамин; 4 — полиамиды *n*-ксилилендиамин (фениленовая группа считалась равной 6 метиленовым); 5 — полиамиды декаметилендиамин

Рис. 49. Зависимость температуры плавления полиамидов гексаметилендиамин (1), полиамидов из ω -аминокарбоновых кислот (2) и полиуретанов (3) от числа метиленовых групп в звене

Рис. 50. Дифференциальный термический анализ полиамидов адипиновой и себаценовой кислот [261]

1 — политетраметиленадипинамид; 2 — полипентаметиленадипинамид; 3 — полигексаметиленадипинамид; 4 — полигептаметиленадипинамид; 5 — полиоктаметиленадипинамид; 6 — полидекаметиленадипинамид; 7 — политетраметиленадипинамид; 8 — полигексаметиленсебацинамид; 9 — полиоктаметиленадипинамид; 10 — полидекаметиленадипинамид

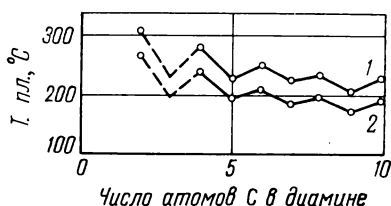


Рис. 51. Зависимость температуры плавления полиамидов, полученных из различных диаминов с адипиновой (1) и себадиновой (2) кислотами от количества атомов C в диамине

приведены термограммы полиамидов адипиновой и себадиновой кислот и различных диаминов, показывающие их температуры плавления и стеклования [261].

Интересно отметить, что фактор четности сохраняет свое влияние и при рассмотрении зависимости температур плавления полиамидов различных дикарбоновых кислот от числа атомов углерода в диамине, как это показано на рис. 51.

Из числа алифатических полиамидов, как видно из данных табл. 47, полиамиды типа $\cdots - \text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CO} - \text{NHCH}_2\text{NH} - \cdots$ отличаются наиболее высокой температурой размягчения [184].

Т а б л и ц а 47
Температура размягчения полиметиленамидов

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
$-\text{CO} - (\text{CH}_2)_2\text{CO} - \text{NHCH}_2\text{NH} -$	300	[185]
$-\text{CO} - (\text{CH}_2)_4\text{CO} - \text{NHCH}_2\text{NH} -$	306	[186]
$-\text{CO} - (\text{CH}_2)_6\text{CO} - \text{NHCH}_2\text{NH} -$	245	[186]
$-\text{CO} - (\text{CH}_2)_8\text{CO} - \text{NHCH}_2\text{NH} -$	260	[186]

Введение в молекулу полиамида простой эфирной связи, так же как и тиоэфирной, приводит к понижению температуры размягчения таких соединений. В табл. 48 приведены примеры, показывающие эту зависимость. Как видно из данных этой таблицы, введение простой эфирной связи весьма сильно понижает температуру размягчения, в то время как тиоэфирная связь оказывает весьма слабое влияние на температуру плавления полиамидов, полученных из дикарбоновых кислот, содержащих сульфидную связь.

Гораздо более значительный эффект для понижения температуры размягчения дает замещение карбонильной группы на тиогруппу, как это видно на примере полиамида дитиотерефталевой кислоты и других тиокислот.

Введение силоксановых звеньев в молекулу кислоты или диамина приводит к значительному понижению температуры размягчения и появлению эластических свойств. В табл. 49 приведены данные для некоторых кремнийсодержащих полиамидов.

В этом случае, однако, помимо влияния атома кремния или силоксановой группы, очевидно, существенное значение имеет наличие боковых алкильных групп, связанных с атомом кремния, поскольку боковые группы вообще весьма эффективны для понижения температуры размягчения, как это показано было ранее (см. стр. 52).

Введение атомов фосфора в молекулу полиамида также обычно приводит к понижению температуры размягчения. В табл. 50 приведены некоторые примеры фосфорсодержащих полиамидов. Все они имеют более

Т а б л и ц а 48

Температуры размягчения полиамидов, содержащих простые эфирные и тиоэфирные связи

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	См.*	[187]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	210	[188]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	220	[189]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	280	[190]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	215	[191]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	220	[192]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	200	}
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	205	
Поли-ε-тиокапронамид	65	
Поли-ε-капронамид	215	
Полидекаметилентиосебацинамид	85	
Полидекаметиленсебацинамид	194	
$-\text{CSC}_6\text{H}_4\text{CS}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	190	
$-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	350	

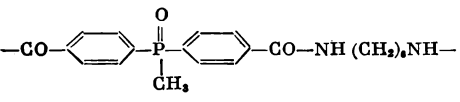
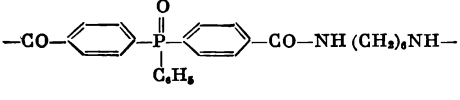
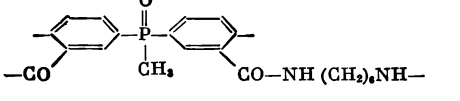
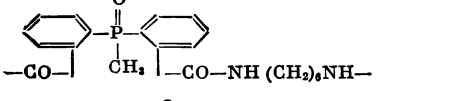
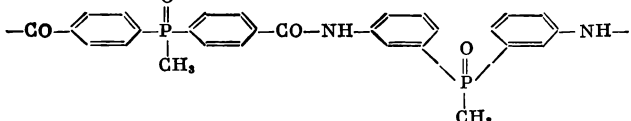
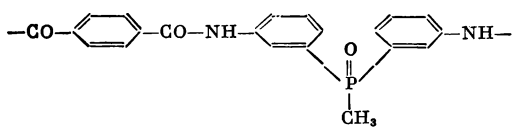
* Вязкая жидкость.

Т а б л и ц а 49

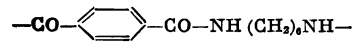
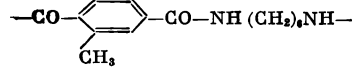
Кремнийсодержащие полиамиды

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	95	[193]
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ -\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	70	[193]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	50	[193]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COC}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	190	[194]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{COC}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	140	[194]
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{COC}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	135	[194]

Т а б л и ц а 50
Фосфорсодержащие полиамиды

Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
	210	[195, 196]
	230	[195, 196]
	170	[196]
	142	[195, 196]
	320	[243]
	290	[243]

Т а б л и ц а 51
Полиамиды, содержащие боковые алкильные группы

Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	250	[190]
$-\text{COCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	216	[190]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-$	180	[188]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-$	145	[190]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{N}(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2})_2\text{N}-$	75	[190]
$-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$	320	[198]
$-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-$	240	[196]
	350	[190]
	248	[191]

низкие температуры размягчения, чем, например, полиамид, полученный из гексаметилендиамина и терефталевой кислоты (т. пл. 350° С).

Из табл. 50 видно также, что на температуру размягчения оказывает влияние положение карбоксильной группы и атома фосфора в исходной кислоте. Если атом фосфора входит в состав исходного диамина, то полиамиды имеют более высокие температуры плавления.

Введение алкильных групп в молекулу кислоты или диамина вызывает значительное понижение температуры размягчения. В табл. 51 приведены температуры размягчения некоторых полиамидов, содержащих боковые алкильные группы. Как видно из данных этой таблицы, алкильные группы особенно сильно понижают температуру размягчения в том случае, если они находятся у атома азота. Причина заключается в отсутствии возможности образования водородных связей, что мы уже подробно рассмотрели выше.

Замещение атомов водорода в дикарбоновой кислоте и диамине на атомы фтора приводит к получению полиамидов, температуры плавления которых лежат ниже, чем у аналогичных полимеров, не содержащих фтора (см. табл. 52).

Т а б л и ц а 52
Температура плавления фторированных полиамидов [197]

Формула звена	Т. пл., °С
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CF}_2)_4\text{CO}-$	192—211
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}-\text{CO}(\text{CF}_2)_4\text{CO}-$	175—180
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}(\text{CF}_2)_4\text{CO}-$	378 (разл.)
$-\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NH}-\text{CO}(\text{CF}_2)_4\text{CO}-$	258—264
$-\text{NHCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}-\text{CO}(\text{CF}_2)_4\text{CO}-$	253
$-\text{NHCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	216—223

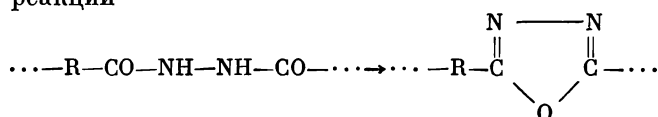
Полигидразины и полигидразиды

Группа $-\text{NH}-\text{NH}-$ может входить в состав полимерной цепи наряду с алкиленовыми или ариленовыми радикалами, либо с диацилами. Соединения первого типа, т. е. полигидразины пока не получены и поэтому влияние гидразиновой группы на свойства полимера неизвестно. Можно думать, что в этом случае будет близкое сходство с полиаминами.

В полигидразидах гидразинная группа связана с двумя ацилами:



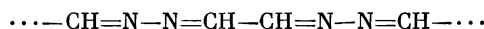
Соединения этого типа известны в значительном количестве. Они отличаются большой теплостойкостью, при нагревании переходят в полиоксадиазолы по реакции



Полиоксадиазолы весьма тепло- и особенно термостойкие полимеры и будут подробно рассмотрены нами далее.

*Полиазины, полигидразоны и другие соединения
с группой —C=N—*

Большая группа полимеров содержит азогруппы —N=N—, иминогруппы —HC=N— или гидразогруппы —C=N—NH—. Многие из них имеют непрерывную систему сопряженных двойных и одинарных связей, например, полиазин, полученный из глиоксаля и гидразина [199, 200]:

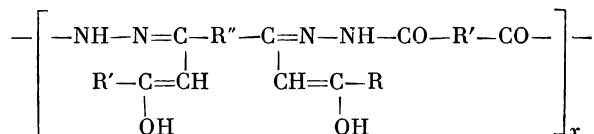


Такие соединения имеют обычно большую теплостойкость и при нагревании не плавятся, а разлагаются.

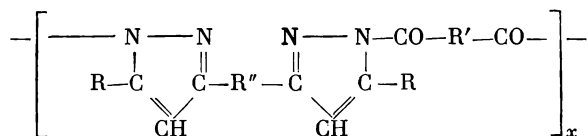
Однако, если непрерывная цепь сопряжения отсутствует, то получаются полимеры, имеющие не такие жесткие макромолекулы и способные образовывать волокна и пленки.

Особенно высокими температурами плавления отличаются полигидразоны, полученные из терефталевого альдегида и дигидразидов дикарбоновых кислот [201].

Полигидразоны получают также при реакции *бис*-(β-дикетон) с дигидразидами дикарбоновых кислот и имеют строение [202].



Эти полигидразоны при нагревании выше 200° С претерпевают реакцию дегидратации, протекающую с образованием пиразольного цикла и превращением этих полимеров в полипиразолы строения



Полипиразолы представляют новую группу термостойких полимеров и будут рассмотрены подробнее в следующем разделе.

ГЕТЕРОЦИКЛОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ (ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ГЕТЕРОЦИКЛАМИ В ЦЕПИ)

Ароматические гетероциклические соединения, являющиеся аналогами ароматических углеводородов, способны образовывать циклоцепные полимеры, отличающиеся выдающейся теплостойкостью и высокой термостойкостью.

В настоящее время известно большое число полимеров, содержащих в макромолекуле такие гетероциклы, как пиррол, фуран, тиофен, имидазол, пиразол, триазол, тиазол, оксадиазол, пиридин, пиазин, триазин, пиримидин, а также конденсированные с бензольными кольцами гетероциклы, как, например, индол, бензимидазол, бензоксазол, бензтиазол, хинолин, ксантон, хиноксалин и др.

В табл. 53 приведены мономерные гетероциклические соединения, которые могут входить в состав полимеров.

Как видно из табл. 53, число гетероциклических структур, используемых для построения макромолекул полимеров, очень велико. Если учесть, что каждый из указанных гетероциклов может участвовать

Т а б л и ц а 53

Свойства простейших гетероциклических соединений

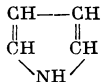
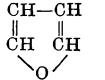
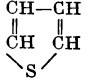
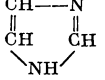
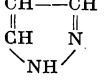
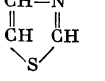
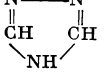
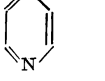
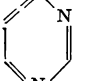
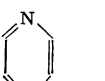
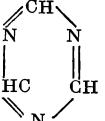
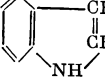
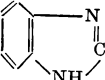
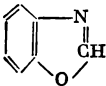
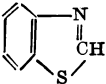
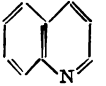
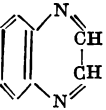
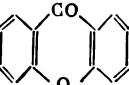
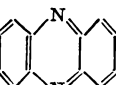
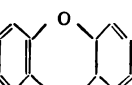
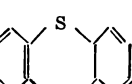
Гетероциклическое соединение	Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C
Пиррол		—	130
Фуран		—	31
Тиофен		—	84
Имидазол		90	256
Пиразол		70	187
Тиазол		—	117
1,3,4-Триазол		121	260
Пиридин		—42	115
Пиримидин		22	124
Пиразин		57	116
1,3,5-Триазин		86	—
Индол		52	253
Бензимидазол		170	

Таблица 53 (окончание)

Гетероциклическое соединение	Формула	Т. пл., °C	Т кип., °C
Бензоксазол		30	182
Бензтиазол		—	234
Хинолин		22	238
Хиноксалин		27	229
Ксантон		174	350
Феназин		171	360
Феноксазин		156	—
Фентиазин		185	370

в построении макромолекул как сам по себе, так и в комбинации с другими гетероциклами и ароматическими структурами типа бензола, нафталина и др., а также с различными алифатическими группировками, то число возможных полимерных структур возрастает неимоверно. Поэтому рассмотреть все виды таких полимеров, конечно, невозможно, и мы вынуждены ограничиться лишь несколькими общими выводами о связи между строением важнейших типов таких полимеров и их теплостойкостью. Прежде всего следует отметить, что зависимости, наблюдающиеся в этом классе соединений, в общем сходны с теми, какие мы уже видели у полимеров, содержащих фениленовые структуры в макромолекуле.

Для иллюстрации в табл. 54 приведены некоторые типы полимеров, содержащих гетероциклы в макромолекуле в сочетании с ароматическими группами.

Как видно из табл. 54, почти все гетероциклоцепные полимеры относятся к соединениям с чрезвычайно высокой теплостойкостью, причем в большинстве случаев при нагревании они разлагаются, не достигнув температуры плавления. Это является следствием того, что их теплостойкость (т. е. температура размягчения) лежит значительно выше, чем их термостойкость (т. е. температура химического распада).

Т а б л и ц а 54
Представители гетероциклоцепных полимеров

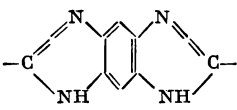
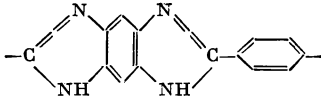
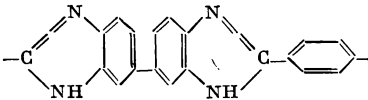
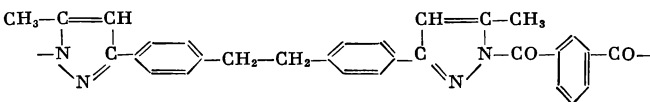
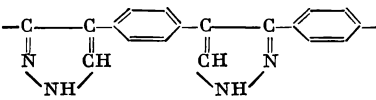
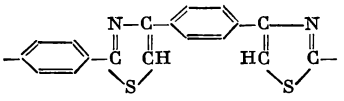
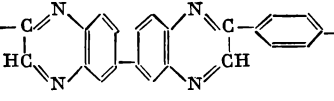
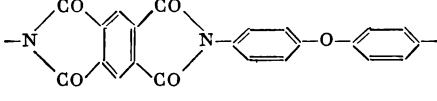
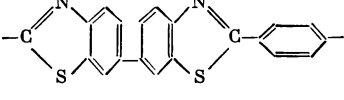
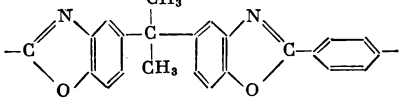
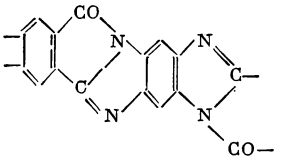
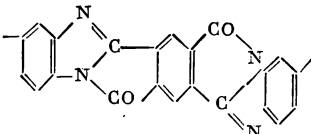
Полимер	Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литера- турная ссылка
Полибензи- мидазол		500 (разл.)	[203]
То же		600 (разл.)	[203]
»		500 (разл.)	[203]
Полипира- зол		260	[202]
Полипира- зол		>500	[205]
Политиазол		350	[206]
Полихино- ксалин		500 (разл.)	[207].
Полипиро- меллитимид		500 (разл.)	[208, 279]
Полибензти- азол		500 (разл.)	[209]
Полибенз- оксазол		400 (разл.)	[210]
Пиррон (полностью лестничный)		400 (разл.)	[211]
Пиррон (частично лестничный)		400 (разл.)	[211]

Таблица 55

Сопоставление свойств чисто ароматических и смешанных гетероциклоцепных полимеров

Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
	>500 (разл.)	[203]
	450 (разл.)	[203]
	600 (разл.)	[203]
	490 (разл.)	[203]
	500 (разл.)	[208, 279]
	350	[204]

Поэтому для этой группы термостойких полимеров очень важно найти пути и способы, позволяющие получать растворимые и плавкие полимеры или промежуточные полимерные структуры, которые могут быть использованы для изготовления тех или иных изделий. Для этого широко используется двухстадийный метод синтеза, когда на первой стадии получают полимер, еще не содержащий гетероциклов, растворимый и плавкий. После изготовления из него пленки или иного изделия он подвергается термической или химической обработке, в результате которой образуются гетероциклы и получается конечный продукт — гетероциклоцепной полимер, обычно неплавкий и нерастворимый.

Однако существенной модификации физических и в том числе термических свойств этих полимеров можно добиться, вводя различные группировки в элементарное звено полимера.

Так, введение алифатических группировок в звено полимера приводит к понижению температуры плавления этих полимеров, как это можно видеть на ряде примеров, приведенных в табл. 55. Алифатические группировки также повышают растворимость таких полимеров.

Введение алкильных групп в ядра гетероциклов также весьма заметно изменяет свойства полигетероариленов. В табл. 56 приведены примеры полибензимидазолов, содержащих метильные группы в циклах, а также метиленовые или кислородные мостики между циклами.

Из этой таблицы видно, что введение одной метиленовой группы в молекулу исходного тетрамина практически не изменяет теплостойкости полимеров.

Таблица 56
Теплостойкость различных полибензимидазолов, содержащих
алкильные группы в звене

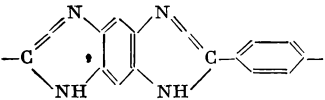
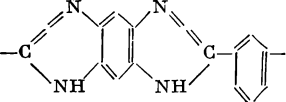
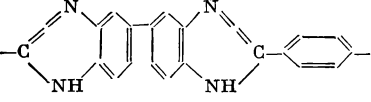
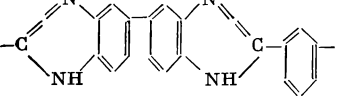
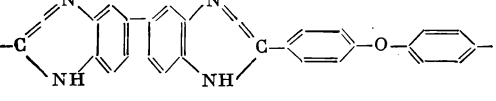
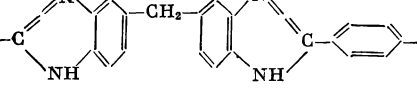
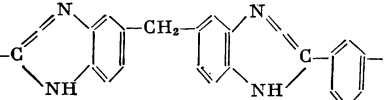
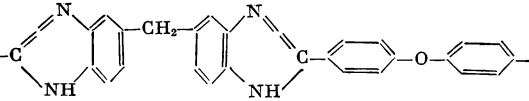
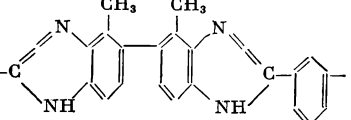
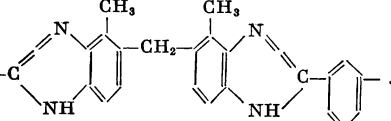
Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
	>600 (разл.)	[203]
	>600 (разл.)	[203]
	>500 (разл.)	[203, 215]
	500 (разл.)	[203]
	460—470* (500 разл.)	[212—214]
	400—410* (500 разл.)	[213, 214]
	380—390* (490 разл.)	[213, 214]
	350—370* (500 разл.)	[214, 215]
	470	[216]
	400	[216]

Таблица 56 (окончание)

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
	450	[216]
	450 (разл.)	[216]
	480 (разл.)	[216]
	320	[216]
	350	[216]
	340	[216]
	290	[216]
	300	[216]

*Из термомеханических кривых.

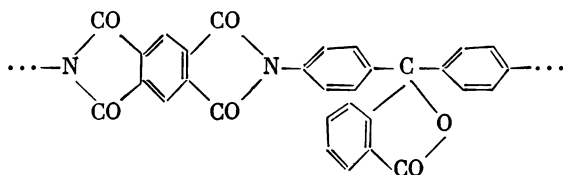
Точно так же не оказывает влияния эфирный кислород в остатке кислоты. Однако эфирный кислород в остатке тетрамина заметно снижает теплостойкость полимера.

Введение метильных групп в фенильные кольца несколько снижает теплостойкость. Интересно, что влияние метильных групп в имидазольных циклах практически такое же. Введение четырех метильных групп резко снижает теплостойкость полимеров, как это видно из данных, приведенных в табл. 56.

Следует отметить, что введение эфирного кислорода или метиленовых групп в звено полимеров делает их макромолекулы более гибкими, что проявляется в повышении эластичности и прочности при одновременном понижении теплостойкости. Растворимость, однако, в результате этого обычно не возрастает.

В табл. 57 приведены характеристики ряда полиимидов, содержащих в звене метиленовые группы или атомы кислорода, серы и др.

Значительное увеличение растворимости достигается лучше всего введением в звено объемистых боковых заместителей; чем большую величину имеет такой заместитель, тем заметнее его влияние. Так, введение четырех метильных групп в полибензимидазол, как мы видели это по данным табл. 56, сообщает им хорошую растворимость. Такое же влияние оказывает фталидная группа, введение которой в полиимиды приводит к соединениям следующего строения [217]:



Такой полиимид растворяется в диметилформамиде, нитробензоле и ряде других растворителей, в отличие от обычных полиимидов, которые совершенно не растворимы ни в каких растворителях.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Гетероцепные элементоорганические полимеры представляют весьма перспективную группу теплостойких полимеров, среди которых имеется немало веществ с высокой устойчивостью к действию высоких температур.

Наиболее важными среди них являются четыре группы полимеров, а именно, кремний-, бор- и фосфорорганические и металлсодержащие полимеры.

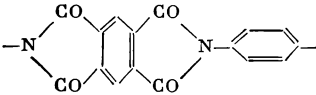
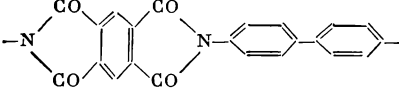
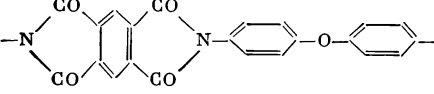
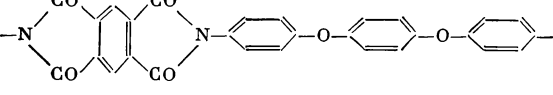
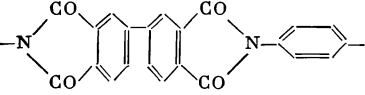
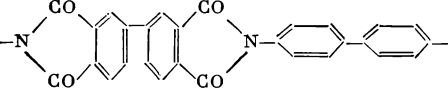
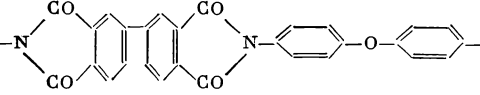
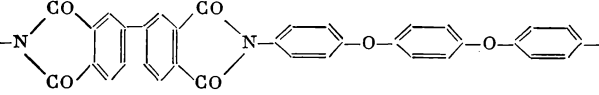
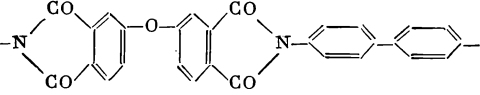
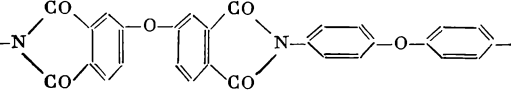
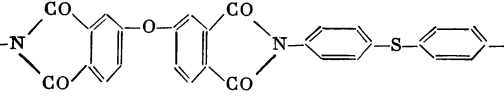
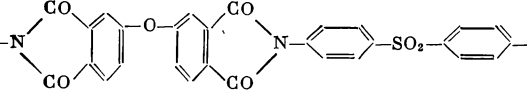
Кремнийорганические полимеры

Кремнийорганические соединения представляют огромную по числу соединений группу высокомолекулярных соединений. В результате работ большого числа исследователей, среди которых ведущая роль принадлежит Андрианову и его школе, кремнийорганические полимеры получили широкое развитие. Поскольку свойства кремнийорганических полимеров подробно описаны в монографии Андрианова [218] и других работах [219], мы лишь вкратце остановимся на важнейших особенностях этого типа полимеров.

Введение атома кремния в цепь полимера различно сказывается на его свойствах в зависимости от количества атомов кремния, природы групп, связанных с ним, а также природы остальной части звена.

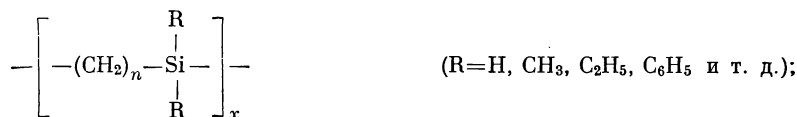
Таблица 57

Влияние гетероатомов на температуру размягчения полиимидов

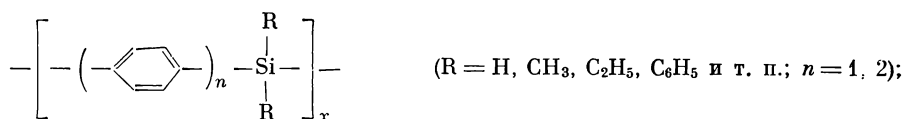
Формула звена	Т. размягч., °C	Литератур- ная ссылка
	500 (разл.)	[73, 80]
	>500 (разл.)	[73, 79, 80]
	500 (разл.)	[73, 79, 80]
	430—480 (разл.)	[79]
	500 (разл.)	[79]
	500 (разл.)	[79]
	500 (разл.)	[79]
	430	[79]
	500 (разл.)	[79]
	270	[79]
	265	[79]
	300	[79]

В настоящее время известны следующие группы полимеров, содержащих атомы кремния в основной цепи [218]:

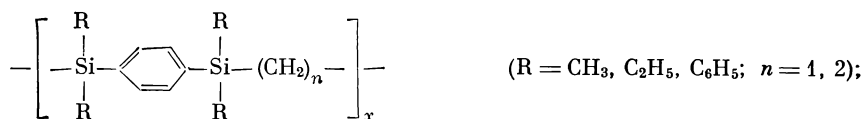
1) полимерные кремнийуглеводороды типа



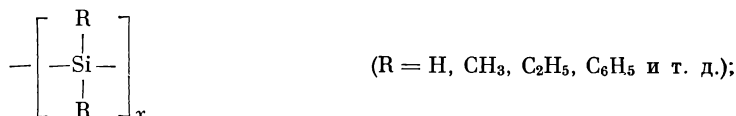
2) полифениленсиланы



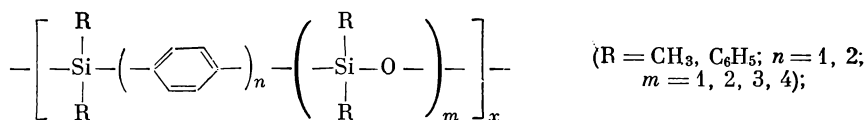
3) полифениленалкиленсиланы



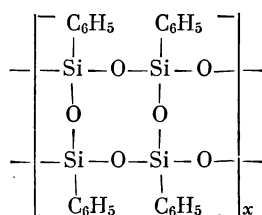
4) полисиланы



5) полисилфенилены



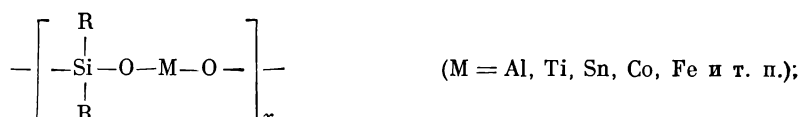
6) полифенилсилсесквиоксаны



7) полисилоксаны



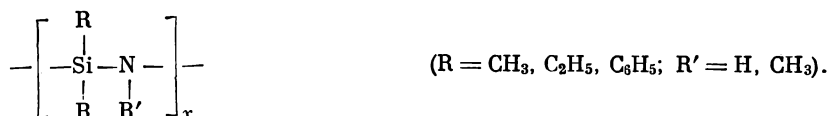
8) полиметаллосилоксаны



Т а б л и ц а 58
Свойства кремнийорганических полимеров

Формула звена	Т. стекл., °C	Литературная ссылка
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-120	[220, 221]
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-123	[221]
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	-129	[222]
$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	-130,7	[222]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \quad \\ -\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}-\text{O}- \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	148 (т. пл.)	[221]

9) полисилазаны



Теплостойкость линейных кремнийорганических соединений сравнительно невысокая, вероятно вследствие большой гибкости макромолекул и наличия обрамляющих групп. В табл. 58 приведены кремнийорганические полимеры различного строения и указана их теплостойкость.

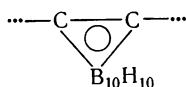
Как видно из табл. 58, линейные полисилоксаны являются полимерами, имеющими наиболее низкие температуры размягчения и стеклования. Так, температура стеклования полидиметилсилоксана лежит при -120°C . Замена некоторых метильных групп в полисилоксанах на фенильные, фенилэтильные и другие группы снижает температуру стеклования [222, 223].

Борорганические полимеры

Полимеры, содержащие в своем звене атомы бора, привлекают в последнее время большое внимание исследователей в связи с тем, что многие из полимеров, содержащих бор, отличаются высокой теплостойкостью [224—227].

Бор, связанный с атомами углерода, весьма склонен к окислению и поэтому соединения, содержащие такие группировки, весьма неустойчивы на воздухе.

Однако в случае карборановой группировки, содержащей так называемое карборановое ядро



Т а б л и ц а 59
Свойства поликарборанов

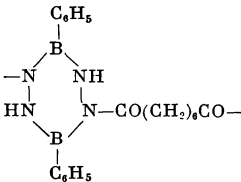
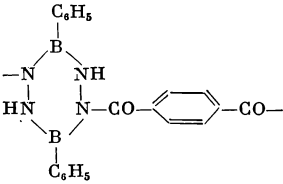
Формула звена	Т. раз- мягч., °C	Литератур- ная ссылка
	230	[230]
	66	[230]
	См. *	[230]
	55	[231]
	70	[230]
	165	[230]
	70	[262]
	90	[262]
	110	[262]
	200	[262]
	170	[262]
	100	[262]

* Жидкость.

Т а б л и ц а 60
Полиборазолы и их аналоги

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
$ \begin{array}{c} \text{B}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{B} \quad \text{B}-\text{O}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	180	[232]
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{B}-\text{B}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{N}-\text{B} \quad \text{B}-\text{N}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}- \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N} \quad \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{B} \\ \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} $	185	[233]
$ \begin{array}{c} \text{BH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}_6-\text{N} \quad \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{B} \quad \text{B}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	>500	[234, 264]
$ \begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ -\text{B} \quad \text{B}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{B} \\ \\ -\text{O}- \end{array} $	>300	[235]
$ \begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{B}-\text{N} & \text{B}-\text{N}- \\ & \\ \text{CH}_3-\text{N} & \text{N}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{B} & \text{B}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array} $	350	[236]
$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9-\text{N}-\text{B}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \quad \\ \text{B} \quad \text{N}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \quad \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{N} \quad \text{B}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \quad \\ -\text{B}-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array} $	300	[237]
$ \begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & \\ -\text{B}-\text{N} & \text{B}-\text{N}- \\ & \\ \text{H}_3\text{C}_6-\text{N} & \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ & \\ \text{B} & \text{B}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $	>500	[263]
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{N}-\text{B}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}_6-\text{B} \quad \text{B}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	>500	[263]

Таблица 60 (окончание)

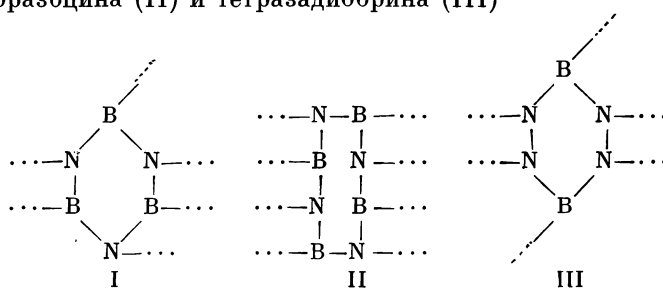
Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
	121	[265]
	340 (разл.)	[265]

включающее в свой состав молекулу декарборана, мы имеем весьма устойчивое к действию повышенных температур и окислителей соединение [227, 228]. Включение карборановой группировки в различные полимеры позволяет повысить их термостойкость [227, 229]. Однако большой объем карборановой группы затрудняет упаковку и кристаллизацию полимерных цепей и поэтому карборановые полимеры в большинстве случаев отличаются низкими температурами плавления.

В табл. 59 приведены температуры размягчения некоторых поликарборанов.

Этим объясняется то, что даже такие полимеры, как поликарбораноксадиазолы в отличие от полиоксадиазолов имеют сравнительно невысокие температуры размягчения, как это видно из данных табл. 59.

Связи бора с азотом, фосфором и некоторыми другими элементами обычно весьма устойчивы к действию повышенных температур и окислителей. Особенно ясно видно это в случае циклических группировок боразола (I), боразоцина (II) и тетразадиборина (III)



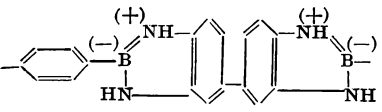
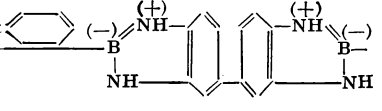
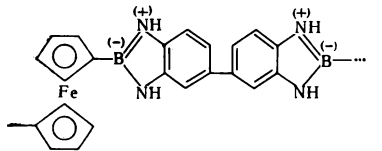
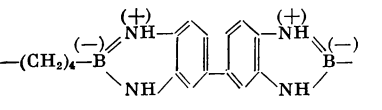
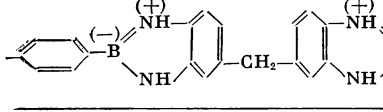
Многие полимеры, содержащие боразольные, боразоциновые и тетразадибориновые циклы, весьма термостойки [225, 226]. В табл. 60 приведены примеры полимеров, содержащих боразольные, боразоциновые и тетразадибориновые циклы.

Фосфорсодержащие полимеры

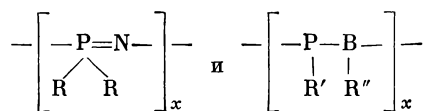
Полимеры, содержащие атомы фосфора, представляют в настоящее время весьма многочисленную группу соединений [239—241].

Среди них высокой термостойкостью отличаются полимеры, содержащие фосфор, связанный с азотом или бором,— полимеры типа фосфонит-

Т а б л и ц а 61
Свойства полибензборимидазолинов

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
	610	[238]
	550	[238]
	350	[238]
	350	[268]
	500	[266, 267]

рила или фосфинборана



Имеется также ряд обычных полимеров, содержащих в звене атомы фосфора. К их числу относятся некоторые полиэферы и полиамиды.

Для иллюстрации тех зависимостей, какие имеются между теплоустойкостью и строением фосфорсодержащих полимеров, в табл. 62 приведены примеры некоторых фосфорсодержащих полиэфиров, полиамидов и других полимеров.

Из приведенных данных видно, что фосфорсодержащие полимеры имеют довольно низкие температуры размягчения. Это объясняется тем, что фосфорсодержащие полимеры имеют гибкие цепи и, как результат этого, пониженную температуру размягчения. Для иллюстрации в табл. 63 приведены температуры размягчения сложных полиэфиров, содержащих карбонильную группу в кислотном остатке, и аналогично построенных фосфорсодержащих полиэфиров. При сравнении температур размягчения мы видим, что в большинстве случаев фосфорсодержащие полиэферы размягчаются при более низкой температуре.

Металлсодержащие полимеры

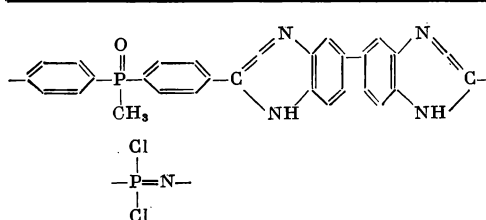
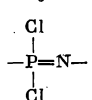
Полимеры, содержащие атомы различных металлов, становятся в последнее время все более многочисленной группой соединений [246—250].

Т а б л и ц а 62

Свойства фосфорсодержащих полимеров

Формула звена	Т. размягч., °С	Литератур- ная ссылка
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-35	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	63	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	83	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	19	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{CH}_3 \\ \parallel \qquad \\ -\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\ \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	55	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	190	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	155	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	182	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	180	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \\ -\text{CO} \qquad \text{CH}_3 \quad \text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{P}(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	122	[239]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	50 (т. стекл.)	[242]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	320	[243]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	290	[243]

Таблица 62 (окончание)

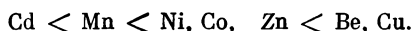
Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
	480	[244, 267]
	См. *	[245]

* Каучукоподобный.

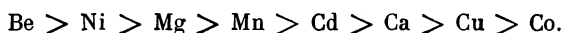
Металлсодержащие полимеры, в которых металл связан непосредственно с углеродом σ -связью, обычно неустойчивы термически и химически.

Более стабильными и теплостойкими являются полимеры, содержащие группировки, которые связаны с металлами ионными или координационными связями [246—248]. В табл. 64 приведены примеры металлсодержащих координационных полимеров.

Если сопоставить температуры разложения координационных полимеров, содержащих различные металлы (см. табл. 64), то получится ряд, в котором устойчивость полимеров увеличивается слева направо:



Для координационных полимеров хинизарина теплостойкость изменяется, убывая в следующем ряду металлов [253]:



В случае координационных полимеров бис-(8-оксихинолил)метана получается ряд металлов по возрастанию теплостойкости [254]:



На рис. 52 приведены термомеханические кривые ряда полидифенилфосфинатов и поли-2,8-диметилфеноксфосфинатов меди, цинка, кобальта и никеля [271]. Из этого рисунка видно, что теплостойкость координационных полимеров зависит не только от природы металла, но и от природы лиганда. Следует оговориться, что оценки теплостойкости координационных полимеров носят весьма приблизительный характер, поскольку

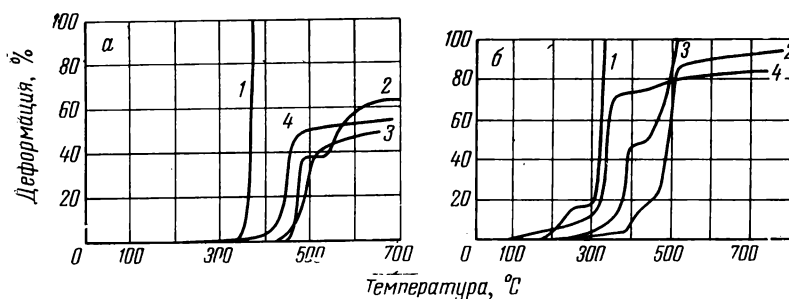


Рис. 52. Термомеханический анализ полидифенилфосфинатов (а) и поли-2,8-диметилфеноксфосфинатов (б) металлов

1 — медь; 2 — цинк; 3 — кобальт; 4 — никель.

Скорость нагревания 4 град/мин, на воздухе [271]

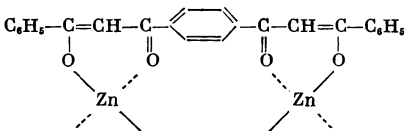
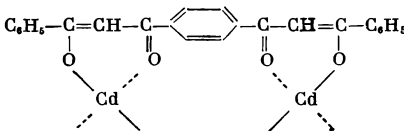
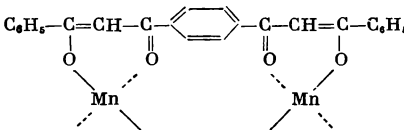
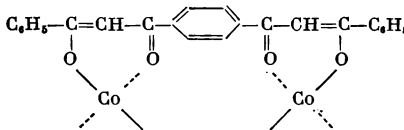
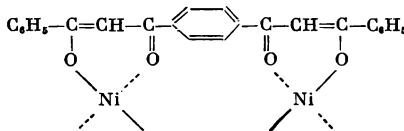
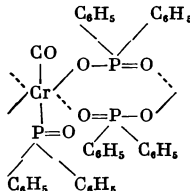
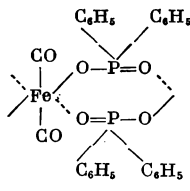
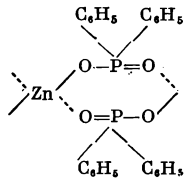
Т а б л и ц а 63

Структурная единица	Т. размягч., °C
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	190
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	318
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	144
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{O}-$	168
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	128
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$	66
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_8\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	90
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_8\text{O}-$	129
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	101
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-$	98
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_{20}\text{O}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	50
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_{20}\text{O}-$	100

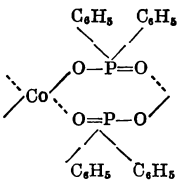
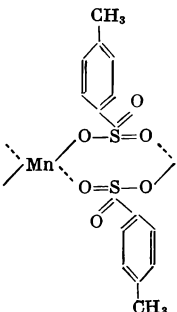
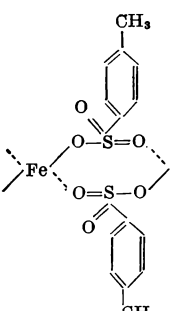
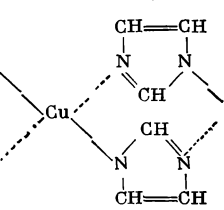
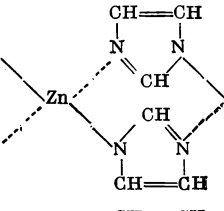
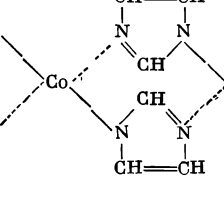
Т а б л и ц а 64

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
	400 (разл.)	[251, 252]
	400 (разл.)	[252]

Т а а л и ц а 64 (продолжение)

Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
	350 (разл.)	[251, 252]
	295 (разл.)	[251]
	240 (разл.)	[251, 252]
	350 (разл.)	[251, 252]
	350 (разл.)	[252]
	360 (разл.)	[270]
	305 (разл.)	[270]
	450 (разл.)	[271]

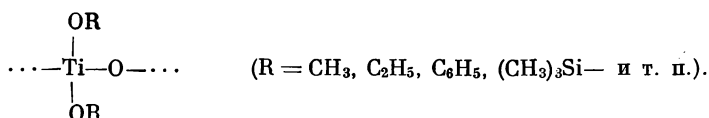
Т а б л и ц а 64 (окончание)

Формула звена	Т. размягч., °С	Литератур- ная ссылка
 <p>Chemical structure of a cobalt (Co) complex. The cobalt atom is coordinated by two phenylphosphonate groups. Each group consists of a phosphorus atom double-bonded to an oxygen atom and single-bonded to two oxygen atoms, one of which is coordinated to the cobalt. The other oxygen of each phosphonate group is bonded to a phenyl ring (C₆H₅).</p>	400 (разл.)	[271]
 <p>Chemical structure of a manganese (Mn) complex. The manganese atom is coordinated by two 4-methylbenzenesulfonyl groups. Each group consists of a sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms, one of which is coordinated to the manganese. The other oxygen of each sulfonyl group is bonded to a para-methylphenyl ring (CH₃-C₆H₄-SO₂-).</p>	340 (разл.)	[272]
 <p>Chemical structure of an iron (Fe) complex. The iron atom is coordinated by two 4-methylbenzenesulfonyl groups. Each group consists of a sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms, one of which is coordinated to the iron. The other oxygen of each sulfonyl group is bonded to a para-methylphenyl ring (CH₃-C₆H₄-SO₂-).</p>	280 (разл.)	[272]
 <p>Chemical structure of a copper (Cu) complex. The copper atom is coordinated by two 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dithiolene ligands. Each ligand consists of a tetrazine ring with double bonds at the 1,2 and 4,5 positions, and sulfur atoms at the 3 and 6 positions that are coordinated to the copper.</p>	278	[273]
 <p>Chemical structure of a zinc (Zn) complex. The zinc atom is coordinated by two 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dithiolene ligands. Each ligand consists of a tetrazine ring with double bonds at the 1,2 and 4,5 positions, and sulfur atoms at the 3 and 6 positions that are coordinated to the zinc.</p>	360	[273]
 <p>Chemical structure of a cobalt (Co) complex. The cobalt atom is coordinated by two 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dithiolene ligands. Each ligand consists of a tetrazine ring with double bonds at the 1,2 and 4,5 positions, and sulfur atoms at the 3 and 6 positions that are coordinated to the cobalt.</p>	360	[273]

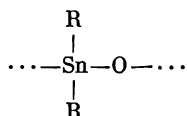
большинство из них не плавятся, а разлагаются при той или иной температуре.

Полимеры, содержащие алюминий, являются солеобразными соединениями и также не плавятся до разложения.

Титан не образует настоящих металлоорганических соединений, но известны полимеры следующего типа [249]:



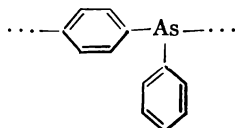
Когда $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ — полимер плавится выше 300°C [255]. Оловоорганические полимеры типа



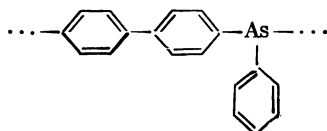
имеют высокие температуры размягчения. Их температуры плавления определяются природой радикала, связанного с атомом олова [256].

Полидифенилстаннанооксид плавится при 350°C , полидиметилстаннанооксид разлагается при 360°C , а полидибензилстаннанооксид разлагается при 160°C [256].

Мышьяксодержащие полимеры, включающие ароматические кольца, обладают высокой температурой размягчения [257]. Так, например, поли-*n*-фениленфениларсин



размягчается при 400°C [258], поли-4,4'-дифенилфениларсин



а также поли-*n*-фениленмышьяковая кислота размягчаются при такой же температуре [258].

Введение заместителей в ароматические кольца, а также замена их на алифатические радикалы приводят к понижению температуры размягчения мышьяксодержащих полимеров.

Координационные полимеры с неорганической основной цепью лестничной или спиральной структуры отличаются сравнительно высокой теплостойкостью [259, 260].

Так, полимеры из дифенилфосфиновой кислоты и ацетилацетонатов таких металлов, как хром, цинк, бериллий, медь, кобальт, разлагаются, соответственно, при 296 , 495 , 530 , 293 и 400°C .

В настоящее время получена большая группа полимеров, содержащих железо в виде ферроценовых группировок различной структуры. Полиферроцены, содержащие ферроценовые группы в виде боковых групп в поливиниловой цепи, имеют невысокую теплостойкость. Так, поливинилферроцен размягчается при 280 — 295°C [274]. Полимер нитрила ферроценкарбоновой кислоты представляет собой черный порошок, который не плавится до 500°C [275].

Полиферроценилен [276], полученный путем полирекомбинации ферроцена, представляет собой коричневый порошок, размягчающийся при 400° С, и обладает полупроводниковыми свойствами [277].

Другие полимеры, содержащие ферроценовые группировки в основной цепи, не отличаются высокой теплостойкостью [278].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1969.
2. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965.
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Усп. хим., 33, 1409 (1964).
4. F. T. Wallenberger. Angew. Chem., 3, 453 (1964).
5. W. Brenner, D. Lum, M. W. Riley. High Temperature plastics. Reihold., 1962.
6. J. Bonnot, G. Lefèvre. Rev. Inst. Trans. Petrole, 17, 1508 (1962).
7. G. Lefèvre. Rev. Inst. Frans. Petrole, 18, 1192 (1963).
8. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
9. G. Champetier, R. Aélion. Bull. Soc. Chim. France, 15, 683 (1948).
10. R. Hill, E. E. Walker. J. Polymer Sci., 3, 609 (1948).
11. M. Hellman, A. Bilbo, W. J. Pummer. J. Amer. Chem. Soc., 75, 4590 (1953); 77, 3650 (1955).
12. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 97, 261 (1954).
13. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 341.
14. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 809 (1955).
15. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
16. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 121, 458 (1958).
17. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Труды по химии и химической технологии. Изд-во Горьковского областного управления ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 2, 300 (1959).
18. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 756.
19. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 762.
20. Л. К. Соловьева. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
21. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 121, 460 (1958).
22. G. Champetier, J. Ph. Pied. Makromol. Chem., 44-46, 64 (1961).
23. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 103.
24. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева. Усп. хим., 25, 419 (1956).
25. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 24—62.
26. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 285, 464, 480, 486.
27. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе. ЖОХ, 27, 1600 (1957).
28. W. O. Baker, C. S. Fuller. J. Amer. Chem. Soc., 64, 2401 (1942).
29. E. Grams, E. Gaube. Angew. Chem., 67, 541 (1955).
30. S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting. Chem. Rev., 57, 723 (1957).
31. В. В. Коршак, В. А. Сергеев. ДАН СССР, 115, 308 (1957).
32. I. Geczy. Faserforsch. und Textiltechn., 16, 428 (1965).
33. R. G. Veaman. J. Appl. Polymer Sci., 9, 3949 (1965).
34. S. C. Temin. J. Appl. Polymer Sci., 9, 471 (1965).
35. R. G. Veaman, F. B. Cramer. J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).
36. E. A. Tippetts, J. Zimmerman. J. Appl. Polymer Sci., 8, 2465 (1964).
37. P. I. Flory, L. Mandelkern, H. K. Hall. J. Amer. Chem. Soc., 73, 2532 (1951).
38. R. A. Hayes. J. Appl. Polymer Sci., 5, 318 (1961).
39. N. L. Zutty, C. J. Whitworth. J. Polymer Sci., B2, 709 (1964).
40. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэферы. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 228—241.
41. С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 1473 (1959).
42. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов. Изв. вузов, Химия и хим. технол., № 4, 106 (1958).
43. Р. Э. Нудельман. Уч. зап. Муромского гос. пед. ин-та, 8, 1 (1963).
44. А. А. Аскадский. Высокомол. соед., А9, 418 (1967).
45. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 180.
46. К. Д. Неницеску. Органическая химия. М., ИЛ, 1962, стр. 90.
47. J. A. Shetter. J. Polymer Sci., B1, 209 (1963).
48. N. S. Durrell, G. Westmoreland, M. G. Moshonas. J. Polymer Sci., A3, 2975 (1965).
49. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, C. J. Willis. Proc. Chem. Soc., 1959, 230.
50. Brit. Plast., 38, 26 (1965).
51. R. J. Plunkett. Пат. США 2230654 (1941); С. А., 35, 3365 (1941).

52. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1111.
53. D. Stanesi, G. Caporiccio. Makromol. Chem., 60, 213 (1963).
54. G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance. J. Org. Chem., 28, 1300 (1963).
55. C. S. Marvel. SPE Journal, 20, 220 (1964).
56. M. Bennett, N. B. Sunshine, G. F. Woods. J. Amer. Chem. Soc., 28, 2514 (1963).
57. N. B. Sunshine, G. F. Woods. J. Amer. Chem. Soc., 28, 2517 (1963).
58. W. Kern, R. Gehm, M. Seibel. Makromol. Chem., 15, 170 (1955).
59. S. Clalsson, R. Gehm, W. Kern. Makromol. Chem., 7, 46 (1951).
60. G. Lefèvre. Rev. Inst. Franc. Pétrole, 18, 1192 (1963).
61. F. K. Eirich, H. F. Mark. S. C. I. Monograph., N 13, 43 (1961).
62. M. Hellmann, A. Bilbo, W. J. Pummer. Chem. Age, 81, 689 (1959).
63. Y. Desirani. Bull. Soc. Chim. Belg., 67, 676 (1958).
64. M. Hellmann, E. Peters, W. J. Pummer, L. A. Wall. J. Amer. Chem. Soc., 79, 5654 (1957).
65. P. Bradt, F. L. Mohler. Analyt. Chem., 27, 875 (1955).
66. N. Bilow, L. J. Miller. J. Makromol. Sci., A1(1), 183 (1967).
67. В. В. Коршак, В. А. Сергеев. ДАН СССР, 115, 308 (1957).
68. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Цуперштейн. ЖОХ, 19, 683 (1949).
69. F. P. Reding, J. A. Faucker, R. D. Whitman. J. Polymer Sci., 57, 483 (1962).
70. L. N. Phillips. Plast. Inst. Trans. and J., 32, N 101, 298 (1964).
71. M. Szwarc. J. Polymer Sci., 6, 319 (1951).
72. L. A. Errede, N. Knoll. J. Polymer Sci., 60, 33 (1962).
73. L. A. Errede, J. P. Cassidy. J. Phys. Chem., 67, 73 (1963).
74. L. A. Errede, S. Hopwood, R. Gregorian, I. Hoyt. J. Amer. Chem. Soc., 79, 4952, 6507 (1957); 82, 5218 (1960).
75. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ДАН СССР, 56, 169 (1947).
76. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. ДАН СССР, 70, 625 (1950).
77. А. Л. Клебанский, Т. И. Мироненко. ЖПХ, 14, 618 (1941).
78. F. R. Dammont. Polymer Letters, 1, 339 (1963).
79. L. A. Errede. J. Polymer Sci., 49, 253 (1951).
80. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1271; Высокомол. соед., 6, 180 (1964).
81. В. В. Коршак, С. Л. Сосин. Высокомол. соед., 7, 232 (1965).
82. K. McDonald, T. Campbell. J. Amer. Chem. Soc., 82, 4669 (1960).
83. D. F. Hoeg, D. I. Lusk, E. P. Goldberg. J. Polymer Sci., B2, 697 (1964).
84. Н. С. Ениколопан, М. С. Варданян. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 194 (1962).
85. E. W. Lord, L. B. Morgan, J. Meyrick. Англ. пат. 640494 (1949).
86. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, Г. А. Гладковский. Высокомол. соед., 4, 1178 (1962).
87. J. E. Cogdell, R. H. Hardesty. SPE Journal, 14, № 4, 25, 68 (1958).
88. H. Staudinger, O. Schweitzer. Ber., 62, 2395 (1929).
89. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan. Polymer, 8, 273 (1967).
90. Л. А. Бакало, Б. А. Крепцель, А. В. Топчиев. Высокомол. соед., 4, 1361 (1962).
91. A. C. Farthing. J. Chem. Sci., 1955, 3648.
92. R. C. Burrows, B. F. Grawe. J. Appl. Polymer Sci., 6, 465 (1962).
93. J. W. Hill. J. Amer. Chem. Soc., 57, 1131 (1935).
94. J. A. Fancher. J. Polymer Sci., B3, 143 (1965).
95. I. N. Golden. High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers Symposium. London, 1960, p. 127.
96. J. T. Dickson. Англ. пат. 579462 (1946).
97. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 261—285.
98. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
99. R. G. Beaman. J. Polymer Sci., 9, 470 (1952).
100. J. K. Still. Fortschr. Hochpolymers Forsch, 3, 48 (1961).
101. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. ДАН СССР, 94, 61 (1954).
102. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, 89, 1017 (1953).
103. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе. ЖОХ, 27, 1600 (1958).
104. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 26, 544 (1956).
105. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 26, 539 (1956).
106. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 1121.
107. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1097.
108. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 51.
109. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ЖОХ, 26, 732 (1956).
110. R. Hill, E. E. Walker. J. Polymer Sci., 3, 609 (1948).
111. R. M. Schulken, Jr., R. E. Boy, Jr., R. H. Cox. J. Polymer Sci., C6, 17 (1964).
112. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1089.
113. C. W. Bunn. J. Polymer Sci., 16, 323 (1955).
114. R. W. Doak, H. N. Campbell. J. Polymer Sci., 18, 215 (1955).
115. H. D. K. Drew, W. H. Haworth. J. Chem. Soc., 1927, 775.

116. H. Batzer, F. Wiloth. Makromol. Chem., 8, 41 (1952).
117. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 730.
118. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 737.
119. В. В. Коршак, Т. А. Соболева. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 526.
120. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1000.
121. A. S. Carpenter. J. Soc. Dyers Colourists, 65, 469 (1949).
122. E. F. Izard. J. Polymer Sci., 8, 503 (1952).
123. R. E. Wilfong. J. Polymer Sci., 54, 385 (1961).
124. W. G. Toland, Jr. Пат. США 2657195 (1953); С. А., 48, 1019 (1954).
125. P. J. Flory. J. Chem. Phys., 17, 223 (1949).
126. E. F. Izard. J. Polymer Sci., 9, 35 (1952).
127. J. G. Cook, J. T. Dickson, H. P. W. Huggill. Англ. пат. 588497 (1947).
128. A. R. Lowe. Англ. пат. 604075 (1948); С. А., 43, 7236 (1949).
129. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе. Авт. свид. 203891 (1967); Бюлл. изобр., № 21 (1967).
130. W. K. Birtwistle. Англ. пат. 609792 (1948); С. А., 43, 2228 (1949).
131. N. H. Reinking, A. E. Barnaevbo, W. F. Hale, J. H. Mason. J. Appl. Polymer Sci., 7, 2135 (1963).
132. J. L. Williams, J. M. Carlson, G. A. Reynolds. Makromol. Chem., 65, 54 (1963).
133. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 637.
134. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. ДАН СССР, 156, 880 (1964).
135. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Высокомол. соед., 7, 1689 (1965).
136. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Авт. свид. 161916 (1962); Бюлл. изобр., № 8, 58 (1964).
137. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Н. Баскаков, П. М. Валецкий. Высокомол. соед., 7, 1633 (1962).
138. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Т. Деборин. Авт. свид. 159982 (1962); Бюлл. изобр., № 2, 54 (1964).
139. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский. Высокомол. соед., 8, 548 (1966).
140. J. Gileat, R. Schwenker, Jr. Applied Polymer Symposia, N 2, 59 (1966).
141. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Береза, Б. В. Локишин, Л. И. Комарова. Высокомол. соед., А9, 1792 (1967).
142. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Изв. АН СССР, Серия хим., 1965, 1649.
143. А. Н. Перепелкин, П. В. Козлов. Высокомол. соед., 8, 56 (1966).
144. W. J. Jackson, Jr., J. R. Caldwell. Ind. and Eng. Chem. (Product) Res. and Development, 2, 246 (1963).
145. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958.
146. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962.
147. T. W. Campbell, V. S. Foldi. J. Org. Chem., 26, 4654 (1961).
148. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
149. C. S. Fuller, W. O. Baker, N. R. Pape. J. Amer. Chem. Soc., 62, 3276 (1940).
150. R. Brill. J. prakt. Chem., 161, 49 (1942).
151. W. O. Baker, C. S. Fuller. J. Amer. Chem. Soc., 64, 2399 (1942).
152. A. Elliott, E. J. Ambrose, R. B. Temple. Nature, 163, 567 (1949).
153. C. W. Bunn. J. Appl. Chem., 1, 266 (1951).
154. G. Champetier, R. Aelion. Bull. Soc. Chim. France, 1948, 683.
155. R. B. Corey, L. Pauling. Proc. Roy. Soc., 141B, 10 (1953).
156. P. Bourell-Maladiere. C. r., 230, 640 (1950).
157. C. A. Coulson. Research., 10, 149 (1957).
158. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 339.
159. M. L. Huggins. J. Chem. Educ., 34, 480 (1957).
160. P. J. Flory, H. D. Bedon, E. H. Keefer. J. Polymer Sci., 28, 151 (1958).
161. A. Parisot. Bull. Inst. Text. France, N 54, 7 (1955).
162. A. Parisot. Melliand Textilber., 37, N 1, 65 (1956).
163. A. N. Nissan. Trans. Faraday Soc., 53, 700, 710 (1957).
164. J. J. Iennen. Meded. vlaamse chem. Veren., 17, N 1, 17 (1955).
165. A. Miyake. J. Polymer Sci., 44, 223 (1960).
166. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith. J. Polymer Sci., 17, 159 (1955).
167. B. S. Biggs, C. J. Frosh, K. H. Erickson. Ind. Eng. Chem., 38, 1016 (1946).
168. G. Champetier. Ann. Chim., 41, 105 (1951).
169. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева. Усп. хим., 25, 463 (1956).
170. C. H. Bamford, W. E. Hanby, F. Harpey. Nature, 164, 138, 751 (1949).
171. C. H. Bamford, W. E. Hanby, F. Harpey. Proc. Roy. Soc., 205A, 30 (1951).
172. Y. Kinoshita. Makromol. Chem., 33, 1 (1959).

173. *D. S. Trifan, J. E. Terenzi.* J. Polymer Sci., 28, 443 (1958).
174. *A. Miyake.* J. Polymer Sci., 44, 223 (1960).
175. *C. G. Cannon.* Mikrochim. Acta, 1955, 555.
176. *C. W. Bunn.* J. Polymer Sci., 16, 323 (1955).
177. *R. Brill.* Makromol. Chem., 18/19, 294 (1956).
178. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе.* Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 308—404.
179. *E. F. Izard.* J. Polymer Sci., 8, 503 (1952).
180. *W. O. Baker, C. S. Fuller.* J. Amer. Chem. Soc., 65, 1120 (1943).
181. *J. R. Lewis, R. J. W. Reynolds.* Chem. e. Ind., 1951, 958.
182. *E. L. Wittbecker, R. C. Houtz, W. W. Watkins.* Ind. Eng. Chem., 40, 875 (1948).
183. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская.* Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 626.
184. *A. Cannepin.* J. Polymer Sci., 29, 621 (1958).
185. *А. Г. Пасынский, Б. А. Талмуд, Д. Л. Талмуд.* Коллоидн. ж., 9, 297 (1947).
186. *E. E. Magat, L. B. Chandler, B. E. Faris, F. E. Reith, L. F. Salisbury.* J. Amer. Chem. Soc., 73, 1031 (1951).
187. *М. Н. Богданов.* Сб. «Искусственное волокно», № 2. М., Гизлегпром, 1952, стр. 65.
188. *В. В. Коршак, С. Р. Рафигов.* ЖОХ, 13, 974 (1944).
189. *G. L. Tyler, K. Whittaker.* J. Appl. Chem., 9, 594 (1959).
190. *R. Hill, E. E. Walker.* J. Polymer Sci., 3, 609 (1948).
191. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе.* ЖОХ, 27, 1600 (1957).
192. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе.* Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 934.
193. *Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская.* Высокомол. соед., 1, 489 (1959).
194. *S. B. Speck.* J. Org. Chem., 18, 1689 (1953).
195. *Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев.* Высокомол. соед., 1, 670 (1959).
196. Пат. США 2704282 (1955); РЖХим, 1956, 34042.
197. *Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян.* Высокомол. соед., 6, 1145 (1964).
198. Канадск. пат. 496210 (1953); РЖХим, 1955, 50547.
199. *А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель.* ДАН СССР, 147, 645 (1962).
200. *Б. Э. Давыдов, И. А. Драбкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн.* Изв. АН СССР, Серия хим., 1963, 1664.
201. *R. H. Michel, W. A. Murphey.* J. Appl. Polymer Sci., 7, 617 (1963).
202. *В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова.* ДАН СССР, 149, 602 (1963).
203. *H. Vogel, C. S. Marvel.* J. Polymer Sci., 50, 511 (1961).
204. *C. E. Sroog.* International Symposium on Macromolecular Chemistr Pragua, 1965, Preprint P115.
205. *V. V. Korshak, E. C. Krongauz, A. M. Berlin.* J. Polymer Sci., A3, 2425 (1965).
206. *I. Mulvaney, C. S. Marvel.* J. Org. Chem., 26, 95 (1961).
207. *G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillon.* J. Polymer Sci., B2, 203 (1964).
208. *J. J. Jones, F. W. Ochynski, P. F. Rackley.* Chem. a. Ind., 38, 1686 (1962).
209. Chem. Engng. News, 4, N 15, 55 (1964).
210. *В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов.* ДАН СССР, 163, 116 (1965).
211. *F. Dawans, C. S. Marvel.* J. Polymer Sci., A3, 3549 (1965).
212. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова.* Авт. свид. 176398 (1963); Бюлл. изобр., № 22, 58 (1965).
213. *Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, В. В. Курашев.* Высокомол. соед., 7, 285 (1965).
214. *Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев.* Высокомол. соед., 7, 280 (1965).
215. *R. T. Foster, C. S. Marvel.* J. Polymer Sci., A3, 417 (1965).
216. *В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова.* Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 57, 201 (1968).
217. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский.* Авт. свид. 171552 (1965); Бюлл. изобр., № 11, 76 (1965).
218. *К. А. Андрианов.* Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
219. *Б. В. Бажант.* Силиконы. М., ИЛ, 1964.
220. *К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина.* Высокомол. соед., 4, 1192 (1962).
221. *Б. А. Долгопоск, А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, В. С. Фихтенгольц, Е. Ю. Шварц.* ДАН СССР, 150, 813 (1963).
222. *С. Н. Борисов, А. В. Кармин, Е. А. Чернышев, В. С. Фихтенгольц.* Высокомол. соед., 4, 1507 (1962).
223. *К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина.* Высокомол. соед., 4, 1193 (1962).
224. *В. А. Замятина, Н. И. Бекасова.* Усп. хим., 30, 48 (1961).
225. *В. А. Замятина, Н. И. Бекасова.* Усп. хим., 33, 1216 (1964).

226. В. А. Замятина. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 95—117.
227. В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, А. Ф. Жигач, В. М. Соболевский. Усп. хим., 36, 2088 (1967).
228. R. Schaeffer. J. Amer. Chem. Soc., 79, 1006 (1957).
229. W. N. Lipscomb, R. Hoffman. J. Chem. Phys., 36, 3489 (1962).
230. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., 2A, 1113 (1964).
231. А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, И. Г. Сарисвили, Б. А. Акимов. Пласт. массы, № 5, 20 (1965).
232. R. I. Wagner, J. L. Bradford. Inorg. Chem., 1, 99 (1962).
233. Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, Серия хим., 1964, 172.
234. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Изв. АН СССР, Серия хим., 1964, 2223.
235. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Л. М. Чурсина, Н. И. Бекасова. Высокомол. соед., 5, 1127 (1963).
236. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Ю. Т. Чикишев, В. А. Замятина, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафигов. Высокомол. соед., 5, 1147 (1963).
237. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Высокомол. соед., 10Б, № 2, 95 (1968).
238. J. Mulvaney, J. J. Bloomfield, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 62, 59 (1962).
239. V. V. Korshak. J. Polymer Sci., 31, 319 (1958).
240. С. П. Крюковский. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 147—166.
241. Е. Л. Гефтер. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М., Изд-во АН СССР, 1960.
242. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова. Сб. «Химия и применение фосфорорганических соединений». М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 255.
243. Т. Я. Медведев, Т. М. Фрунзе, Ху Чин-мей, В. В. Курашев, В. В. Коршак, М. И. Кабачник. Высокомол. соед., 5, 1309 (1963).
244. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. П. Лопатина. Высокомол. соед., 6, 1251 (1964).
245. J. A. Brydson. Plastics, 22, 384 (1957).
246. В. В. Коршак. Сб. «Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Гетероцепные полимеры». М., «Наука», 1967.
247. С. В. Виноградова. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 59—94.
248. Е. А. Зимакова. Там же, стр. 212—223.
249. А. Л. Суворов. Там же, стр. 118—128.
250. Е. С. Кронгауз. Там же, стр. 129—146.
251. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева. Высокомол. соед., 1, 1764 (1959).
252. В. В. Коршак, В. Е. Шеина. Высокомол. соед., 2, 662 (1960).
253. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова. Высокомол. соед., 3, 1500 (1961).
254. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинцер. Высокомол. соед., 2, 498 (1960).
255. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, В. Г. Дулова. ДАН СССР, 112, 1050 (1957).
256. G. A. Baum, W. J. Considine. J. Polymer Sci., B1, 517 (1963).
257. Н. И. Бекасова. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 167—172.
258. Т. П. Хобин. Химия и технология полимеров, № 3, 43 (1961).
259. B. P. Block, S. H. Rose, G. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin. J. Amer. Chem. Soc., 84, 3200 (1962).
260. Chem. Eng. News., 40, 52 (1962).
261. В. Ке, А. W. Sisko. J. Polymer Sci., 50, 87 (1961).
262. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарисвили, З. М. Фролова, Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина. Высокомол. соед., 10Б, 586 (1968).
263. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова. Высокомол. соед., 10Б, 101 (1968).
264. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Изв. АН СССР, Серия хим., 1964, 12.
265. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина. Высокомол. соед., 9Б, 903 (1967).
266. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, А. А. Изынеев, Т. М. Фрунзе. Высокомол. соед., 8, 777 (1966).
267. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, В. В. Курашев. Высокомол. соед., 7, 285 (1965).
268. W. R. Bamford, S. Fordham. High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymers. Symposium. London, 1960.
269. И. А. Адлова, Л. К. Прохорова, М. М. Котон. ДАН СССР, 158, 130 (1964).

270. *H. E. Podall, T. L. Lapalucci*. J. Polymer Sci., **B1**, 457 (1963).
271. *В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан*. Высокомол. соедин., **96**, 583 (1967).
272. *В. В. Коршак, А. М. Полякова, О. В. Виноградова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Н. Котова*. Изв. АН СССР, Серия хим., **1968**, 440.
273. *G. P. Brown, S. Aftergut*. J. Polymer Sci., **A2**, 1839 (1964).
274. *F. S. Arimoto, A. C. Haven, Jr.* J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6295 (1955).
275. *Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин*. Высокомол. соедин., **7**, 713 (1965).
276. *В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева*. ДАН СССР, **132**, 360 (1960).
277. *V. V. Korshak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva*. J. Polymer Sci., **52**, 213 (1961).
278. *Е. А. Зимакова*. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 212—223.
279. *Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудakov*. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., «Наука», 1968.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

В предыдущей главе мы рассмотрели большой фактический материал, в котором показано наличие определенной связи между строением звена полимера и его теплостойкостью. Однако такой подход к проблеме теплостойкости лишь в редких случаях бывает достаточным для объяснения тех зависимостей между строением и теплостойкостью, какие наблюдаются на опыте. В большинстве случаев необходимо еще учесть те особенности строения полимера, которые возникают на уровне макромолекулы и которые просто не видны на уровне звена. Только рассмотрение и учет тех зависимостей между свойствами и строением, какие возникают на уровне макромолекулы, позволяет не только понять имеющиеся зависимости, но и выявить причины, влияющие на свойства, и наметить пути направленного изменения свойств полимера.

Факторами, существенным образом влияющими на свойства полимера и возникающими на уровне макромолекулы, являются: величина молекулярного веса, влияние формы макромолекулы, регулярность и стереорегулярность построения полимерной цепи, упаковка цепей и кристалличность полимера, наличие боковых групп и разветвлений в макромолекуле, наличие циклических группировок, водородные связи между макромолекулами, величина межмолекулярных сил, гибкость и жесткость цепей, наличие различных звеньев в цепи (сополимеры), наличие межмолекулярных связей (структурирование полимера) и другие факторы этого типа. Только с учетом влияния всех перечисленных особенностей строения можно понять, каким путем создается тот комплекс физических свойств, который присущ данному полимеру. Отсюда же возникает возможность влиять на эти свойства в желательном направлении, т. е. целеустремленно направлять усилия в области синтеза полимеров с нужным комплексом свойств.

В указанной последовательности мы и рассмотрим перечисленные особенности строения макромолекул и их агрегатов с целью возможно полного выявления характера и способа их влияния на свойства полимера.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРА

Достаточно большая величина молекулярного веса полимера является необходимым условием для проявления того полимерного характера, который отличает полимеры от низкомолекулярных веществ.

Одним из проявлений полимерной природы и является своеобразная зависимость теплостойкости полимеров от молекулярного веса.

Однако все зависимости, наблюдаемые для полимеров, носят более сложный характер и поэтому весьма плодотворным является сопоставление связи между строением и свойствами полимеров и аналогично построенных низкомолекулярных соединений. Применение такого подхода в ряде случаев позволило понять на более простых моделях сущность имеющихся зависимостей [1, 2]. Поэтому сначала рассмотрим на примере простых парафинов зависимость температуры плавления от величины молекулярного веса для этих углеводородов, так как парафиновые углеводороды являются простейшими соединениями, на примере которых лучше всего проследить такую зависимость. С этой целью в табл. 65 приведены температуры плавления нормальных алифатических углеводородов, а также разности температур плавления соседних углеводородов и их удельные веса [3].

На рис. 53 видно изменение температур плавления нормальных алифатических углеводородов по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле. Как видно из этого рисунка, сначала имеет место проявление фактора четности вплоть до C_{16} (Б), а затем кривая становится плавной (А). Интересно отметить, что резкий скачок температур плавления в этом диапазоне наблюдается при переходе от углеводородов с нечетным чис-

Таблица 65
Температура плавления нормальных алифатических углеводородов

Углеводород	Формула	Т. пл., °C	Разность в т. пл., °C	Уд. вес d_4^{20}
Метан	CH_4	-182		0,424 *
Этан	C_2H_6	-183	1	0,546 *
Пропан	C_3H_8	-187	4	0,585 *
Бутан	C_4H_{10}	-138	49	0,579
Пентан	C_5H_{12}	-130	8	0,626
Гексан	C_6H_{14}	-95	35	0,659
Гептан	C_7H_{16}	-91	4	0,684
Октан	C_8H_{18}	-57	34	0,703
Нонан	C_9H_{20}	-54	3	0,718
Декан	$C_{10}H_{22}$	-30	24	0,730
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	-26	4	0,740
Додекан	$C_{12}H_{26}$	-10	16	0,749
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	-6	4	0,757
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	+6	12	0,764
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	10	8	0,769
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	18	8	0,775 **
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	28	10	0,777 **
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36	8	0,778
Пентакозан	$C_{25}H_{52}$	53	17	—
Триакоктан	$C_{30}H_{62}$	66	13	0,780
Пентатриакоктан	$C_{35}H_{72}$	75	9	0,781
Тетракоктан	$C_{40}H_{82}$	81	6	—
Пентакоктан	$C_{45}H_{92}$	93	12	0,942
Гексакоктан	$C_{50}H_{102}$	99	6	—
Гептакоктан	$C_{55}H_{112}$	105	6	—
Гектан	$C_{100}H_{202}$	115	10	—

* При температуре кипения.

** При температуре плавления.

лом атомов углерода к углеводородам с четным числом атомов углерода, в то время как переход от углеводородов с четным числом атомов углерода к углеводородам с нечетным числом сопровождается весьма небольшим изменением температуры плавления, как это можно видеть по данным табл. 65 и рис. 53.

Зависимость температуры плавления полимерных углеводородов от их строения уже давно привлекает внимание исследователей.

Так, Мейер и Вен-дер-Вик [2] еще в 1937 г. предложили уравнение, связывающее температуру плавления полиэтилена (полиметилена) с числом атомов углерода в цепи (молекулярным весом):

$$\frac{1}{T_f} = a + \frac{b}{z},$$

где T_f — температура плавления, °K; z — число атомов углерода в молекуле; $a = 2,395 \cdot 10^{-3}$; $b = 17,1 \cdot 10^{-3}$.

С помощью этой формулы нами были вычислены температуры плавления полиэтилена различного молекулярного веса:

Число атомов С в цепи	50	100	500	1000	5000	10 000	100 000
Т. пл., °С	92,3	115,0	133,6	141,5	144,0	144,2	144,5

На рис. 54 показано изменение температуры плавления полимерных углеводородов (полиметиленов) в зависимости от коэффициента полимеризации, вычисленное по уравнению Мейера и Ван-дер-Вика [2]. Как видно из этого рисунка, зависимость температуры плавления полиметиленов от их молекулярного веса имеет место при низких значениях последнего. В случае же высокомолекулярных полиметиленов зависимость температуры плавления от величины молекулярного веса практически отсутствует.

Флори [4] вывел уравнение, связывающее температуру плавления с термодинамическими величинами и молекулярным весом полимера:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f\infty}} = \frac{2R}{\Delta h} \frac{1}{M},$$

где T_f — температура плавления, °K; $T_{f\infty}$ — температура плавления при бесконечной длине цепи; R — газовая постоянная; Δh — скрытая теплота плавления; M — молекулярный вес звена.

Однако, как показали Каргин и сотр. [132], температуры плавления, вычисленные по этому уравнению, удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными только в области низких значений молекулярного веса, а именно, до 1500. На самом деле температура плавления углеводородов парафинового ряда проходит через максимум. В области молекулярных весов, соответствующих максимуму температуры плавления ($\sim 400\,000$), происходит изменение надмолекулярной структуры полиэтилена, что было показано с помощью электронной микроскопии.

Посмотрим теперь, как изменяется температура плавления в других классах органических соединений. На рис. 55 показано изменение температур плавления кетонов, парафиновых углеводородов, сложных эфиров

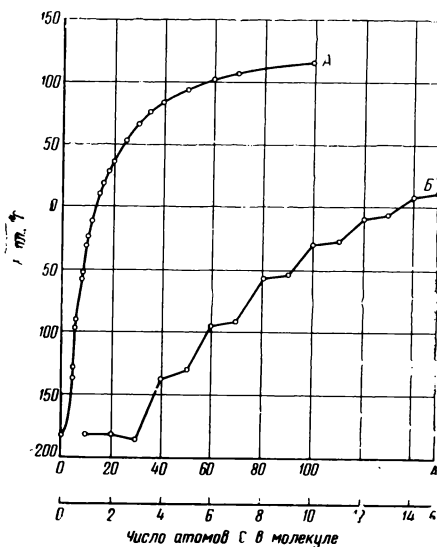


Рис. 53. Изменение температуры плавления парафиновых углеводородов от числа атомов С в молекуле

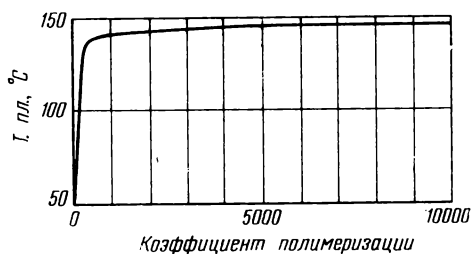


Рис. 54. Зависимость температуры плавления полиимидов от коэффициента полимеризации

и простых эфиров по мере удлинения радикалов. Как видно, наклон кривых, выражающих зависимость температуры плавления от числа атомов углерода в цепи, постепенно уменьшается. Еще отчетливее такой ход кривых виден на рис. 56, где показано изменение температуры плавления для дикарбоновых и монокрбоновых кислот, амидов карбоновых кислот, спиртов и углеводов по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле. При большем числе атомов углерода в молекуле эти кривые становятся параллельными оси абсцисс.

Дифференциальный термический анализ шести образцов линейного кристаллического полиэтилена разного молекулярного веса, проведенный Манделькерном и др. [5], показал, что наблюдаемые значения температур плавления зависят от молекулярного веса. В этой серии опытов образцы нагревали со скоростью 10 град/мин. При более медленном нагревании значения температур плавления лежат на 2—3° С ниже, чем обычно наблюдается при определении dilatометрическим методом. При этом необходимо нагревать калориметр со скоростью 2,5 град/мин. При нагревании со скоростью 80 град/мин температура плавления образцов полиэтилена переходит в область 153—157° С, что на 8—9° С выше действительной температуры плавления, так как при этом возможен перегрев кристаллического полиэтилена [5].

Магилл и др. [6] показали на примере линейного полиметилена, что его температура стеклования лежит при -30°C . Образцы с более высокой кристаллическостью и более высоким молекулярным весом имеют температуру стеклования при -10°C . Следовательно, температура стеклования зависит не только от молекулярного веса, но и от кристалличности полимера.

На рис. 57 приведены экспериментальные данные о зависимости температуры плавления изотактического полипропилена от молекулярного веса [7]. Эта зависимость при малых молекулярных весах довольно четкая (рис. 57, а). Так, при изменении молекулярного веса от 870 до 10 000 температура плавления возрастает от 89 до 150° С. При дальней-

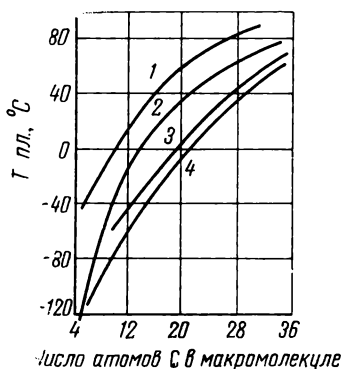


Рис. 55. Зависимость температуры плавления от числа атомов С в цепи молекулы

- 1 — кетоны $[(C_nH_{2n+1})_2CO]$;
- 2 — парафиновые углеводороды (C_nH_{2n+2}) ;
- 3 — сложные эфиры $[C_{n-1}H_{2n-1} \cdot COOC_nH_{2n+1}]$;
- 4 — простые эфиры $[(C_nH_{2n+1})_2O]$

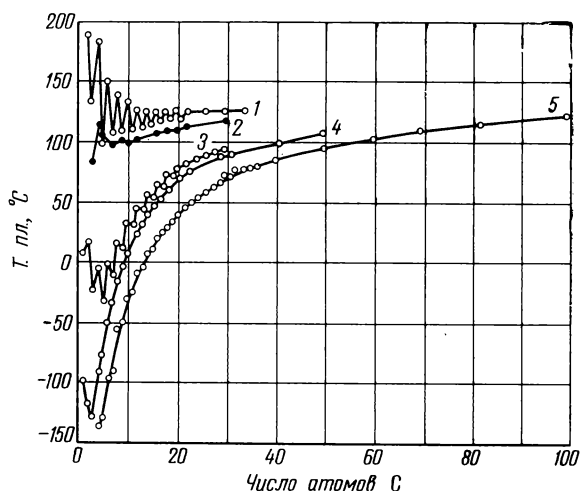


Рис. 56. Зависимость температуры плавления дикарбоновых кислот (1), амидов карбоновых кислот (2), монокрбоновых кислот (3), спиртов (4) и парафиновых углеводородов (5) от числа атомов С в молекуле [19]

шем увеличении молекулярного веса изменение температуры плавления замедляется и рост молекулярного веса от 30 000 до 70 000 вызывает изменение температуры плавления только от 168 до 174° С (рис. 57, б).

Ниже показана зависимость температуры плавления полипропилена от молекулярного веса [7]:

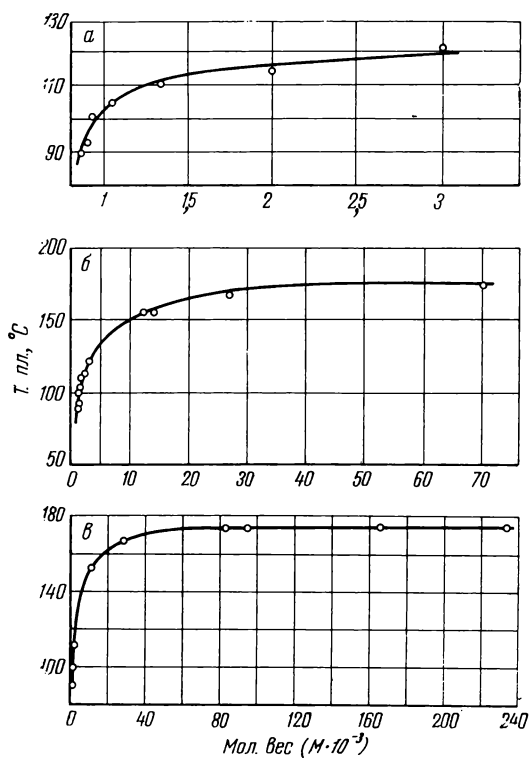
Мол. вес.	Т. пл., °С	Мол. вес.	Т. пл., °С	Мол. вес.	Т. пл., °С
870	89	2000	113	83 000	174
905	92	3000	112	95 000	174
930	100	12 000	155	165 000	174
1050	104	14 000	154	234 000	175
1340	109	27 000	167		

На рис. 57 показана зависимость температуры плавления изотактического полипропилена в диапазоне молекулярных весов до 240 000. Как видно из этого рисунка, изменение молекулярного веса от 80 000 до 240 000 приводит к изменению температуры плавления только на 1° С, т. е. в этом диапазоне температура плавления уже не зависит от молекулярного веса [7].

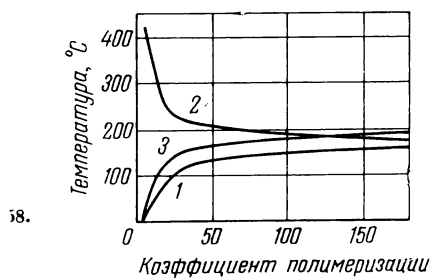
Была определена зависимость температуры плавления полиоксиметиленов от коэффициента полимеризации, показанная на рис. 58. Как видно из этого рисунка, сначала наблюдается резкое повышение температуры плавления по мере роста полимерной цепи, затем рост температуры плавления прекращается.

На рис. 59 показана зависимость температуры размягчения полиоксипропиленов от молекулярного веса [9]. Поливиниловый спирт в зависимости от молекулярного веса также имеет различные температуры размягчения [8]:

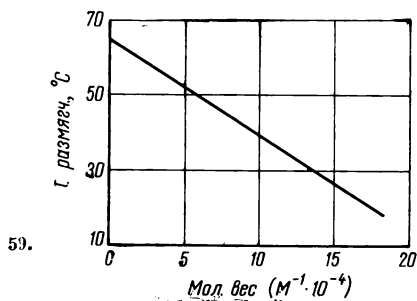
Образец поливинилового спирта	Лаковый полимер	Бисерный полимер	Изотропное волокно	Ориентированное волокно
Т. размягч., °С	206—216	201—221	206—218	223—233



57.



58.



59.

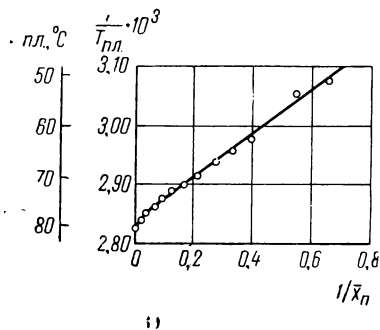


Рис. 57. Зависимость температуры плавления изотактического полипропилена от величины молекулярного веса

а — мол. вес до 3000; б — мол. вес до 70 000; в — мол. вес до 240 000

Рис. 58. Температурная граница растворимости (1), кривая температур разложения (2) и плавления (3) полиоксиметиленов в зависимости от молекулярного веса [18]

Рис. 59. Зависимость температуры размягчения полиоксипропилена от обратной величины молекулярного веса [9]

Рис. 60. Зависимость температуры плавления от степени полимеризации α_n для полиметиленадипината с гидроксильными и карбоксильными концевыми группами, представленная согласно формуле Флори

Небольшое влияние оказывает и степень ориентации. У полиэфиров также наблюдается аналогичная зависимость теплостойкости от молекулярного веса. На рис. 60 показана зависимость температуры плавления от коэффициента полимеризации для полиметиленадипината по формуле Флори [11]. На рис. 61 показана зависимость температуры плавления полиэтиленсукцината от величины молекулярного веса, найденная Уберрайгером и др. [12]. Они нашли, что зависимость температуры плавления полиэтиленсукцината от молекулярного веса выражается уравнением:

$$1/T_{\text{пл}} = 2,59 \cdot 10^{-3} + (0,79/M).$$

Зависимость температуры размягчения от молекулярного веса у полиарилатов 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропана и терефталевой кислоты показана на рис. 62 [13].

Изменение температур плавления смешанных полиамидов, полученных из ϵ -капролактама и гексаметилендиаммонийадипината, взятых в различных соотношениях, в зависимости от величины молекулярного веса показано на рис. 63. Как видно из этого рисунка, температура плавления растет с увеличением молекулярного веса. По достижении величины мол. веса 10000—15000 дальнейший рост температуры плавления с повышением молекулярного веса прекращается.

В некоторых случаях, когда олигомеры отличаются высокой температурой плавления, кривая зависимости температуры плавления от молекулярного веса имеет своеобразный вид. Так, на рис. 64 показано изменение температуры плавления с увеличением молекулярного веса для продуктов поликонденсации ферроцена с формальдегидом и с N, N-диметиламинотетрагидроферроценом [14]. В этом случае сначала наблюдается падение температуры плавления и лишь затем ее рост, который происходит так же, как и в ранее рассмотренных случаях, до некоторого момента.

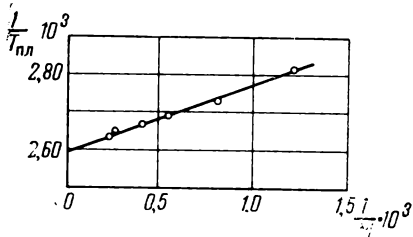
Таким образом, на ряде рассмотренных примеров мы видели, что температура плавления полимера зависит от молекулярного веса лишь до определенного его значения, после чего она становится стабильной и дальше практически не изменяется.

Т а б л и ц а 66
Свойства полиоксидов [16]
(т. стекл.— 60° С)

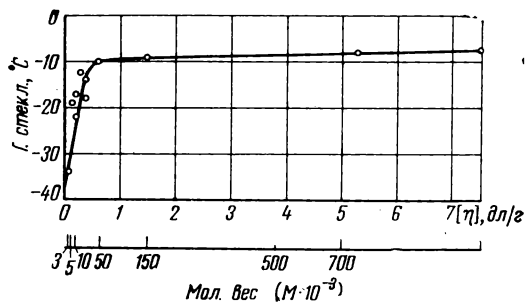
Полимер	Мол. вес	Плотность, г/см ³
Дипропиленгликоль	134	1,0139
Трипропиленгликоль	192	1,0071
Полипропиленгликоль	400	0,9999
»	1000	0,9961
»	2000	0,9951
»	3000	0,9948
»	4000	0,9941
Полипропиленоксид	4 000 000	0,9956
Полибутиленгликоль	500	0,974
»	1000	0,971
»	2000	0,967
»	3000	0,971
Полибутиленоксид	170 000	0,992

* Плотность при 30° С.

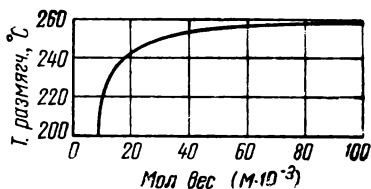
** Плотность при 25° С.



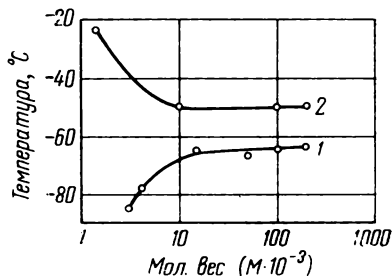
61.



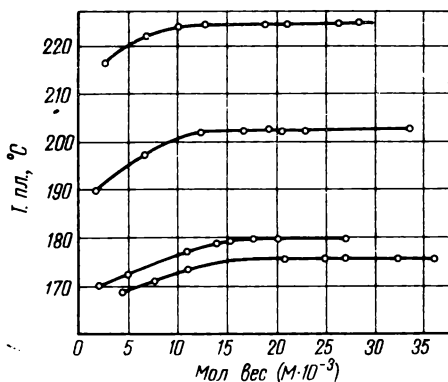
63.



62.



66.



64.

Рис. 61. Зависимость температуры плавления от молекулярного веса (M) для полиэтиленисукцината [12]

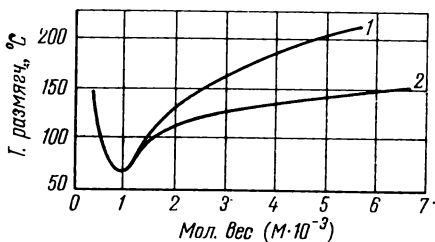
Рис. 62. Зависимость температуры размягчения от молекулярного веса для полигексафтордиантерефталата

Рис. 63. Зависимость температуры плавления различных смешанных полиамидов, полученных из ϵ -капролактама и гексаметилендиаммонийадицина от молекулярного веса

Рис. 64. Зависимость температуры размягчения от молекулярного [веса продуктов поликонденсации ферроцена с формальдегидом (1)] и с N,N-диметиламинометилферроценом (2)

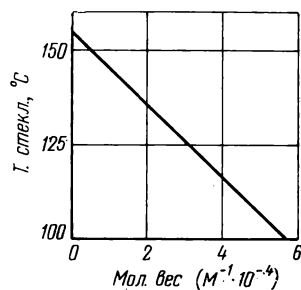
Рис. 65. Зависимость температуры стеклования атактического полипропилена от молекулярного веса [15]

Рис. 66. Влияние молекулярного веса на температуру перехода (1) и температуру размягчения (brittle point) (2) для полиизобутилена [17]



65.

Рис. 67. Зависимость температуры стеклования поликарбонатов от обратной величины молекулярного веса [9]



Температура стеклования связана с молекулярным весом полимера менее четкой зависимостью. В одних случаях наблюдается рост температуры стеклования с увеличением молекулярного веса, в других такой связи не установлено.

Ки [15] нашел, что температура стеклования в начальном интервале зависит от величины молекулярного веса, так как показано для атактического полипропилена на рис. 65. После достижения некоторого значения молекулярного веса, которое для полипропилена лежит около 50 000 (т. е. для $[\eta] = 0,6$), дальнейший рост молекулярного веса уже не влияет на значение температуры стеклования.

Для полиизобутилена также наблюдается аналогичная зависимость (см. рис. 66).

На рис. 67 показана зависимость температуры стеклования от молекулярного веса для поликарбонатов.

Совершенно иная картина наблюдается в случае полимерных окисей. Было показано, что у полимеров окиси пропилена и окиси бутилена температура стеклования не зависит от молекулярного веса в диапазоне от 100 до 500 000 [16]. В табл. 66 приведены значения плотности и молекулярного веса для некоторых полиоксидов, имеющих т. стекл. -60°C .

Температуры стеклования, плавления, а также кристаллизации лежат в определенной области, протяженность которой зависит от величины молекулярного веса исследуемого полимера [8]. В табл. 67 приведены такие данные для ряда образцов полиэтилентерефталата.

Таблица 67

Зависимость температур перехода от молекулярного веса для полиэтилентерефталата [8]

Мол. вес	Т. стекл., $^\circ\text{C}$	Т. крист., $^\circ\text{C}$	Теплота кристаллизации, кал/г
11 500	65—95	220—210	7,6
16 000	60—93	218—212	6,8
22 000	51—95	220—207	6,3
29 700	52—93	220—203	5,6

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ ФОРМЫ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Форма макромолекулы оказывает большое влияние на свойства полимера. Поэтому мы рассмотрим сначала все известные формы макромолекул, а затем их влияние на физические свойства.

На рис. 68 показаны основные конфигурации макромолекул: линейные, линейно-разветвленные, плоские — лестничные, плоские — плоскостные и трехмерные.

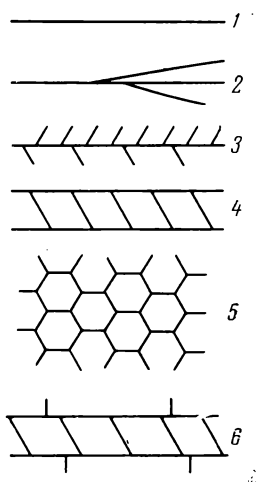


Рис. 68. Основные конфигурации макромолекул

- 1 — линейные;
- 2 — разветвленные (с большими ответвлениями);
- 3 — мохнатые (разветвленные с короткими ответвлениями);
- 4 — плоские лестничные (ленточные);
- 5 — плоские паркетные (плоскостные);
- 6 — пространственные (трехмерные)

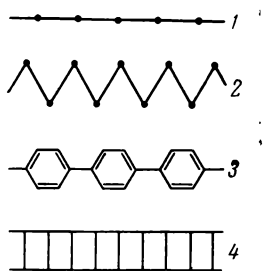
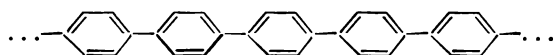


Рис. 69. Разновидности линейных макромолекул

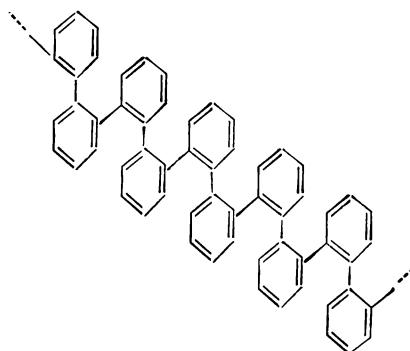
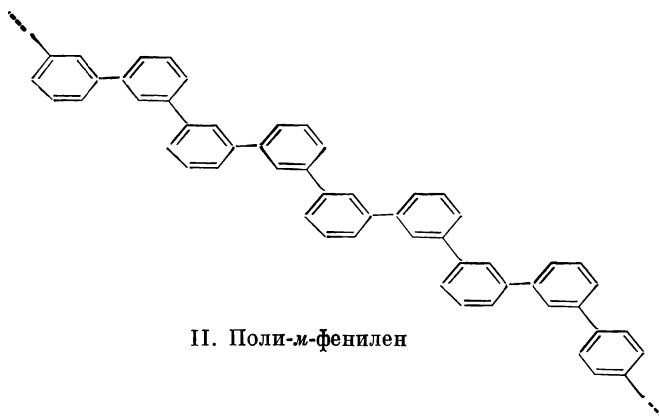
- 1 — линейные прямые (карбин);
- 2 — линейные зигзагообразные (полиэтилен, винильные полимеры);
- 3 — линейные циклоцепные (поли-*p*-фенилен и т. п.);
- 4 — линейные лестничные или ленточные (полифенилсилсесквиоксан, пирроны)

В каждой из этих основных форм макромолекул имеются еще подразделения. На рис. 69 показаны различные виды линейных макромолекул, отличающиеся друг от друга весьма существенно. Как видно из этого рисунка, линейные молекулы могут быть представлены по меньшей мере в четырех разновидностях. Первая — это прямая макромолекула, которая характерна для карбина ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); вторая — это чрезвычайно часто встречающаяся зигзагообразная цепь, характерная для всех алифатических винильных полимеров; третья — это полифениленовая цепь, состоящая из отдельных фенильных циклов, связанных в *n*-положении, представляющая один из видов циклоцепных полимеров, четвертая — это лестничная или ленточная структура, состоящая из конденсированных восьми-, шести- или пятизвенных циклов.

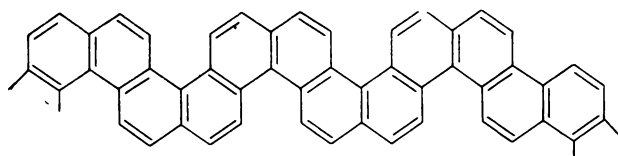
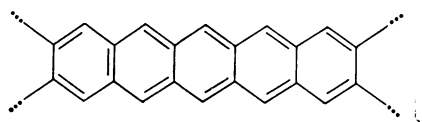
Полимерная цепь, построенная из циклов, может иметь различный вид в зависимости от того, как эти циклы будут связаны друг с другом. Если связь между отдельными циклами будет одинарная, то возможны следующие четыре варианта построения такой цепи. Например, фенильные циклы могут соединяться друг с другом в *n*- (I), *m*- (II) или *o*-положении (III), что мы имеем в случае поли-*n*-, *m*- и *o*-фениленов, и четвертый случай — это спирановая система (IV), в которой связь между гидроароматическими циклами осуществляется одним, общим для обоих циклов, атомом, как это показано ниже:



I. Поли-*n*-фенилен



Связь циклов друг с другом может также происходить за счет двух общих для обоих циклов атомов. Тогда возникнут конденсированные полимеры, представляющие собой лестничные структуры различного типа. Ниже показаны некоторые типы конденсированных структур:



Отметим попутно, что последние две конденсированные структуры будут разновидностями лестничных полимерных структур.

Число возможных способов соединения циклов весьма велико, и мы привели лишь несколько простейших примеров.

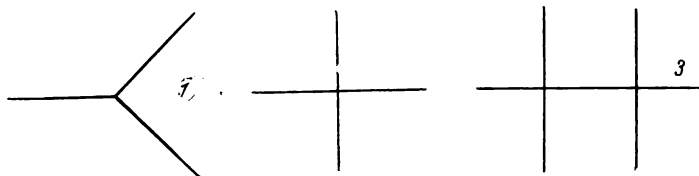
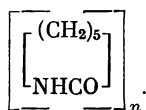


Рис. 70. Примеры некоторых разветвленных структур
1 — звездообразная с тремя ответвлениями; 2 — крестообразная; 3 — крестообразная с двумя центрами ветвления

Линейные разветвленные структуры также допускают возможность большого числа вариантов. Приведем еще три примера возможных разветвленных конфигураций макромолекул, показанных на рис. 70. Здесь мы видим ряд звездных структур с одним или несколькими центральными атомами, от которых происходит ветвление.

Наконец, пространственные трехмерные структуры также допускают большое число различных вариантов построения. Для примера покажем рис. 71, где приведены схемы беспорядочно сшитого и регулярно сшитого полимера.

В заключение укажем на возможность существования полициклов, т. е. циклических макромолекул, имеющих бесконечное число атомов. В настоящее время выделены циклические олигомеры ϵ -капролактама, построенные следующим образом:



Самый большой из них — нонамер, имеет цикл, состоящий из 63 атомов [17]. Нет причин, препятствующих образованию циклов большего размера и вероятно скоро они будут получены [18].

Рассматривая перечисленные формы макромолекул, можно без труда сделать вывод о большом влиянии, которое будет оказывать та или иная форма макромолекул на их свойства. Например, от формы макромолекулы зависит способность полимера кристаллизоваться. Большая или меньшая гибкость или жесткость макромолекул, определяющая, насколько легко они изменяют свою форму, наличие структурных образований, а также всякие иные виды полярных связей между макромолекулами сильно влияют на свойства полимера.

Все перечисленные факторы весьма разнообразны и их влияние на теплостойкость и другие свойства осуществляется в каждом отдельном случае весьма своеобразно. Поэтому мы рассмотрим влияние каждой из этих форм макромолекул на различных примерах с учетом того спо-

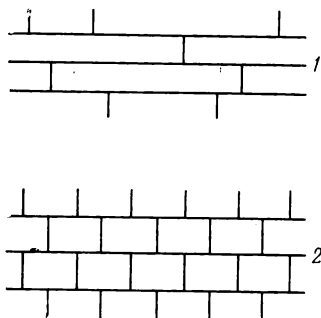


Рис. 71. Примеры трехмерных структур

1 — беспорядочносшитая;
2 — регулярносшитая

соба воздействия их на теплостойкость полимера, какой имеет место в каждом отдельном случае.

Сначала мы рассмотрим разветвленные макромолекулы, а затем лестничные и шпигельные структуры.

Боковые группы в полимерной цепи можно рассматривать как короткие разветвления, поэтому с них мы начнем рассмотрение этого вопроса.

Влияние боковых групп на теплостойкость полимера

Наличие заместителей в полиметиленовой или полифениленовой цепи карбоцепных, так же как и гетероцепных полимеров, существенно влияет на весь комплекс свойств, присущих полимерам. Эти заместители или, как их еще часто называют, боковые группы влияют на свойства полимеров по-разному, в зависимости как от их количества и природы, так и от природы и строения полимера, в состав которого они входят. Можно отметить четыре случая различного влияния боковых групп. Первый случай — когда боковые группы небольшого размера находятся в цепи атактического полимера, второй случай — небольшие заместители в цепи стереорегулярного полимера, третий случай — большие группы в цепи атактического полимера и, наконец, четвертый — большие боковые группы у привитого сополимера. Эти четыре случая различаются тем, что изменение свойств полимера под влиянием этих групп проявляется по-разному. В первом случае, который является уже классическим, так как он давно освещен на страницах научной печати и вошел во все учебники, влияние боковых групп оценивается однозначно. Боковые группы препятствуют сближению макромолекул на минимально возможное расстояние и потому затрудняют их упаковку и кристаллизацию, что приводит к повышению растворимости, эластичности, температуры размягчения и уменьшению твердости полимера [20]. На рис. 72 дана схема двух макромолекул с заместителями, на которой видно влияние этих боковых групп на плотность упаковки полимерных молекул [20].

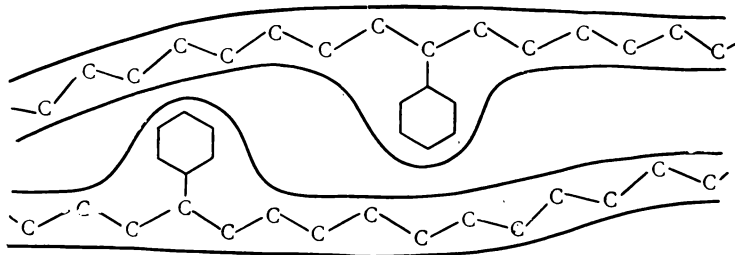


Рис. 72. Схема двух макромолекул с объемными заместителями

Однако эти соображения являются справедливыми лишь в том случае, когда речь идет о неполярных заместителях типа алкильных или фенильных групп. В случае же полярных заместителей или боковых групп, способных образовывать водородные связи, картина существенно изменяется, как это можно увидеть на примерах, приведенных в табл. 68. Полярные группы вызывают увеличение межмолекулярных сил и жесткости макромолекул, что приводит в большинстве случаев к повышению теплостойкости полимеров.

Так, линейный полиэтилен размягчается при 142° С, в то время как полистирол, имеющий большой боковой заместитель — фенильную

Т а б л и ц а 68

Температуры размягчения полимеров (атактических), содержащих боковые группы

Формула звена	Т. размягч., °C	Литератур- ная ссылка
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	142	[24]
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	100	[24]
$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	80	[24]
$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	80	[24]
$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	70	[24]
$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	8	[24]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	102	[22]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$	80	[25]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	221	[22]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CHO}-$	80	[25]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{O}-$	140	[22]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	52	[22]
$-\text{COCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-31	[26]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	220	[22]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	100	[23]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	360	[27]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	350	[28, 30]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	280	[29]

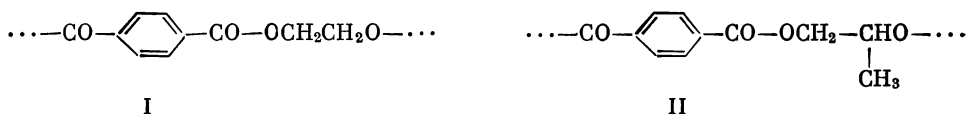
Таблица 68 (окончание)

Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
	300	[27]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	250	[23]
$-\text{COCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	216	[22]
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$	180	[22]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	350	[22]
$-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}_6\text{H}_4}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	248	[30]
$-\text{COCH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	220	[31]
$-\text{COCH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}_6\text{H}_4}-\text{OCH}_2\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	65	[31]

группу, размягчается при 80° С, а полиакрилонитрил, имеющий сильно-полярную циангруппу, размягчается с разложением при 300° С.

Ряд полиэфиров и полиамидов, полученных из исходных веществ, содержащих боковые алкильные группы, плавится ниже, чем их незамещенные аналоги (см. табл. 68).

В качестве примера укажем, что полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля (I) размягчается при 256° С, а полиэфир этой же кислоты с пропиленгликолем (II) размягчается при 122° С благодаря наличию боковой метильной группы [22, 23]:



В табл. 68 приведен ряд примеров, показывающих, как боковые группы в полимерах изменяют температуры размягчения.

При изучении кристаллических структур политетрафторэтилена и сополимеров тетрафторэтилена с гексафторпропиленом с помощью дифракции рентгеновских лучей под малыми углами было найдено, что расстояние между цепями у сополимера больше из-за внедрения групп CF_3 [32]. На рис. 73 показано изменение этого расстояния в зависимости от концентрации групп CF_3 .

Аналогичный эффект наблюдался для сополимеров этилена с пропиленом [33, 34].

Из рис. 74 видно, что понижение плотности в ряду незамещенных полиамидов с изменением величины гетероцепной характеристики

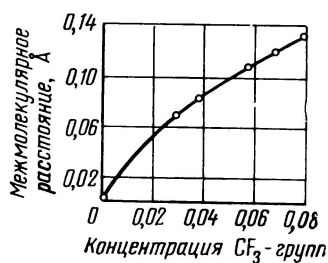


Рис. 73. Зависимость межмолекулярного расстояния от содержания боковых трифторметиленовых групп у сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [32]

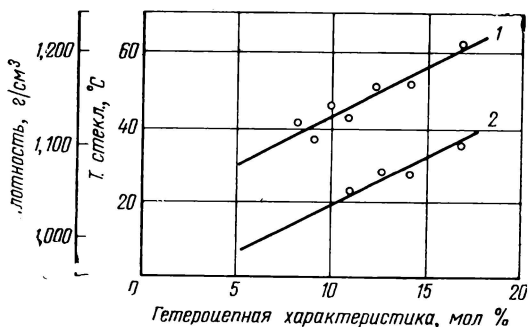


Рис. 74. Зависимость температуры стеклования и плотности у полиамидов от величины гетероцепной характеристики
1 — температура стеклования;
2 — плотность

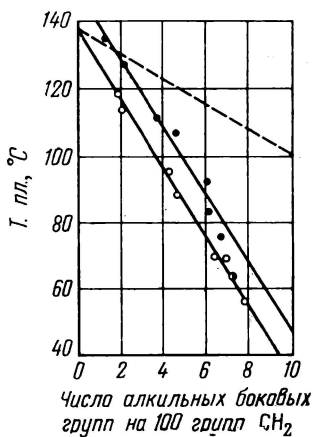


Рис. 75. Зависимость температуры плавления полиметиленовых сополимеров от количества боковых алкильных групп

Боковые группы: \circ — n -пропил;
 \odot — этил; \bullet — метил; — — — теоретическая кривая, вычисленная по формуле Флори [52]

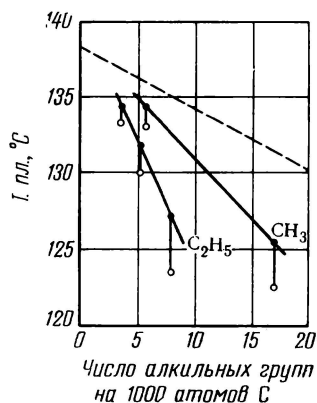


Рис. 76. Температуры плавления разветвленных полиметиленов [51]

\bullet — медленный отжиг; \circ — быстрый отжиг; — — — теоретическая кривая, вычисленная по формуле Флори [52]

протекает симбатно с понижением температуры стеклования для этих полимеров.

Введение фенильной группы в молекулу поливинилового спирта понижает температуру плавления, как это видно на примере полибензил-иденового спирта и полибензилиденбензоата [35]. Полибензилиден-овый спирт размягчается при 125—130° С, в то время как поливиниловый спирт размягчается при 206° С.

Ричардсон, Флори и Джексон [50] показали на примере сополимеров этилена, что наличие боковых групп снижает температуру плавления, как это было показано на рис. 75. При этом играет роль также и величина боковых групп. Этильные и пропильные группы при одинаковом содержании вызывают более значительное понижение температуры плавления, чем метильные группы.

Даже небольшое количество метильных или этильных групп вызывает заметное понижение температуры плавления полиметиленов, как это показал также Ки [51] (см. рис. 76). При этом отчетливо видно, что этильные группы более эффективны.

Число приведенных примеров можно было бы увеличить во много раз, однако и этих примеров достаточно, чтобы сделать вывод, что для атактических полимеров увеличение жесткости полимерной цепи в результате введения заместителей, как правило, нейтрализуется уменьшением межцепного взаимодействия, вызываемым нарушением симметрии молекулы и уменьшением плотности упаковки.

Совсем иную картину мы наблюдаем в случае стереорегулярных полимеров. Введение заместителей в полимеры этого типа хотя и приводит иногда к понижению теплостойкости полимеров, однако чаще повышает ее весьма значительно в зависимости от строения этих заместителей. В табл. 23, 69, 84 приведены примеры изотактических и атактических полимеров и показано, насколько существенно стереорегулярное строение их для появления высокой теплостойкости. В табл. 69 приведены примеры, показывающие, как влияет строение боковых групп на теплостойкость стереорегулярных полимеров.

Как видно из табл. 23, 69, 84, строение боковой группы стереорегулярных полимеров весьма существенно влияет на теплостойкость полимера. Введение метильной группы вызывает повышение теплостойкости, как это видно на примере полипропилена, который плавится при 165° С, в то время как полиэтилен — при 142° С. Этильная группа уже снижает температуру плавления, пропильная еще более, а *n*-бутильная группа дает уже даже каучукоподобный полимер. Дальнейшее увеличение длины *n*-алкильной группы до C₁₆ снова приводит лишь к небольшому повышению теплостойкости (70° С), т. е. практически к теплостойкости парафина. Совсем иная картина наблюдается в том случае, если боковая группа имеет разветвленное строение. Тогда мы наблюдаем резкое возрастание теплостойкости: для изопропильной группы до 280° С, изобутильной группы до 235° С, *трет*-бутильной группы до 370° С, α -фенилэтильной группы до 360° С. При этом наблюдается, что уменьшение разветвленности или удаление разветвления на конец бокового заместителя снижает температуру плавления.

В стереорегулярных полимерах боковые группы не мешают легко упорядочиваться макромолекулам.

На рис. 77 показано взаимное расположение боковых фенильных групп макромолекул атактического и изотактического полистирола. Ясно видно, как в атактическом полимере боковые группы мешают друг другу и отталкивают макромолекулы полистирола, в то время как у изотактического полимера они не создают никаких препятствий друг другу и не мешают упорядоченному расположению макромолекул в кристалле, несмотря на большой объем боковых заместителей.

Т а б л и ц а 69
Свойства стереорегулярных полимеров [37]

Формула звена	Т. пл., °C	Формула звена	Т. пл., °C
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	142	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	370
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3	165	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3	
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_2 CH_3	125	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	188
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	75	$\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ CH_3	
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	См. *	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3 $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ CH_3	320
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	45	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	130
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	70	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	280	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3 $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ CH_3	350
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	235	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	360
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3$	

* Каучукоподобный.

Раньше считали, что введение объемистых боковых заместителей в полимерную молекулу обязательно должно привести к понижению кристалличности и температуры плавления вследствие возникновения больших препятствий для процесса упаковки полимерных цепей и кристаллизации полимера.

Однако уже рассмотренные нами изотактические полимеры показали, что это правило не является справедливым во всех случаях. Изотактические полимеры имеют тем более высокие температуры плавления, чем больше и разветвленное боковой заместитель. Такая же картина наблюдалась для алкилзамещенных полибутадиенов [38].

Колдуэлл и Хилл [39, 40] показали, что введение норборненовых циклов, имеющих большой объем, повышает температуру размягчения винильных полимеров, хотя, как мы видели ранее, обычно введение больших групп к основной цепи понижает температуру плавления полимеров. Точно так же введение норборненовых циклов в молекулу поликарбонатов приводит к повышению их температуры плавления до 300° C [41] (см. табл. 43).

Полиарилаты представляют группу теплостойких полимеров, среди которых мы встречаем большое количество соединений, имеющих объемистые боковые группы. К их числу принадлежат, в первую очередь, полиарилаты, полученные из фенолфталеина и его аналогов и производных. В табл. 70 приведены примеры полиарилатов, имеющих объемистые боковые заместители различного размера. Как видно из этой таблицы, особенно эффективны такие *спиро*-структуры, у которых центральный атом углерода одновременно входит в состав цикла, как это имеет место в случае

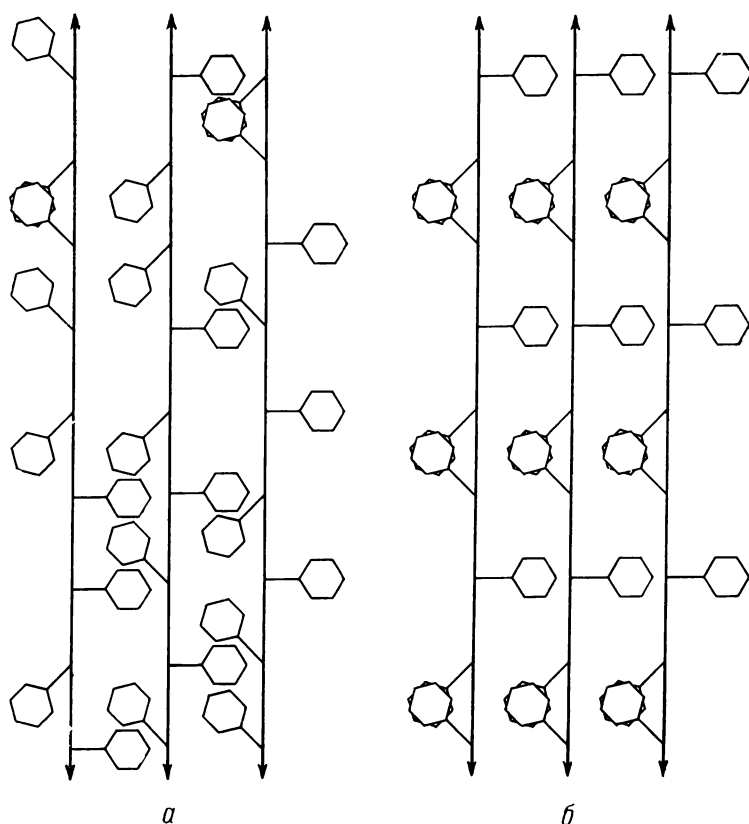
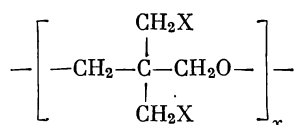


Рис. 77. Схема взаимного расположения боковых групп при тесной упаковке у атактического (нерегулярного) (а) и изотактического (б) полистирола

полиарилатов фенолфталеина, *бис*-(4-оксифенил)-9,9-флуорена, *бис*-(4-оксифенил)-10,10-антрона и других структур.

Еще одним примером такого рода являются полимеры *бис*-(галогид-метил)оксэтанов. Влияние объема и полярности галоида на свойства полиэфиров общей формулы



проявляется очень отчетливо.

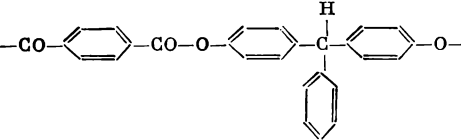
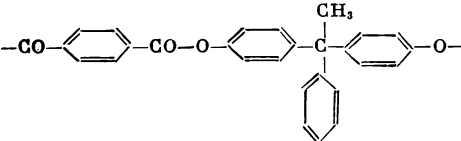
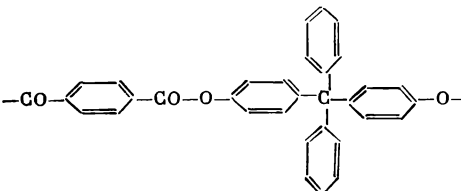
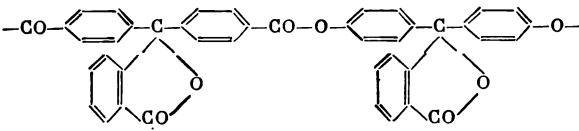
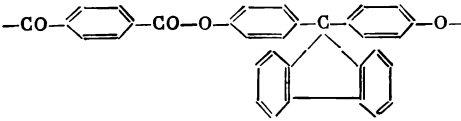
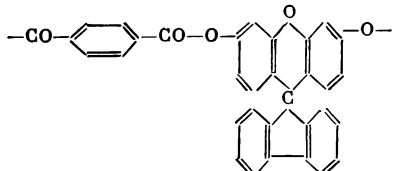
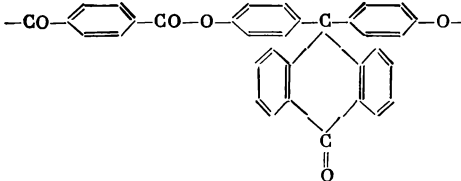
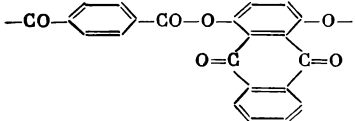
В табл. 71 приведены температуры плавления кристаллической фазы ряда таких полимеров.

Еще одним примером этого рода являются синтезированные Кемпбеллом и Фолди [43] полимеры *спиро*-оксэтанов, приведенные в табл. 72.

Возможность вращения боковых заместителей *спиро*-конфигурация исключает, и поэтому в полимере эти циклы жестко связаны с цепью, перпендикулярно к ее оси (подобно лопастям вентилятора).

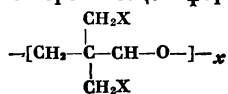
Как видно из данных табл. 72, большинство таких полимеров имеют высокие температуры плавления, исключая полимер 9, который имеет плоское трехчленное кольцо, которое, вероятно, мало взаимодействует с соседними циклами. Переход к 6-звенным циклам, которые могут складываться и сильнее вступать в контакт с соседними циклами, сразу же дает повышение температуры плавления. Полимер 2 плавится уже при 152° С. Введение двойной связи делает боковой цикл более жестким, и

Т а б л и ц а 70
Полиарилаты с большими боковыми заместителями

Формула звена	Т. размягч., °C	Литератур- ная ссылка
	280	[27]
	290	[27]
	300	[27]
	340	[42]
	340	[10]
	360	[19]
	400	[36]
	475 (разл.)	[24]

Т а б л и ц а 71

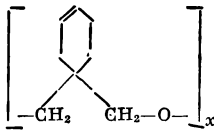
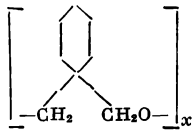
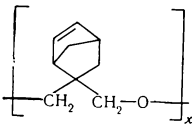
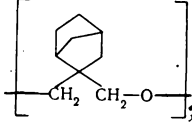
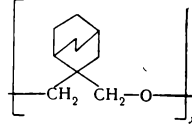
Температуры плавления кристаллической фазы
полимеров общей формулы



Х	Т. пл., °С	Литературная ссылка
H	47	[43, 44]
F	135	[43, 45]
Cl	180	}
Br	220	
I	290	

Т а б л и ц а 72

Свойства полимерных спирооксэтанов [43]

№ п/п	Формула звена	Т. пл., °С
1		102
2		152
3		190
4		208
5		290

Т а б л и ц а 72 (окончание)

№ п/п	Формула звена	Т. пл., °C
6	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{---CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{---O---} \end{array} \right]_x$	155
7	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{---CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O---} \end{array} \right]_x$	164
8	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \quad \\ \text{---CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O---} \end{array} \right]_x$	130 *
9	$\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{---CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O---} \end{array} \right]_x$	45

* Это температура размягчения, полимер аморфный.

поэтому температура плавления снижается до 102° С (полимер 1). В полимерных системах 3, 4 и 5 бициклические боковые группы имеют форму, близкую к сферической, что увеличивает их объем и возможность их взаимодействия друг с другом. Это сразу же сказывается на свойствах и приводит к повышению температур плавления.

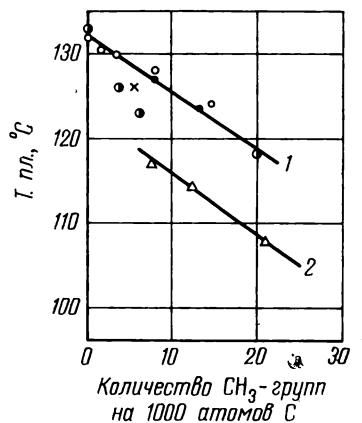
В полимерах 6, 7 и 8 введены метильные группы, которые увеличивают объем заместителей и повышают температуру плавления. Но их эффективность меньше, чем влияние мостиков в полимерах 3, 4 и 5. Полимер 8 аморфный, но температура размягчения его довольно высокая. Для наглядности на рис. 35 (см. стр. 86) показаны модели этих полимеров по Стюарту—Бриглебу. Здесь приведены только две возможные конфигурации, которые может принимать эта цепь. Кроме того, возможна еще конфигурация в форме спиральной винтовой лестницы. На этом рисунке ясно видно взаимодействие заместителей, обуславливающих большую жесткость цепи.

Влияние разветвлений в макромолекуле на теплостойкость полимера

Как мы знаем, многие полимеры имеют разветвленные макромолекулы. Эти разветвления возникают либо в результате передачи цепи в процессе свободнорадикальной полимеризации, либо вследствие участия в реакции синтеза полимера специально добавленных веществ с функциональностью, большей чем 2. Такие добавки, т. е. разветвляющие агенты, в зависимости от своего строения, могут вызывать различные виды ветвления, как это показано на рис. 68. Наконец, привитые сополимеры являются еще одной разновидностью разветвленных полимеров.

Рис. 78. Зависимость температуры плавления различных полиэтиленов от разветвленности

- — линейные гомополимеры;
- △ — полиэтилены, полученные при свободнорадикальной полимеризации;
- — промышленные полимеры;
- — C_8/C_7 -сополимеры;
- — C_8/C_{11} -сополимеры;
- × — C_{15}/C_{20} -сополимеры



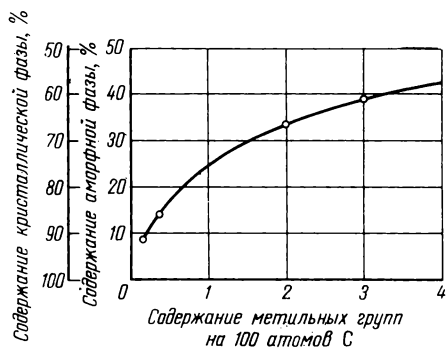
Разветвления в макромолекуле действуют как фактор, препятствующий плотной упаковке в этом месте. Вследствие этого участок молекулы, находящийся в месте разветвления, получает при этом большую подвижность, тогда как более удаленные участки молекулы находятся в упорядоченном состоянии. Таким образом, наличие разветвлений затрудняет кристаллизацию и упорядочение макромолекулярных цепей, что отражается на физических свойствах полимеров, снижая температуру размягчения, увеличивая эластичность, растворимость и т. д. По-видимому, можно объяснить низкие температуры размягчения полимеров, получаемых путем свободнорадикальной полимеризации, не только их атактическим строением, но и присущей им разветвленностью.

На примере полиэтиленов высокой и низкой плотности проследим влияние разветвления на свойства полимеров [47]:

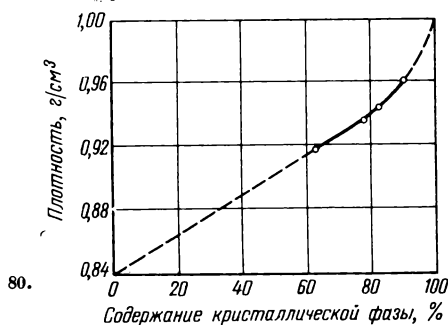
	Т. пл. кристаллов, $^{\circ}C$	Т. размягч., $^{\circ}C$
Полиэтилен низкой плотности (высокого давления), разветвленный	115	105
Полиэтилен высокой плотности (низкого давления), линейный	133	125

Казей и др. [48] показали, что полиэтилены одинаковой степени разветвленности, которые получают при свободнорадикальной полимеризации, имеют более высокую температуру плавления, чем линейные сополимеры этилена и α -олефинов, полученные с помощью катализаторов Циглера. Это объясняется тем, что боковые ветви в полиэтиленах свободнорадикальной полимеризации укладываются в более упорядоченные структуры.

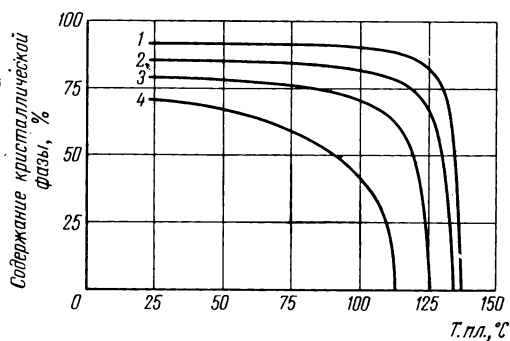
Бастен и др. [49] определили температуры плавления различных полиэтиленов, имеющих одинаковое молекулярно-весовое распределение и одинаковое количество низкомолекулярных фракций. На рис. 78 приведены полученные результаты. Как видно из этого рисунка, имеется более резкое различие в изменении температур плавления с увеличением содержания боковых групп для полиэтилена низкого давления, чем это следует из данных Казей и др. [48]. Для свободнорадикальных полимеров результаты работ [48] и [49] аналогичны. В то же время при одинаковой степени разветвленности температура плавления у линейных полимеров выше, а угол наклона полученных кривых меньше, чем у Казей и др. [48]. Данные работы [49] подтверждают наблюдения ряда исследователей об отсутствии влияния длины разветвлений на температуру плавления.



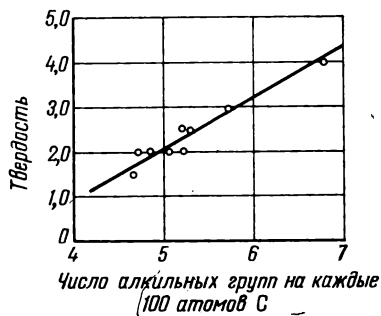
79.



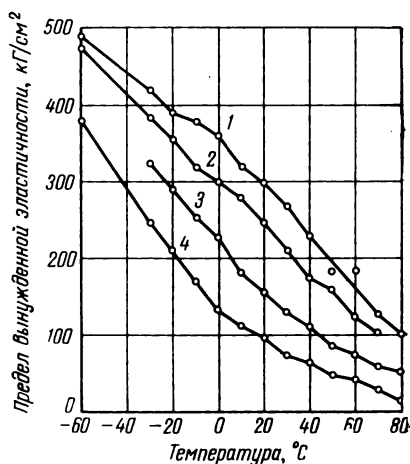
80.



81.



82.



83.

Рис. 79. Зависимость кристалличности полиэтилена от содержания метильных групп [54]

Рис. 80. Зависимость плотности полиэтилена от содержания кристаллической фазы [54]

Рис. 81. Зависимость содержания кристаллической фазы в различных образцах полиэтилена от температуры [54]

1, 2 — линейный; 3, 4 — разветвленный

Рис. 82. Зависимость твердости полиэтилена от содержания алкильных групп [56]

Рис. 83. Предел вынужденной эластичности различных видов полиэтилена в зависимости от температуры [54]

1 — линейный полиэтилен ($d = 0,96$); 2 — линейный полиэтилен ($d = 0,945$); 3 — разветвленный полиэтилен ($d = 0,936$); 4 — разветвленный полиэтилен ($d = 0,918$)

Полученные данные показывают, что различное распределение разветвлений в полимерах, полученных разными путями, может влиять на температуру плавления. По-видимому, этим объясняется различный ход кривых для полимеров, полученных по Циглеру (кривая 1) и свободно-радикальным путем (кривая 2).

Разветвления в полимерах понижают способность кристаллизоваться. На рис. 79 показано, как зависит содержание кристаллической и аморфной фазы в полиэтилене от числа ответвлений, т. е. от числа метильных групп, приходящихся на 100 атомов углерода в макромолекуле. Так как плотность (уд. вес) полимера зависит от его кристалличности, то наблюдается соотношение этих величин, приведенное на рис. 80.

Разветвленность макромолекулы оказывает большое влияние не только на абсолютную величину температуры плавления, но и на ширину интервала плавления [53].

Так, плавление полиэтилена высокого давления происходит в очень широком интервале температур, а именно, около 50% кристаллической фазы исчезает в температурном интервале, равном более чем 40° С. Линейный полиэтилен (полиметилен) плавится очень резко, и около 70% кристаллической фазы исчезает в узком интервале температур порядка 3—4° С [53].

Содержание кристаллической фазы сильно зависит от температуры, как это показано на рис. 81 для различных образцов полиэтилена [54].

У разветвленного полиэтилена кристалличность понижается гораздо быстрее, чем у линейного.

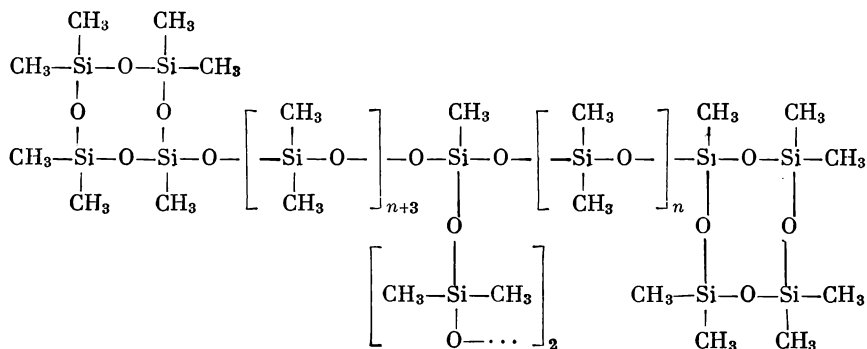
Твердость полиэтилена также зависит от количества разветвлений, как это показано на рис. 82 [56]. Заметим при этом, что твердость полиэтилена не зависит от молекулярного веса (в пределах 2000—9000) [56].

Хуфф и др. [55] получили сополимеры пропилена с децеином-1 и гексеином-1 с помощью стандартного катализатора Циглера—Натта. Свойства полученных сополимеров изменяются в зависимости от содержания α -олефина. Плотность их зависит от количества ответвлений. Можно предположить, что играет роль и длина ответвления, так как группы C_{12} более эффективны, чем группы C_8 при одинаковой молярной концентрации. Механические свойства изменяются соответственно. Так, модуль при растяжении и напряжение при разрыве падают, а ударная вязкость растет с уменьшением плотности, т. е. с увеличением числа ответвлений.

Предел вынужденной эластичности при начале течения зависит от температуры и строения полимера, как это видно на рис. 83, где приведены данные для нескольких видов полиэтилена.

Эта величина имеет большие значения для линейного полиэтилена и понижается у разветвленного.

Андрианов и др. [57] получили разветвление полидиметилсилоксаны следующего строения:



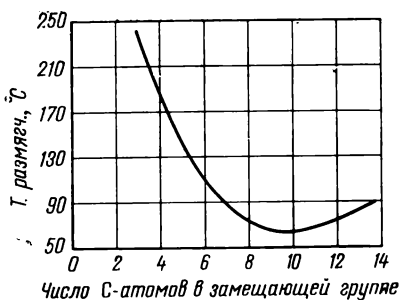


Рис. 84. Зависимость температуры размягчения триэфиров целлюлозы от размера заместителей

Температуры стеклования этих разветвленных полисилоксанов лежат в области -90°C и ниже, в то время как у полидиметилфенилсилоксанового каучука температура стеклования лежит в области -70°C .

Влияние размера боковых заместителей можно продемонстрировать также на примере различных триэфиров целлюлозы (см. рис. 84). Как видно на этом рисунке, температура размягчения падает в зависимости от размера заместителя, до некоторого минимума, после чего начинается снова подъем [58].

Влияние циклов в макромолекуле на теплостойкость полимеров

Ранее мы рассмотрели ряд полимеров, содержащих карбо- и гетероциклы в цепи макромолекулы, и показали, что присутствие циклических группировок в ряде случаев, но не всегда, приводит к повышению теплостойкости полимеров (см. стр. 33).

Однако мы ограничились лишь констатацией этого факта, не вдаваясь в тот механизм, каким достигается результат. Сейчас мы рассмотрим этот вопрос более подробно с учетом структуры всей макромолекулы. Для иллюстрации влияния циклических группировок в табл. 73 приведены температуры плавления полимеров, содержащих циклы, и для сравнения даны температуры плавления аналогичных по строению полимеров, но не содержащих циклов.

Из данных табл. 73 видно, что введение циклических групп в цепь полимера почти всегда приводит к повышению температуры плавления.

Повышение теплостойкости полимеров в данном случае нельзя объяснить увеличением когезионных сил, так как инкремент энергии этих сил для фенильных групп почти такой же, как и для шести групп C_6H_5 (определен путем сравнения точек плавления и скрытых теплот испарения ароматических и алифатических соединений с одинаковым числом атомов углерода). Более того, при исследовании кристаллического полиэтилен-терефталата было выяснено, что расстояния между атомами соседних макромолекул являются обычными вандерваальсовыми. Значительное повышение температуры плавления полимеров при введении в цепь ароматического кольца должно быть обусловлено жесткостью цепи, вероятно, связанной еще с сопряжением.

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

Сопоставление температур размягчения полиарилатов адипиновой кислоты с соответствующими полиарилатами терефталевой кислоты, синтезированными и исследованными Коршаком и Виноградовой [77], показало, что замена в полиэфирной цепи остатков алифатической кислоты на ароматическую (терефталевую) значительно повышает температуру размягчения полиарилатов. Так, например, температура размягчения полиарилата гидрохинона с адипиновой кислотой равна 225°C ,

Таблица 73

Влияние циклов в цепи на температуру плавления полимеров

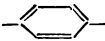
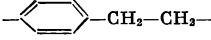
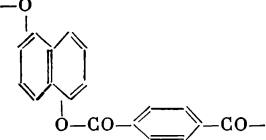
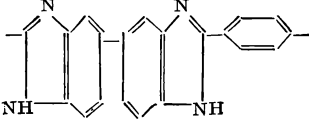
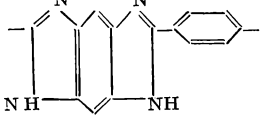
№ п/п	Формула звена	Т. пл., °С	Литератур- ная ссылка
1	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	138	[47, 59]
2		530	[60]
3		380	[61]
4	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	45	[62]
5	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	264	[63]
6	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	225	[64]
7	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	500	[22,110]
8	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	172	[64]
9	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	235	[22,110]
10	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	350 (разл.)	[66]
11	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}-$	80	[22,110]
12	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	330	[66]
13	$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	238	[67]
14	$-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	290	[68]
15	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	258	[66]
16	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ <i>транс</i>	300	[66,69]
17	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ <i>цис</i>	165	[66,69]
18	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	250	[69]
19		630 (разл.)	[70]
20		600 (разл.)	[71]
21		500 (разл.)	[71]

Таблица 73 (окончание)

№ п/п	Формула звена	Т. пл., °C	Литературная ссылка
22		280	[72]
23		500 (разл.)	[73]
24		420	[74]
25		550	[59]
26		400 (разл.)	[75]
27		400 (разл.)	[76]

в то время как полигидрохинонтерефталат не плавится до 500° С (см. табл. 41, 73). В свою очередь полиарилаты адипиновой кислоты обладают более высокими температурами размягчения, чем соответствующие полиарилаты себадиновой кислоты, что, по-видимому, связано с уменьшением жесткости полимерных цепей в последнем случае вследствие уменьшения концентрации ароматических ядер.

При введении в полимерную цепь 1,4-нафталиновых и 4,4'-дифенильных групп наблюдается повышение температуры плавления полимеров по сравнению с соответствующими соединениями, содержащими одно фенильное ядро (см табл. 39, 73).

Интересно отметить, что полимеры, содержащие гидрированные ароматические кольца, имеют высокие температуры плавления, иногда еще более высокие, чем ароматические, как это видно из данных табл. 73.

Надо отметить, что изомерия замещения в циклах также влияет на термостойкость. Например, циклы, замещенные в *п*-положении, сильнее повышают температуру плавления полимеров, чем соответствующие *о*- и *м*-замещенные циклы (см. табл. 74). Присутствие последних снижает также кристалличность полимера.

Коршак и Виноградова [28] показали, что температура размягчения полиарилата зависит от взаимного расположения функциональных групп как в кислоте, так и в диоле. Полиэфиры кислот и диолов с функциональными группами в *п*-положении имеют более высокие температуры размягчения, чем полиэфиры компонентов, у которых функциональные группы находятся в *м*-положении. Так, полиарилаты резорцина с терефталевой и изофталевой кислотами размягчаются значительно ниже соответствующую

щих полиарилатов гидрохинона; для полиарилатов терефталевой и изофталевой кислот с дианом, 4,4'-диоксигексафенилксилолом и диоксинафталенинами также подтверждается эта закономерность [28, 70, 78] (см. стр. 78).

Причиной такого влияния изомеров является то обстоятельство, что *n*-замещенные производные образуют прямую, жесткую цепь, в то время как *m*- и *o*-производные образуют более гибкие, весьма изогнутые цепи, как это легко увидеть на схеме, приведенной в табл. 75.

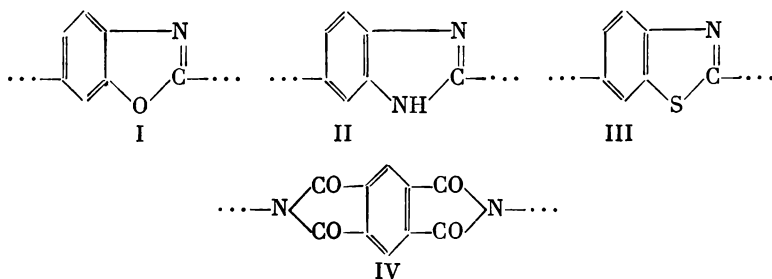
При этом следует отметить, что длина цепи полимера, содержащего *n*-фениленовые звенья, будет значительно больше, чем у *m*- и *o*-изомеров, даже в полностью вытянутом состоянии. Интересно, что эти полимеры в полностью свернутом состоянии по чисто стереохимическим причинам должны образовывать цепи, имеющие форму спирали, более плотной в случае *o*-изомера, как это видно из данных табл. 75.

Влияние числа фениленовых групп в звене полимера отчетливо было показано Соловьевой [65] на примере эпоксидных полимеров (см. стр. 48). Эти полимеры получались из диглицидных эфиров различных *bis*-фенолов отверждением ангидридов тримеллитовой кислоты. В табл. 76 приведены формулы исходных диглицидных эфиров и теплостойкость полученных из них эпоксидных полимеров [65].

Как видно из этой таблицы, теплостойкость эпоксидных полимеров возрастает пропорционально увеличению числа бензольных колец в звене. Эту зависимость можно выразить в виде уравнения, хорошо отвечающего опытным данным, как это показано на рис. 13 (см. стр. 48).

До сих пор мы рассматривали полимеры, в которых циклические группировки, входящие в состав цепи, связаны друг с другом через два атома углерода.

В последнее время большое внимание привлекают полимеры, содержащие конденсированные циклические группировки. В качестве примера укажем полимеры, содержащие бензоксазольные (I), бензимидазольные (II), бензтиазольные (III) и пиромеллитимидные (IV) группировки:



Как оказалось, эти полимеры обладают значительно более высокой теплостойкостью, чем обычные. При этом возрастание теплостойкости в какой-то мере пропорционально количеству конденсированных группировок. У таких полимеров теплостойкость, как правило, значительно превосходит их термостойкость и поэтому в большинстве случаев они не плавятся, а разлагаются при весьма высоких температурах. Вводя в их макромолекулы подвижные узлы, к числу которых принадлежат простая эфирная связь —O—, метиленовая группа —CH₂—, карбонильная группа —CO—, тиоэфирная связь —S—, сульфоновая группа —SO₂—, а также сложноэфирная связь —COO— или амидная связь —CONH—, мы можем, несколько понизив их теплостойкость, получить полимеры, способные переходить в пластическое состояние и размягчаться при температурах, лежащих ниже их температур разложения. Точно так же можно повысить их растворимость введением боковых групп (см. стр. 28). Причем особенно значительный эффект дают большие по объему

Таблица 74

Влияние изомерии замещения в цикле на температуру плавления полимера [66, 24]

Формула звена	Т. пл., °C	Формула звена	Т. пл., °C
	350		63
	150		360
	50		140
	256		142
	103		

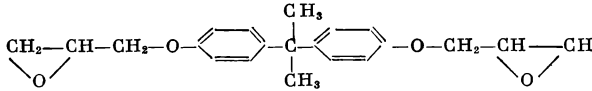
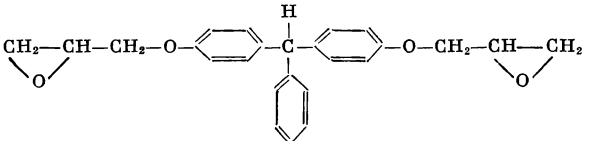
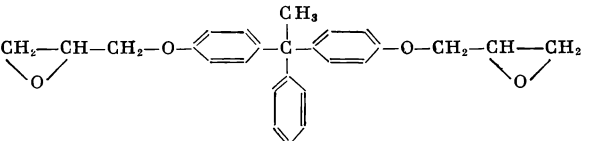
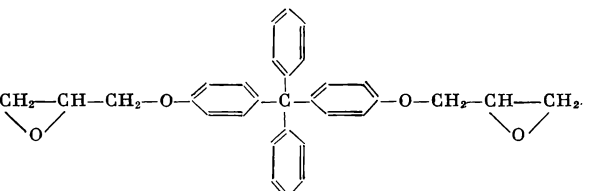
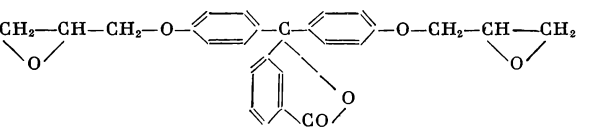
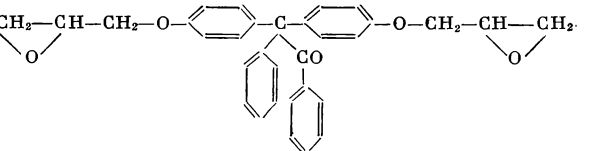
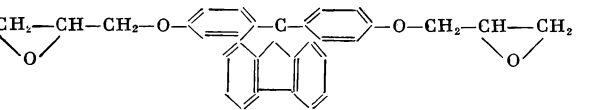
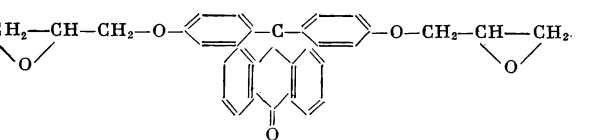
Таблица 75

Схема, иллюстрирующая влияние изомерии замещения в циклических звеньях на свойства полимера

Звено полимера	Вид полностью вытянутой цепи полимера	Вид линии, соединяющей центры фениленовых групп у полностью вытянутой цепи полимера	Вид линии, соединяющей центры фениленовых групп у полностью свернутой цепи полимера

Т а б л и ц а 76

Теплостойкость эпоксидных полимеров

Формула исходного диглицидного эфиров	Количество фенильных, фениленовых и других циклических групп в звене полимера	Теплостойкость, °C
	2	250
	3	300
	3	270
	4	270
	4	310
	4	310
	5	320
	5	315

Т а б л и ц а 77

Температуры плавления полимеров со спирановой структурой

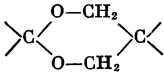
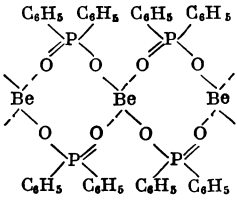
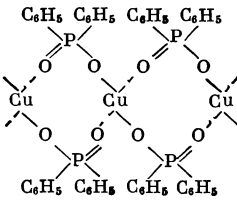
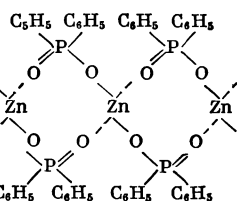
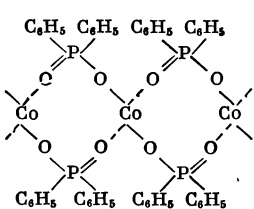
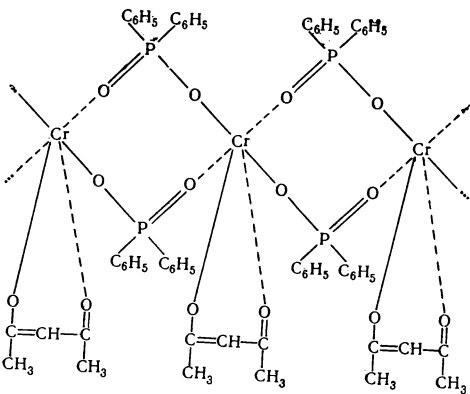
Полимер	Формула звена	Т. пл., °C	Литера- турная ссылка
Полиспироацетали		300	[183]
Полидифенилфос- финат бериллия		530 (разл.)	[81]
Полидифенилфос- финат меди		280 (разл.)	[81, 82]
Полидифенилфос- финат цинка		400 (разл.)	[81, 82]
Полидифенилфос- финат кобальта		450 (разл.)	[82, 83]
Полидифенилфос- финатацетилацето- нат хрома		296 (разл.)	[83, 87]

Таблица 77 (продолжение)

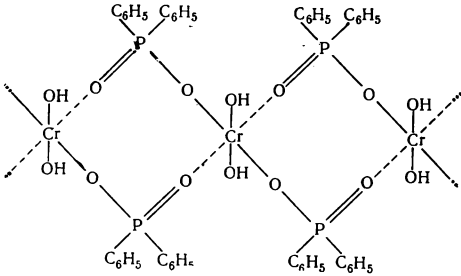
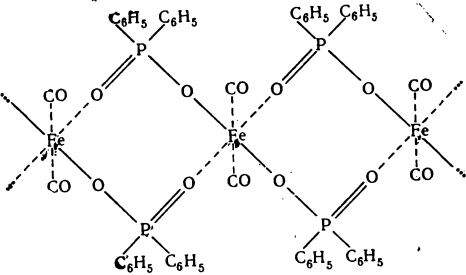
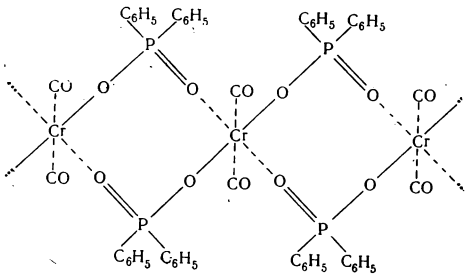
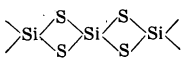
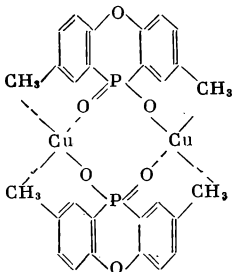
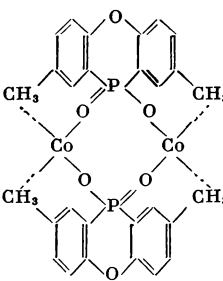
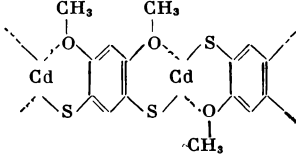
Полимер	Формула звена	Т. пл., °C	Литературная ссылка
Полидифенилфосфинат хрома		375 (разл.)	[84, 87]
Полидифенилфосфинатдикарбонил железа		305 (разл.)	[85]
Полидифенилфосфинатдикарбонил хрома		360 (разл.)	[85]
Полисульфид кремния		1090	[86]
Поли-2,8-диметилфеноксифосфинат меди		370 (разл.)	[82]

Таблица 77 (окончание)

Полимер	Формула звена	Т. пл., °C	Литературная ссылка
Поли-2,8-диметил-феноксифосфинат кобальта		450 (разл.)	[82]
Поли-2,4-диметокси-1,5-димеркаптобензолкадмий		295 (разл.)	[88]

и достаточно полярные заместители. Значительного улучшения растворимости можно добиться также путем введения большого количества, например четырех, метильных групп в каждое звено (см. стр. 108).

Спирановые полимеры

Спирановые полимеры представляют пока еще немногочисленную группу высокомолекулярных соединений. Особенностью их строения является наличие в цепи циклов, связанных друг с другом одним общим атомом, как, например,



Этот общий атом должен иметь не менее четырех валентностей. Следовательно, это может быть атом углерода или атомы других элементов I, II, IV, V, VI, VII и VIII групп периодической системы.

Вследствие того, что свободное вращение циклов вокруг общего «спиранового» атома становится невозможным, макромолекулы спирановых полимеров представляют собой сравнительно жесткие структуры.

В табл. 77 приведены спирановые полимеры, описанные в литературе.

Лестничные полимеры

Лестничные, или ленточные, полимеры представляют новый класс полимеров, исследование которого еще только начинается. Однако даже те немногочисленные сведения о полимерах этого типа, которыми мы располагаем, показывают, что мы имеем дело в этом случае с весьма своеобразными веществами [89].

Лестничные полимеры построены таким образом, что они имеют две цепи атомов, связанные поперечными связями:

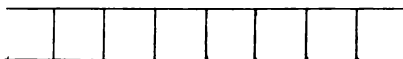
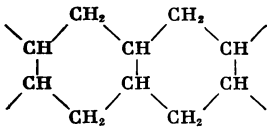
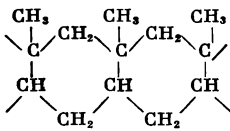
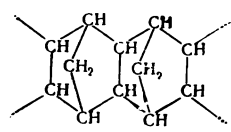
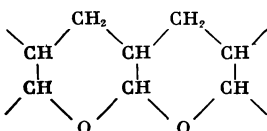
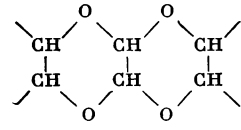
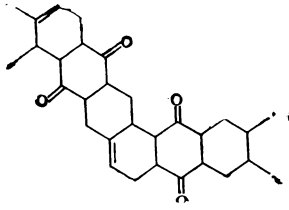
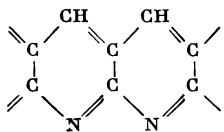
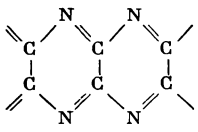
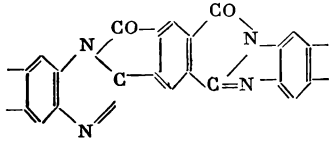


Таблица 78
Лестничные полимеры

Полимер	Формула звена	Т. пл. или т. размягч., °C	Литературная ссылка
Циклополимер бутадиена		420	[90, 91]
Циклополимер изопрена		370	[90, 91]
Циклополимер циклопентадиена		370 (с разл.)	[178]
Циклополимер акролеина		150 (разл. 270° C)	[93]
Циклополимер глиоксала		220 (разл.)	[94]
Циклосополимер 2-винилбутадиена и бензохинона		340	[179]
Циклополимер акрилонитрила		Не плавится >1000	[96]
Полидициан		450 (разл.)	[97]
Полибензимидазо- пиролон		500 (разл.)	[98]

Т а б л и ц а 78 (окончание)

Полимер	Формула звена	Т. пл. или т. размягч., °C	Литературная ссылка
Полифенил-сил-сес- квиоксан	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Не плавится	[99]
Полимер метилдиан- ацетата	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{OCH}_3 \quad \text{CN} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}= \\ \quad \quad \end{array} $	500	[101]
Политетразапирен		—	[98]
Полифталоцианин меди		350 (разл.)	[102]
Полидиазапирен		—	[180]
Валентинит (поли- мерная трехокись сурьмы)	$ \begin{array}{c} -\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	656	[103]
Полимерная трехсер- нистая сурьма	$ \begin{array}{c} -\text{Sb}-\text{S}-\text{Sb}-\text{S}-\text{Sb}-\text{S}- \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ -\text{Sb}-\text{S}-\text{Sb}-\text{S}-\text{Sb}-\text{S}- \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \end{array} $	548	[104]
Тремолит	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} $	—	[182]

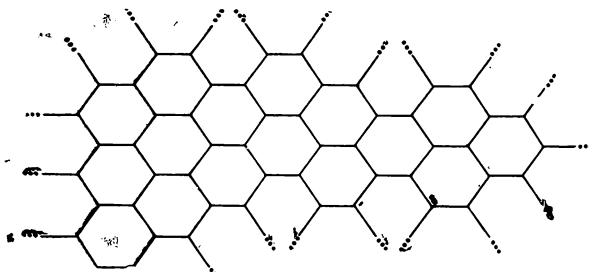
В результате этого возникает система конденсированных циклов, образующих «лестницу». Отсутствие свободного вращения в цепи, обусловленное такой структурой, приводит к тому, что макромолекулы подобных полимеров оказываются весьма жесткими. Поэтому они в большинстве случаев имеют высокие температуры плавления и часто разлагаются не плавясь.

В табл. 78 приведены формулы и теплостойкость известных в настоящее время типов лестничных полимеров.

Паркетные полимеры

Паркетные полимеры представляют собой плоскостные структуры, построенные из одинаковых карбо- или гетероциклов [89].

Типичным примером паркетной структуры служит графит



Паркетные полимеры являются жесткими структурами и поэтому отличаются высокой теплостойкостью. В табл. 79 приведены примеры полимеров, имеющих паркетное строение.

Пространственно-структурированные полимеры (трехмеры)

Как мы видели ранее на большом числе примеров, наличие межмолекулярных сил — важный фактор, обеспечивающий более высокую теплостойкость. Но прочность сил Ван-дер-Ваальса с ростом температуры быстро падает и поэтому рост теплостойкости, достигаемый этим путем, ограничен. Более устойчивыми являются химические связи между макромолекулами, которые мы встречаем у структурированных или, как иначе их называют, «сшитых» полимеров.

Штаудингер и Хейер [108] впервые показали, что сшитые полимеры имеют более высокие температуры плавления. Образование мостиков между полимерными цепями увеличивает температуру размягчения, модуль упругости и твердость полимера, а также уменьшает его удлинение при разрыве.

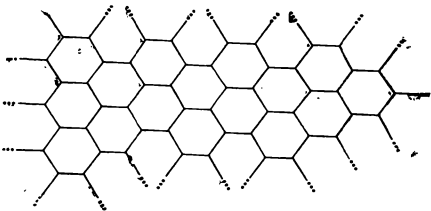
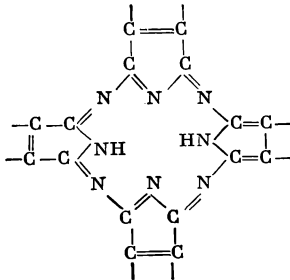
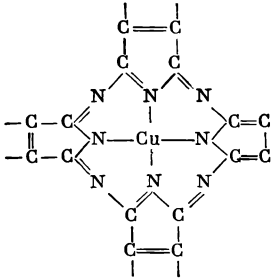
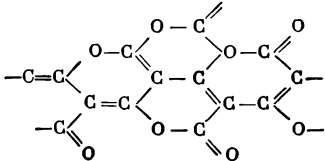
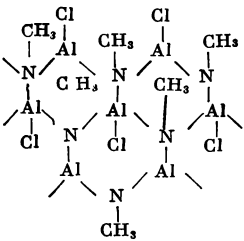
Влияние числа сшивок, образованных при сополимеризации стирола с дивинилбензолом, на температуру стеклования полимера, по данным Штаудингера [108], видно на следующем примере:

Содержание дивинилбензола (%) . . .	0	0,6	1,5
Т. стекл., °С	87,0	89,5	97,0

В более поздних работах указывается, что у сополимеров стирола с *n*-дивинилбензолом теплостойкость возрастает линейно с увеличением содержания дивинильного соединения, приблизительно на 3,3° на 1% дивинилбензола. Прочность на разрыв и ударная прочность увеличиваются при содержании дивинилбензола до 5%, а затем падают; твердость увеличивается пропорционально возрастанию концентрации дивинилбензола [109]. Одновременно возрастает и термостойкость [22, 111, 112]. Структурирование полимеров легко происходит под воздействием проникающей радиации, как это показано на большом числе примеров. В результате этого возрастает теплостойкость полимеров, подвергавшихся облучению [113, 113а, 113б, 114, 141).

Каргин и Карпов [113] еще в 1949 г. показали, что облученный полиэтилен имеет более высокую теплостойкость.

Таблица 79
Паркетные полимеры

Полимер	Формула	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Графит		3500 (возг.)	[100]
Полиазопорфирины		—	[1]
Полиазопорфирилаты меди		—	[106]
Полимер недоокиси углерода		>300 (разл.)	[100]
Полиалазин		—	[107]

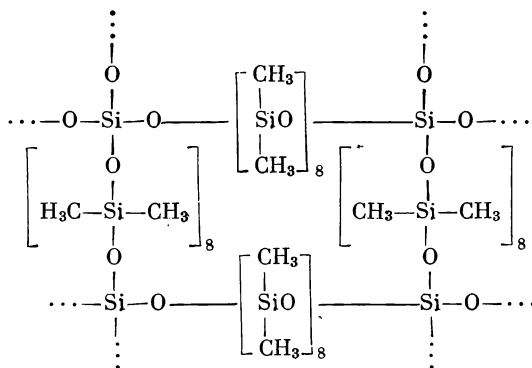
Мага [141] показал, что с увеличением дозы облучения, особенно в отсутствие кислорода, увеличивается число сшивок между молекулами полиэтилена и пропорционально этому возрастает теплостойкость, выражающаяся в уменьшении деформации при нагревании (см. рис. 85). Полиэтилен, облученный γ -лучами, повышает свою теплостойкость до 250°C [114].

Весьма значительное повышение теплостойкости полиэтилена наблюдается в результате вулканизации полиэтилена при нагревании с перекисью. На рис. 86 показано, как изменяется термомеханическая кривая полиэтилена после нагревания его (10 час. при $120\text{--}160^{\circ}\text{C}$) с различными количествами перекиси. Как видно из этого рисунка, по мере увеличения количества перекиси происходит увеличение числа сшивок и в результате этого уменьшение деформации при нагревании.

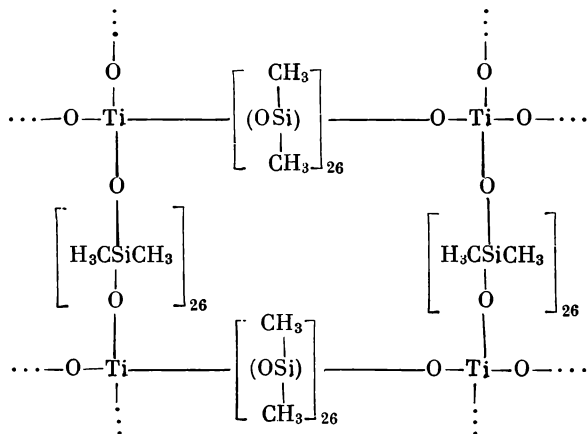
Для сшитых полимеров существенное значение для повышения теплостойкости имеет не только частота сшивок, но и их распределение. Сшивки могут быть распределены беспорядочно и регулярно, как это показано на рис. 87, что весьма существенно влияет на свойства полимеров.

Андрианов [115] показал, что сшитые полимеры с регулярным расположением сшивок имеют более высокую теплостойкость, чем аналогичные полимеры с беспорядочным расположением сшивок.

Андриановым с сотр. [115] был осуществлен синтез регулярных силоксановых полимеров пространственного строения, для которых автор предлагает следующую структуру:



Полиэлементоорганосилоксаны регулярной структуры были получены конденсацией силоксанового олигомера (коэффициент полимеризации 26) с ортотитанатами. Андрианов [115] предлагает для этих регулярных полимеров следующее строение:



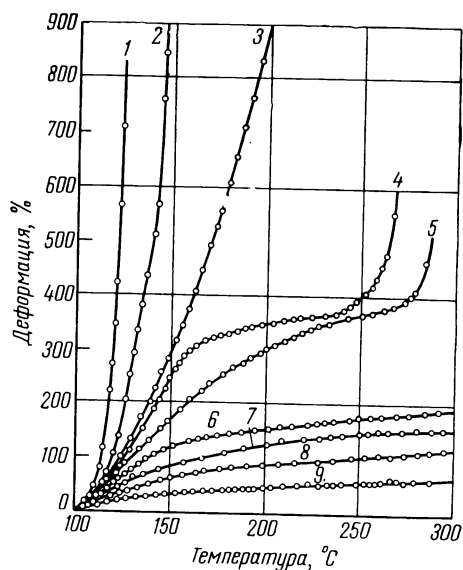


Рис. 5. Удлинение облученных полиэтиленовых пленок при постоянной нагрузке в зависимости от температуры (в отсутствие кислорода) в вакууме (1, 3—6, 8, 9) и в атмосфере азота (2, 7)

Доза облучения:
 1 — 0,26 Мрад;
 2 — 0,32 Мрад;
 3 — 0,53 Мрад;
 4 — 0,85 Мрад;
 5 — 1,0 Мрад;
 6 — 1,41 Мрад;
 7 — 1,6 Мрад;
 8 — 2,0 Мрад;
 9 — 4,2 Мрад

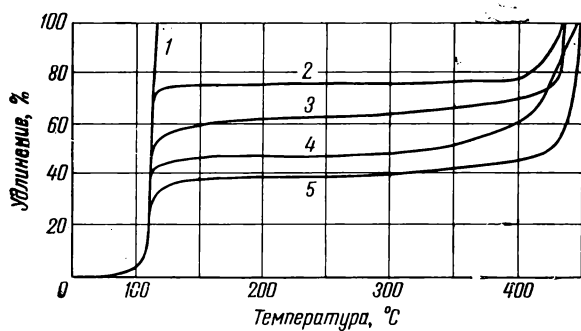


Рис. 86. Термомеханические кривые полиэтилена высокого давления, сшитого путем нагревания с различными количествами перекиси

1 — 0% перекиси;
 2 — 5%;
 3 — 7%;
 4 — 10%;
 5 — 12% перекиси

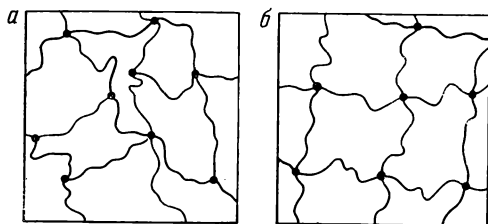
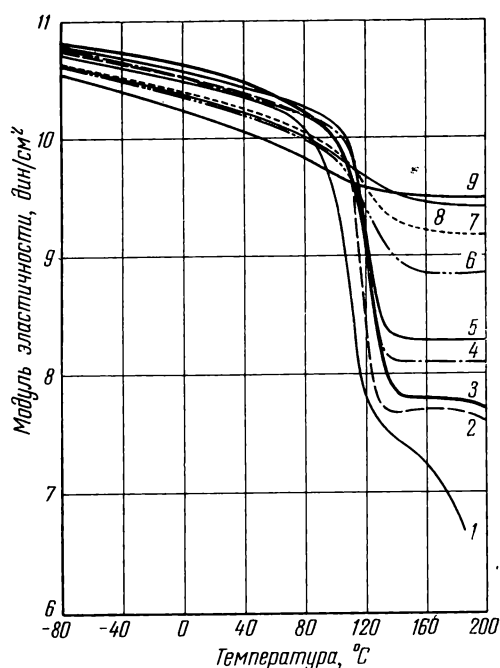


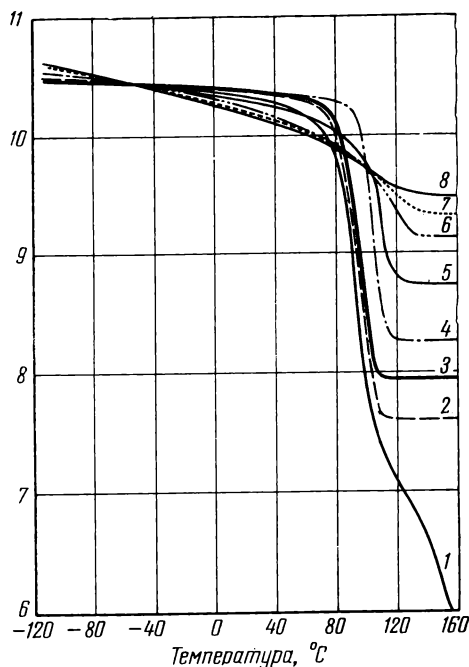
Рис. 87. Схема строения сшитого полимера
 а — беспорядочные сшивки;
 б — регулярные сшивки



88.

Рис. 88. Зависимость модуля эластичности от температуры для сополимеров метилметакрилата с тетраэтиленгликольдиметакрилатом, содержащих различные количества сшивающего агента

1 — 0 мол. %; 2 — 1,05 мол. %; 3 — 2,0 мол. %; 4 — 5,5 мол. %; 5 — 10 мол. %; 6 — 25 мол. %; 7 — 50 мол. %; 8 — 75 мол. %; 9 — 100 мол. %



89.

Рис. 89. Зависимость модуля эластичности от температуры для сополимеров стирола с тетраэтиленгликольдиметакрилатом, содержащих различные количества сшивающего агента

1 — 0 мол. %; 2 — 2 мол. %; 3 — 5 мол. %; 4 — 10 мол. %; 5 — 25 мол. %; 6 — 50 мол. %; 7 — 78 мол. %; 8 — 100 мол. %

Давно известно, что вулканизация каучуков и других полимеров, проводимая как с помощью серы, так и с перекисями, улучшает механические свойства и теплостойкость полимеров. Типичные эластомеры имеют температуру стеклования около -40°C , а пластмассы выше $+40^{\circ}\text{C}$. Температура стеклования невулканизованного каучука лежит около -73°C . При вулканизации она повышается с увеличением количества серы. У эбонита, содержащего около 32% серы, температура стеклования лежит около 80°C [116]. В последнее время для вулканизации успешно используется действие ионизирующих излучений.

У полимера «Syrlyn A» при облучении дозой 20 *Мрад* повышается температура размягчения от 85 до 200°C [117].

Тобольский и др. [118] исследовали свойства полимеров стирола, метил-, этил- и октилметакрилата, сшитых при помощи различных количеств тетраэтиленгликольдиметакрилата.

На рис. 88 и 89 показаны кривые модуль — температура для полученных сополимеров. Все кривые имеют характерный вид. Они состоят из трех участков, соответствующих застеклованному состоянию, области перехода и «плато». Модуль для «плато» и температура, при которой оно достигается, растет по мере увеличения содержания сшивающего агента. Ниже приведены значения эластичного модуля сдвига для сшитых полимеров стирола с тетраэтиленгликольдиметакрилатом [118].

Содержание тетраэтилен- гликольдимет- акрилата в сополимере, мол. %	Модуль сдвига сополимера, дин/см ²	Содержание тетраэтилен- гликольдимет- акрилата в сополимере, мол. %	Модуль сдвига сополимера, дин/см ²
0,53	$6,75 \cdot 10^6$	22,58	$1,44 \cdot 10^8$
0,97	$7,40 \cdot 10^6$	25,65	$1,87 \cdot 10^8$
2,05	$1,30 \cdot 10^7$	51,15	$4,50 \cdot 10^8$
5,33	$2,93 \cdot 10^7$	78,44	$7,00 \cdot 10^8$
10,37	$6,00 \cdot 10^7$	100,00	$1,07 \cdot 10^9$
15,05	$8,51 \cdot 10^7$		

Температура стеклования также повышается при образовании поперечных связей (сшивок) между макромолекулами [119]. В табл. 80 приведены температуры стеклования для сополимеров метилметакрилата с четырьмя производными диметакрилата. Как видно из этой таблицы, температура стеклования в большинстве случаев с увеличением числа поперечных связей повышается, хотя и бывают аномалии. Так, например, для диэтиленгликольдиметакрилата сначала происходит рост температуры стеклования, а потом ее падение. Для 2-этил-2-бутилпропандиол-1,3-диметакрилата все время наблюдается понижение температуры стеклования, что, по-видимому, связано с увеличением числа объемистых боковых групп (бутильных) в сшивающем звене. На рис. 90 показано изменение температур стеклования этих сополимеров.

В случае этиленгликольдиметакрилата и 2,2-диметилпропандиол-1,3-диметакрилата имеется строгое соответствие между количеством сшивающего агента и повышением температуры стеклования.

Влияние структурирования на теплостойкость полиэфиров было рассмотрено на примере полиэтиленсебацата, полиэтилентерефталата и ряда смешанных полиэфиров, полученных из этиленгликоля и смеси себациновой и терефталевой кислот [120].

Как показано на рис. 91, под действием небольших доз облучения радиацией происходило структурирование полиэфиров и повышение их теплостойкости [120]. Полиэфиры, содержащие более 70% терефталевой кислоты, не сшивались, а разрушались при облучении и только под воздействием больших доз облучения происходило сшивание полиэфиров; при этом теплостойкость повышалась пропорционально дозе облучения, как это видно на рис. 92.

Еще один пример можно привести с полимером гексаметилендиметакриламида, который является трехмером и не плавится до 400° С (разл.) [121].

На примере полиарилатов Коршак, Виноградова и Силинг [122] также показали, что структурирование приводит к повышению их теплостойкости. Так, полиарилат Ф-1 (полифенолфталеинизофталат) был структурирован добавкой 0,05—0,01 моля триметилолэтана при нагревании или же обработкой ацетоуксусным эфиром и вслед за этим ацетилацетонатами различных металлов. Это сопровождалось повышением теплостойкости полимера, как это видно из данных табл. 81.

Резкое повышение теплостойкости полиарилата Ф-1 происходит также при обработке его новолаком или формальдегидом [122], как это показано в табл. 82.

В табл. 82 приведена прочность на разрыв неориентированных пленок из полиарилата Ф-1 при различных температурах и удлинении при разрыве. Мы видим, что у исходного полиарилата прочность при 250° С составляет уже только 10% от исходной, а при 300° С равна нулю, в то время как «сшитые» полиарилаты при 250° С имеют около 50% исходной прочности и даже при 300° С сохраняют еще около 24% исходной прочности.

Рис. 90. Зависимость температуры стеклования [сополимеров метилметакрилата от количества сшивающего агента (в молях)

1 — 2,2-диметилпропандиол-1,3-диметакрилат; 2 — этиленгликольдиметакрилат; 3 — 2-этил-2-бутилпропандиол-1,3-диметакрилат; 4 — диэтиленгликольдиметакрилат

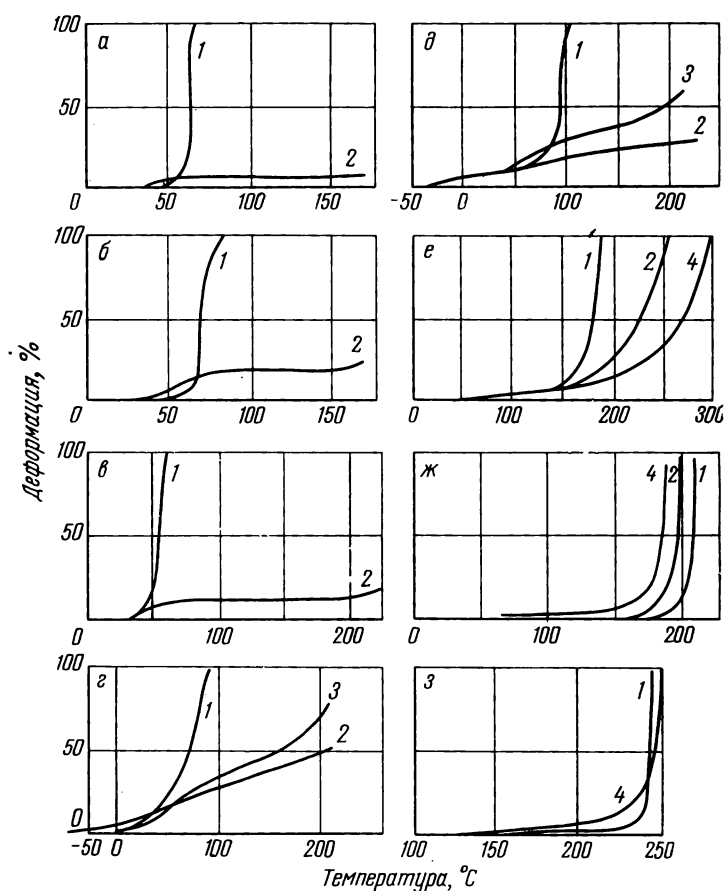
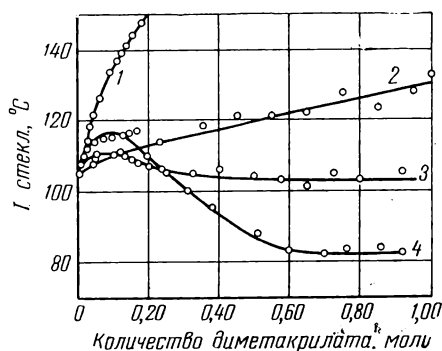


Рис. 91. Влияние облучения на термомеханические характеристики полиэфиров

а — полиэтилентерефталат; б — ж — смешанные полиэфиры, содержащие соответственно 10, 20, 40, 50, 70 и 80 мол. % терефталатных групп; з — полиэтилентерефталат;

1 — необлученные образцы; 2 — доза $2 \cdot 10^{21}$ эв/см³; 3 — доза $4 \cdot 10^{21}$ эв/см³; 4 — доза $1 \cdot 10^{22}$ эв/см³

Таблица 80

Изменение температуры стеклования полиметилметакрилата
в зависимости от количества сшивающего агента [119]

Молярная фракция сшивающего агента, моли	Т. стекл. сополимера, °C	Степень образо- вания попереч- ных связей (число попереч- ных связей на 1 г полимера)	Молярная фракция сшивающего агента, моли	Т. стекл. сополимера, °C	Степень образо- вания попереч- ных связей (число попереч- ных связей на 1 г полимера)
<i>Этиленгликольдиметакрилат</i>			<i>2-Этил-2-бутилпропандиол-1,3- диметакрилат</i>		
0,042	108	0,154	0,020	110	0,94
0,13	111	0,308	0,050	110	1,87
0,23	115	0,490	0,098	110	3,12
0,35	118	0,680	0,13	110	3,74
0,45	121	0,847	0,15	109	4,17
0,55	121	1,00	0,17	108	4,60
0,65	122	1,19	0,20	107	5,35
0,75	127	1,34	0,25	106	6,41
0,85	124	1,49	0,32	104	8,13
0,95	128	1,62	0,50	104	11,3
1,0	132	1,64	0,72	105	14,7
<i>Диэтиленгликольдиметакрилат</i>			0,80	105	15,7
0,010	108	0,730	0,92	105	17,0
0,020	110	1,05	<i>2,2-Диметилпропандиол-1,3- диметакрилат</i>		
0,029	112	1,38	0,0091	107	0,600
0,049	114	2,06	0,018	109	1,00
0,074	114	2,92	0,027	114	1,22
0,097	115	3,66	0,036	118	1,47
0,13	116	4,58	0,045	122	1,69
0,17	117	5,60	0,063	126	2,13
0,20	110	6,45	0,090	134	2,62
0,25	106	7,99	0,109	137	2,89
0,31	100	10,1	0,125	139	3,16
0,38	96	11,9	0,135	141	3,24
0,51	87	14,6	0,153	144	3,48
0,60	84	16,3	0,179	148	3,82
0,70	82	18,0			
0,86	82	19,9			
0,95	82	21,0			

На рис. 93 приведены термомеханические кривые исходного полиарилата Ф-1 и «спитого» новолаком. Как видно из этого рисунка, теплоустойчивость «спитого» полиарилата резко возрастает [122].

Полиарилат на основе диаллилдиана и терефталевой кислоты (содержащей также фенолфталеин и аллилфенол в молярном соотношении 0,5 : 1,09 : 0,5 : 0,2) размягчался при 174—184° С. Однако его температура размягчения повысилась до 300° С после того, как он был структурирован при нагревании до 267° С в течение 7 час. на воздухе [123].

Сополимеры ненасыщенных полиарилатов с метилметакрилатом и другими мономерами, содержащими двойные связи, отличаются высокой теплоустойчивостью, как это видно на рис. 94. Особенно высокой теплоустойчивостью обладают сополимеры ненасыщенных полиарилатов,

Таблица 81

Теплостойкость структурированных полиарилатов [122]

№ п.п.	Исходные вещества	Прочность на разрыв σ , кг/см ²						Т. раз- мягч., °C
		20° C	100° C	150° C	200° C	250° C	300° C	
1	Изофталевая кислота + фенол-фталейн	670	320	—	—	70	—	265
2	Изофталевая кислота + фенол-фталейн + триметилолэтан (1:0,9:0,1)	800	500	240	200	100	—	280
3	Изофталевая кислота + фенол-фталейн + триметилолэтан + ацетоуксусный эфир + ацетил-ацетонат цинка	1000	850	700	600	300	—	—
4	Изофталевая кислота + фенол-фталейн + триметилолэтан + ацетоуксусный эфир + ацетил-ацетонат меди	1000	700	360	300	300	—	—
5	Изофталевая кислота + фенол-фталейн + триметилолэтан (термическое отверждение) . .	1000	500	—	—	300	100	—

Таблица 82

Влияние структурирования полиарилата Ф-1 на его теплостойкость [122]

Темпера- тура, °C	Исходный полиарилат		Полиарилат, «сшитый» новолаком		Полиарилат, «сшитый» формальдегидом	
	прочность на разрыв σ , кг/см ²	удлинение ϵ , %	прочность на разрыв σ , кг/см ²	удлинение ϵ , %	прочность на разрыв σ , кг/см ²	удлинение ϵ , %
20	670	14	750	12	760	12
100	320	47	450	11	650	13
250	72	16	300	6	420	3
300	—	—	—	—	180	7

Таблица 83

Изменение температуры размягчения капронового волокна, структурированного формальдегидом [125]

Волокно	Число швов на 100 звеньев	Т. размягч., °C	d_{20}
Исходное	0,0	214	1,1400
Слабосшитое	2,0	270	1,1572
Среднесшитое	8,7	280	1,1572
	13,3	См. *	1,1624
Сильносшитое	30,8	См. *	1,1637

* Не плавится.

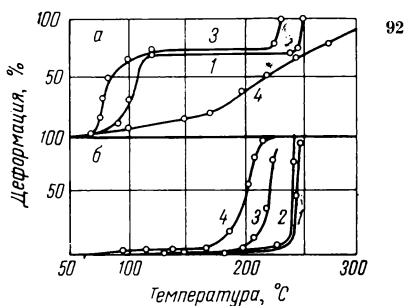


Рис. 92. Влияние облучения на термомеханические характеристики закаленного (а) и кристаллического (б) полиэтилентерефталата

— необлученные образцы; 2 — доза $4,1 \cdot 10^{21}$ эв/см²; 3 — доза $4,8 \cdot 10^{22}$ эв/см²; 4 — доза $1,4 \cdot 10^{23}$ эв/см²

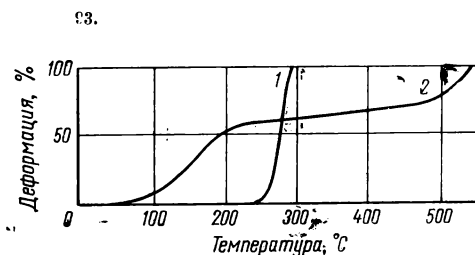


Рис. 93. Термомеханические кривые полиакрилата Ф-1 (1) и того же полиакрилата, структурированного новولاком (2)

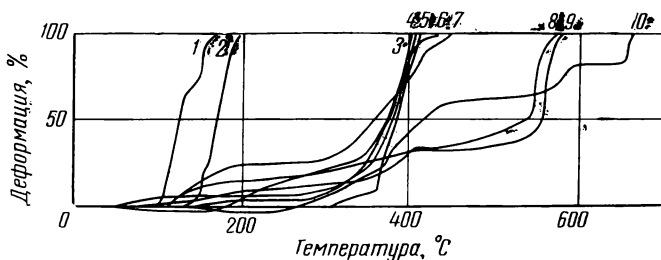


Рис. 94. Термомеханические кривые ненасыщенных аллилсодержащих полиакрилатов и их сополимеров с аллильными и метакриловыми мономерами

1 — полиакрилат 6; 2 — полиакрилат 5; 3 — сополимер полиакрилата 6 с аллилметакрилатом (весовое соотношение 1,5 : 1); 4 — сополимер полиакрилата 5 с диаллилфталатом (1 : 2); 5 — то же (1 : 1); 6 — сополимер полиакрилата 6 с диаллилфталатом (1 : 2); 7 — сополимер полиакрилата 5 с метилметакрилатом (1 : 1); 8 — сополимер полиакрилата 5 с диметакрилатом этиленгликоля (1 : 1); 9 — сополимер полиакрилата 5 с метакрилатом 2-аллилфенола (1 : 1); 10 — сополимер полиакрилата 5 с диаллилпизофталатом (1 : 1)

полученных на основе диаллилдиана с такими мономерами, как диметакрилат этиленгликоля, метакрилат 2-аллилфенола и диаллилизопфталат [124].

Капроновое волокно в результате обработки формальдегидом значительно повышает свою теплостойкость. В табл. 83 показано повышение температуры размягчения и удельного веса капронового волокна, структурированного формальдегидом.

РЕГУЛЯРНОСТЬ ПОСТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Регулярное построение макромолекул существенным образом влияет на теплостойкость. Чем больше нарушений вносится в строение макромолекулы, тем сильнее снижается теплостойкость. Обычные винильные полимеры построены весьма регулярно и остатки винильного мономера расположены в них по схеме «голова к хвосту»:



Обычно число звеньев в этих полимерах, связанных по схеме «голова к голове», составляет 1—2%.

Однако, если природа звеньев в сополимере отличается, то даже при полной регулярности структуры при сочетании звеньев по схеме «голова

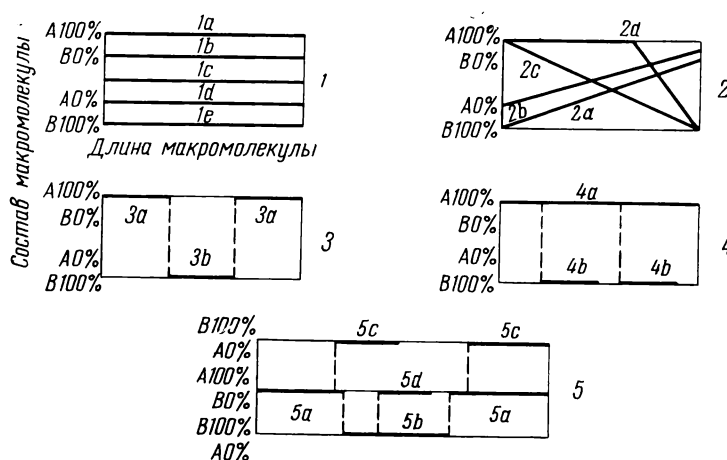


Рис. 95. Диаграммы интегрального изменения состава по длине макромолекулы для различных видов сополимеров

1 — обычные гомополимеры (а, е) и статические сополимеры (b, с, d); 2 — сополимеры с изменяющимся составом по длине молекулы: «диагональные» (с), «асимметрические» (d) и с переменным составом (b, с); 3 — блоксополимеры; 4 — привитые сополимеры; 5 — привитые блоксополимеры (А и В — сомономеры)

к хвосту» обычно получаются сополимеры с более низкой теплостойкостью. Для сополимеров мы также можем встретиться с различным расположением звеньев, а именно, беспорядочным:



или регулярным:



Эти различия весьма заметно сказываются на теплостойкости сополимеров. Особенно ярко это видно при сравнении гомополимеров с беспорядочно построенными сополимерами. Последние всегда имеют более низкие температуры плавления, так как в этом случае затрудняется кристаллизация и вообще упорядочивание цепей макромолекул в массе полимера. Поскольку нерегулярное расположение звеньев особенно характерно для сополимеров, то мы и остановимся подробнее на зависимости температур плавления сополимеров от их состава и строения.

Прежде всего следует отметить, что состав макромолекулы по ее длине для различных сополимеров меняется по-разному. Для иллюстрации разнообразия в изменении состава по длине макромолекулы сополимера на рис. 95 приведены интегральные диаграммы изменения состава по длине макромолекулы для различных видов сополимеров [126]. Как видно из этого рисунка, наряду с сополимерами, имеющими постоянный состав по длине макромолекулы (обычные сополимеры), существуют сополимеры, у которых состав макромолекулы изменяется по длине то резко (блоксополимеры, привитые сополимеры), то плавно (диагональные и асимметричные сополимеры).

Имеется ряд работ, в которых сделана попытка количественного подхода к определению температур размягчения или стеклования сополимеров. Поэтому мы остановимся сначала на этих работах, а затем рассмотрим имеющиеся в настоящее время данные о зависимости температуры плавления полимеров от регулярности строения макромолекулы.

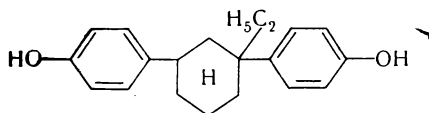
Фокс [127] модифицировал уравнение Гордона — Тейлора для расчета температур стеклования аморфных нерегулярных сополимеров следую-

щим образом:

$$\frac{1}{T_g} = \left(\frac{W_a}{T_{ga}} \right) + \left(\frac{W_b}{T_{gb}} \right),$$

где T_g — температура стеклования для сополимера; T_{ga} и T_{gb} — температуры стеклования гомополимеров a и b соответственно; W_a и W_b — весовые доли соответствующих звеньев в сополимере.

Рейнкинг и др. [128] по этому уравнению вычислили температуру стеклования сополимерных полиоксиэфиров, полученных из эпихлоргидрина и двух различных бис-фенолов. На рис. 96 показаны найденные и вычисленные зависимости температуры стеклования от состава сополимеров. Как видно из этого рисунка, зависимость имеет линейный характер и наблюдается хорошее совпадение найденных и вычисленных величин. Так, из этого графика можно предсказать $T_g = 94^\circ \text{C}$ для полиоксиэфира из 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (наблюдаемое $T_g = 100^\circ \text{C}$) и для полиоксиэфира из



$T_g = 152^\circ \text{C}$ (наблюдаемое $T_g = 140^\circ \text{C}$).

Маурер [129] исследовал зависимость температуры стеклования сополимеров этилена и пропилена и нашел, что она изменяется с изменением содержания пропилена, как это показано на рис. 97. Согласно теории Гордона — Тейлора — Вуда, которая применима к полимерам беспорядочного строения, температура стеклования в зависимости от состава сополимера может быть представлена уравнением [129]:

$$T_g = K [(T_{g1} - T_g) (W_2)/(1 - W_2)] + T_{g1},$$

где T_g — температура стеклования сополимера; T_{g1} — температура стеклования первого гомополимера; T_{g2} — температура стеклования второго гомополимера; W_2 — весовая доля второго гомополимера; K — константа, характерная для каждого ряда сополимеров.

На рис. 98 приведен график, найденный по уравнению Гордона — Тейлора — Вуда для сополимеров этилена с пропиленом [129]. Как видно из этого рисунка, при содержании этилена в сополимере до 60 мол. % имеется хорошее совпадение, а при дальнейшем увеличении его содержания начинается отклонение от линейной зависимости. Это отклонение зависит, вероятно, от появления упорядоченных структур.

Изменение температуры плавления сополимеров хорошо описывается уравнением Флори [130]:

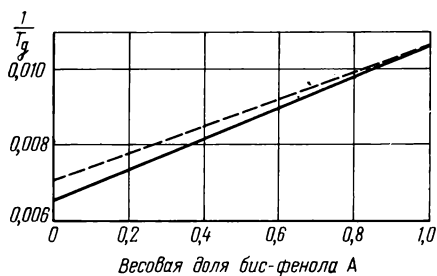
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H} \ln X_1,$$

где T_m^0 — температура плавления кристаллизующегося гомополимера; T_m — температура плавления сополимера; ΔH — теплота плавления (на моль кристаллизующихся единиц).

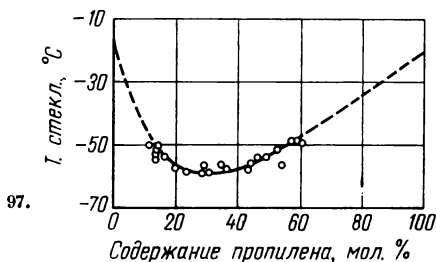
На рис. 99 приведены данные, полученные Кокоттом [131] по этому уравнению, для сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом; $\Delta H = 1,9 \text{ ккал/моль}$ (найденно по наклону кривой).

На рис. 100 показана зависимость температур плавления и стеклования от состава сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом [131].

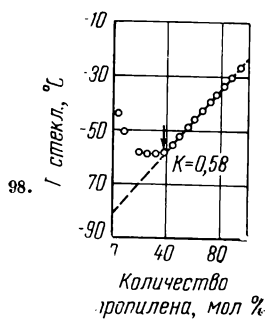
Для сополимеров винильных соединений температура стеклования изменяется по плавным кривым, но иногда кривые имеют минимум или максимум (см. рис. 101).



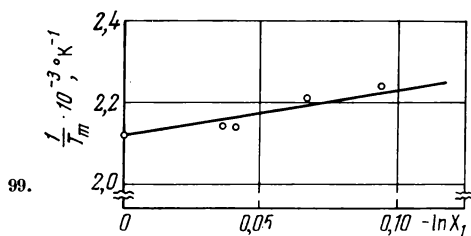
96.



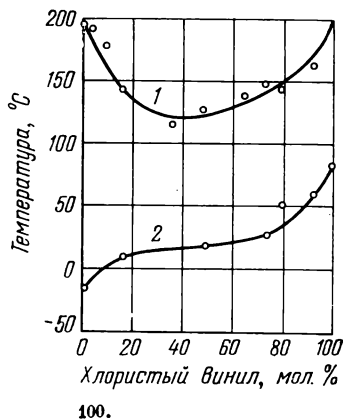
97.



98.



99.



100.

Рис. 96. Зависимость температуры стеклования от содержания бис-фенола А (вес. доли) [128]

— — — найденная; — — — вычисленная

Рис. 97. Зависимость температуры стеклования от состава сополимеров этилена с пропиленом

○ — данные, полученные в настоящей работе; — — — литературные данные [129]

Рис. 98. График зависимости температуры стеклования, соответствующий уравнению Гордона — Тейлора — Вуда, для сополимеров этилена с пропиленом

Точка, отмеченная стрелкой, — 40 мол. % пропилена; — 81° С — температура стеклования аморфного полиэтилена

Рис. 99. Зависимость обратной температуры плавления $1/T_m$ от логарифма молярной концентрации винилиденхлорида (X_1) в сополимере винилиденхлорида с винилхлоридом

Рис. 100. Зависимость температуры плавления (1) и стеклования (2) от состава сополимеров хлористого винила и хлористого винилидена

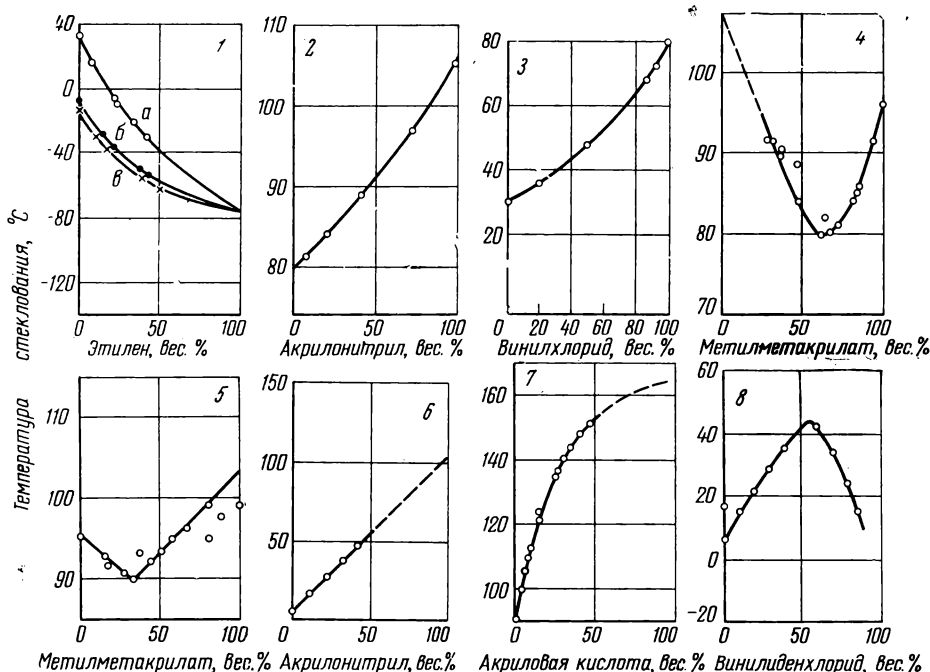


Рис. 101. Зависимость температуры стеклования от состава винильных сополимеров [133]

1 — этилен с винилацетатом (а), с винилпропионатом (б) и с пропиленом (в); 2 — винилхлорид с акрилонитрилом; 3 — винилхлорид с винилацетатом; 4 — акрилонитрил с метилметакрилатом; 5 — метилметакрилат со стиролом; 6 — акрилонитрил с метилакрилатом; 7 — акриловая кислота со стиролом; 8 — винилиденхлорид с метилакрилатом

В случае сополимеров этилена с винилацетатом, винилпропионатом и с пропиленом, для сополимеров винилхлорида с акрилонитрилом и винилацетатом, а также акрилонитрила с метилакрилатом и акриловой кислоты со стиролом температура стеклования изменяется постепенно, без резких переходов. У перечисленных сополимеров каждому составу отвечает одна определенная температура стеклования. Иная картина наблюдается для сополимеров метилметакрилата с акрилонитрилом и со стиролом. Кривые для этих сополимеров проходят через минимум. В случае сополимеров винилиденхлорида с метилакрилатом кривая проходит через максимум. Три последние системы сополимеров отличаются от предыдущих тем, что эти сополимеры при различном составе могут иметь одинаковые температуры стеклования.

В случае гетероцепных сополимеров кривая зависимости свойств от состава обычно имеет минимум.

На рис. 102 приведен график для трех бинарных систем алифатических полиамидов [134].

Для жирноароматических полиамидов наблюдается аналогичная картина, как это видно на рис. 103 и 104, где приведены кривые для систем, содержащих адипиновую кислоту, гексаметилендиамин и *m*-фенилендиамин, *o*-, *p*-фенилендиамин или *m*-толуиленидиамин [135].

Для полиамидов, полученных из ω -аминокислот, наблюдается такая же зависимость (см. рис. 105) [136].

Одинаково построенные, но отличающиеся своим пространственным строением, исходные вещества дают сополимеры, температуры размягчения которых изменяются от состава сополимера по кривым с минимумом, как это можно видеть на рис. 106 и 107, где приведены кривые для

Рис. 102. Зависимость температуры размягчения от состава смешанных полиамидов, полученных поликонденсацией гексаметилендиамина со смесью двух дикарбоновых кислот
1 — адипиновая и азелаиновая;
2 — адипиновая и себациновая;
3 — адипиновая и пимелиновая

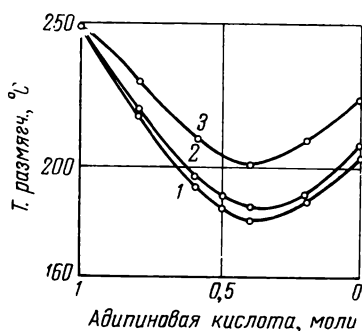


Рис. 103. Зависимость температуры размягчения полиамидов от соотношения исходных компонентов, полученных поликонденсацией адипиновой кислоты со смесью двух диамин

1 — гексаметилендиамин и м-фенилендиамин;
2 — гексаметилендиамин и м-толуиленидиамин

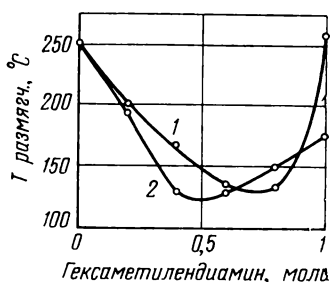


Рис. 104. Зависимость температуры плавления полиамидов от соотношения исходных компонентов, полученных поликонденсацией адипиновой кислоты со смесью двух диамин

1 — гексаметилендиамин и п-фенилендиамин;
2 — гексаметилендиамин и о-фенилендиамин

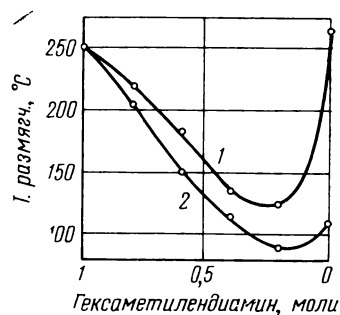
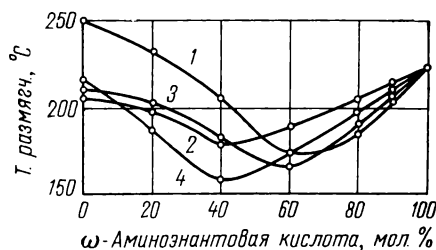


Рис. 105. Зависимость температуры плавления от состава полиамидов, полученных из ω -аминоэнантовой кислоты и гексаметилендиаммоний-адипината (1), гексаметилендиаммоний-азелаината (2), гексаметилендиаммоний-себацината (3) или ϵ -капролактама (4)



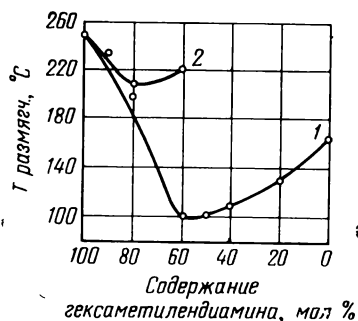


Рис. 106. Зависимость температуры размягчения смешанных полиамидов, полученных из гексаметилендиаммонийадипината и соли адипиновой кислоты с *цис*-1,3-диаминоциклогексаном (1) и *транс*-1,3-диаминоциклогексаном (2) от соотношения исходных компонентов

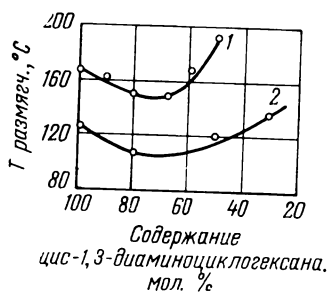


Рис. 107. Зависимость температуры размягчения от состава смешанных полиамидов, полученных из адипиновой (1) или азелаиновой кислоты (2) с *цис*- и *транс*-1,3-диаминоциклогексаном при различном соотношении последних

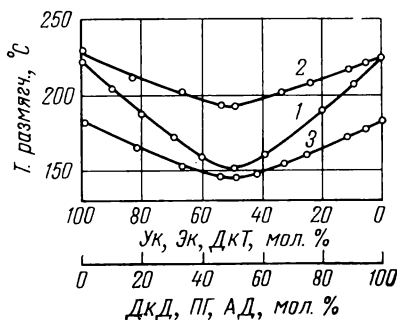


Рис. 108. Зависимость температуры размягчения от состава [138] для смешанных полиамидов
1 — тетраметилendiаммонийдекаметиленидикарбонат (ДКТ) и декаметиленидиаммонийадипинат (АД); 2 — гексаметилендиаммонийсуберинат (ПГ) и ω -ам.ноэнантовая кислота (Эк); 3 — декаметиленидиаммонийдекаметиленидикарбонат (ДкД) и ω -аминоундекановая кислота (Ук)

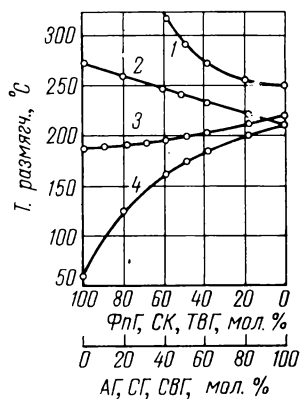
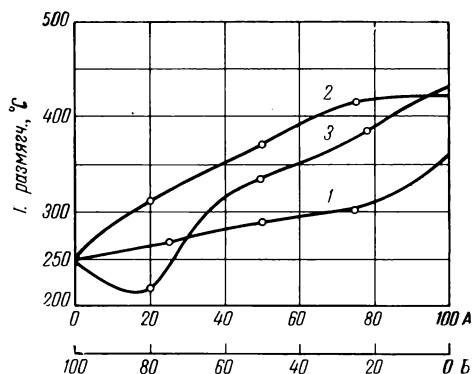


Рис. 109. Зависимость температуры размягчения от состава изоморфных систем смешанных полиамидов

1 — гексаметилендиаммонийадипинат (АГ) и гексаметилендиаммонийтерефталат (ФпГ); 2 — гексаметилендиаммонийсебацинат (СГ) и ки-лилендиаммонийсебацинат (СК); 3 — гексаметилендиаммонийтиодивалеринат (ТвГ) и гексаметилендиаммонийсульфонилдивалеринат (СвГ); 4 — гексаметилендиаммонийсебацинат, себациновая кислота и гексаметиленгликоль

Рис. 110. Зависимость температуры размягчения от состава смешанных полиамидополиуретанов, полученных из:

1 — адипиновой кислоты; 2 — терефталевой кислоты; 3 — *п,п'*-дифенилдикарбоновой кислоты [139]



сополимеров, содержащих *цис*- и *транс*-формы 1,3-диаминоциклогексана [137].

Как мы видели на приведенных графиках свойства — состав сополимера, имеется минимум, который чаще всего соответствует сополимеру, содержащему ~ 30 мол. % исходного вещества с более короткой молекулой (например на рис. 102 это адипиновая кислота). Но если взять такие исходные вещества, у которых длина молекулы дикарбоновой кислоты одной соли будет равняться длине диамина второй соли, а дикарбоновая кислота последней равна по длине диамину первой, как это имеет место в случае смешанных полиамидов, полученных путем поликонденсации смесей тетраметилендиаммоний-декаметилендикарбоната с декаметилендиаммоний-адипинатом, то на кривой состав — свойства (это показано на рис. 108), имеется минимум, соответствующий составу, содержащему по 50 мол. % каждой из исходных солей [138]. Такая же картина наблюдается и для таких систем, как гексаметилендиаммоний-суберинат и ω -аминоэнантовая кислота, а также декаметилендиаммоний-декаметилендикарбонат и ω -аминоундекановая кислота (см. рис. 108).

Однако не во всех случаях имеется минимум на кривых свойства — состав. Имеется ряд систем, носящих название «изоморфных», у которых температура размягчения изменяется по прямым линиям или по кривым, не имеющим минимума.

На рис. 109 приведены графики состав — свойства для четырех изоморфных систем смешанных полиамидов, содержащих диамины и дикарбоновые кислоты одинаковой длины, могущие заместить друг друга в кристаллической решетке полиамида [138]. По свойствам он близок к полиэтилентерефталату.

На рис. 110 показано изменение температур плавления сополимеров смешанных полиамидополиуретанов различного состава. Как видно из этого рисунка, системы, содержащие терефталевую, а также адипиновую кислоты, являются изоморфными и кривая состав — свойства не имеет минимума, в то время как система, содержащая 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту, имеет минимум [139].

Для полиэфиров зависимость температуры плавления бинарных систем сополимеров от их состава также изображается кривыми с минимумом. На рис. 111 приведен график изменения температур размягчения смешанных полиэфиров этиленгликоля с терефталевой и себадиновой или адипиновой кислотами. Как видно из этого рисунка, положение максимума практически одинаково для обеих систем. Температура стеклования у этих полиэфиров также изменяется с изменением состава сополимеров. На рис. 112 приведен график, показывающий изменение температуры стеклования смешанного полиэфира терефталевой кислоты с этиленгликолем и диэтил-этиленгликолем.

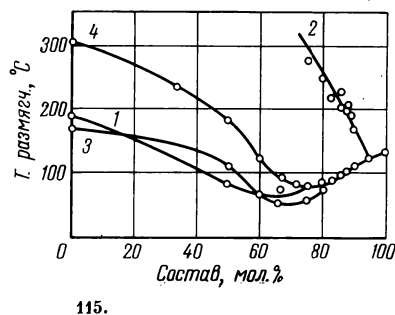
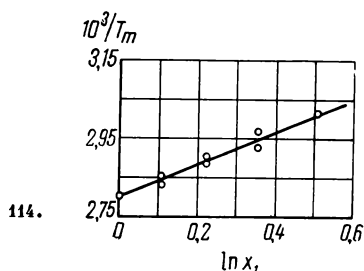
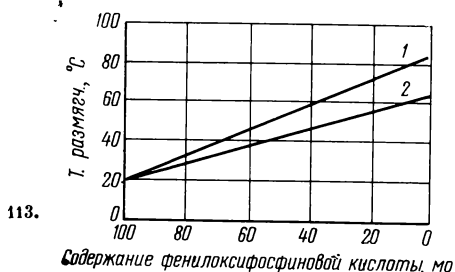
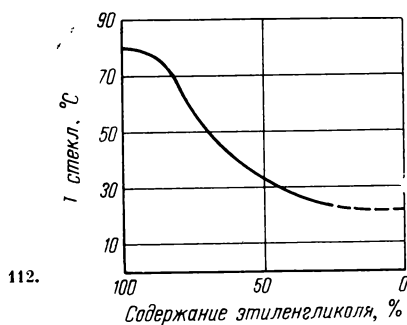
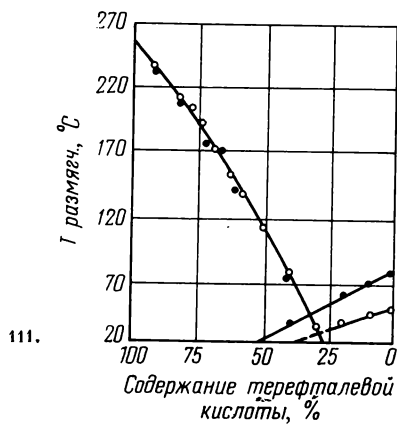


Рис. 111. Зависимость температуры размягчения от состава смешанных полиэфиров [140]

● — этиленгликоль с терефталевой и себадиновой кислотами; ○ — этиленгликоль с терефталевой и адипиновой кислотами

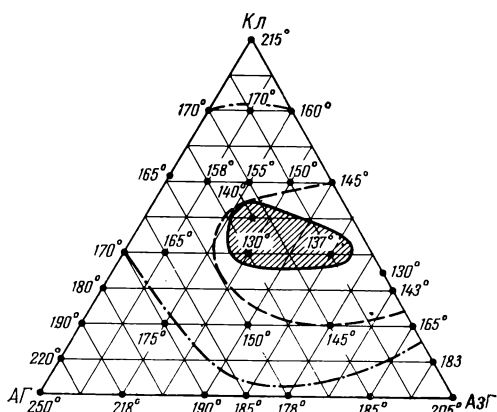
Рис. 112. Зависимость температуры стеклования (переход второго рода) от состава для смешанного полиэфира терефталевой кислоты с этиленгликолем и диэтиленгликолем [143]

Рис. 113. Температуры размягчения сополимеров — полиэфиров гидрохинона и смеси фосфиновых кислот [141]

1 — полиэфир гидрохинона со смесью фенилфосфиновой и феноксифосфиновой кислот; 2 — полиэфир гидрохинона со смесью фенилфосфиновой и метилфосфиновой кислот

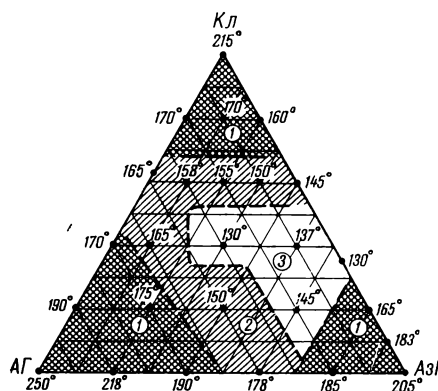
Рис. 114. Зависимость температуры плавления от состава для смешанного полиэфира декаметиленгликоля с себадиновой и изофталевой кислотами [130]

Рис. 115. Зависимость температуры размягчения полиэфиров (1), полиамидов (2), полисульфидов (3), триэфиров целлюлозы (4) от состава (например, молярной доли полиэтиленоксалата к полиэтилену для полиэфиров)



116.

Рис. 116. Растворимость и температуры плавления полиамидов системы гексаметилендиаммоний-адипинат (АГ) + гексаметилендиаммонийазеланнат (АзГ) + ϵ -капролактам (Кл) [144]:
 — — — т. пл. 145° С т. пл. 170° С; — — — — заштрихованная область — продукты, 15%-ные растворы которых стабильны в течение 36 час.



117.

Рис. 117. Температура плавления и внешний вид смешанных полиамидов системы гексаметилендиаммоний-адипинат (АГ) + гексаметилендиаммонийазеланнат (АзГ) + ϵ -капролактам (Кл) после заливки при 10°С [142]

1 — мутные полимеры; 2 — просвечивающие; 3 — прозрачные

Температура размягчения полиэфиров — сополимеров гидрохинона и двух фосфиновых кислот (феноксифосфиновой и фенилфосфиновой или метилфосфиновой) изменяется по прямым линиям, не имеющим минимума [140]. На рис. 113 показано изменение температур размягчения этих сополимеров.

На рис. 114 приведен еще один пример зависимости температуры плавления от состава для смешанного полиэфира декаметилгликоля с себациновой и изофталевой кислотами [130]. На этом рисунке приведена зависимость $1/T_m$ от $\ln X_1$ в соответствии с ранее рассмотренным уравнением Флори [130].

Изард [23] предложил рассматривать полиамиды, полиэфиры и полисульфиды как сополимеры этилена и первого члена гомологического ряда соответствующих полимеров [23]. Например, полиэфир он рассматривает как сополимер полиэтилена и полиэтилэноксалата.

На рис. 115 приведены кривые изменения температур размягчения для полиэфиров, полиамидов, полисульфидов и триэфиров целлюлозы в зависимости от состава [23].

Все сказанное ранее относилось к бинарным сополимерам. В случае трехкомпонентных сополимеров зависимость температур плавления от состава носит более сложный характер. Как правило, растворимость смешанных полиамидов возрастает, а температура плавления падает по сравнению с однородными полиамидами.

Для иллюстрации на рис 116 приведена диаграмма, показывающая зависимость температуры размягчения смешанных полиамидов тройной системы, содержащей соли гексаметилендиамина с адипиновой (АГ) и азелаиновой кислотами (АзГ) и ϵ -капролактам (Кл) [144]. Как видно из этой диаграммы, по мере движения от углов треугольника к его середине наблюдается падение температур плавления смешанных полиамидов. Однако изотермы, содержащие точки с одинаковой температурой плавления, сдвинуты в сторону нечетных компонентов, т. е. АзГ и Кл. При этом наряду с падением температур плавления происходит сильное нарушение регулярности строения макромолекул смешанных полиамидов и в соответствии

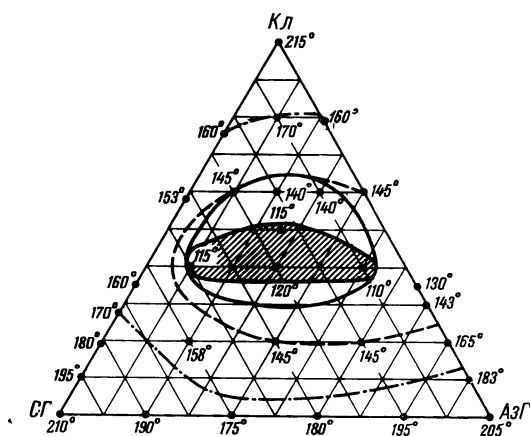


Рис. 118. Растворимость и температура размягчения полиамидов системы гексаметилендиаммонийсебацинат (СГ) + гексаметилендиаммонийсебацинат (СГ) + гексаметилендиаммонийазелаинат (АзГ) + ϵ -капролактан (Кл)

— — — т. пл. 145° С; - - - - т. пл. 170° С — продукты, дающие растворы 0,08 г в 1 мл, стабильные в течение 1 часа; заштрихованная область — продукты, 15%-ные растворы которых стабильны в течение 72 час. [144]

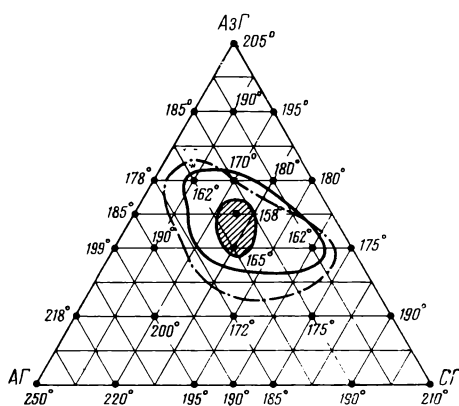


Рис. 119. Растворимость и температура размягчения полиамидов системы гексаметилендиаммонийадипинат (АГ) + гексаметилендиаммонийсебацинат (СГ) + гексаметилендиаммонийазелаинат (АзГ)

— т. пл. 170° С; — продукты, дающие растворы 0,08 г в 1 мл, которые застуденевают сразу по охлаждению; заштрихованная область — продукты, 15%-ные растворы которых застуденевают через 1 час [144]

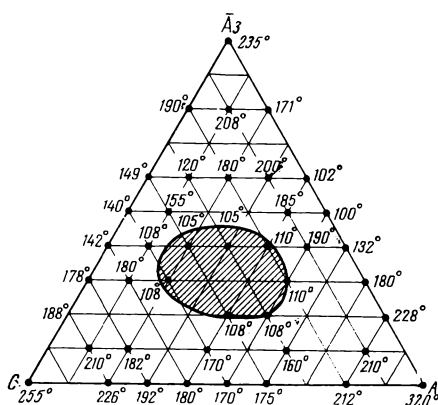


Рис. 120. Температура размягчения смешанных поли-4-амино-1,2,4-триазолов системы себацिनная кислота (С) — азелаинная кислота (Аз) — адипинная кислота (А) — гидразин

Заштрихованная часть — область с наименьшими температурами плавления

с этим падение склонности к кристаллизации и возрастание стремления к переходу в аморфную структуру [144]. Растворимость при этом возрастает.

На рис. 117 показано, как изменяется температура плавления и внешний вид смешанных полиамидов тройной системы АГ + АзГ + КЛ. [142, 144].

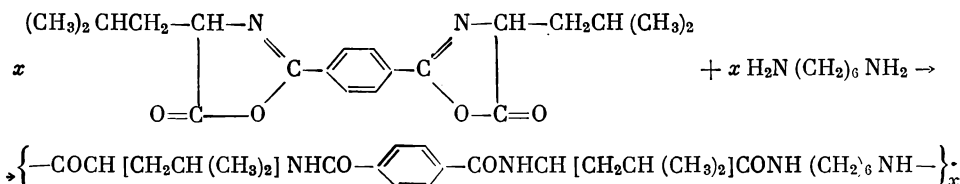
Для других тройных систем смешанных полиамидов можно построить аналогичные диаграммы [143, 144] (см. рис. 118, 119).

На рис. 120 приведена диаграмма состав — свойства для тройного сополимера поли-4-амино-1, 2, 4-триазола [145].

Все ранее рассмотренные нами сополимеры имели нерегулярное расположение звеньев различного строения по длине цепи макромолекулы. Это приводит к затруднению в упаковке макромолекул, затрудняет кристаллизацию полимера и увеличивает склонность к переходу в аморфное состояние и в конечном счете снижает температуру плавления и размягчения.

Сополимеры, состоящие из таких же звеньев, но расположенных более упорядоченно, т. е. более регулярно, как правило, являются более кристаллическими и имеют значительно более высокие температуры плавления.

Так, Фрунзе, Коршак и Козлов [146] получили полиамиды одинакового состава, но с различной регулярностью расположения звеньев, и показали, что они сильно отличаются по своим температурам размягчения. Первый полиамид регулярного строения был получен действием гексаметилендиамина на 2,2'-*n*-фенилен-бис-4-изобутил-5-(4Н)-оксазолон по реакции



Этот сополимер размягчается при 280° С.

Такого же состава сополимер был получен при равновесной поликонденсации смеси, состоящей из лейцина (2 моля), терефталевой кислоты (1 моль) и гексаметилендиамина. Этот сополимер, очевидно, имел беспорядочное расположение различных звеньев и поэтому размягчался при 200° С, т. е. на 80° ниже, чем изомерный ему регулярный сополимер.

БЛОКСОПОЛИМЕРЫ

Блоксополимеры отличаются от статических сополимеров тем, что входящие в их состав звенья одинакового строения образуют достаточно большие последовательности, называемые блоками.

Температура плавления сополимеров зависит как от состава сополимера, так и от взаимного распределения различных звеньев в полимерной цепи.

Наличие больших блоков в блоксополимерах накладывает отпечаток на температуру плавления, которая изменяется у них не только от состава, но и от взаимного расположения звеньев.

Равновесная температура плавления сополимера $T_{пл}$ выражается следующей формулой [147]:

$$\left(\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} \right) = - \frac{R}{\Delta H_M} \ln P,$$

где $T_{пл}$ — температура плавления сополимера; $T_{пл}^0$ — температура плавления кристаллического гомополимера А (В — некристаллический гомополимер); ΔH_M — мольная теплота плавления кристаллического гомополимера; R — газовая постоянная; P — вероятность того, что кристал-

лизующиеся сегменты макромолекул представляют последовательность одинаковых звеньев (т. е. А).

При полностью статической последовательности звеньев $P = X_A$ и уравнение принимает следующий вид

$$\left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} \right) = - \frac{R}{\Delta H_M} \ln X_A = - \frac{R}{\Delta H_M} \ln (1 - X_B),$$

где X_B — молярная доля звеньев «нарушителей».

Если звенья расположены в виде блоков, то $P > X_A$ и температура плавления такого сополимера может лишь немного отличаться от температуры плавления исходного чистого гомополимера даже при значительном содержании второго компонента.

Для блоксополимеров, отличающихся очень большими последовательностями кристаллизующихся звеньев, $P \gg X_A$ и поэтому понижение температуры плавления по сравнению с гомополимерами не столь велико, как у статистических сополимеров и скорее напоминает поведение смесей гомополимеров. В случае сополимеров с регулярным чередованием звеньев $P < X_A$, и поэтому наблюдается более значительное понижение температуры плавления.

Статистические сополимеры отличаются большим понижением температуры плавления. Например, для статистического сополимера углеводородного типа с $\Delta H_M = 1000$ ккал/моль и $T_{\text{пл}}^0 = 400^\circ \text{К}$ при $X_A = 0,8$, вычисленное по уравнению Флори [148]:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = - \frac{R}{\Delta H_M} \ln X_A$$

понижение температуры плавления составляет 61°С .

Блоксополимеры по своему поведению при плавлении напоминают смеси полимеров. Так, на рис. 121 показана термограмма блоксополимера этилена и пропилена, на которой отчетливо видны два эндотермических пика, отвечающих плавлению каждого гомополимера [51].

На рис. 122 показана зависимость температуры плавления блоксополимеров полиэтиленадипната и полиэтиленсебацната от состава [149]. Как мы видим из этого рисунка, температура плавления до определенного момента не зависит от количества второго компонента и лишь затем происходит резкое изменение в результате того, что «главным» становится второй компонент.

Для блоксополимеров наблюдается отсутствие минимума на кривой состав — свойства. Так, на рис. 123 приведен график, показывающий изменение температуры размягчения смешанных полиэфиров терефталевой кислоты с этиленгликолем и полиэтиленоксидом, в зависимости от содержания последнего [150, 151]. Температура стеклования у этого сополимера изменяется в зависимости от состава, как это показано на рис. 124, по прямой линии [150, 151].

Для иллюстрации отличия в свойствах статистического и блоксополимера укажем, что статистический сополимер, содержащий 40% этилтерефталата и 60% этиленсебацната, размягчается при 120°С , имеет модуль 492 кГ/см^2 и удлинение 300%. Блоксополимер того же состава размягчается при 170°С , имеет модуль 700 кГ/см^2 и удлинение 200%.

Влияние величины блоков на температуру размягчения блоксополимера хорошо видно на примере полисилоксанов строения [152]

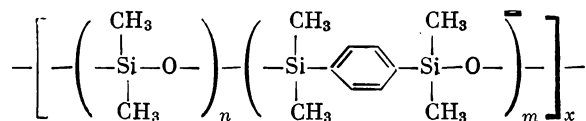


Рис. 121. Термограммы кристаллического блоксополимера на основе этилена и пропилена

1 — быстрый отжиг; 2 — медленный отжиг

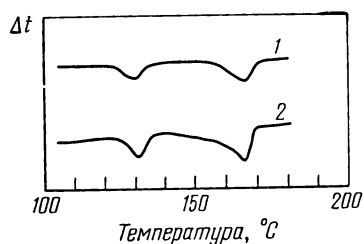


Рис. 122. Зависимость температуры плавления упорядоченных сополимеров этиленадипината и этиленсебацината от состава

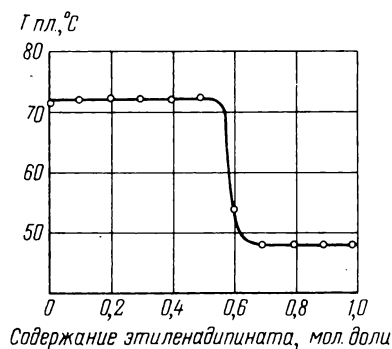


Рис. 123. Зависимость температуры размягчения смешанного полиэфира терефталевой кислоты с этиленгликолем и полиэтиленоксидом от содержания последнего

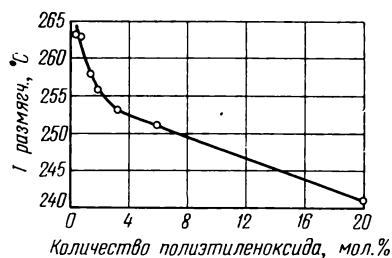
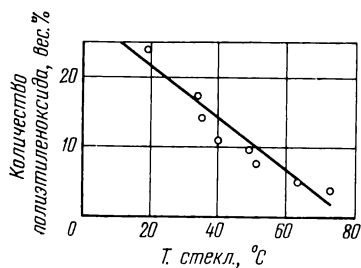


Рис. 124. Изменение температуры стеклования (переход второго рода) для смешанного полиэфира терефталевой кислоты с этиленгликолем и полиэтиленоксидом в зависимости от состава



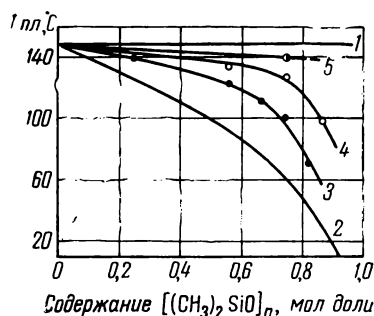
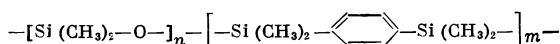


Рис. 125. Влияние величины блоков на температуру плавления блоксополимеров [152]



1 — температура плавления гипотетического блоксополимера с бесконечно длинными блоками; 2 — температура плавления гипотетического сополимера с беспорядочным распределением мономерных звеньев (рассчитано по уравнению); 3, 4, 5 — температуры плавления блоксополимеров из $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{H}$ и $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{H}$ со значениями n и m , равными 18, 43 и 400 соответственно

На рис. 125 показано изменение температур размягчения таких блоксополимеров в зависимости от величины блоков, равной 18, 43 и 400. Как видим, с ростом величины блоков температура размягчения возрастает.

СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТЬ ЦЕПИ

Еще больший эффект для возрастания температуры плавления дает стереорегулярное расположение звеньев в цепи, когда имеется не только правильное чередование звеньев, но и их регулярное пространственное расположение, что мы имеем в случае стереорегулярных (изотактических и синдиотактических) полимеров (см. на рис. 126).

В табл. 84 приведены примеры кристаллических полимеров стереорегулярной изотактической и аморфной атактической структуры.

Приведенные в табл. 84 примеры стереорегулярных кристаллических полимеров хорошо иллюстрируют значительное повышение температуры плавления у них по сравнению с атактическими полимерами одинакового состава. Стереорегулярные полимеры являются кристаллическими даже при наличии объемистых заместителей, которые не мешают кристаллизации

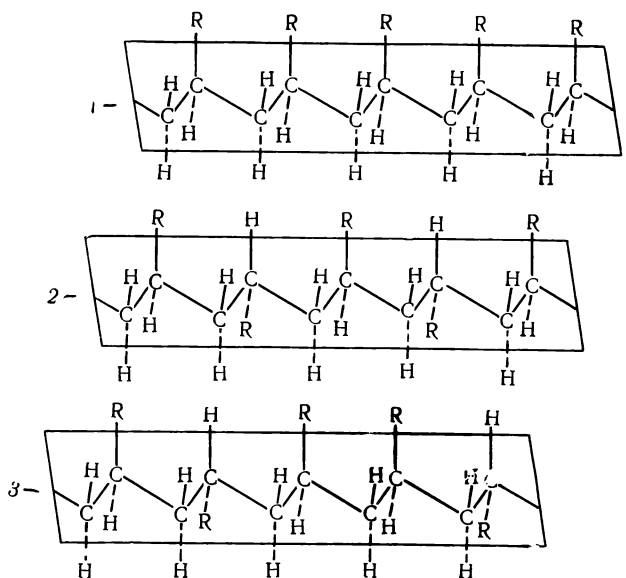
Таблица 84

Температура размягчения стереорегулярных и атактических полимеров [153]

Полимер	Т. размягч., °C		Полимер	Т. размягч., °C	
	кристаллического полимера	атактического полимера		кристаллического полимера	атактического полимера
Полиэтилен	138	—	Поли-2,5-диметилстирол	330	170
Полипропилен	165	100	Поли-1-винилнафталин	350	100
Полистирол	240	80	Полиметилметакрилат	160	115
Поли-о-метилстирол	360	120	Полипропиленоксид	70	60
Поли-2,4-диметилстирол	310	180			

Рис. 126. Плоскостная схема строения цепей полимеров α -олефинов

1 — изотактического;
2 — синдиотактического;
3 — атактического
Пунктирными линиями соединены атомы и группы, находящиеся под плоскостью



в этом случае в отличие от атактических аморфных полимеров, у которых способность к кристаллизации часто полностью отсутствует вследствие пространственных помех, создаваемых заместителями (подробнее см. стр. 147). На рис. 75 была приведена схема, иллюстрирующая возможность тесной упаковки боковых групп у стереорегулярных полимеров.

У стереорегулярных изомеров полистирола, полипропилена и поли- α -олефинов не наблюдается различия в температурах стеклования [154]. В противоположность этому полимерные метилметакрилаты в зависимости от стереорегулярности имеют различные температуры стеклования [155].

Полиметилметакрилат	Т. стекл., °С	Т. пл., °С
Изотактический	45	160
Синдиотактический . .	115	200

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ И УПАКОВКА МАКРОМОЛЕКУЛ

Межмолекулярные силы и упаковка цепей — два весьма важных фактора, тесно связанных друг с другом. Межмолекулярные силы оказывают непосредственное влияние на упаковку макромолекул, определяя прочность кристаллической решетки полимеров.

Взаимодействие между полимерными молекулами обуславливает механическую прочность полимера и его теплостойкость.

Межмолекулярные силы имеют большое значение, так как их величина определяет тот температурный барьер, который выдерживает полимер без нарушения структуры.

Значения энергий валентных связей (10—200 ккал/моль) отличаются по величине и по межатомным расстояниям (0,75—3,0 Å) от энергии межмолекулярного взаимодействия (0,5—10 ккал/моль, расстояния 3—10 Å).

Наиболее важные типы валентных связей: ковалентные, или гомеоплярные, связи, ионные, или гетерополярные, связи и металлические связи. В полимерах реализуются первый и второй типы связей. Между макромолекулами действуют силы вторичных или побочных валентностей,

которые обобщают обычно под названием сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы, обозначаемые как межмолекулярные, бывают следующих типов [156]:

- 1) дисперсионные силы;
- 2) дипольные силы;
- 3) индуктивные силы;
- 4) силы водородных связей;
- 5) силы ионных диполей.

Наиболее важными являются первые четыре типа. Они определяют такие свойства полимеров, как теплостойкость, способность кристаллизоваться, адсорбцию жидкостей, адгезионные свойства, растворимость и способность набухать. Все эти силы, кроме дисперсионных, зависят от температуры и с ее повышением уменьшаются.

Рассмотрим подробнее особенности указанных выше межмолекулярных сил связи.

Силы, действующие между молекулами, имеют электрическую природу. неполярные моменты имеют мгновенные диполи, обусловленные движением электронов. Хотя общий эффект взаимодействия этих дипольных моментов в среднем равен нулю, тем не менее они поляризуют соседние молекулы, индуцируя в них соответствующие мгновенные диполи. В результате этих взаимодействий возникают межмолекулярные силы притяжения, так называемые дисперсионные силы.

Дисперсионные силы представляют собой наиболее важный вид взаимодействия между молекулами. На их долю падает 80—90% межмолекулярных сил в полимерах. Дисперсионные силы играют большую роль в неполярных полимерах, а также между неполярными группами в полярных полимерах. Между шарообразными атомами благородных газов также действуют дисперсионные силы.

Величина силы притяжения выражается следующим уравнением:

$$P = \frac{9h\nu\alpha^2}{2r^7}$$

или иначе

$$P = \frac{9}{2} \frac{\alpha^2}{r^7} \sqrt{\frac{n}{\alpha}},$$

где h — квант действия; ν — частота основных колебаний; α — поляризуемость; r — расстояние; n — число электронов в наружном слое [156].

Дипольное взаимодействие имеет место между двумя диполями, движущимися неравномерно в результате теплового движения.

Сила взаимодействия в этом случае выражается уравнением

$$P = \frac{4\mu_j^2\mu_k^2}{r^7kT},$$

где r — расстояние между диполями; μ_j и μ_k — заряды диполей [156].

Индуктивные силы возникают в результате взаимодействия диполя с находящейся вблизи легко поляризуемой молекулой. Обменное взаимодействие в этом случае выражается уравнением

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

где α — поляризуемость; μ — заряд диполя; r — расстояние [156].

Так, в полиформальдегиде группа СО вызывает дополнительное полярное взаимодействие между соседними макромолекулами. Полярные силы действуют на большем расстоянии, чем дисперсионные, что и обуславливает более высокие, чем у полиэтилена, температуру плавления и жесткость полиформальдегида [168].

Уолкер [157] отмечает два важных момента, характеризующих эти силы:

1) дисперсионные силы не зависят от температуры, они зависят через константу ионизации от числа и прочности связи электронов, особенно валентных электронов;

2) ориентационные силы изменяются прямо пропорционально абсолютной температуре.

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

Межмолекулярные силы могут уменьшаться в случае химической структуры, препятствующей приближению некоторых атомов и групп к атомам или группам других молекул. Выше было показано, что дисперсионные и дипольные силы обратно пропорциональны седьмой степени расстояния; поэтому энергия взаимодействия атомов или групп, которые экранированы неполярными группами, существенно уменьшается.

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

Таким образом, чем больше силы межцепного взаимодействия, тем больше энергии нужно приложить, чтобы разрушить существующий в полимере порядок. Величина этих межмолекулярных сил, как следует из изложенного, зависит как от «удельных» сил притяжения, действующих между груп-

Т а б л и ц а 85
Энергия когезии для полимеров [158]

Группа	Молярная когезионная энергия, ккал/моль	Число единиц в звене	Средняя энергия на звено, ккал/моль	Т. пл., °С
—CH ₂ —	680	1	680	136,5
—CF ₂ —	760	1	760	330
—HCICH ₂ —	3040	2	1520	80
—CCl ₂ CH ₂ —	3780	2	1890	200
—C (CH ₃) ₂ —CH ₂ —	2580	2	1290	0
—(CH ₂) ₁₆ CONH—	19380	18	1076	149
—(CH ₂) ₄ CONH (CH ₂) ₆ NHCO—	23800	14	1700	265
—(CH ₂) ₆ CONH (CH ₂) ₆ NHCO—	26520	18	1474	215
—(CH ₂) _n CONH—	5800+680n	n + 2	—	—
—(CH ₂) ₄ COO (CH ₂) ₂ OCO—	9880	10	988	52
—(CH ₂) _n COO—	2900+680n	n + 2	—	—
—C ₆ H ₄ COO (CH ₂) ₂ OCO—	11060	5	2212	264
—C ₆ H ₄ COO (CH ₂) _n OCO—	9700+680n	n + 3	—	—
—C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ COO (CH ₂) ₂ OCO—	14900	5	2980	346
—C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ COO (CH ₂) ₆ OCO—	17620	9	1958	214
—CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ COOCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OCO—	16320	10	1632	146
—C ₆ H ₄ COO (CH ₂) ₂ O SOC ₆ H ₄ O (CH ₂) ₂ O—	18320	10	1832	240
—O (CH ₂) ₂ O—C ₆ H ₄ COO (CH ₂) _n OSOC ₆ H ₄ —	16960+680n	n + 8	—	—
—(CH ₂) _n OCONH—	8740+680n	n + 3	—	—
—(CH ₂) _n O—	1000+680n	n + 1	—	—
—(CH ₂) _n S—	2200+680n	n + 1	—	—
—(CH ₂) _n S ₂ —	4400+680n	n + 2	—	—
—C (CH ₃)=CH (CH ₂) ₂ —	3760	5	1250	цис- 20 транс- 60

Т а б л и ц а 86
Молекулярная когезия групп

Полимер	Группы, ответственные за притяжение	Энергия когезии (на длину цепи 5 Å), ккал	Т. размягч., °С
—CH ₂ — Полиметилен	(CH ₂)	1300	115—130
—CH ₂ —C(CH ₃) ₂ — Полиизобутилен	(CH ₂); (CH ₃)	1200	0
—CH ₂ —C(CH ₃)=CH—CH ₂ — Натуральный каучук	(CH ₂); (CH=CCH ₃)	1300	0
—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ — Полибутадиен	(CH ₂); (CH=CH)	1100	—
—CH ₂ —CCl=CH—CH ₂ — Полихлоропрен	(CH ₂); (CH=CCl)	1600	—
—CH ₂ CHCl— Поливинилхлорид	(CH ₂); (CHCl)	2500	80—90
—CH ₂ CCl ₂ — Поливинилхлорид	(CH ₂); (CCl ₂)	3500	185—200
—CH ₂ CHON— Поливиниловый спирт	(CH ₂); (CHON)	5100	100
—CH ₂ —CHCOOCH ₃ — Поливинилацетат	(CH ₂); (COOCH ₃)	3200	—
—NH(CH ₂) ₆ MHCO(CH ₂) ₄ CO— Полигексаметиленадипинамид	(CH ₂); (CONH); H	3400	264
—O(CH ₂) ₂ OCO(CH ₂) ₄ CO— Полиэтиленадипинат	(CH ₂); (COO)	1800	50
—O(CH ₂) ₂ OCOC ₆ H ₄ CO— Полиэтилентерефталат	(CH ₂); (COO)	1900	264
—CF ₂ —CF ₂ — Политетрафторэтилен	(CF ₂)	1600	330
—CH ₂ CHC ₆ H ₅ — Полистирол	(CH ₂); (C ₆ H ₅)	4000	80
Целлюлоза	(OH); (—O—)	6200	—
Ацетилцеллюлоза	(OOCCH ₃); (—O—)	4800	—
Фиброин шелка	(CHR); (CONH)H	9800	—
CH ₂ —CHCN	(CH ₂); (CHCN)	—	220
Полиакрилонитрил			

пами в полимере, так и от геометрии полимерных молекул. Удобной характеристикой межмолекулярного взаимодействия является энергия когезии отдельных сегментов или структурных единиц, вычисленная на основе аддитивной схемы энергий когезии, в которой каждой химической группе атомов приписывается определенный инкремент энергии [158].

Пользуясь этими данными, Банн [158] подсчитал энергии когезии для высокомолекулярных соединений, приведенные в табл. 85.

Для большей наглядности и сравнения сил взаимодействия между различными группами Марком [159] проведены расчеты молекулярной когезии на отрезок цепи длиной 5 Å (табл. 86).

Таким образом, величина энергии межмолекулярного взаимодействия у различных полимеров (1—6 ккал/моль) по сравнению с энергией гомео-

полярной связи в основной цепи (для разрушения простой С—С-связи затрачивается энергия порядка 70—100 ккал/моль) незначительна. Однако суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия при высокой степени полимеризации может превышать энергию валентных связей в основной цепи в этом случае при деструкции будет иметь место внутримолекулярный разрыв по валентным связям. Из приведенных в табл. 86 данных видно, что удельная сила сцепления для цепи насыщенного углеводорода мала; присутствие полярных групп ее увеличивает. Простые углеводородные полимеры типа полиизобутилена и натурального каучука характеризуются низкими значениями удельного молярного сцепления, поэтому они имеют низкие температуры размягчения и легко превращаются в упругие материалы. Введение полярных групп, как правило, повышает точку размягчения полимеров (см. табл. 80).

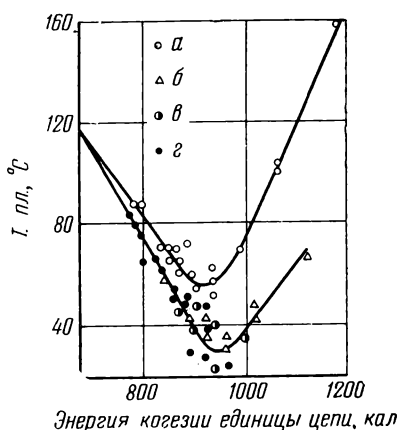
При уменьшении полярности групп, например при этерификации полиакриловой кислоты, обладающей сильно полярными карбоксильными группами, можно наблюдать понижение температуры размягчения полимеров. Введение разветвленных или циклических алкильных групп влияет на температуру размягчения значительно меньше, чем наличие в макромолекуле нормальных алкильных групп [159].

В табл. 86 обращает на себя внимание ряд несоответствий: высокое значение когезии для полигексаметиленадипинамида 3400 кал соответствует его высокой температуре плавления 264° С; с другой стороны, у полиэтилентерефталата с такой же температурой плавления значение энергии когезии значительно ниже — 1900 кал; а полиэтиленадипинат, у которого величина энергии когезии почти такая же, как у полиэтилентерефталата (1800 кал), имеет т. пл. 50° С; полистирол (4000 кал), имеющий величину когезии больше полигексаметиленадипинамида (3400 кал), плавится при 80° С, тефлон и полиметилен имеют почти одинаковую величину межмолекулярного взаимодействия, а температуры плавления их резко различаются. Метилметакрилат и этилакрилат, поливинилацетат и полиметилметакрилат имеют одинаковый состав и, следовательно, должны обладать равными значениями энергии когезии. Вместе с тем теплостойкость их различна. Гуттаперча и каучук, имеющие одинаковое строение цепи $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2)$ и одинаковую величину когезии, также различаются по теплостойкости (первая 60° С, вторая 0° С), по-видимому, вследствие различного пространственного положения заместителя (*транс*- и *цис*-).

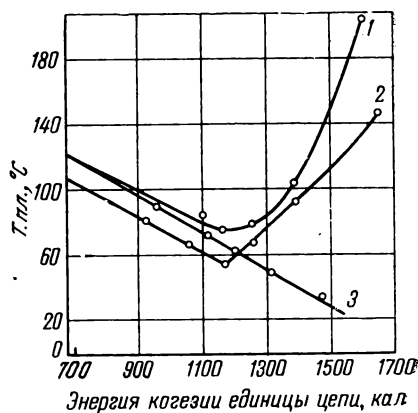
Коршак, Виноградова и Фрунзе [66, 160, 161] установили некоторые количественные закономерности, связывающие теплостойкость гетероцепных полиэфиров и полиамидов со строением полимерной цепи.

Для этого Коршаком и Виноградовой [160, 161, 167] были рассчитаны средние значения энергии когезии на звено полимера для полиэфиров различного строения и показано, что в гомологических рядах гетероцепных полиэфиров наблюдается определенная зависимость температур плавления полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи, которые выражены графически на рис. 127—129. Из рисунков видно, что температуры плавления полиэфиров, полученных из полиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолей, в зависимости от энергий когезии ложатся на кривые с минимумами, приходящимися в основном на значение энергии когезии 900—1200 кал.

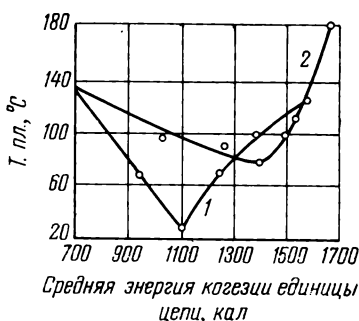
Тот факт, что изменение температуры плавления полиэфиров различного строения в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи не описывается одной общей кривой, т. е. что одинаковой энергии когезии соответствуют разные температуры плавления, указывает, что межцепное взаимодействие сильно зависит от упаковки полимерных цепей. Менее плотная упаковка полимерных цепей не создает условий для полного развития межцепных сил.



127.



128.



129.

Рис. 127. Изменение температуры плавления полиэфиров полиметиленовых дикарбоновых кислот и гликолей в зависимости от средней энергии когезии единицы цепи [160, 161]

a — полиэфиры дикарбоновых кислот и гликолей с четными числами атомов С в молекулах; *б* — полиэфиры дикарбоновых кислот с четным числом атомов С в молекуле и гликолей с нечетным числом атомов С в молекуле; *в* — полиэфиры дикарбоновых кислот и гликолей с нечетными числами атомов С в молекулах; *г* — полиэфиры из дикарбоновых кислот с нечетным числом атомов С в молекуле и гликолей с четным числом атомов С в молекуле

Рис. 128. Изменение температуры плавления полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи [160, 161]

1 — полиэфиры *n*-ксилиленгликоля и полиметиленовых дикарбоновых кислот с четным числом атомов С в молекуле; 2 — полиэфиры *n*-фенилендиуксусной кислоты и полиметиленовых гликолей с четным числом атомов С в молекуле; 3 — полиэфиры *n*-ксилиленгликоля и *n*-фенилендиуксусной кислоты, содержащие в повторяющемся звене нечетное число метиленовых групп

Рис. 129. Зависимость температуры плавления полиэфиров от средней энергии когезии единицы цепи [160, 161]

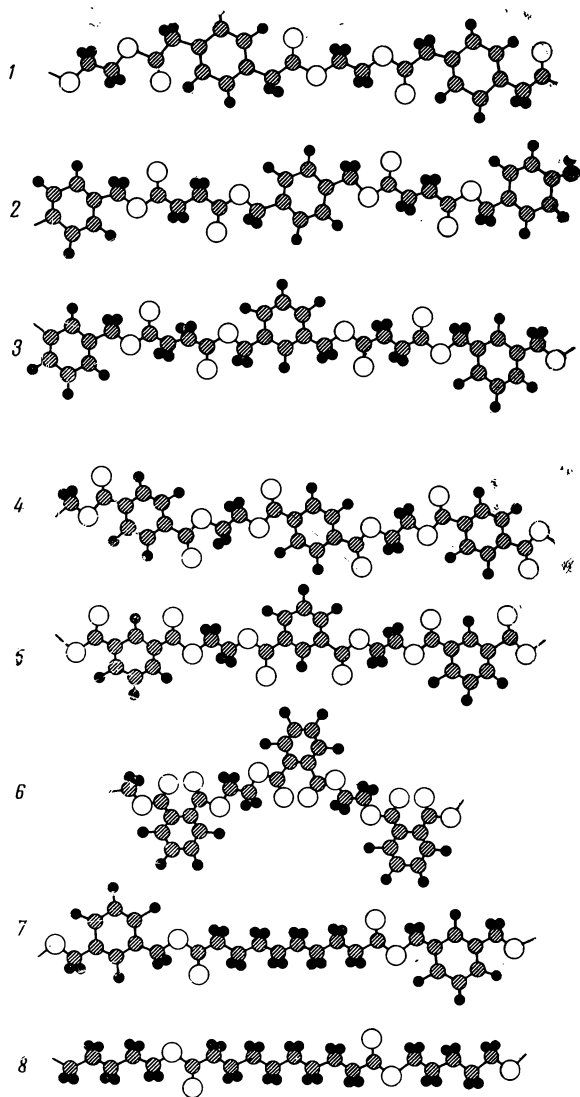
1 — полиэфиры *m*-ксилиленгликоля и полиметиленовых дикарбоновых кислот с четным числом атомов С в молекуле; 2 — полиэфиры дифенилметан-4,4'-дикарбоновой кислоты и полиметиленовых гликолей с четным числом метиленовых групп в молекуле

Полимерным цепям ароматических полиэфиров, безусловно, свойственна меньшая гибкость, чем алифатическим полиэфирам. Однако у ароматических полиэфиров не всегда в полной мере осуществляется межцепное взаимодействие. Для межцепного взаимодействия важна хорошая упаковываемость или, что то же самое «фактор совмещаемости» отдельных элементов полимерных молекул друг относительно друга, так как известно, что энергия межмолекулярных сил изменяется обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами [162].

Низкий «фактор совмещаемости» у некоторых полимерных молекул ароматических полиэфиров приводит к тому, что межцепное взаимодействие в котором, по-видимому, не последнюю роль должно играть и взаимо-

Рис. 130. Схематическое изображение полимерных цепей полиэфиров [162]

- 1 — *p*-фенилендиуксусная кислота с этиленгликолем;
- 2 — *p*-ксилиленгликоль с янтарной кислотой;
- 3 — *m*-ксилиленгликоль с янтарной кислотой;
- 4 — полиэтилентерефталат;
- 5 — полиэтиленизофталат;
- 6 — полиэтиленфталат;
- 7 — поли-(*m*-ксилиленгликоль) сукцинат;
- 8 — полипентаметиленсукцинат



действие π -электронов бензольных колец соседних цепей, не развивается в полной мере [77].

«Фактор совмещаемости» тесно связан со строением исходного ароматического компонента, с взаимным расположением в нем различных структурных групп, со степенью симметрии исходного компонента. Чем больше его значение, тем геометрически плотнее упаковываются цепи, тем больше возможность более полного проявления межмолекулярного взаимодействия и, как результат этого, тем выше температура размягчения полимера [77].

На рис. 130 в качестве примера приведено схематическое изображение строения полиэфиров этиленгликоля с терефталевой, изофталевой и фталевой кислотами. Из этого рисунка видно, что «фактор совмещаемости» наибольшую величину должен иметь у полиэфира терефталевой кислоты (благодаря большей симметрии ее молекулы) и меньшую у полиэфира фталевой кислоты.

Ароматические ядра в полиэфирах изофталевой и особенно фталевой кислот играют как бы роль клина, раздвигающего полимерные цепи и

препятствующего созданию более плотной упаковки полимерных цепей. Дополнительная жесткость полимерной цепи за счет ароматических ядер в подобных случаях иногда бывает уже недостаточной, чтобы компенсировать неполное развитие межатомного взаимодействия в результате этого раздвижения.

Измерение энергий активации вязкого течения некоторых полиэфиров, содержащих в своей цепи ароматические звенья, показало, что полиэфиры двухядерных дикарбоновых кислот обладают более жесткими полимерными цепями, чем полиэфиры одноядерных ароматических дикарбоновых кислот, которые, в свою очередь, являются более жесткими, чем полиэфиры алифатических дикарбоновых кислот.

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

«Фактор совмещаемости» оказывает большое влияние и на способность полиэфиров к кристаллизации. Как правило, ароматические полиэфиры с жесткими макромолекулами, обладающими высокими значениями «фактора совмещаемости», представляют собой кристаллические вещества и, наоборот, у ароматических полиэфиров с невысоким значением «фактора совмещаемости» способность к кристаллизации сильно уменьшается.

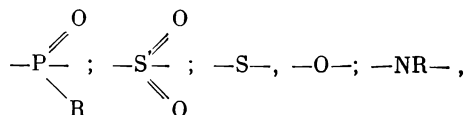
Наиболее сильно изменяются свойства полиэфиров, полученных из «чисто» ароматических компонентов (полиарилаты). Наличие в полимерной цепи ароматических ядер, соединенных друг с другом только сложноэфирными связями, вызывает очень сильное повышение температуры размягчения полимера [77, 164].

Аналогичное влияние плотности упаковки и кристалличности на теплоустойчивость можно проследить и в ряду поликарбонатов, где общей закономерностью является то, что тенденция кристаллизироваться у полимеров тем слабее, чем более асимметрична и разветвлена замещающая группа у центрального атома углерода двухатомного фенола [165].

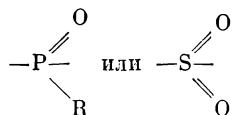
Влияние амидных групп в полимерной цепи, —NHCO—, противоположно влиянию эфирных групп, что обусловлено образованием в первом случае водородных связей (о чем уже шла речь выше), которые возникают между амидными группами отдельных макромолекул, образуя сетку. Их наличие объясняет более высокие температуры плавления и механическую прочность, которыми отличаются полиамиды от полиэфиров и других полимеров, не имеющих водородных связей [163].

Введение алкильных групп к атому азота устраняет возможность образования водородных связей и приводит к тому, что твердые, жесткие, нерастворимые, кристаллические полиамиды превращаются в мягкие, гибкие, растворимые продукты, имеющие значительно более низкие температуры плавления и прочность [166]. Для полного проявления межатомного взаимодействия также необходима максимальная плотность упаковки, которая связана со строением исходного ароматического компонента, с наличием и расположением заместителей, со степенью симметрии макромолекулы. Повышение плотности упаковки цепей увеличивает возможность более полного проявления межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, сопровождается повышением температур размягчения и плавления полимера.

Введение в макромолекулу группировок, содержащих гетероатомы



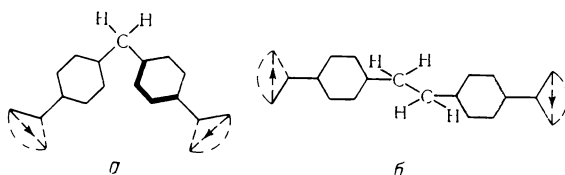
оказывает значительное влияние на свойства полиамидов. При этом в первую очередь сказывается величина полярности введенной группы [160]. Так, замена CH_2 -группы в дикарбоновой кислоте на группу



приводит к значительному повышению температуры плавления и уменьшению растворимости. Введение таких групп, как $-\text{O}-$ или $-\text{S}-$ увеличивает гибкость макромолекулы.

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

Рис. 131. Схема полимерных цепей, содержащих дифенилметановые или дифенилэтановые звенья



Жесткость полимерной цепи, создающая препятствия для свободного вращения вокруг простых связей, может быть достигнута также введением в макромолекулу различных атомов и групп, наличие которых увеличивает препятствия свободному вращению вокруг углерод-углеродных связей. Так, политетрафторэтилен имеет т. пл. 330°C в отличие от полиэтилена, плавящегося при 115°C , хотя силы межмолекулярного взаимодействия у этих двух полимеров почти одинаковы. Было найдено, что потенциальный барьер для гексафторэтана (4550 кал) намного выше, чем для этана (3000 кал); если допустить, что аналогичные потенциальные барьеры сохраняются и в полимерах, то тогда, по мнению Бильмейера [162], можно объяснить высокие температуры плавления фторполимеров, как результат большой жесткости полимерной цепи благодаря экранирующему эффекту плотно упакованных атомов фтора.

Дифенилметановые звенья жестки вследствие того, что стерические препятствия не позволяют им легко вращаться вокруг метиленового атома углерода [169].

Из рис. 131 видно, что дифенилметановое звено является более жестким, чем дифенилэтановое, так как вращение на один и тот же угол вокруг связи изгибает полимерную цепь, содержащую дифенилметановое звено (а) больше, чем полимерную цепь, содержащую дифенилэтановое звено (б) [169].

ПОЛИМОРФИЗМ ПОЛИМЕРОВ

Существенное влияние на температуру плавления полимеров оказывает присущий им полиморфизм.

Для многих полимеров было надежно установлено, что они могут существовать в двух и даже трех кристаллических формах, как это детально показал в своем обзоре Дануссо [170].

Эти формы могут переходить одна в другую при определенных температурах. Однако эти полимерные превращения протекают сравнительно

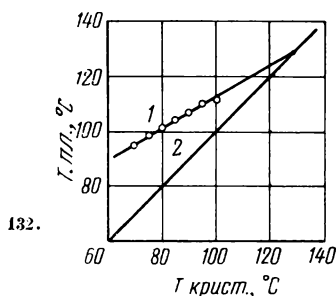


Рис. 132. Соотношение между температурой плавления и температурой кристаллизации изотактического полипропилена-1

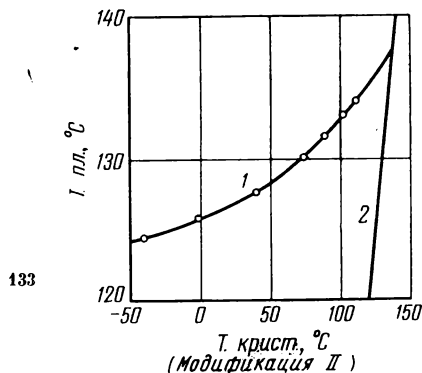


Рис. 133. Зависимость температуры плавления полибутена-1 в модификации I (1) и модификации II (2) от температуры кристаллизации модификации II

медленно и поэтому в реальном полимере могут содержаться одновременно несколько кристаллических форм, не считая аморфной фазы. Поэтому полимер представляет собой многофазную систему и его температура плавления будет зависеть от соотношения и свойств имеющихся в нем кристаллических форм. А это в значительной степени зависит от условий кристаллизации, т. е. температуры и скорости этого процесса. Поэтому можно встретить один и тот же полимер с различной температурой плавления, не содержащий, однако, посторонних примесей, могущих влиять на его температуру плавления. Так, изотактический полипропилен-1 при обычном охлаждении расплава образует моноклинную структуру. Такая модификация плавится при 80°C (2). Однако если расплавленный полимер выдерживать длительное время при температуре немного ниже 80° С, то медленно образуется моноклинная кристаллическая модификация (1), которая плавится при переменной температуре, лежащей между 90 и 110° С [171].

На рис. 132 показано, как изменяется температура плавления в зависимости от температуры кристаллизации этого полимера [172].

Еще более интересно, что условия кристаллизации как бы «запоминаются» полимером надолго. Так, на рис. 133 показана зависимость температуры плавления полибутена-1 в модификации I от температуры кристаллизации модификации II, из которой была приготовлена модификация I путем полимерного превращения при 40° С [172].

Как мы видим, в этом случае условия кристаллизации проявляют свое влияние после полиморфного превращения, которое, казалось бы, могло уже привести к перестройке, полностью устраняющей это влияние.

ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Гибкость полимерных цепей является весьма важным фактором в числе других, определяющих теплостойкость полимера. Под термином гибкость макромолекул понимают степень легкости, с которой происходит вращение соседних атомов, составляющих полимерную цепь, как это показано на рис. 134.

Однако вследствие наличия заместителей у соседних атомов возникают пространственные затруднения для вращения этих атомов, а в случае больших по объему заместителей возможность вращения может совсем исчезнуть. Это определяется величиной энергии, необходимой для преодоления возникающих затруднений вращения.

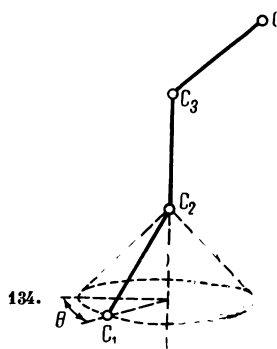


Рис. 134. Вращение звена углеродной цепи

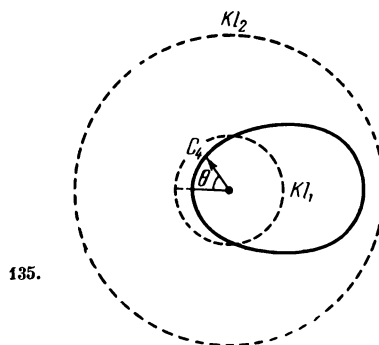


Рис. 135. Зависимость потенциальной энергии цепи от угла поворота ее звеньев

На рис. 135 показано, как зависит энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера, от угла поворота звеньев цепи.

Кинетическая теория эластичности рассматривает растяжение полимерных цепей как процесс, проходящий через стадии раскручивания, ориентации и параллельного расположения цепей. Легкость и скорость протекания этих процессов зависят от величины энергетического барьера между различными геометрическими положениями смежных атомов. Ниже приведены величины энергетических барьеров (в кал/моль), характеризующих препятствие свободному вращению [168]:

Связь	Энергетический барьер, кал/моль	Связь	Энергетический барьер, кал/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	2750	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (цис)	450—700
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	3400	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (транс)	1950
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3900	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	500
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	4400	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	1070
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	3550	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	1970
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_7$	4700	$\text{H}_3\text{C}-\text{SiF}_3$	1100
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1950	$\text{H}_3\text{C}-\text{CF}_2\text{Cl}$	4000

Энергия свободного вращения или энергия преодоления потенциального барьера, препятствующего вращению, для обычных полимеров выражается величиной порядка 1—5 ккал/моль, т. е. того же порядка, что и энергия когезии. Однако, как мы увидим дальше, нередко эта энергия будет иметь значительно большую величину, что характерно для очень жестких макромолекул. В случае полиметиленовой цепи энергия вращения составляет 3 ккал/моль.

Потенциальные барьеры вращения вокруг простых связей $\text{C}-\text{C}$, смежных с двойной связью ($\text{C}=\text{C}$), ниже, чем в насыщенных молекулах [173, 174].

Таким образом, введение в полимерную молекулу двойных связей увеличивает ее гибкость, что выражается в понижении температуры размягчения полимера. Наоборот, присутствие сопряженных двойных и тройных связей в полимерной молекуле обуславливает ее жесткость и высокую температуру размягчения полимера [175]. Так, «карбин» [176], представляющий собой линейный полимер углерода с системой сопряженных тройных связей $(-\text{C}\equiv\text{C}-)_x$, не изменяется до 2300° С. Поливинилены [177], получаемые дегидрированием поливинилового спирта $(-\text{HC}=\text{CH}-)_x$, также весьма теплостойки.

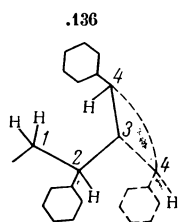
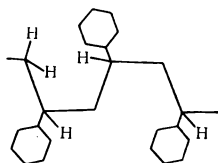


Рис. 136. Схема, объясняющая возникновение пространственных препятствий для вращения при больших заместителях



137.

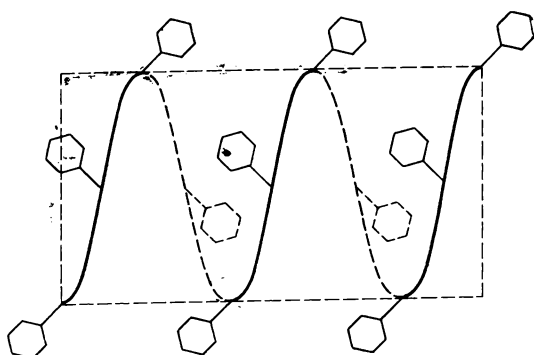
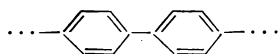


Рис. 137. Спиральная структура макромолекулы, возникающая при наличии больших заместителей в цепи

Наличие заместителей в полиметиленовой цепи создает пространственные затруднения для вращения атомов вокруг соединяющей их связи, как это показано на рис. 136. Как видно из этого рисунка, по мере роста размеров этих заместителей возможность полного оборота становится все более затруднительной и наконец при очень больших заместителях невозможна. Некоторые виды полимеров в связи с этим принимают спиралеобразную структуру, как это показано на примере полистирола на рис. 137.

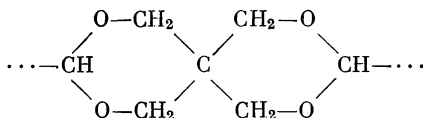
Тогда большие заместители располагаются по внешней поверхности спирали. Такие спиральные структуры характерны для стереорегулярных полимеров и для полипептидов. Таким образом, в этом ряду полимеров гибкость цепей будет уменьшаться, а теплостойкость соответственно возрастать.

В случае цепей, содержащих циклы, как, например, в полифенилене и т. п.



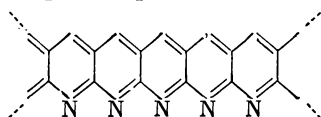
атомы, входящие в цикл, жестко закреплены друг относительно друга и поэтому в такой цепи вращение может происходить лишь по линии связи, соединяющей циклы друг с другом.

В спирановых системах, как, например,

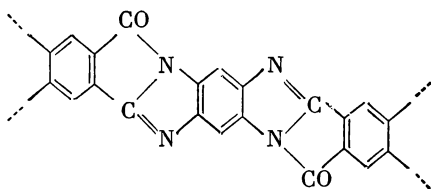


в дополнение к сказанному исчезает возможность вращения спирановых циклов по отношению друг к другу, так как спирановый атом углерода является общим для обоих циклов и поэтому вращение вокруг него становится невозможным.

Наконец, в лестничных системах, где все цецепобразующие атомы входят в состав циклов, конденсированных друг с другом, вращение совсем невозможно, как, например, в черном орлоне



или в пирроне



Следовательно, здесь полностью теряет смысл понятие гибкости цепи в том смысле, как мы его употребляли до этого.

Отметим, кстати, что теплостойкость этих лестничных систем весьма высокая, очевидно, потому, что эти макромолекулы совсем потеряли гибкость.

* * *

На основании рассмотренного конкретного материала, характеризующего зависимость теплостойкости полимеров от их строения, можно сделать вывод, что теплостойкость зависит от таких особенностей строения полимера, которые определяют величину межмолекулярных сил и жесткость цепи (в пределах температур, лежащих ниже термостойкости полимера).

Межмолекулярные силы зависят от наличия некоторых группировок различного рода, а также от воздействия межмолекулярных сил физической природы. Например, наличие в макромолекуле полярных групп и особенно таких группировок, которые содержат подвижные атомы водорода (амидные, гидроксильные, карбоксильные и т. п. группы), вызывает образование межмолекулярных водородных связей. Такие особенности строения, которые облегчают упорядочивание цепей и кристаллизацию полимера, как регулярное строение цепи, стереорегулярность в построении макромолекулы, повышают теплостойкость, в то время как наличие беспорядочно расположенных боковых групп, разветвление макромолекул, нерегулярное расположение звеньев у сополимеров, наоборот, затрудняют упорядочивание полимерных цепей, препятствуют кристаллизации и поэтому приводят к понижению теплостойкости таких полимеров.

Повышение жесткости цепей полимеров, достигаемое путем введения в макромолекулы ароматических колец как карбо-, так и гетероциклического строения, так же как и блоков из таких колец, приводит к повышению теплостойкости. Введение двойных и тройных связей, сопряженных с одинарными связями, также повышает жесткость цепи и приводит к возрастанию теплостойкости.

Образование химических связей между макромолекулами также повышает теплостойкость, как это видно на примере таких структур, как лестничные, паркетные, а также «сшитые»-трехмерные, которые отличаются повышенной теплостойкостью по сравнению с аналогичными линейными макромолекулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 269.
2. К. Н. Meyer, A. Van der Wyk. *Helv. chim. Acta*, **20**, 1313 (1937).
3. Р. Д. Неницеску. *Органическая химия*, т. 1. М., ИЛ, 1962, стр. 234.
4. Р. J. Flory. *J. Chem. Phys.*, **15**, 685 (1947); **17**, 223 (1949).
5. L. Mandelkern, J. G. Fatou, R. Denison, J. Justin. *J. Polymer Sci.*, **B3**, 803 (1965).
6. J. H. Magill, S. S. Pollack, D. P. Wyman. *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3781 (1965).
7. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti. *Makromol. Chem.*, **70**, 191 (1964).
8. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов. *Высокомолекулярное соединение*, **7**, 28 (1965).
9. S. H. Merrill, S. E. Petrie. *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2189 (1965).
10. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. *Высокомолекулярное соединение*, **7**, 1813 (1965).

11. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2018 (1950).
12. K. Überreiter, G. Kanig, S. A. Brenner. J. Polymer Sci., 16, 53 (1955).
13. С. С. Каранетьян, А. Я. Якубович, И. Л. Куньянц. Высокомол. соед., 6, 1550 (1964).
14. C. W. Neuse, K. Koda. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1502, 1508 (1966).
15. B. Ke. J. Polymer Sci., B1, 167 (1963).
16. J. A. Fancher. J. Polymer Sci., B3, 143 (1965).
17. M. Rothe. J. Polymer Sci., 50, 227 (1958).
18. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 92.
19. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, Серия хим., 1965, 1286.
20. Т. Алфрей. Механические свойства высокополимеров. М., ИЛ, 1952, стр. 382.
21. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова. Высокомол. соед., 7, 1543 (1965).
22. R. Hill, E. E. Walker. J. Polymer Sci., 3, 609 (1948).
23. E. F. Izard. J. Polymer Sci., 8, 503 (1952).
24. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Усп. хим., 33, 1409 (1964).
25. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957 730.
26. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 746.
27. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. ДАН СССР, 156, 880 (1964).
28. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 637.
29. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Н. Баскаков, П. М. Валецкий. Высокомол. соед., 7, 1633 (1965).
30. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе. ЖОХ, 27, 1600 (1957).
31. G. L. Tyler, K. Whittaker. J. Appl. Chem., 9, 594 (1959).
32. L. H. Bolz, R. K. Eby. J. Res. Nat. Bur. Stand., A69, 481 (1965).
33. B. Wunderlich, D. Poland. J. Polymer Sci., A1, 357 (1963).
34. R. G. Brown, R. K. Eby. J. Appl. Phys., 35, 1156 (1964).
35. С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 5, 499 (1963).
36. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе. Авт. свид. 203891 (1967); Бюлл. изобр., № 21 (1967).
37. Н. Гейлорд, Г. Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., ИЛ, 1962, стр. 75.
38. C. G. Overberger, L. A. Arond, R. H. Wiley, R. K. Garrett. J. Polymer Sci., 7, 431 (1951).
39. J. Caldwell, E. Hill. Пат. США 2732369 (1956); С. А., 50, 10446 (1956).
40. J. Caldwell, E. Hill. Пат. США 2899412 (1959); С. А., 53, 20905 (1959).
41. W. J. Jackson, Jr., J. R. Caldwell. Ind. and Eng. Chem. (Product Res. and Development), 2, 246 (1963).
42. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский. Высокомол. соед., 8, 548 (1966).
43. T. W. Campbell, V. S. Foldi. Papers presented at the St. Louis Meeting Amer. Chem. Soc., Div. Polymer Chemistry, March, 1961, vol. 1, N 2, p. 66.
44. I. B. Rose. J. Chem. Soc., 1956, 542, 546.
45. Y. Etienne. Ind. Plastiques Mod., 9, 37 (1957).
46. T. W. Campbell. J. Org. Chem., 22, 1029 (1957).
47. S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting. Chem. Rev., 57, 723 (1957).
48. K. Casey, C. T. Elston, M. K. Phibbs. J. Polymer Sci., B2, 1053 (1964).
49. I. J. Bastien, R. W. Ford, H. D. Mak. J. Polymer Sci., B4, 147 (1966).
50. M. J. Richardson, P. J. Flory, J. B. Jackson. Polymer, 4, 221 (1963).
51. B. Ke. J. Polymer Sci., 61, 47 (1962).
52. P. J. Flory. Trans. Faraday Soc., 51, 848 (1955).
53. L. Mandelkern, M. Hellman, D. W. Brown, D. E. Roberts, F. A. Quinn, Jr. J. Amer. Chem. Soc., 75, 4093 (1953).
54. A. Schwarz. Kunststoffe, 48, 292 (1958).
55. T. Huff, C. J. Bushman, J. V. Cavender. J. Appl. Polymer Sci., 8, 825 (1964).
56. J. P. Sibilia, A. R. Paterson. J. Polymer Sci., 68, 41 (1965).
57. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова. Высокомол. соед., 6, 1662. (1964).
58. S. E. Sheppard, P. T. Newsome. J. Phys. Chem., 39, 143 (1935).
59. N. Ioda, K. Ikeda, M. Kurihara, S. Tohyama, K. Nakanishi. J. Polymer Sci., A 1, 5, 2359 (1967).
60. P. Kovacic, F. W. Koch. J. Org. Chem., 28, 1864 (1963).
61. M. Szwarc. J. Polymer Sci., 6, 319 (1951).
62. C. S. Fuller, C. L. Erickson. J. Amer. Chem. Soc., 59, 344 (1937).
63. I. R. Whinfield, I. T. Dickson. Chem. Zbl., II, 1813 (1947).
64. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Высокомол. соед., 1, 1482 (1959).
65. Л. К. Соловьева. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
66. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе. ЖОХ, 27, 1600 (1957).
67. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 154.

68. E. V. Martin, H. Busch. *Angew. Chem.*, **74**, 624 (1962).
69. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова. *Высокомол. соед.*, **1**, 518 (1959).
70. М. А. Искендеров, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. В. Харламов. *Высокомол. соед.*, **5**, 799 (1963).
71. H. Vogel, C. S. Marvel. *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).
72. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова. *ДАН СССР*, **149**, 602 (1963).
73. Y. Y. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley. *Chem. a. Ind.*, **38**, 1686 (1962).
74. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. *Изв. АН СССР, Серия хим.*, **1965**, 726.
75. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов. *ДАН СССР*, **163**, 116 (1965).
76. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова. *Высокомол. соед.*, **1ХБ**, 736 (1967).
77. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. *Усп. хим.*, **30**, 421 (1961).
78. W. M. Eareckson. *J. Polymer Sci.*, **40**, 399 (1959).
79. А. П. Рудаков, Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, М. М. Котон. *ДАН СССР*, **172**, 899 (1967).
80. L. Amborski. *Ind. and Eng. Chem. (Product. Res. and Development)*, **2**, 189 (1963).
81. B. P. Block, S. H. Rose, G. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin. *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3200 (1962).
82. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан. *Высокомол. соед.*, **9**, 583 (1967).
83. B. P. Block, I. Simkin, L. R. Osone. *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1749 (1962).
84. A. I. Saraceno, B. P. Block. *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2018 (1963).
85. H. E. Podall, T. L. Lapalucci. *J. Polymer Sci.*, **B1**, 457 (1963).
86. E. Zintl, K. Loosen. *Z. phys. Chem.*, **A174**, 301 (1935).
87. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан, Б. В. Локшин. *Высокомол. соед.*, **9**, 628 (1967).
88. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак. *Высокомол. соед.*, **1ХБ**, 520 (1967).
89. Ю. Е. Дорошенко. *Усп. хим.*, **36**, 1346 (1967).
90. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, В. Ф. Оттен, К. Т. Голодова. *ЖОХ*, **29**, 1853 (1959).
91. N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, I. Vodehnal. *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 641 (1963).
92. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt. *J. Phys. Chem.*, **66**, 2085 (1962).
93. И. В. Андреева, М. М. Котон, К. А. Ковалева. *Высокомол. соед.*, **4**, 528 (1962).
94. R. E. Kirk, D. E. Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 7. Interscience, New York, 1951, p. 246.
95. F. Bohlmann. *Angew. Chem.*, **69**, 82 (1957).
96. R. C. Houtz. *Text. Res. J.*, **20**, 786 (1950).
97. L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 931.
98. F. Davans, C. S. Marvel. *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3549 (1965).
99. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz. *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
100. L. Schmidt, H. P. Boehm, U. Hofmann. *Z. anorg. Chem.*, **296**, 246 (1958).
101. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. А. Васнев. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1644.
102. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1197 (1958).
103. M. I. Buerger, S. B. Hendricks. *Z. Kristallorg.*, **98**, 1 (1937).
104. В. В. Тарасов. *ЖФХ*, **32**, 222 (1958).
105. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева. *ДАН СССР*, **140**, 368 (1961).
106. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 2261.
107. A. W. Laubengayer, I. D. Smith, G. G. Ehrlich. *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 542 (1961).
108. H. Staudinger, W. Heuer. *Ber.*, **67**, 1164 (1934).
109. G. Gee. *J. Polymer Sci.*, **2**, 451 (1947).
110. W. H. Carothers, J. W. Hill. *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 5031 (1933).
111. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Е. С. Власова. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1954**, 1089.
112. C. W. Bunn. *J. Polymer Sci.*, **16**, 323 (1955).
113. В. А. Каргин, В. Л. Карпов. *Авт. свид.* 14380 (1939).
- 113a. A. Charles. *Proc. Roy. Soc.*, **215**, 187 (1952).
- 113b. A. Chapiro. *Radiation chemistry of Polymeric Systems*. Interscience Publishers, New York — London, 1962.
114. H. A. Bent. *J. Polymer Sci.*, **24**, 387 (1957).
115. К. А. Андрианов. *ДАН СССР*, **140**, 1310 (1961).
116. Б. Голдинг. *Химия и технология полимерных материалов*. М., ИЛ, 1963, стр. 506.
117. R. Vermet, W. Brenner, Y. Pal. *Plast. Technol.*, **11**, N 7, 43 (1965).
118. A. V. Tobolsky, D. Kaz, M. Takahasi, Schafgausen. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2749 (1964).
119. S. Loshaek. *J. Polymer Sci.*, **15**, 391 (1955).
120. В. В. Голубев, Г. В. Карпова, В. В. Коршак, С. Г. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Чжао Сян-цзунь. *Сб. «Химические свойства и модификация полимеров»*. М., «Наука», 1964, стр. 122.
121. В. В. Коршак, К. К. Мозгова. *Высокомол. соед.*, **1**, 1457 (1959).
122. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. *Высокомол. соед.*, **7**, 701 (1965).

123. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей, Л. И. Комарова. Высокомол. соед., 7, 457 (1965).
124. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей, В. И. Кульчицкий. Высокомол. соед., 8, 109 (1966).
125. Г. И. Кудрявцев. Диссертация. Л., Текстильный ин-т, 1966.
126. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965, стр. 139.
127. T. G. Fox. Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 123 (1956).
128. N. H. Reinking, A. E. Barnabeo, W. F. Hale. J. Appl. Polymer Sci., 7, 2145 (1963).
129. J. J. Maurer. Rubber Chem. and Technol., 38, 979 (1965).
130. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2018 (1950).
131. D. Kockott. Kolloid-Z. und Z. Polymere, 206, 122 (1965).
132. С. М. Самойлов, М. Б. Константинопольская, Э. Я. Берестнева, В. А. Каргин. Высокомол. соед., 9А, 1316 (1967).
133. Karl-Heinz Illers. Kolloid-Z. und Z. Polymer, 190, 16 (1963).
134. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
135. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 555.
136. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 100.
137. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. В. Романова. Высокомол. соед., 1, 521 (1959).
138. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 287 (1959).
139. E. L. Wittbecker, W. S. Spliethoff, C. R. Stine. J. Appl. Polymer Sci., 9, 213 (1965).
140. V. V. Korshak. J. Polymer Sci., 31, 319 (1958).
141. M. Magat. Kunststoffe, 47, 409 (1957).
142. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Макаркин. Высокомол. соед., 1, 344 (1959).
143. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов, В. В. Курашев. Высокомол. соед., 1, 677 (1959).
144. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 344.
145. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Высокомол. соед., 1, 1774 (1959).
146. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. В. Козлов. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 535.
147. Л. Манделькern. Кристаллизация полимеров. М.—Л., «Химия», 1966, стр. 87.
148. P. J. Flory. Trans. Faraday Soc., 51, 848 (1955).
149. D. Coffey, T. I. Meyrick. Proc. Rubber Technol. Conf. End., 1954, 170.
150. S. J. Allen. J. Text. Inst. (Proc. and Abstr.), 44, N 8, 286 (1953).
151. D. Coleman. J. Polymer Sci., 14, 15 (1954).
152. R. L. Merker, M. J. Scott, G. G. Haberland. J. Polymer Sci., B2, 31 (1964).
153. Н. Гейлорд, Г. Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., ИЛ, 1962, стр. 75.
154. J. A. Shetter. J. Polymer Sci., B1, 209 (1963).
155. F. London. Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937).
156. W. Holzmüller. Physik der Kunststoffe. Akademie-Verlag, Berlin, 1961, S 246—259.
157. Е. Уолкер. Сб. «Волокна из синтетических полимеров». М., ИЛ, 1957, стр. 329.
158. C. W. Bunn. J. Polymer Sci., 16, 323 (1955).
159. H. Mark. J. Ind. Eng. Chem., 34, 349, 1343 (1942).
160. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 228—241.
161. С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 1473 (1959).
162. Ф. Бильмейер. Введение в химию и технологию полимеров.
163. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 339, 340.
164. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
165. H. Schnell. Angew. Chem., 68, 633 (1956).
166. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 626.
167. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 261—280.
168. C. E. Bawn. Plast. Inst. Trans. and J., 35, N 115, 337 (1967).
169. D. J. Lyman, J. Heller, M. Barlow. Makromol. Chem., 84, 64 (1965).
170. F. Danusso. Polymer, 8, 281 (1967).
171. F. Danusso, G. Gianotti. Makromol. Chem., 61, 164 (1963).
172. F. Danusso, G. Gianotti. Makromol. Chem., 80, 1 (1964).
173. J. C. McCoubrey, A. R. Ubbelond. Quart. Rev. Chem. Soc., 5, 364 (1951).
174. C. W. Bunn. Proc. Roy. Soc. (London), A180, 82 (1942).
175. А. А. Берлин. Хим. пром., 5, 28 (1960).
176. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев. ДАН СССР, 136, 1342 (1961).
177. W. Kern. Chem. Ztg., 82, 71 (1958).
178. H. Staudinger, S. Bruson. Ann., 447, 97 (1926).
179. W. J. Bailey, J. Economy, W. H. Hermes. J. Org. Chem., 28, 3295 (1962).
180. R. L. Van Deusen. J. Polymer Sci., B4, 211 (1966).
181. В. Е. Warren, W. L. Bragg. Ztschr. Kristallogr., 1955, 543.
182. В. В. Некрасов. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1955, стр. 543.
183. S. M. Cohen, C. F. Hunt, R. E. Kass, A. H. Markhart. J. Appl. Polymer Sci., 6, 508 (1962).

II

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Термостойкость полимеров — это та предельная температура, при которой начинается химическое разрушение полимера. В зависимости от среды и способа нагревания величина термостойкости может быть выражена разными цифровыми величинами и поэтому необходимо указывать способ, каким эта величина была определена.

Существенное значение имеет среда, в которой происходит определение термостойкости. Это может быть инертная атмосфера (азот, аргон, гелий) или высокий вакуум, что практически одно и то же. При таком определении мы получаем представление о термостойкости, характеризующей процесс термической деструкции и определяющей термическую устойчивость полимера в инертной среде. Однако практически более важным является поведение полимера в атмосфере воздуха. Присутствие кислорода при высоких температурах приводит к тому, что на первый план выходят реакции окисления полимера, и такой процесс представляет собой термоокислительную деструкцию полимера.

В тех случаях, когда действие высоких температур сочетается с одновременным химическим воздействием на полимер таких реагентов, как вода, кислоты, щелочи и другие химические реагенты, мы имеем дело с термохимической деструкцией, среди которой важнейшим случаем является термический гидролиз полимеров. Каждый из этих процессов имеет свои особенности и поэтому мы рассмотрим закономерности каждого из этих видов деструкции отдельно, что и будет содержанием главы 3.

В главе 4 будет изложен материал, характеризующий зависимость термостойкости полимеров от их химического строения, понимая под этим строение звена и особенности строения отдельных макромолекул и агрегатов макромолекул.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Термостойкость полимеров определяется предельной температурой, по достижении которой происходит термическая или термохимическая деструкция полимеров. Прежде чем перейти к рассмотрению закономерностей и механизма этих превращений, мы вкратце остановимся на определении самого понятия — термостойкость и способов его количественной характеристики.

ПОНЯТИЕ О ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Под термостойкостью мы будем понимать ту температуру, при которой начинается химическое изменение полимера.

Химические процессы, протекающие при высоких температурах, приводят к термической деструкции или структурированию полимеров. В присутствии кислорода и воды к ним присоединяются окислительные и гидролитические превращения, сильно ускоряющие разрушение полимера, что отрицательно сказывается на физических свойствах изделий и на их механической прочности. Таким образом, термостойкость является тем температурным пределом, выше которого уже не может быть использована теплостойкость полимера, поскольку выше этого предела полимер уже не может существовать не изменяясь.

Далее мы вкратце рассмотрим соотношение между тепло- и термостойкостью полимеров и методы определения последней.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ

Для полной характеристики полимера крайне интересно знать, какая существует разница между его тепло- и термостойкостью. В зависимости от величины интервала будет находиться практическая возможность изготовления изделий из этого полимера, что важно для правильного построения технологии процессов переработки. В большинстве случаев у линейных полимеров теплостойкость ниже, чем их термостойкость, т. е. температуры стеклования и размягчения лежат ниже температуры разложения.

Однако для спитых полимеров, а также для полимеров с очень жесткими макромолекулами картина меняется и теплостойкость может оказаться выше, чем термостойкость. В табл. 87 для сравнения приведены величины тепло- и термостойкости для некоторых полимеров.

Как видно из этой таблицы, разность между термостойкостью и теплостойкостью полимеров имеет разную величину у различных полимеров. У большинства виниловых полимеров эта разность достаточно велика и

Т а б л и ц а 87
Теплостойкость и термостойкость некоторых полимеров [1]

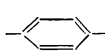
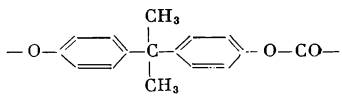
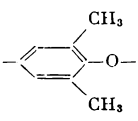
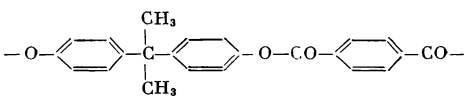
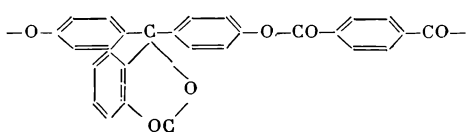
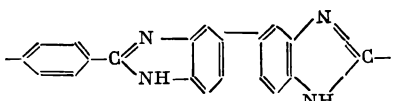
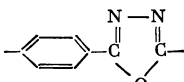
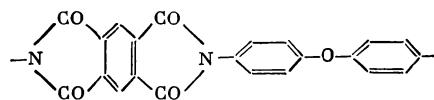
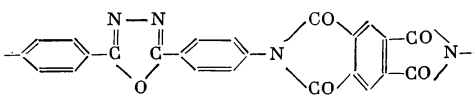
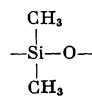
Полимер	Формула звена	Теплостой- кость, °С		Термостой- кость, \bar{g}_0 , °С	\bar{g}_0 — т. разлагч.
		т. стекл.	т. раз- мич.		
Полиэтилен высо- кой плотности	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-20	130	380	250
Полипропилен (изотактический)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-20	175	320	145
Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	80	160	350	190
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	80	95	170	75
Поливинилфторид	$-\text{CH}_2\text{CHF}-$	41	200	350	150
Политетрафтор- этилен	CF_2-CF_2-	-112	330	400	70
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	70	200	240	40
Поливинилацетат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	28	44	360	316
Полиметилмета- крилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	105	115	280	165
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	105	250	290	40
Полиформальдегид	$-\text{CH}-\text{O}-$	-60	180	220	20
Целлюлоза	$-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-$	—	200 (разд.)	200	0
Поли- <i>п</i> -фенилен		—	800	800	0
Поли- ϵ -капронамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	40	210	360	150
Полиэтилентере- фталат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	80	265	330	115
Поликарбонат диана		140	230	380	150
Поли-(2,6-диметил- <i>п</i> -фениленоксид)		230	350	450	100
Полидиантерефта- лат		—	350	400	50
Полифенолфтале- интерефталат		270	320	450	130

Таблица 87 (окончание)

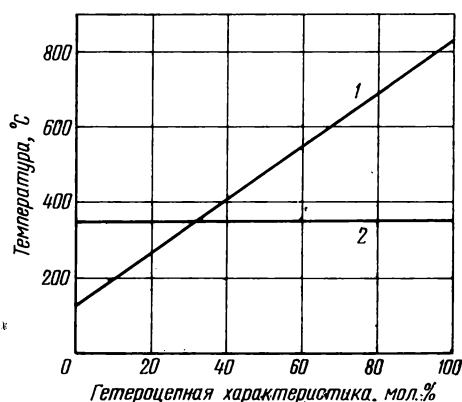
Полимер	Формула звена	Теплостой- кость, °C		Термостой- кость, T_g , °C	T_g — т. размягч.
		т. стекл.	т. раз- мягч.		
Поли- <i>p</i> -фенилен- бензимидазол		—	550 (разл.)	550	0
Поли- <i>p</i> -фенилен- оксадиазол		—	350	430	80
Поли-(4,4'-дифе- нилоксидпиромел- литимид)		345	385	480	95
Поли-(4,4'-дифе- нил-3,5-оксади- азолпиромеллит- имид)		950	450	500	50
Полидиметилсило- ксан		-120	-55	350	410

представляет собой тот диапазон температур, в котором происходят процессы переработки полимера без его разрушения. Чем этот диапазон меньше и чем он выше расположен, тем труднее перерабатывается полимер литьем и другими способами, требующими перехода его в расплавленное состояние; у ряда полимеров он равен нулю и тогда переработка их через расплав невозможна.

В настоящее время проблема синтеза теплостойких полимеров получила значительное развитие, что привело к тому, что уже сейчас полимеры с высокой теплостойкостью представлены довольно многочисленными группами полимеров с различной структурой (см. главу 1).

Теоретическая разработка вопроса о связи между строением и свойствами полимеров привела к установлению ряда принципиальных закономерностей, позволяющих точно предсказывать температуры плавления еще не известных полимеров. Так, для полиамидов с четным числом атомов углерода в молекуле по уравнению, предложенному Коршаком и Фрунзе [2], были подсчитаны температуры плавления полиамидов с гетероцепной характеристикой, достигающей 100 мол. % (см. стр. 37). На рис. 138 графически показана эта зависимость, выражаемая прямой линией (I). Однако использование на практике таких полиамидов ограничивается их термостойкостью, показанной на этом же рисунке линией I, так как при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ все они претерпевают химическое разрушение, происходящее в результате распада амидной связи $-\text{NH}-\text{CO}-$. Таким образом, для полиамидов, температуры плавления которых лежат выше 350°C , решающим фактором становится их термостойкость, определяющая ту температурную границу, до которой может быть использована теплостойкость данного полимера. Для других групп полимеров эти закономерности в полной мере сохраняют свое значение. Поэтому в настоящее время успехи

Рис. 138. Зависимость теплостойкости (т. пл.) (1) и термостойкости (2) алифатических линейных полиамидов от их строения (гетероцепные характеристики)



в области синтеза теплостойких полимеров часто не могут быть использованы, вследствие низкой термостойкости таких полимеров и на первый план выходит проблема синтеза таких полимеров, которые сочетают высокую теплостойкость с такой же или даже еще более высокой термостойкостью.

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ

Термостойкость характеризует химическую устойчивость полимера при высоких температурах в вакууме или атмосфере инертного газа (азот, гелий, аргон и т. п.), а также в атмосфере воздуха. В последнем случае правильнее говорить о термоокислительной стойкости полимера. Далее мы подробнее рассмотрим эти понятия и их значение. Но сначала остановимся на краткой характеристике способов, применяемых для определения термостойкости.

Термостойкость характеризуется как температура, при которой начинается термическая или термоокислительная деструкция полимера, что сопровождается выделением летучих продуктов. Вследствие этого имеет место потеря в весе исследуемого полимера; что лежит в основе различных видов термогравиметрического анализа полимеров (ТГА). Температура, при которой наблюдается уменьшение веса полимера, характеризует его термостойкость.

Определение термостойкости производят на различных приборах, в основе которых лежат весы. Навеска исследуемого вещества помещается на чашку весов и нагревается с определенной скоростью, при этом непрерывно отмечается вес исследуемого вещества. В этом случае мы имеем дело с динамическим термогравиметрическим анализом (ДТГА). Изотермический термогравиметрический анализ (ИТГА) проводится так, что навеска исследуемого вещества нагревается при одной определенной температуре и отмечается потеря в весе за определенный промежуток времени.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) также дает весьма ценные данные о поведении полимеров при нагревании и позволяет охарактеризовать их термостойкость по тепловому эффекту, возникающему в результате окисления или распада полимера при определенной температуре.

Часто динамический термогравиметрический метод сочетают с динамическим электротермическим анализом (ДЭА), что позволяет более полно охарактеризовать поведение полимера при нагревании. Часто процесс термического или термоокислительного распада полимеров изучают по изменению давления газов в замкнутой системе. Для более полного изучения термостойкости полимеров часто применяют для ее определения несколько методов одновременно и, сопоставляя полученные данные в широком

интервале температур, получают представление как о потере веса вследствие выделения летучих продуктов, так и о тепловых эффектах, возникающих при этом, и, наконец, об изменении механических свойств полимера при высоких температурах. Естественно, чем больше методов привлекается для характеристики поведения полимера при высоких температурах, тем полнее мы будем знать об изменении его свойств в этих условиях и о практической возможности его использования.

Мы не ставим своей задачей давать подробное описание аппаратуры и методики ее применения для определения термостойкости полимеров и поэтому рекомендуем обратиться к многочисленным статьям и монографиям, в той или иной степени подробно освещающим особенности каждого из указанных методов [2—20].

Однако учитывая обилие методов, применяемых для характеристики термостойкости полимеров, мы считаем полезным сделать некоторые практические замечания, касающиеся использования результатов, получаемых с помощью различных методов.

Динамический термогравиметрический анализ

Для проведения динамического термогравиметрического анализа используют дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдей [10, 24] (Венгрия), термовесы В-60 фирмы ДАМ (Франция) [22], весы системы «Эрауд Электроник термобаланс» (США) [23] и другие приборы.

На рис. 139 показаны термогравиметрические кривые, непосредственно получаемые на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей [10, 24]. На этом рисунке имеются четыре кривые. Кривая 1 показывает изменение веса исследуемого образца, кривая 2 — скорость изменения веса, кривая 3 — тепловые эффекты (кривая дифференциально-термического анализа) и кривая 4 — изменение температуры во времени [24]. Однако в таком виде этот график не удобен для использования и поэтому более целесообразной формой его будет график, приведенный на рис. 140. В этом случае по оси абсцисс откладывается температурная шкала.

На рис. 141 приведена термогравиметрическая кривая для дитолилфосфината цинка, полученная на термовесах В-60 фирмы ДАМ, а на рис. 142 та же кривая, приведенная к нормальному виду.

На рис. 143 приведены термогравиметрические кривые полимеров, полученные путем взвешивания отдельных навесок, нагревавшихся при постепенно повышавшейся температуре [60].

Для упрощения графика кривые изменения веса и дифференциального термического анализа можно разделить и привести на отдельных графиках, как это показано на рис. 144—146. Каждый из этих рисунков по-своему характеризует процесс термического поведения полимера. На практике чаще всего мы встречаем первый интегральный способ изображения результатов термогравиметрического анализа полимера (см. рис. 142). Дифференциальный термогравиметрический анализ является иной формой выражения результатов процесса термической деструкции полимера (см. рис. 146, 169, 170).

Иногда вместо сохранения веса образца на оси наносят обратные величины потери веса или улетучивания и тогда кривая динамического термогравиметрического анализа имеет вид, показанный на рис. 147 и 148.

Кривая потери в весе исследуемого образца, в зависимости от скорости нагревания, может иметь различный вид, как это показано на рис. 149 и 150. Как видно из этих рисунков, чем больше скорость нагревания, тем выше получается термостойкость полимера. В обычных исследованиях оптимальная скорость нагревания при динамическом термогравиметрическом анализе лежит около 3—4 град/мин.

Рис. 139. Исследование полиэтилена на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи [24]

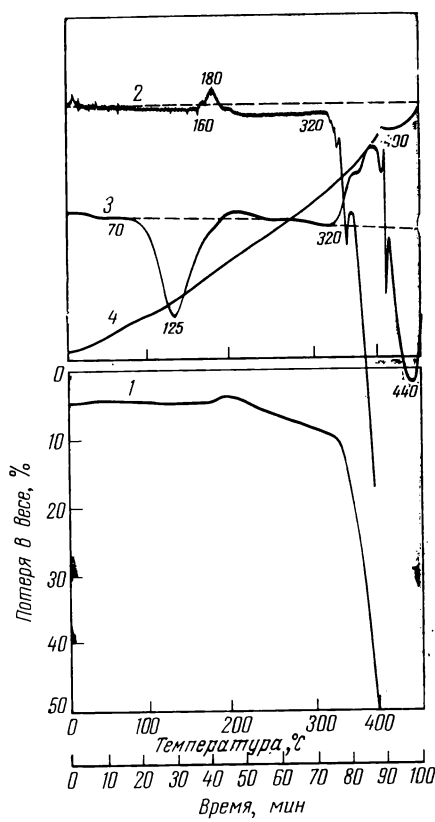
Вид графика, получаемого непосредственно на дериватографе
1 — термогравиметрическая кривая;
2 — кривая дифференциального термогравиметрического анализа; 3 — кривая дифференциального термического анализа; 4 — кривая подъема температуры

Рис. 140. График исследования полиэтилена высокого давления на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи [10,24]

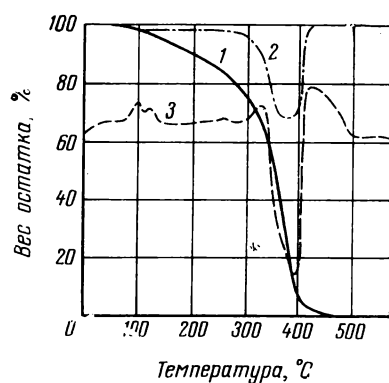
1 — кривая термогравиметрического анализа; 2 — кривая дифференциального термогравиметрического анализа; 3 — кривая дифференциального термического анализа.
Скорость нагрева 2,8 град/мин на воздухе

Рис. 141. Первичная термогравиметрическая кривая для дитоллфосфината цинка, полученная на термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция) [22]

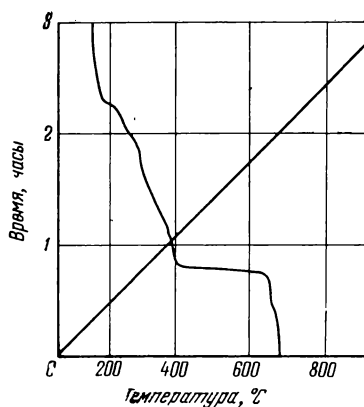
Рис. 142. Динамическая термогравиметрическая кривая для дитоллфосфината, приведенная к нормальному виду [22]



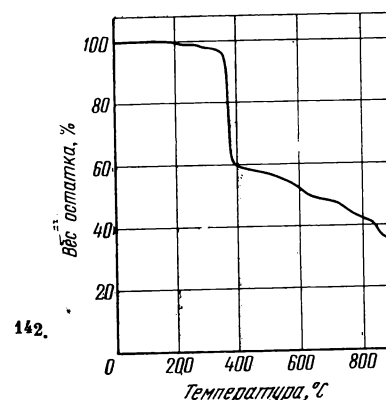
139.



140.



141.



142.

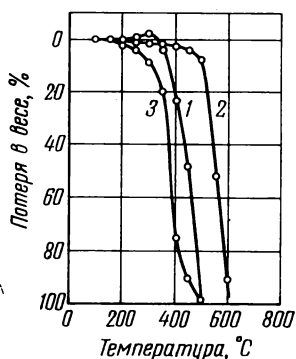
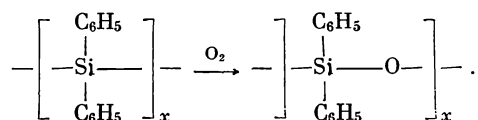


Рис. 143. Термогравиметрические кривые

1 — поли-2,6-диметилфениловый эфир (ПФО); 2 — полипиромеллит-имид (Н-пленка); 3 — полиэтилентерефталат (пленка майлар). Скорость нагревания 1 град/мин, на воздухе

Динамический термогравиметрический анализ проводят в вакууме, а также в атмосфере азота, гелия, аргона и других инертных газов, или же на воздухе в присутствии кислорода. При нагревании в вакууме или инертной атмосфере происходит лишь термический распад полимеров. В атмосфере воздуха или кислорода большую роль играют окислительные превращения. Поэтому результаты динамического термогравиметрического анализа, проведенного в различных условиях, обычно сильно различаются. Термостойкость, определенная в присутствии кислорода, всегда ниже, чем в инертной атмосфере, как это можно видеть на рис. 151, на котором приведена термогравиграмма для полихиноксалина [25]. Не только начало потери веса, но и весь процесс термического распада на воздухе вследствие присутствия кислорода протекает гораздо быстрее.

У некоторых полимеров при нагревании в атмосфере воздуха вследствие окисления образуются нелетучие продукты окисления и тогда вместо потерь в весе имеет место увеличение в весе взятой навески. Подобная картина наблюдается у полиэтилена (см. рис. 137), а также у некоторых полисиланов и борорганических полимеров, как это показано на рис. 152. На первом этапе преобладают окислительные превращения, в результате которых полисилан превращается в полисилоксан по реакции

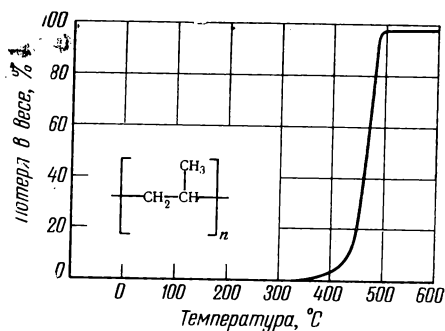


При дальнейшем повышении температуры до 500° С и выше происходит образование летучих продуктов, приводящее к понижению веса исследуемого образца [41].

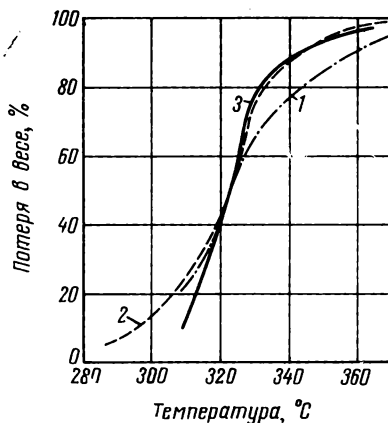
Следует отметить большое влияние неорганических примесей на термостойкость полимера. На рис. 153 и 154 показано изменение термостойкости целлюлозы под влиянием огнестойких пропиток. Как мы видим, неорганические соли сильно снижают термостойкость целлюлозы [27].

Влияние оснований на термостойкость фторсиликонов показано на рис. 155. Как видно, наличие едкого кали в полимере сильно снижает температуру распада полимера по сравнению с таким же полимером, не содержащим примесей [28].

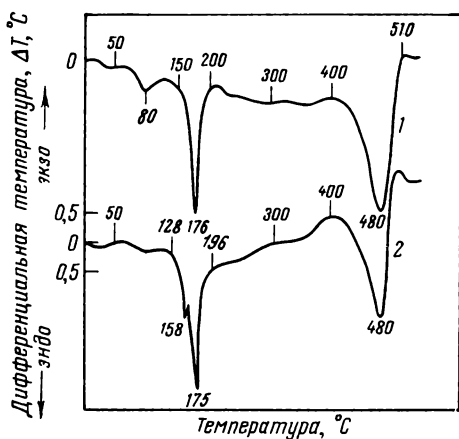
У некоторых полимеров при проведении термогравиметрического анализа потеря в весе начинается уже при довольно низких температурах. Обычно это связано с удалением гигроскопической воды или с протеканием реакций, приводящих к образованию воды или других летучих продуктов. На рис. 156 приведены термогравиметрические кривые для полигидразида



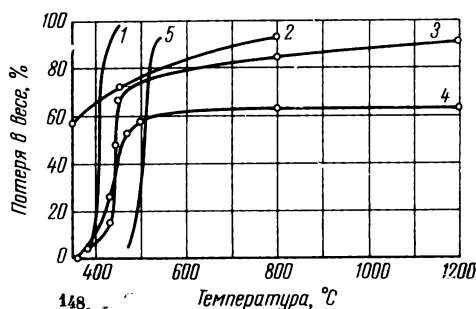
144.



147.



145.



148.

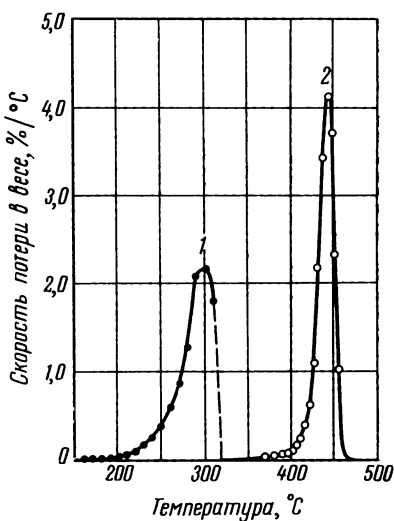
Рис. 144. Динамический термогравиметрический анализ полипропилена [21]
Скорость нагревания 1 град/мин, в атмосфере азота

Рис. 145. Дифференциальный термический анализ полипропилена [12]
1 — полимер в виде блока; 2 — полимер в виде вытянутого волокна. Скорость нагревания 10 град/мин, в атмосфере азота

Рис. 146. Дифференциальный термогравиметрический анализ парафина (1) и полиэтилена (2) (в атмосфере азота) [14]

Рис. 147. Изотермический термогравиметрический анализ синтетического полиизопрена (1) натурального каучука (цис-полиизопрен) (2) и гуттаперчи (транс-полиизопрен) (3) (в атмосфере азота) [5]

Рис. 148. Изотермический термогравиметрический анализ полиметилена (1), политетрафторэтилена (2), полиакрилонитрила (3), поливинилденфторида (4) и политривинилбензола (5) [153]



146.

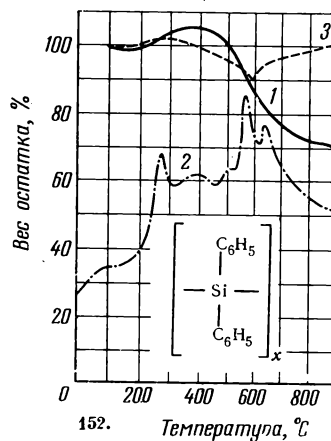
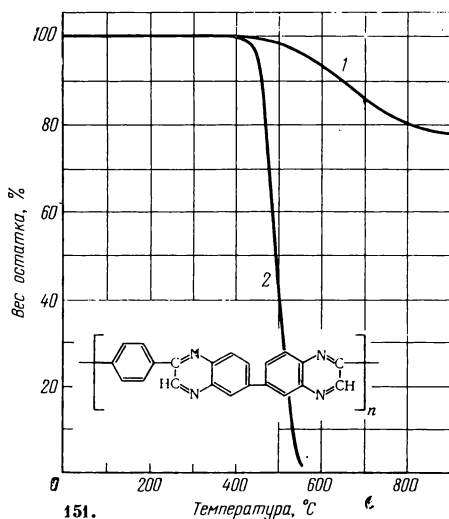
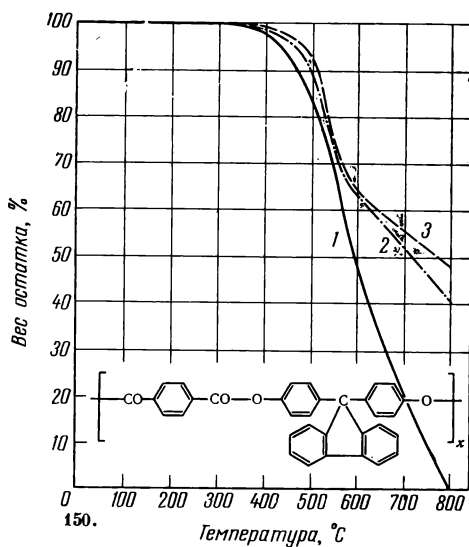
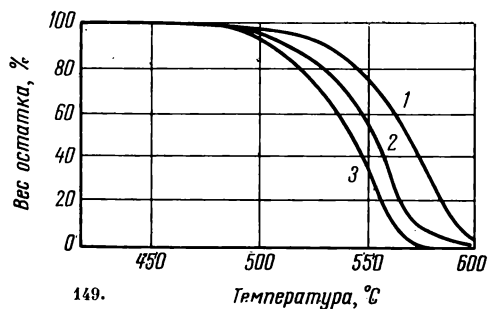


Рис. 149. Динамический термогравиметрический анализ политетрафторэтилена при различной скорости нагрева [154]

1 — 4 град/мин;
2 — 2 град/мин;
3 — 1 град/мин

Рис. 150. Динамический термогравиметрический анализ полиарилата при различной скорости нагрева

1 — 4 град/мин;
2 — 8 град/мин;
3 — 18,0 град/мин

Рис. 151. Динамический термогравиметрический анализ поли-2,2'-(1,4-фенилен)-6,6'-дихиноксалина

1 — в атмосфере азота; 2 — в атмосфере воздуха [25].
Скорость нагрева 1,5 град/мин

Рис. 152. Динамический термогравиметрический анализ полидифенилсилена [132]

1 — динамический термогравиметрический анализ; 2 — дифференциальный термический анализ; 3 — дифференциальный термогравиметрический анализ.
Скорость нагрева 9 град/мин, в атмосфере воздуха

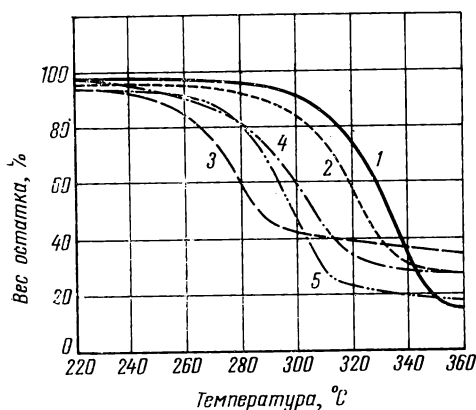


Рис. 153. Динамический термогравиметрический анализ α -целлюлозы, предварительно обработанной следующими огнестойкими пропитками [27]
1 — исходная целлюлоза; 2 — 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3 — 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 4 — 2% KHCO_3 ; 5 — 2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
Нагревание в вакууме

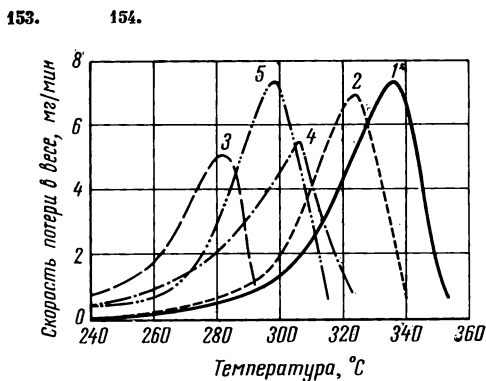
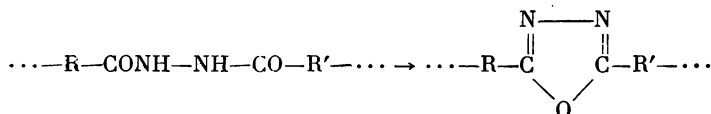


Рис. 154. Дифференциальный термогравиметрический анализ α -целлюлозы, предварительно пропитанной следующими огнестойкими пропитками
1 — исходная целлюлоза; 2 — 2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3 — 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; 4 — 2% KHCO_3 ; 5 — 2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
Нагревание в вакууме

(кривая 1) и полиоксадиазола (кривая 2). Известно, что при нагревании полигидразидов происходит отщепление воды с образованием полиоксадиазолов.



На кривой 1 видно выделение воды для полигидразидов. Образующиеся полиоксадиазолы (см. кривую 2) совсем по другому ведут себя при нагревании [22].

При проведении термогравиметрического анализа в вакууме величина вакуума играет существенную роль, как это показано на рис. 157. При этом важно отметить, что присутствие паров мономера замедляет разложение (кривая 3).

При проведении термического анализа в атмосфере инертного газа, при непрерывном удалении продуктов пиролиза процесс происходит так же, как и в вакууме [29]. Разница между температурой разложения в вакууме и в атмосфере азота при изотермических условиях невелика и составляет $\sim 30^\circ\text{C}$, в то время как при непрерывном повышении температуры (5 град/мин) разница достигает 60°C и более, как это видно на рис. 158 [155].

Динамический термогравиметрический анализ сополимеров дает своеобразную картину. По кривой ДТГА можно судить не только о составе сополимера, но и о количественном соотношении мономеров, из которых был получен сополимер. На рис. 159 для примера приведены результаты динамического термогравиметрического анализа сополимера этилена с винилацетатом [59]. Из этого рисунка видно, что сначала отщепляется винилацетат (23%), и только затем начинается распад полиэтилена.

! Особенно ценные данные о механизме термического распада полимеров дает исследование жидких и газообразных продуктов, выделяющихся при термодеструкции полимеров.

Анализ летучих продуктов можно производить как масс-спектрометрическим методом [40—42], так и с помощью хроматографии [43].

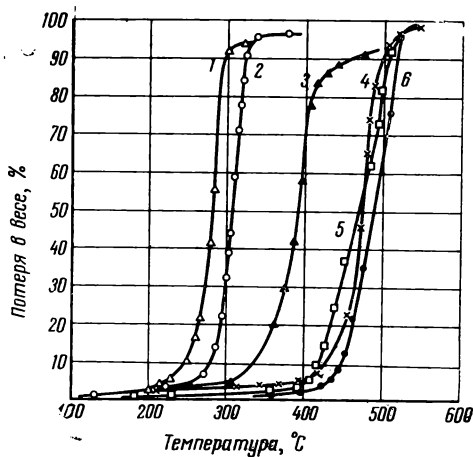


Рис. 155. Влияние основания, находящегося в полимере, на стабильность фторсиликона [28]

- 1 — фторсиликон В + 0,75% КОН;
- 2 — фторсиликон А;
- 3 — фторсиликон А + 5% Al_2O_3 ;
- 4 — фторсиликон А, нейтрализованный разбавленной HCl , промытый водой и высушенный;
- 5 — фторсиликон А, промытый и высушенный;
- 6 — фторсиликон В

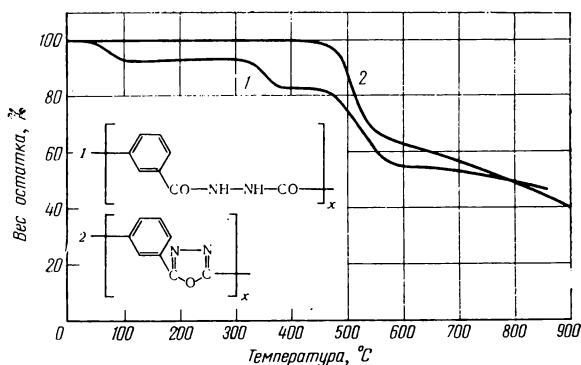


Рис. 156. Динамический термогравиметрический анализ [22]

- 1 — поли-[(1,3-фенилен)гидразида]; 2 — поли-[(1,3-фенилен)оксадиазола]

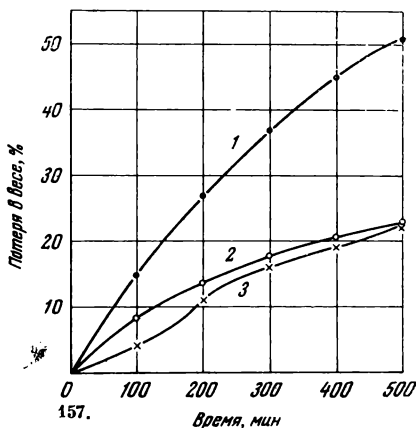


Рис. 157. Термогравиметрический анализ политетрафторэтилена в вакууме [155]

- 1 — 10 мм рт. ст.; 2 — 35 мм рт. ст.; 3 — 35 мм рт. ст. в присутствии тетрафторэтилена

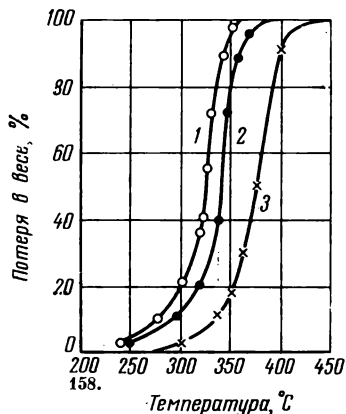


Рис. 158. Термогравиметрический анализ полиметилметакрилата в различных условиях [155]

- 1 — в вакууме 10^{-4} мм рт. ст., при изотермической выдержке в течение 30 мин.; 2 — в атмосфере азота, при изотермической выдержке в течение 30 мин.; 3 — в атмосфере азота, при непрерывном повышении температуры со скоростью 5 град/мин

Рис. 159. Динамический термогравиметрический анализ сополимера этилена с винилацетатом [59]

Нагревание в атмосфере азота со скоростью 3 град/мин

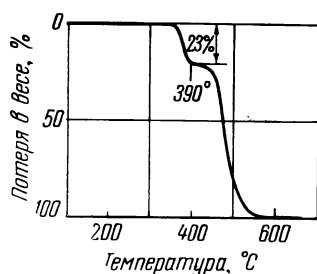
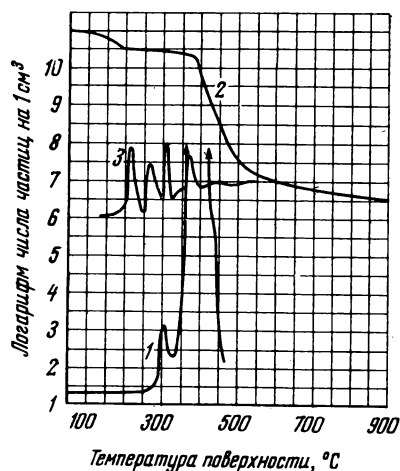


Рис. 160. Термический анализ методом конденсированных частиц (1), динамический термогравиметрический (2) и дифференциальный термический анализ (3) координационного полимера цинка с 4,4'-бис-тиопиколинамидодибензофеноном [58]



Марфи и Дойл [58] разработали новый метод термического анализа полимеров — метод конденсированных частиц, основанный на определении конденсированных частиц, образующихся при термическом распаде полимера. Этот метод особенно удобен для определения температуры начала деструкции. На рис. 160 для сравнения приведены результаты определения термостойкости координационного полимера цинка с 4,4'-бис-тиопиколинамидодибензофеноном, полученные методом конденсированных частиц (ТКЧ), динамическим термогравиметрическим анализом (ДТГА) и дифференциальным термическим анализом (БТА).

Изотермический термогравиметрический анализ

Количественную оценку термостойкости можно получить также посредством изотермического термогравиметрического анализа (ИТГА) по потере веса полимера при нагревании его определенное время при заданных температурах. Нагревание проводят либо в атмосфере инертного газа, либо на воздухе. В первом случае мы имеем дело с чисто термическим разрушением полимера, во втором — с термоокислительным распадом. Нагревание можно проводить также и в вакууме, что дает результаты, аналогичные получаемым в инертном газе.

На рис. 161 приведены результаты изотермического термогравиметрического анализа двух сополимеров карборанилсилоксанов [35].

В табл. 88 приведены температуры полураспада (T_{50}) полимеров, т. е. температуры, при которых полимеры, по измерениям Мадорского, теряют половину своего веса, при воздействии этой температуры в течение 30 мин. в вакууме [31, 32].

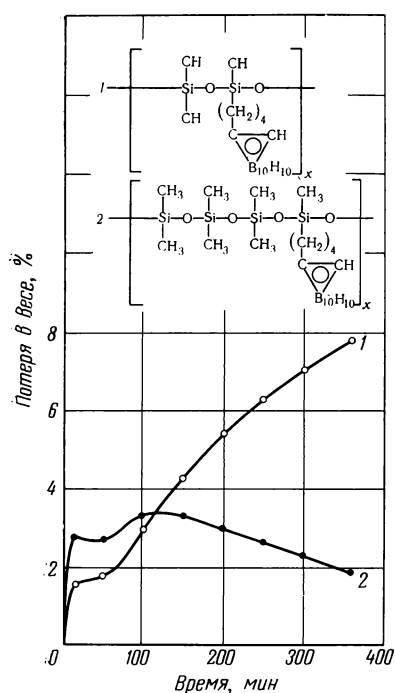


Рис. 161. Изотермический термогравиметрический анализ карборанил-силоксановых сополимеров [35]

Нагревание при 300° С

Т а б л и ц а 88

Термостойкость полимеров, определенная по методу изотермического термогравиметрического анализа

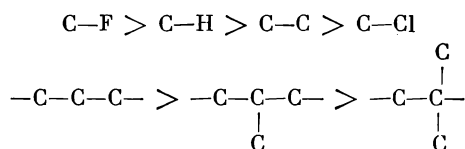
Полимер	Структура	Т. размягч., °С	T_{50}^{***} , °С	K_{350}^* , % в мин.	E^{**} , ккал/моль	Выход мономера, %
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	327	509	$2 \cdot 10^{-6}$	81	95
Поли- <i>n</i> -ксилилен	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	380—400	432	0,002	73	0
Полибензил	$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	260—280	430	0,06	50	0
Поліэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	135	404	0,008	63	0,025
Полістирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	145—160	364	0,24	55	40
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	155—180	327	5,2	52	95
Поли- α -метилстирол	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$	160	286	226	55	95

* K_{350} — скорость выделения паров при 350° С.

** E — энергия активации разложения.

*** Потеря половины веса образца в течение 30 мин.

На основании этих данных Мадорский [31, 32] предложил следующий ряд изменений термической устойчивости отдельных связей и групп:



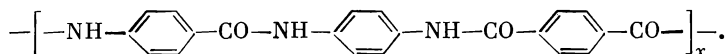
Наконец, для оценки термостойкости часто используется метод, в котором исследуемый образец подвергается воздействию определенных температур на воздухе в течение определенного времени и определяется при этом потеря в весе полимера. В табл. 89 приведены потери в весе некоторых полимеров при нагревании на воздухе в течение 24 час. при разных температурах [33].

Т а б л и ц а 89
Потери веса полимеров при различных температурах за 24 часа

Полимер	Потеря веса, %			
	250° С	350° С	400° С	450° С
Полифенилсилоксан	3,8	10,0	27,0	43,5
Полдиметилполифенилсилоксан	7,2	22,8	36,0	44,7
Полидиэтилполифенилсилоксан	8,3	30,2	38,0	—
Политетрафторэтилен	1,3	2,1	2,5	45,7
Политрифторхлорэтилен	4,6	98,9	—	—
Полиэтилентерефталат	5,3	68,0	—	—
Эпоксидный полимер	22,7	93,1	—	—
Капрон	55,5	94,3	—	—

Иногда термостойкость полимеров оценивается по изменению механических свойств полимеров при нагревании.

Так, для волокна после выдерживания его на воздухе при определенной температуре определяют его прочность, выражая ее в процентах от исходной. В табл. 90 приведены результаты такого исследования термостойкости полиамидного волокна на основе полимера строения



Техель [34] указывает на то, что при оценке термостойкости высокомолекулярных соединений необходимо учитывать не только максимальную температуру, при которой существенно не ухудшаются определенные свойства материала, но и время выдержки при этой температуре, а также условия, при которых осуществляется нагрев полимера. Допустимое время выдержки полимера существенно зависит от температуры.

Ниже для примера приведено допустимое время выдержки фенолформальдегидных полимеров при различных температурах:

Температура, °С	Время
1000—1500	Секунды
500—1000	Минуты
250— 500	Часы
200— 250	Сутки
< 200	Длительно

Т а б л и ц а 90

Термостойкость полиамидного волокна [56]

Время нагревания, часы	Прочность, % от исходной после выдержки волокна на воздухе			
	300° С	400° С	450° С	500° С
0,25	—	—	45	2,3
0,5	—	—	3,0	1,8
1,0	—	66	См. *	См. *
1,5	—	58	—	—
3,0	—	44	—	—
4,0	99	—	—	—
6,0	—	14	—	—
17,0	88	См. *	—	—
24,0	78	—	—	—
40,0	74	—	—	—
72,0	42	—	—	—
168,0	26	—	—	—

* В этих условиях волокно разрушается.

Термостойкость слоистых фенопластов со стеклянным или асбестовым наполнителем обычно характеризуют изменением механических свойств материала при нагревании в течение определенного времени.

При условии полной стандартизации технологии изготовления слоистых пластиков Джефрей и др. [36, 119] получили сравнительные данные о термических свойствах некоторых смол. Было установлено, что так называемые термостойкие фенопласты сохраняют свои механические свойства при 175° С в течение неопределенно долгого времени и при 200° С — в течение нескольких сотен часов. Выше 200° С механическая прочность пластиков резко падает, за исключением фенопластов, модифицированных кремнийорганическими соединениями, которые сохраняют прочность при 250° С в течение короткого времени.

Предварительная обработка стекловолокна соединениями силана также повышает термостойкость системы. Повышение основности и концентрации катализатора в процессе изготовления резольных смол снижает термостабильность пластмасс.

Термоволюметрический анализ

Кроме указанных весовых методов, реакция деструкции полимеров может быть исследована методами, основанными на измерении давления газообразных продуктов, образующихся при термическом распаде полимеров [30, 45—47].

На рис. 162 показана сравнительная скорость распада трех полимеров, определенная по давлению выделяющихся газов. Видно, что полиарилат Д-2 является весьма термостойким даже при 400° С [46].

На рис. 163 показана кинетика деструкции некоторых полиарилатов, определенная по возрастанию давления выделяющихся газов [30]. Как видно из этого рисунка, полиарилат ТФ (терефталевая кислота + фенолфталеин) разлагается значительно меньше, чем полиарилат ИФ (изофталевая кислота + фенолфталеин). В последнем случае возрастание давления происходит быстрее и сама величина давления имеет большее абсолютное

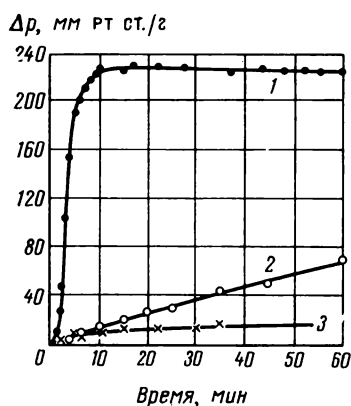


Рис. 162. Скорость термической деструкции некоторых полимеров на основе диана при 400° С, определенная по давлению выделяющихся газов [48]

1 — эпоксидный полимер (ЭД-6), отвержденный малеиновым ангидридом; 2 — поликарбонат диана; 3 — полиарилат Д-2

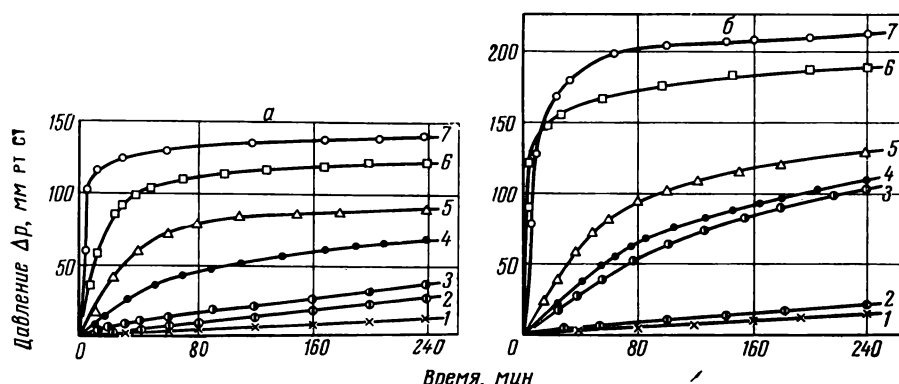


Рис. 163. Кинетика деструкции полиарилатов, определенная по возрастанию давления в закрытой системе [30]

а — полиарилат фенолфталеина и терефталевой кислоты; б — полиарилат фенолфталеина и изопталеиновой кислоты

Температура нагревания: 1 — 350°; 2 — 375°; 3 — 400°; 4 — 425°; 5 — 450°; 6 — 475°; 7 — 500° С

значение, что говорит о большей термостойкости полиарилата на основе терефталевой кислоты.

Однако этот метод может быть использован лишь при более детальном изучении деструкции полимеров. Его недостатком является то, что он не дает представления о всем процессе разложения, особенно на последних его этапах.

Иногда для определения термостойкости полимер нагревают в среде высококипящего органического растворителя [34]. При нагревании образца полиэтилена в дибутилфталате выделение летучих не наблюдается до 340° С, а при нагревании образца в трикрезилфосфате — до 410° С. При выдержке этого образца в течение 86 час. при 255° С в сухом воздухе потеря веса не наблюдалась.

Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ основан на измерении тепловых эффектов, возникающих при определенных температурах, в процессе непрерывного нагревания образца полимера [3, 6, 7, 44, 49].

Тепловые эффекты имеют место как при достижении температуры, соответствующей фазовым и нефазовым переходам (плавление, стеклование), так и при распаде или окислении полимера.

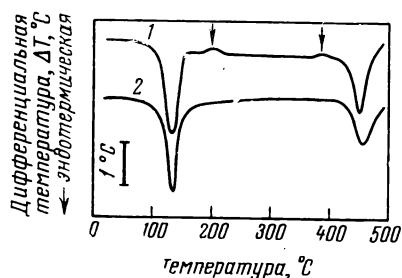
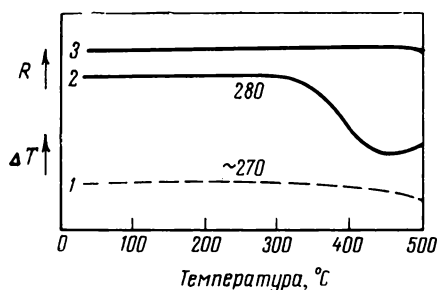


Рис. 164. Дифференциальный термический анализ полиэтилена низкого давления

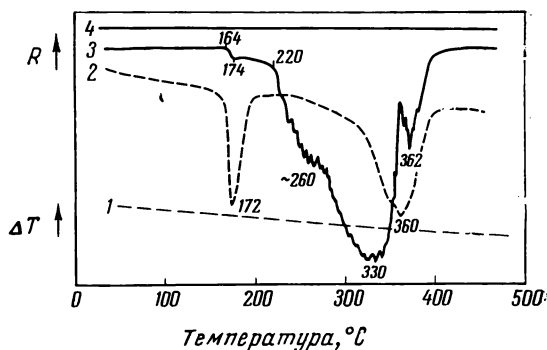
1 — в атмосфере воздуха;
2 — в атмосфере азота



165.

Рис. 165. Дифференциальный термический и электротермический анализ (ДТА—ЭТА) полиимида [39]

1 — кривая разности температур; 2 — кривая омического сопротивления; 3 — нулевая линия ЭТА



166.

Рис. 166. Дифференциальный термический и электротермический анализ (ДТА—ЭТА) полиформальдегида [39]

1 — нулевая линия ДТА; 2 — кривая ДТА; 3 — кривая ЭТА; 4 — нулевая линия ЭТА

Нагревание можно проводить как в инертной атмосфере или в вакууме, так и в присутствии кислорода. В последнем случае используют воздушную атмосферу или же воздух, обогащенный кислородом, иногда даже при повышенном давлении, что приводит к весьма интенсивному процессу термоокислительного распада.

Отмечена отчетливая разница между результатами дифференциального термического анализа в инертной атмосфере и на воздухе.

На рис. 164 приведены результаты дифференциального термического анализа для полиэтилена низкого давления. На кривой, полученной в атмосфере азота, имеются только два эндотермических пика, в то время как на кривой, полученной на воздухе, помимо этих пиков имеются два экзотермических пика, обозначенных стрелками, которые указывают на протекание окислительных превращений [14].

Предложен новый метод электротермического анализа термореактивных полимеров, позволяющий получить новые данные о механизме разложения сложных полимеров и определить энергию активации распада [38].

Шью [39] сконструировал установку для одновременного проведения дифференциального термического анализа и динамического электротермического анализа. Благодаря применению специальной ячейки в этой установке возможно определение теплосодержания и электропроводности как функции температуры для одного и того же образца полимера. Эта методика обеспечивает большую чувствительность при изучении термостойкости полимеров, чем обычные методы дифференциального термического анализа [39].

На рис. 165 приведена ДТА—ЭТА-термограмма полиимида, на которой ясно виден эндотермический пик, начинающийся примерно при 270°С и продолжающийся вплоть до 460°С.

На рис. 166 приведена ДТА — ЭТА-термограмма полиформальдегида, на которой ясно виден эндотермический пик при 172°C , соответствующий плавлению, а интенсивный и широкий пик при 360°C соответствует деполимеризации. Начало деполимеризации точно определить невозможно из-за нечеткого протекания процесса и наклона нулевой линии. На кривой ЭТА происходит увеличение проводимости при $164\text{--}174^{\circ}\text{C}$, что указывает на начало плавления полимера. Далее проводимость медленно увеличивается, а при 220°C резко возрастает, образуя сплошной пик с максимумом, лежащим при температуре около 330°C , которому примерно соответствует максимальная скорость деполимеризации. Наличие пиков при 260 и 362°C указывает на более сложный механизм деполимеризации, чем кривая ДТА. Таким образом, мы видим, что одновременное проведение ДТА и ЭТА весьма расширяет объем получаемой информации по сравнению с одним лишь методом ДТА.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Величины термостойкости, полученные одним из перечисленных выше способов, могут быть выражены в виде графиков или различных цифровых величин.

Результаты дифференциального термического анализа обычно выражают в виде графика, как это показано на рис. 138, 139, 144, 145, 151.

Термостойкость полимеров исчерпывающе характеризуется кривой динамического термогравиметрического анализа (ДТГА), получаемой с помощью различных весов. Однако сведения, даваемые кривой ДТГА, часто необходимо выразить более кратко в каких-либо цифровых индексах. В этих случаях нередко термостойкость выражают цифровыми величинами, характеризующими различные точки кривой ДТГА [50]. Вместе с тем всегда необходимо указывать условия, в которых проводилось определение (воздух, азот и т. п.). Поэтому мы будем обозначать термостойкость буквой \mathcal{T} в сочетании с буквой «в» ($\mathcal{T}_в$) при определении на воздухе или в сочетании с «и» ($\mathcal{T}_и$) при определении в инертной атмосфере или в вакууме.

На рис. 167 дана обычная кривая ДТГА и указаны точки, чаще всего применяемые для характеристики термостойкости полимеров. Это температуры, при которых либо начинается потеря в весе (\mathcal{T}_0), либо достигается определенная величина этих потерь: 10% (\mathcal{T}_{10}), 20% (\mathcal{T}_{20}), 30% (\mathcal{T}_{30}), 50% (\mathcal{T}_{50}) и т. п.

Можно характеризовать термостойкость также по потере в весе, которая достигается при определенной температуре (B), в зависимости от среды это будет $B_в$ или $B_и$. На рис. 167 показаны соответствующие точки.

Следует отметить, что употребление одного какого-либо из цифровых индексов характеризует термостойкость неполно. Это всегда нужно

Рис. 167. Характеристические точки термогравиметрической кривой [50]

Температура разложения (\mathcal{T}): \mathcal{T}_0 — точка начала разложения; \mathcal{T}_{10} — точка 10%-ной потери веса; \mathcal{T}_{50} — точка 50%-ной потери веса; \mathcal{T}_{100} — точка полного улетучивания полимера

Распад при определенной температуре B : B_{400} — потеря в весе при 400°C ; B_{500} — то же при 500°C ; B_{600} — то же, при 600°C ; B_{700} — то же, при 700°C

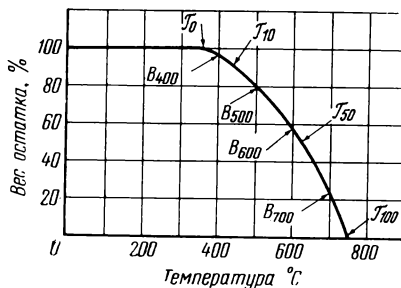


Таблица 91

Термостойкость некоторых полимеров, определенная по данным термогравиметрического анализа в атмосфере азота

Полимер	Т. разл., °C			Распад при определенной температуре, %		
	T_{H_0}	$T_{H_{10}}$	$T_{H_{50}}$	$B_{H_{300}}$	$B_{H_{400}}$	$B_{H_{500}}$
Полиэтилен	320	375	405	0	40	100
Полипропилен	300	340	380	0	3	92
<i>цис</i> -Полибутадиен	280	350	410	5	40	—
<i>цис</i> -1,4-Полиизопрен	270	296	324	13	—	—
Полистирол	310	340	365	0	100	—
Поливинилфторид	350	370	390	0	66	4
Поливинилхлорид	170	210	270	55	58	60
Поливиниловый спирт	220	250	280	55	68	83
Полиметилметакрилат	270	300	350	10	100	—
Целлюлоза	280	310	330	10	—	—
Полигексаметиленадипинамид	350	410	420	0	7	98
Полиакрилонитрил	298	300	450	10	45	53
Поли-[2,6-диметилфенилен-оксид]	450	470	480	0	0	57
Поли-ε-капронамид	350	405	430	0	7	98
Полиэтилентерефталат	390	428	450	0	0	78
Поликарбонат диана	426	494	—	—	—	—
Полидиантерефталат	400	470	510	0	0	40
Полифенолфталеинтерефталат	350	510	530	0	0	8
Поли-(<i>м</i> -фенилен)-5,5-дибензизмидазол	500	660	—	0	0	0
Пипириомеллитимид	420	560	—	0	0	4
Поли-(<i>м</i> -фенилен)-2,5-оксадиазол	410	470	550	3	5	300
Политетрафторэтилен	400	450	500	0	10	40

Таблица 92

Термостойкость полимеров на основе 4,4'-(2,2-бутилиден)дифенилной кислоты, определенная в атмосфере азота и на воздухе [53]

Второй компонент	В атмосфере азота		На воздухе	
	T_{H_0} , °C	$T_{H_{10}}$, °C	T_{B_0} , °C	$T_{B_{10}}$, °C
Гексаметилендиамин	359	437	353	435
4,4'-(2,2-Изопропилиден) дианилин	425	486	374	451
Пиперазин	425	465	297	426
Диан (<i>бис</i> -фенол А)	430	475	348	413
Поликарбонат диана	426	494	367	469

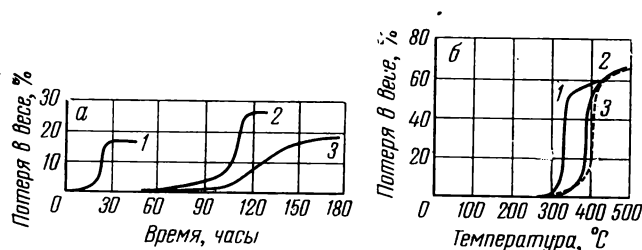


Рис. 168. Сопоставление результатов изотермического (а) и динамического (б) термогравиметрического анализа эпоксидных полимеров, полученных с различными отвердителями [59]

1 — диаминодифенилметан; 2 — комплекс BF₃ — моноэтаноламин; 3 — метилнадиловый ангидрид.

а — температура 204° С; б — скорость нагревания 3,7 град/мин

учитывать при употреблении указанных индексов. Однако перед графиками они имеют несомненное преимущество, заключающееся в их краткости [50].

Для иллюстрации в табл. 91 приведена термостойкость ряда полимеров, определенная с помощью термогравиметрического анализа и выраженная в виде различных индексов.

Еще раз отметим, что величины термостойкости, определенные в инертной атмосфере ($T_{\text{и}}$) и на воздухе ($T_{\text{в}}$), значительно отличаются друг от друга, что следует всегда иметь в виду. Для иллюстрации тех различий, какие имеют место в величинах термостойкости, определенных в инертной среде или на воздухе, в табл. 92 мы приводим несколько примеров.

Результаты изотермического термогравиметрического анализа выражают обычно в виде семейства кривых, каждая из которых получается при одной определенной температуре. Изотермический термогравиметрический анализ позволяет более ясно установить термостойкость полимера, поскольку позволяет судить о скорости разложения полимера и является хорошим дополнением к ДТА. На рис. 168 приведены результаты изотермического и динамического термогравиметрического анализа для одних и тех же эпоксидных полимеров. Как видно из этого рисунка, термостойкость этих трех полимеров на основании динамического ТГА очень близка, в то время как изотермический анализ показывает существенные отличия в их термостойкости.

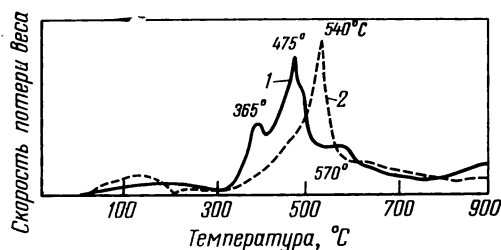


Рис. 169. Дифференциальный термогравиметрический анализ фенолфталеин-формальдегидного (1) и фенолформальдегидного (2) полимеров

Горовиц и др. [51] предложили для характеристики термостойкости полимеров применять «температуру разложения», соответствующую температуре начала быстрой потери веса при нагревании.

Дойл [52] предложил для характеристики термостойкости полимеров применять индекс термостойкости, носящий название интегральная процедурная температура разложения ($ipdt$), которая имеет практическое

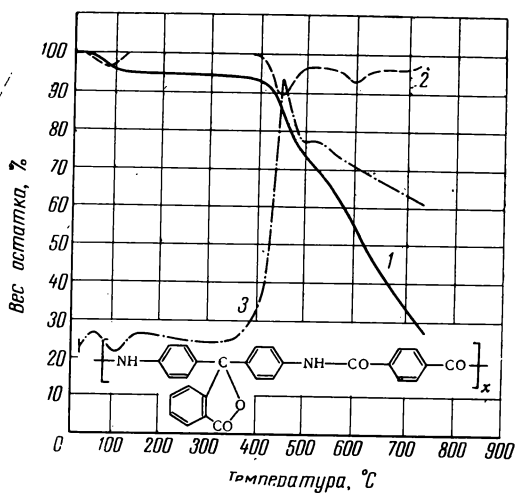


Рис. 170. Динамический термогравиметрический (1), дифференциальный термогравиметрический (2) и дифференциальный термический (3) анализ полиамида [26]

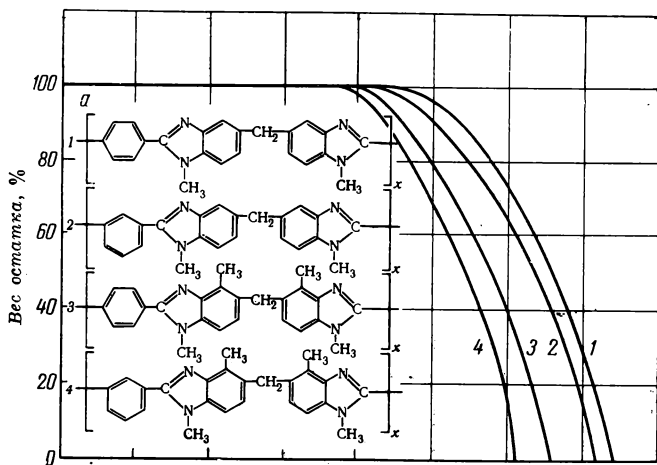
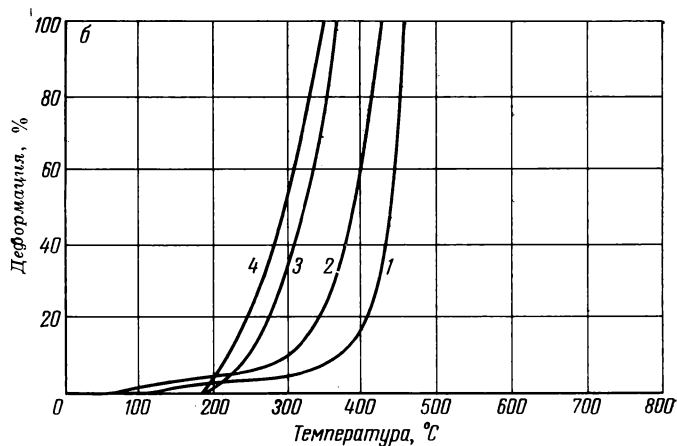


Рис. 171. Динамический термомеханограмметрический анализ полибензимидазолов [54]
а — термогравиметрические кривые; б — термомеханические кривые

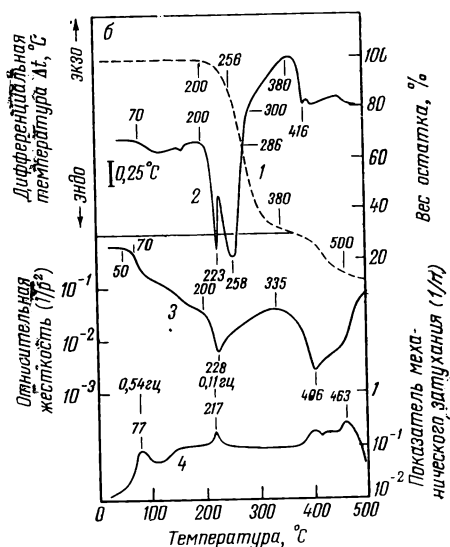
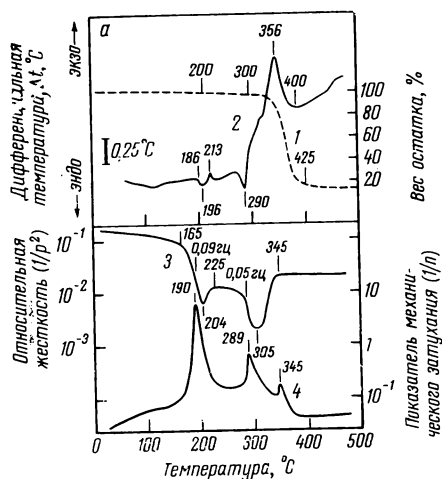


Рис. 172. Термограмма триацетилцеллюлозы (а) и поливинилового спирта (б) [57]

1 — динамический термогравиметрический анализ; 2 — дифференциальный термический анализ; 3 — относительная жесткость; 4 — показатель механического затухания

значение как интегральная температура улетучивания половины образца. Ниже приведены значения $ipdt$ (в °C) для некоторых полимеров:

Полистирол	395	Сополимер трифторхлорэтилена	
Эпоксиды, отвержденные малеиновым ангидридом	405	с винилиденфторидом (кель Ф) . . .	410
Полиметилметакрилат	345	Сополимер винилиденфторида	
Полигексаметиленадипинамид . . .	419	с перфторпропиленом (вайтон А) . .	460
Политетрафторэтилен	555	Силиконовый каучук	505

Результаты динамического термогравиметрического анализа часто выражают в форме дифференциального термогравиметрического анализа, как это показано на рис. 169 [77] (см. также рис. 146). Для более полной картины на графике эту кривую нередко совмещают с кривой динамического термогравиметрического анализа и с кривой дифференциального термического анализа (см. рис. 152, 170) [173, 182].

Бывает весьма полезно совместить результаты термогравиметрического анализа с результатами термомеханического исследования, как это показано на рис. 171 [54]. На этом рисунке отчетливо видно, что температура размягчения метилзамещенных полибензимидазолов лежит ниже их температуры распада. Такой обобщенный метод исследования можно назвать динамической термомеханогравитометрией (ДТМГ) [54].

В последнее время при исследовании термостойких волокнообразующих полимеров наряду с ДТГА и ДТА определяют также с помощью термомеханического торсионного метода (ТТМ) относительную жесткость ($1/p^2$) и показатель механического затухания ($1/n$) и наносят все четыре кривые на один рисунок [57]. Для примера такие термограммы для триацетилцеллюлозы и поливинилового спирта приведены на рис. 172.

Эти термограммы дают представление не только о термостойкости полимера, но и о его механических свойствах при высоких температурах.

ДЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Потерю в весе нельзя использовать в качестве единственного критерия термостойкости. Данные термогравиметрического анализа, часто используемые для характеристики термостойкости, не позволяют в полной мере судить о свойствах полимера при высоких температурах и могут использоваться лишь в лабораторных целях как метод сравнительного исследования. Для практических целей более важной является длительная термостойкость. Некоторое представление о длительной термостойкости может дать изотермический термогравиметрический анализ полимеров, как это показано в ряде случаев (см. стр. 217).

Для точного и полного определения длительной термостойкости полимеров и пластмасс необходимо исследовать зависимость всех технически важных свойств материала (предел прочности при растяжении, модуль упругости, ударной вязкости, разрывного удлинения, диэлектрической проницаемости, прозрачности) от продолжительности старения при различных температурах, с учетом того обстоятельства, что термостойкость зависит также от присутствия воздуха, влаги и освещенности. Как правило, термостойкость большинства полимеров в вакууме или в атмосфере инертного газа выше, чем на воздухе.

Необходимо учитывать, что химические реакции распада полимеров протекают и при более низких температурах, чем температура их термического распада, обозначаемая как термостойкость. Поэтому у одного и того же полимера при более длительном воздействии более низкой температуры можно найти такие же изменения, как и при кратковременном воздействии более высокой температуры. Следовательно, для полной характеристики термостойкости полимера нужно знать не только температуру, но и время, в течение которого полимер может подвергаться воздействию этой температуры без заметного изменения своей прочности, что и обозначается обычно как «длительная термостойкость».

На рис. 173 показано, как изменяется термостойкость Н-пленки (кривая 1) и пленки из полифениленоксида (кривая 2) в зависимости от продолжительности воздействия данной температуры [60]. С помощью этого графика можно определить, как долго эти полимеры могут выдерживать определенную температуру или каково значение максимальной температуры при данной продолжительности ее воздействия, когда еще не происходит значительного снижения механической прочности полимера. Таким образом, ясно, что для полной характеристики термостойкости полимера необходимо знать не только температуру, но и время ее воздействия на полимер. Поскольку эти исследования весьма продолжительны, на практике часто определяют поведение материала в течение 30 дней, а затем, пользуясь графиком (см. рис. 173), экстраполируют эти данные на более длительный период (1 год, 10 лет и т. д.).

Длительная термостойкость и температура размягчения полимеров не находятся друг с другом в прямой связи, как это можно видеть из данных табл. 93, где сопоставлены эти величины для ряда полимеров [60].

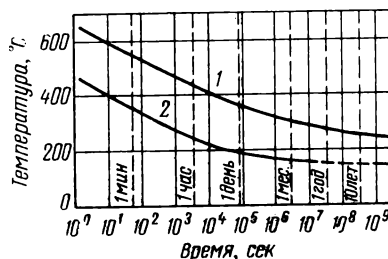


Рис. 173. Длительная термостойкость полиимидной пленки (Н-пленки) (1) и пленки из полифениленоксида (ПФО) (2) [160], выраженная временем, за которое прочность пленки на разрыв уменьшается вдвое при данной температуре

Т а б л и ц а 93

Длительная термостойкость и температура размягчения ряда полимеров [60]

Полимер	Длительная термостойкость, °C	Т. размягч., °C
Полигексаметиленадипинамид (найлон-6,6)	80—100	220—260
Поли- <i>n</i> -ксилилен	95	400
Полиэтилентерефталат (лавсан, терилен, майлар)	130	260
Поликарбонат дифенилолпропана	135	165
Поли-2,6-диметилфениленовый эфир	140	220—230
Полисульфон (на основе дифенилолпропана и дифенилсульфона)	140	175
Полиэфиримид	160—180	См.*
Полиамидоимид	150—180	См.*
Полисилоксан	180—200	—30 до +200
Вайтон А (сополимер гексафторпропилена и винилиденфторида)	180—200	—50
Политетрафторэтилен	250	Т. пл. 330 Т. стекл. —85
Полиимид (из пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира)	250	800

* Не плавится (трехмер.)

Т а б л и ц а 94

Предельные рабочие температуры для ненаполненных полимеров при эксплуатации в течение 25 000 и 200 час.

Полимер	Предельная температура, °C	
	25 000 час.	200 час.
Эпоксидные полимеры	80—130	140—250
Сшитые полиуретаны	100—130	—
Поликарбонаты	100—130	—
Полиэфиры терефталевой кислоты	110—150	180—250
Полифениленоксид	130—150	160—180
Фторэластомеры	130—170	200—260
Силоксановые эластомеры	130—180	200—280
Силоксановые полимеры	150—200	220—300
Полимеры фторированных углеводов	150—220	230—300
Дифенилоксидные полимеры	180—220	230—300
Полиимиды	180—240	300—350

Т а б л и ц а 95
Термостойкость различных эластомеров [191]

Полимер	Структура цепи	Максимальная рабочая температура, °C
Натуральный каучук	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	160; 130
Сополимер бутадиена со стиролом (70:30) (СКС — 30)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	170; 140
Полихлоропрен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	150—180
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом (САН)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	150—170
Сополимер этилена с пропиленом	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	200
Хлорсульфурированный полиэтилен	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2\text{CH})_m-$ $\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$	200
Полиэфируретаны	$-(\text{CH}_2)_n\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHRNH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$	100; 120
Тиоколы	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \text{ и др.}$	120; 180
Сополимер бутилакрилата с акрилонитрилом	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{CN} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	200
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	~100
Бутилкаучук	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ (m = 2 \div 5) \end{array}$	190; 150
Сополимеры фторолефинов	а) $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CClF}-\text{CF}_2-$ б) $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}-$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CF}_3 \end{array}$	205 315
Полиперфторалкоксиакрилаты	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{OCF}_3 \end{array}$	230
Продукт поликонденсации гексафторпентандиола с дикарбоновыми кислотами	$-\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CORCOO}-$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{F}_5 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	150; 200 350; 410 (кратковременно)
Фторкаучуки с триазиновыми кольцами	$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{C}_4\text{N}_3-$	510 (10 мин.)
Сополимер трифторнитрометана с тетрафторэтиленом	$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2- \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	180

По величине длительной термостойкости полимеры разделяют на следующие пять групп:

1) ниже 100°C (полиамиды, полистирол, поливинилхлорид и другие карбоцепные термопласты);

2) $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$ (ароматические полиэфир, поликарбонаты, полифениленоксиды);

3) $150\text{--}180^{\circ}\text{C}$ (модифицированные полиэфиримиды, полиамидимиды «дорил»);

4) 200°C (силиконы, фторсодержащие полимеры);

5) 250°C (политетрафторэтилен, ароматические полиимиды).

В табл. 94 приведены предельные температуры для ненаполненных полимеров при эксплуатации в течение 25 000 и 200 час. [55].

Для эластичных материалов картина несколько меняется. В табл. 95 приведена термостойкость (максимальная рабочая температура, при которой возможна эксплуатация резин) для ряда эластомеров [107].

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИМЕРОВ

При нагревании полимеров до определенной температуры полимер не претерпевает заметных изменений химического характера. Происходящие в этом интервале температур превращения могут носить физический характер, так как они представляют различные переходы, сопровождающиеся изменением физических свойств полимера (хрупкость, эластичность, расстеклование, размягчение, плавление и т. п.). Ранее эти явления были рассмотрены нами достаточно подробно и здесь мы можем ограничиться лишь кратким напоминанием об этом.

Сейчас нас интересует, до какого времени сохраняется химическое строение полимера, а также какие химические превращения в условиях опыта или эксплуатации происходят с полимером. Полимер под действием высоких температур подвергается химическим превращениям, которые можно разбить на три главных группы: первая группа — это чисто термические превращения полимера, которые включают термическую деструкцию и термическое структурирование; вторая группа превращений представляет собой окислительную деструкцию и структурирование и, наконец, третья группа превращений является гидролитической деструкцией. Характер протекания каждой из этих реакций зависит, конечно, в значительной степени от строения полимера, претерпевающего эти превращения. В этой главе мы ограничимся рассмотрением механизма всех этих реакций, а зависимость протекания их от строения полимера рассмотрим в следующей главе.

Нагревание полимера до высоких температур может вызвать два процесса: деструкцию и структурирование полимера.

Деструкция связана с разрывом цепных молекул, приводящим к прогрессивному уменьшению молекулярного веса полимера, и, следовательно, к ухудшению механических свойств.

Сшивание, или структурирование, приводит к образованию связей между полимерными цепями и сопровождается увеличением молекулярного веса, что до известной степени может способствовать улучшению физико-механических характеристик полимера и его теплостойкости. При возникновении большого числа связей между отдельными макромолекулами и образовании жесткой сетки полимер превращается в твердый, хрупкий, неплавкий и нерастворимый продукт.

Чаще всего оба эти процесса протекают в полимерах одновременно. Первой стадией обоих процессов является часто образование свободных радикалов: в первом случае за счет разрыва углерод-углеродных связей, во втором — за счет отрыва водорода от CH_2 -группы.

Деструкция и сшивание некоторое время могут как бы уравнивать друг друга и создавать впечатление, что в полимере не происходит никаких изменений. Однако с углублением процессов одна из реакций начинает превалировать, что приводит либо к резкому структурированию, либо к резкому разрушению и размягчению материала [61].

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

В результате действия высоких температур на полимер происходит падение молекулярного веса и, следовательно, прочности образца. На рис. 174 показано, как изменяется молекулярный вес полистирола в процессе деструкции при разных температурах [62].

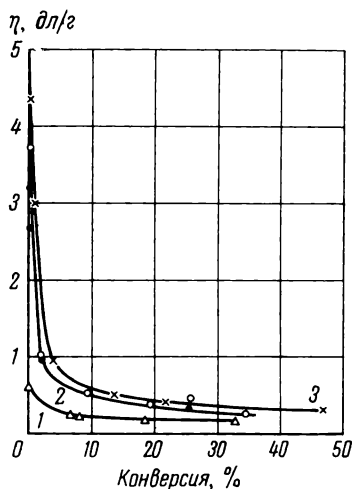


Рис. 174. Изменение характеристической вязкости полимеров в результате термического распада [62]

Исходный полистирол имел характеристическую вязкость: 1 — 0,61; 2 — 3,71; 3 — 4,37 (1 и 3 — полидейтеростирол)

Как видно по изменению вязкости, в процессе деструкции имеет место значительное падение молекулярного веса полистирола, причем изменение тем больше, чем больше исходная вязкость. Эта зависимость была установлена ранее автором [63] на других примерах и заключается в том, что падение молекулярного веса во всех деструктивных процессах тем больше, чем выше молекулярный вес исходного полимера.

По графикам, представленным на рис. 175—177, можно судить об изменении молекулярного веса различных полимеров в процессе их нагревания при высоких температурах.

На рис. 177 показано для полиметилметакрилата, как при термической деструкции понижается его молекулярный вес [66]. Из приведенного графика отчетливо видно, что полиметилметакрилат с мол. весом 44 300 практически не изменяется в этих условиях, в то время как полимеры с мол. весом 94 000, 179 000 и 725 000 по мере повышения исходного молекулярного веса претерпевали все большую деструкцию по мере углубления процесса термического распада [66].

Еще отчетливее влияние молекулярного веса видно на рис. 178, где показано, как изменяется молекулярный вес при пиролизе при 320° С двух образцов полиметилметакрилата, имевших исходный мол. вес 150 000 и 5 100 000 [66]. Полимер более высокого молекулярного веса уже при улетучивании лишь 20% исходного вещества понижает свой молекулярный вес до 15% от исходного (до 765 000), т. е. почти в 7 раз. В то же время полимер, имевший исходный вес 150 000, теряя при пиролизе 50% своего веса, понижает молекулярный вес лишь на 20% (т. е. до 120 000).

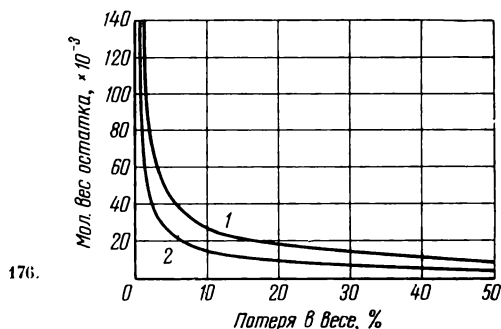
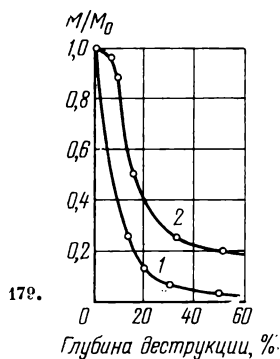
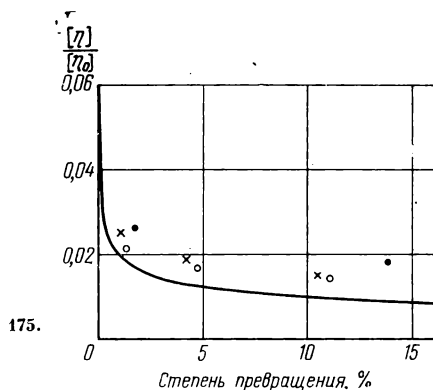


Рис. 175. Изменение характеристической вязкости полиметилена в зависимости от степени превращения в процессе пиролиза [64]

Рис. 176. Изменение молекулярного веса полиизобутилена в зависимости от количества улетучившихся продуктов в процессе пиролиза [65]

1 — молекулярный вес определен по вязкости раствора; 2 — молекулярный вес определен методом осмометрии

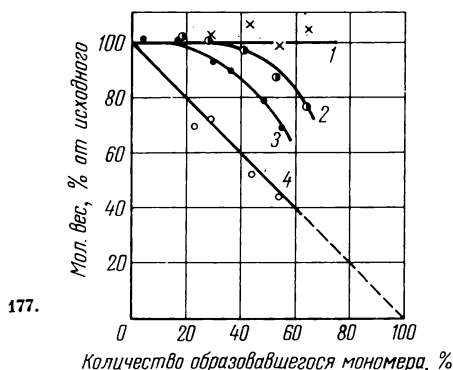


Рис. 177. Изменение молекулярного веса полиметилметакрилата в зависимости от количества образовавшегося мономера в результате термической деструкции четырех образцов

Исходный молекулярный вес: 1 — 44 300; 2 — 94 000; 3 — 179 000; 4 — 725 000

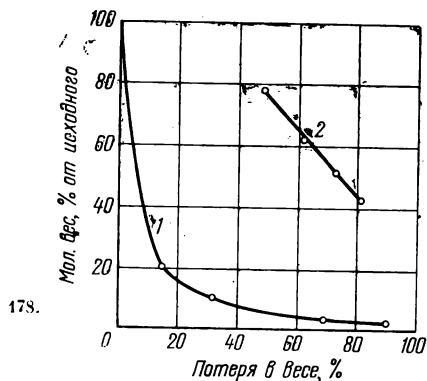


Рис. 178. Изменение молекулярного веса двух образцов полиметилметакрилата в зависимости от количества улетучившегося вещества в результате пиролиза при 320° С [66]

Исходный молекулярный вес: 1 — 5 100 000; 2 — 150 000

Рис. 179. Изменение молекулярного веса сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой, с содержанием последней 15% (1) и 1,5% (2) $M_0 = 9 \cdot 10^5$

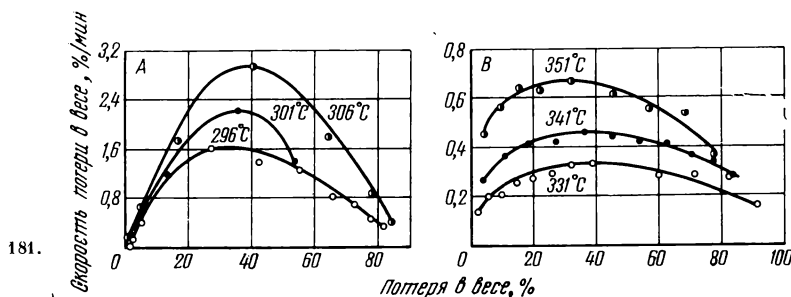
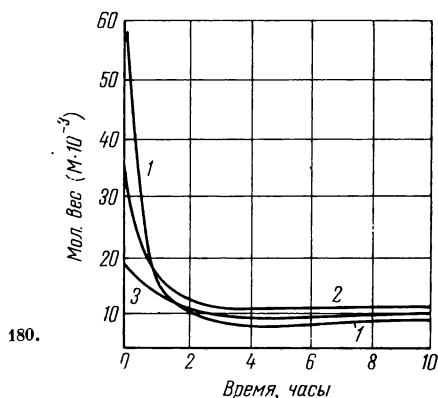


Рис. 180. Изменение молекулярного веса полигексаметиленадипинамида при нагревании при 300°C в атмосфере азота

Исходный молекулярный вес: 1 — 55 000; 2 — 35 000; 3 — 18 000

Рис. 181. Скорость улетучивания двух образцов поли-ε-капролактама различного молекулярного веса в зависимости от общего количества улетучившегося вещества [166]

A — мол. вес 60 000; B — мол. вес 30 000

На рис. 179 приведены графики, показывающие относительное изменение молекулярного веса сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой, содержащих последнюю в количестве 15 и 1,5% [68]. Сополимер, содержащий 15% метакриловой кислоты, распадается по случайному закону, так как в нем цепной процесс деполимеризации подавлен (подробнее см. стр. 235). Поэтому длина кинетических цепей становится очень малой и наблюдается резкое падение молекулярных весов; длина приближается к нулю по мере углубления деструкции (рис. 179, кривая 1).

Иная картина наблюдается при малом содержании гетерозвеньев (рис. 179, кривая 2). В этом случае процесс деструкции протекает в основном по цепному механизму и понижение молекулярного веса происходит значительно медленнее, причем конечный мол. вес $\sim 200\,000$, что соответствует коэффициенту полимеризации 200. Макромолекулы такой величины разрушаются полностью в результате одного акта инициирования, т. е. длина кинетической цепи достигает 200, в связи с чем падение молекулярного веса прекращается [68].

При нагревании полигексаметиленадипинамида при 300°C происходит деструкция, приводящая к изменению молекулярного веса, как это показано на рис. 180, где приведены кривые, иллюстрирующие падение молекулярного веса трех образцов полиамида различного молекулярного веса [67]. Легко заметить при этом, что наибольшее понижение молекулярного веса также происходит у более высокомолекулярного полиамида.

Во всех случаях, в конце концов, достигается определенный молекулярный вес, не зависящий от величины исходного молекулярного веса, но

изменяющийся в зависимости от температуры и других условий, в которых протекает процесс деструкции.

Интересно отметить, что в случае поли-ε-капронамида также было найдено, что полимеры более высокого молекулярного веса распадаются быстрее, чем более низкомолекулярные полимеры [66]. На рис. 181 показано, как зависит скорость улетучивания поли-ε-капронамида от общего количества улетучивающихся продуктов для образцов различного молекулярного веса: 60 000 и 30 000. Первый улетучивался значительно быстрее, чем второй, как это видно на рис. 180.

Устойчивость полимерных молекул к действию высоких температур обуславливается не только прочностью связей в самой полимерной цепи, но также и прочностью связей с атомами и группами, обрамляющими основную цепь или образующими боковые ответвления. Например, связь С—Н в полимерных углеводородах, связь С—F во фторсодержащих полимерах, связь С—Cl в хлорсодержащих полимерах, связь С—ОН в поливиниловом спирте, связь С—OR в полимерах простых виниловых эфиров, связь С—Si в полиорганосилоксанах и т. п. Отрыв этих атомов и групп, который часто является первым этапом термического распада, также будет приводить к деструкции и структурированию полимера и изменению его строения и свойств.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ПОЛИМЕРОВ

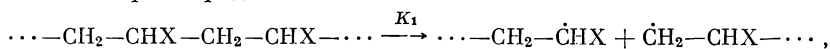
При нагревании полимеров в атмосфере инертного газа или в вакууме в основном протекают реакции термораспада, приводящие к получению летучих продуктов. Среди этих реакций основными являются две: 1) деполимеризация с образованием мономеров или продуктов их превращения, 2) отщепление отдельных атомов или групп в виде летучих соединений. В первом случае термическое воздействие приводит к образованию главным образом летучих продуктов. Во втором случае в остатке преобладают нелетучие углеобразные продукты распада, подобные коксу. То или иное направление реакции зависит, в первую очередь, от строения полимера и во вторую — от условий термического воздействия.

Термическая деструкция винильных полимеров протекает по цепному механизму [68—72].

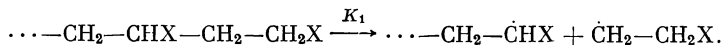
Механизм этих превращений можно изображать следующей схемой.

На первой стадии происходит инициирование процесса термического распада, которое может протекать двояким образом, в зависимости от природы полимера:

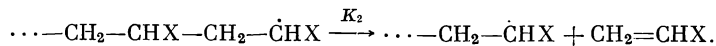
1) по закону случая при разрыве макромолекулы в любом месте образуются полимерные радикалы



2) разрыв по концевой группе с образованием полимерного и мономерного радикалов:

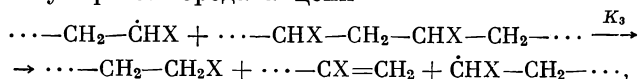


Вторая стадия. Развитие цепи путем отрыва мономерных звеньев:

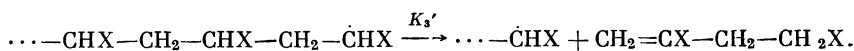


Третья стадия

а) межмолекулярная передача цепи

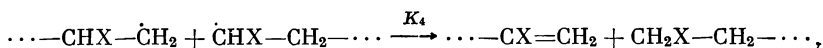


б) внутримолекулярная передача цепи

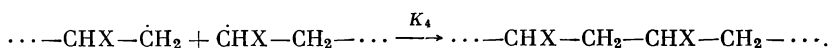


Ч е т в е р т а я с т а д и я .

а) обрыв цепи путем диспропорционирования:



б) обрыв цепи путем рекомбинации:



В случае чистого полимера инициирование происходит путем мономолекулярной диссоциации связи в основной цепи. При наличии в полимере примесей инициирование может происходить в результате окисления или других побочных реакций.

Если реакции передачи цепи и диспропорционирования отсутствуют, то в результате термического распада образуется мономер, т. е. протекает реакция деполимеризации. Такой распад мы наблюдали для политетрафторэтилена, полистирола, полиметилметакрилата, полиметилстирола и некоторых других полимеров (см. стр. 242).

Как показал Фридман [73, 74], каждая стадия термического распада полимера может быть выражена определенным математическим уравнением. Когда инициирование термического распада происходит по закону случая, уравнение имеет вид

$$d[R]/dt = 2K_1 \cdot (2N - 1) [P] \approx 4K_1 \cdot N [P],$$

где $[R]$ и $[P]$ представляют собой концентрации свободных радикалов полимерных молекул; N — коэффициент полимеризации; t — время; K_1 — константа скорости иницирования.

Если же инициирование распада происходит по концевой группе, уравнение будет такое:

$$[d[R]/dt = 2K_1 \cdot [P].$$

Процесс развития цепи будет выражаться таким уравнением:

$$(1/v) (dM/dt) = K_2 [R],$$

где v — объем полимера; M — число молей мономера.

Реакция обрыва цепи будет выражаться таким образом:

$$d[R]/dt = 2K_2 [R]^2 \text{ — бимолекулярный обрыв,}$$

$$d[R]/dt = K_2 [R] \text{ — мономолекулярный обрыв.}$$

В зависимости от реального механизма процессов деполимеризации могут иметь место различные виды инициирования цепи и ее обрыва. Фридман [73, 74] предлагает следующие математические выражения для четырех возможных вариантов.

Первый вариант включает инициирование по закону случая и при полном превращении полимера процесс распада выражается следующим уравнением:

$$-dW/dt = 2K_1 NW,$$

где W — вес полимера.

В этом случае длина кинетической цепи всегда больше длины молекулярной цепи. Скорость распада изменяется по первому порядку по весу полимера и пропорциональна его молекулярному весу. Если полимер малодисперсен, его молекулярный вес будет оставаться постоянным во

все время распада и внезапно падает до нуля в конце процесса. Если же образец полидисперсен, процесс инициирования распада во время пиролиза в первую очередь направлен на наиболее длинные молекулы и молекулярный вес образца понижается.

Второй вариант — инициирование по концевым группам при полном распаде полимера и выражается следующим уравнением:

$$-dW/dt = 2K_1W.$$

В этом случае длина кинетической цепи всегда больше, чем длина молекулярной цепи. Скорость изменяется по первому порядку по весу образца. Молекулярно-весовое распределение имеет тенденцию оставаться без изменения в течение всего времени распада.

Третий вариант представляет собой распад, инициирование которого происходит по закону случая при бимолекулярном обрыве цепи и выражается следующим уравнением:

$$-dW/dt = K_2 (2K_1m/DK_4)^{1/2} W,$$

где m — молекулярный вес мономера; D — плотность полимера. В этом случае молекулярный вес образца полимера всегда больше, чем длина кинетической цепи. Скорость процесса изменяется по первому порядку по весу образца и не зависит от молекулярного веса, так же как и в случае инициирования по концевым группам при полном распаде полимера (случай второй). Молекулярный вес понижается по мере протекания деполимеризации. Скорость понижения молекулярного веса больше в случае обрыва путем диспропорционирования, чем при рекомбинации.

Четвертый вариант представляет собой распад, в котором инициирование происходит по концевым группам при бимолекулярном обрыве цепи, что выражается следующим уравнением:

$$-dW/dt = K_2 (K_1m/DNK_4)^{1/2} W.$$

В этом случае молекулярный вес полимера всегда больше, чем длина кинетической цепи. Скорость распада изменяется по первому порядку по весу образца, поэтому она обратно пропорциональна квадратному корню из величины молекулярного веса. Если обрыв происходит путем диспропорционирования, то молекулярный вес уменьшается по мере углубления пиролиза. Если же имеет место рекомбинация, то молекулярный вес может возрасти, уменьшиться или же оставаться неизменным в зависимости от относительной длины кинетической и молекулярной цепи.

Кинетические величины, характеризующие основные параметры процесса термической деструкции полимеров, могут быть получены путем соответствующей обработки результатов термогравиметрического анализа [20]. Таким путем могут быть определены такие кинетические параметры, как порядок реакции, фактор частоты и энергия активации [20, 79—95].

Как показал Шульман [136], энергия активации термического распада полимеров изменяется с повышением температуры по-разному в зависимости от характера распада, как это видно на рис. 182.

В случае силиконового полимера энергия активации сохраняет постоянное значение в температурном интервале 350—550° С, равное 19 ккал (по масс-спектрометрическому термическому анализу — кривая 1М) и 42 ккал (по результатам термогравиметрии — кривая 1Т). Энергия активации фенолформальдегидного полимера, определенная масс-спектрометрическим термическим анализом, изменяется с повышением температуры в результате образования большого числа различных продуктов (кривая 2М). Температурная зависимость в этом случае может быть выведена из уравнения, по которому вычисляется энергия активации термического распада [136]:

$$E_a = \Sigma (E_p \times M_p \times R_p) / \Sigma (M_p \times R_p),$$

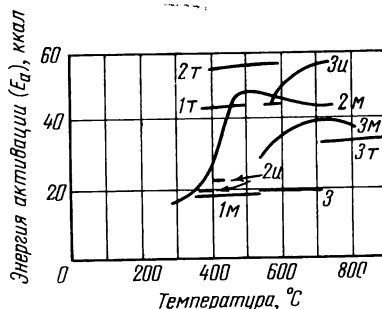


Рис. 182. Зависимость средней энергии активации (E_a , ккал) от температуры распада [136]

Энергия активации распада: 1 — силиконового полимера, определенная по результатам термогравиметрического анализа (1Т) и масс-спектрометрического термического анализа (1М); 2 — фенолформальдегидного полимера, определенная по данным термогравиметрического анализа (2Т), масс-спектрометрического термического анализа (2М) и на основании изотермической кинетики (2У); 3 — полибензимидазола, определенная по данным термогравиметрического анализа (3Т) и масс-спектрометрического термического анализа (3М) и изотермической кинетики (3 У)

где E_p — энергия активации образования продукта a ; M_p — молекулярный вес этого продукта; R_p — относительная молярная скорость образования продукта.

Для полибензимидазола наблюдается аналогичная картина. Энергия активации, определенная по масс-спектрометрическому методу, изменяется с температурой (см. рис. 181, кривая 3_M), а по термогравиметрическому методу не изменяется.

Реакция деполимеризации может рассматриваться в определенных условиях как равновесный процесс. Тогда, очевидно, возможен термодинамический подход к рассмотрению этого процесса. Скорость прямой и обратной реакций будет выражаться следующими уравнениями [75]:

$$\begin{aligned} V_g &= K_g [P^*], \\ V_p &= K_p [P^*] [M], \end{aligned}$$

где V_g , K_g и V_p и K_p — скорости и константы скорости реакций деполимеризации и роста цепи соответственно; $[P^*]$ — общая концентрация активных макромолекул; M — молярная концентрация мономера.

Для равновесного состояния закон действия масс можно записать в виде уравнения

$$K = K_g/K_p = [M]_{\text{равн.}}$$

Равновесная концентрация мономера $[M]_{\text{равн}}$ связана с энтальпией и энтропией полимеризации, как показали Дайнтон и Айвин [76], следующим уравнением:

$$-\ln K = \ln [M]_{\text{равн}} = \frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Общую скорость деполимеризации $V_{\text{об}}$ можно рассматривать как разность между скоростью деполимеризации и скоростью полимеризации:

$$\begin{aligned} V_{\text{об}} &= V_g - V_p = K_g [P^*] - K_p [P^*] [M] = K_g [P^*] - \frac{K_g [P^*] [M]}{[M]_p} = \\ &= K_g [P^*] \left(1 - \frac{[M]}{[M]_{\text{равн}}} \right) = K_g [P^*] \frac{[M]_{\text{равн}} - [M]}{[M]_{\text{равн}}}. \end{aligned}$$

Таким образом, ясно, что скорость деполимеризации должна зависеть от скорости удаления образующегося мономера, что наблюдается на самом деле. Так, при термогравиметрическом анализе полимеров скорость рас-

пада в вакууме оказывается гораздо выше, чем в присутствии мономера (см. рис. 157).

Процесс деполимеризации протекает тем легче, чем более стабильным является образующийся мономер. Так, термический распад полиамидов протекает тем легче, чем устойчивее образующийся циклический лактам. На рис. 254 (см. стр. 324) показаны результаты термогравиметрического анализа полиамидов. Как видно из этого рисунка, наиболее легко распадается полиамид, образующий пятизвенный лактам, и наименее быстро тот, который образует четырехзвенный лактам.

Для характеристики термической устойчивости полимеров можно использовать «критическую температуру», которая указывает верхний температурный предел, выше которого не происходит полимеризация образующегося в процессе распада мономера.

Ниже приведены значения критических температур (в °C) для некоторых мономеров [75]:

Селен	83	α -Изопропенилпиридин	60
Сера	159	α -Метилстирол	5
Формальдегид	130	Цианстирол	50
Ацетальдегид	-30	Метил- α -фенилметакрилат	40
Метакрилонитрил	177	α -Метоксистирол	≤ -80
Метилметакрилат	160	α, α -Дифенилэтилен	< -80

Термостойкость полимеров зависит как от прочности связей в основной цепи, так и от прочности связей между обрамляющими группами и основной цепью. В последнем случае существенную роль играет полярность и объем этих групп. Аллок [78] определил пространственные влияния боковых групп по степени перекрывания вандерваальсовых радиусов заместителей и показал, что перекрывание у полимеров альдегидов и кетонов больше, чем у полифосфазенов и полисилоксанов. Этим объясняется низкая термостойкость первых и высокая вторых. При этом полиформальдегид деполимеризуется уже при 100° C, а полимеры таких альдегидов и кетонов, как ацетон, пропионовый, валериановый и каприновый альдегиды, деполимеризуются уже при комнатной температуре (см. стр. 369).

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДОВ ПОЛИМЕРОВ

Сначала мы рассмотрим химические превращения полимеров в процессе их термического распада в инертной среде (вакуум или инертный газ). При термическом распаде полимеров происходит образование большего или меньшего количества различных летучих (жидких и газообразных) продуктов. При этом вследствие возможных дальнейших превращений летучих продуктов часто образуется смесь соединений, являющихся продуктами всевозможных вторичных реакций. В табл. 96 приведены летучие продукты, образующиеся при пиролизе некоторых природных и синтетических полимеров.

Образование мономеров в процессе пиролиза зависит не только от строения полимера, а также от условий нагревания. Быстрое нагревание в вакууме с удалением продуктов пиролиза благоприятствует образованию мономера.

В табл. 97 приведены данные, характеризующие процесс пиролиза некоторых полимеров, а именно: выход мономера, энергию активации процесса пиролиза и скорость пиролиза при 350° C.

В табл. 98 приведены данные о выходе мономера и температурный интервал пиролиза для ряда полимеров [103]. В зависимости от строения полимера выход мономера сильно изменяется [102].

Т а б л и ц а 96

Продукты пиролиза некоторых полимеров

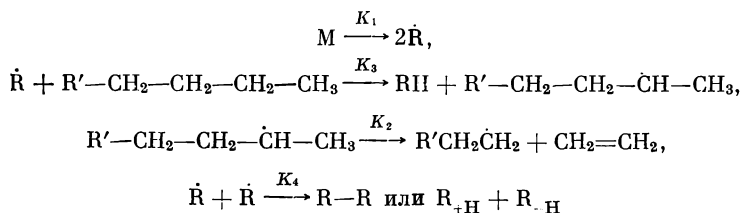
Полимер	Формула звена	Основные летучие вещества	Литературная ссылка
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	Хлористый водород, бензол	[96]
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	Хлористый водород	[96]
Поливинилацетат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O} \text{COCH}_3}{\text{CH}}-$	Уксусная кислота	[96]
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	Синильная кислота (немного), акрилонитрил	[97]
Полиметакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	Метакрилонитрил (85%)	[98]
Поли- <i>n</i> -ксилилен	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	Ксилол (4%), толуол, бензол, метилстирол, метилэтилбензол	[99]
Полибензил	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-$	Толуол (7%), бензол, ксилол	[100]
Полифенилен	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	Водород	[97]
Целлюлоза	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ -\text{CH}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ -\text{CH} \quad \quad \text{CH}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH}) \end{array}$	Левоглюкозан, окись углерода, двуокись углерода, вода	[101]

Как видно из табл. 97, выход мономера не зависит от энергии активации процесса. Так, полиметилметакрилат, поли- α -метилстирол и политетрафторэтилен почти количественно превращаются в мономер. Такие полимеры, как полибензил, поли-*n*-ксилилен, поливинилциклогексан, политрифторэтилен, поливинилиденфторид, поливинилфторид, практически не выделяют мономеров, а главным образом превращаются в нелетучие углеродистые продукты. Остальные занимают промежуточное положение.

Из данных табл. 97 и 98 можно сделать вывод, что наличие заместителей у атомов углерода, составляющих основную цепь, приводит к повышению выхода мономера. Чем больше этих заместителей и чем больше их размер, тем выше выход мономера.

Штраус и Мадорский [104] показали, что выход мономера зависит от температуры и условий нагревания. На основе полученных ими данных по пиролизу полимеров составлена табл. 99.

Распад предельных углеводородов происходит [69] по схеме



Аналогично протекает термический распад полиолефина. Начало цепной реакции пиролиза происходит в результате распада вещества М на

Т а б л и ц а 97
Выход мономера при пиролизе некоторых полимеров [99, 100]

Полимер	Формула звена	Выход мономера, вес. %	Энергия активации, ккал/моль	Скорость пиролиза при 350° С, вес. % в мин.
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	95	55	5,2—200
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	2	37	10
Поли- α -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	95	58	228
Поли- α -дейтеростирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CD}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70	58	0,268
Поли- m -метилстирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$	45	59	0,900
Полистирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	42	58	0,235
Поли- β -дейтеростирол	$\begin{array}{c} -\text{CHD}-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	42	59	0,14
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	20	52	2,4
Полипропилен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	61	0,069
Полиэтилен линейный (высокой плотности)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0,1	70	0,004
Полиэтилен разветвленный (низкой плотности)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0,025	70	0,003
Поливинилциклогексан	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	0,1	52	0,450
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	>95	80	$2 \cdot 10^{-6}$
Политрифторстирол	$\begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	75	67	2,4
Политрифторхлорэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$	23	50	0,2
Политрифторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFH}-$	<1	53	0,02
Поливинилиденфторид	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	<1	48	0,02
Поливинилфторид	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$	<1	—	0,1
Поли- n -ксилилен	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	0	76	0,002
Полибензил	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2- \end{array}$	0	53	0,006

Т а б л и ц а 98

Выход мономера при пиролизе полимеров в вакууме [102]

Полимер	Температурный интервал, °C	Выход мономера, %	Полимер	Температурный интервал, °C	Выход мономера, %
Полиметилен	335—450	0,03	Полихлортрифторэтилен	347—415	25,8
Полиэтилен	393—444	0,03	Поли-β-дейтеростирол	345—384	39,7
Полипропилен	328—410	0,17	Полистирол	366—375	40,6
Полиметилакрилат	292—399	0,7	Поли-м-метилстирол	309—399	44,4
Гидрированный полистирол	335—391	1,0	Поли-α-дейтеростирол	334—387	68,4
Полипропиленоксид (атактический)	270—550	2,8	Поли-α,β-трифторстирол	333—382	72,0
Полипропиленоксид (изотактический)	295—355	3,5	Полиметилметакрилат	246—354	91,4
Полиэтиленоксид	324—363	3,9	Политетрафторэтилен	504—517	96,6
Полиизобутилен	288—425	18,1	Поли-α-метилстирол	259—349	100,0
			Полиформальдегид	~200	100,0

Т а б л и ц а 99

Выход мономеров при пиролизе полимеров в вакууме

Полимер	Основные показатели	Температура, °C			
		400	500	800	1200
Полистирол	Летучесть в вакууме, %	93,9	100	99,8	93,0
	Летучесть в гелии, %	—	100	93,8	95,3
	Выход мономера в вакууме, %	48,2	53,9	47,4	41,3
	Выход мономера в гелии, %	—	50,9	10,6	0,6
Политетрафторэтилен	Летучесть, %	—	16,6	99,8	100,0
	Выход мономера, %	—	94,9	90,7	78,1
Поли-α-метилстирол	Летучесть, %	—	99,2	100,0	99,0
	Выход мономера, %	—	100	83,0	33,7
Полипропилен	Летучесть, %	79,4	99,6	100	98,9
	Выход мономера, %	0,6	0,4	17,9	15,5
Полиизобутилен	Летучесть, %	98,9	99,4	99,4	98,0
	Выход мономера, %	33,5	36,4	69,0	12,9
Полиметилметакрилат	Летучесть, %	—	100,0	100,0	100,0
	Выход мономера, %	—	94,2	81,8	12,4

Т а б л и ц а 100

Летучие углеводороды, полученные при пиролизе полиэтилена, полиизобутилена и полипропилена [100, 106]

Летучие углеводороды	Содержание в летучей фракции, мол. %	Содержание летучих от общего количества веществ, вес. %	Летучие углеводороды	Содержание в летучей фракции, мол. %	Содержание летучих от общего количества веществ, вес. %
<i>Полиэтилен</i>			<i>Полипропилен</i>		
Этилен	4,3	0,025	Ацетилен	0,3	0,004
Этан	12,4	0,076	Этилен	4,1	0,06
Аллен	0,3	0,002	Этан	1,8	0,03
Пропилен	5,2	0,045	Аллен	0,7	0,02
Пропан	14,8	0,136	Пропилен	6,9	0,16
Бутилен	24,6	0,282	Бутадиен	0,8	0,03
<i>n</i> -Бутан	19,0	0,225	Бутилен	16,8	0,50
Пентадиен	0,4	0,005	Бутан	12,8	0,40
Пентен	7,5	0,108	Изопрен	0,3	0,01
<i>n</i> -Пентан	6,2	0,091	Пентадиен	1,3	0,05
Гексадиен	0,3	0,005	Пентен	19,7	0,74
Гексен	3,2	0,056	Пентан	11,2	0,44
<i>n</i> -Гексан	1,2	0,022	Гексадиен	2,3	0,10
Гептен-1	0,2	0,004	Гексен	11,0	0,50
<i>n</i> -Гептан	0,4	0,008	Гексан	7,0	0,33
			Бензол	3,0	0,13
	100,0	1,090		100,0	3,504
<i>Полиизобутилен</i>					
Изобутилен	92,2	20,0			
Изобутан	1,6	0,3			
Пентены	0,2	0,05			
Неопентан	6,0	1,5			
	100,0	21,850			

два радикала, которые отрывают водород от полиолефина, образуя полимерные радикалы, распадающиеся с отщеплением летучих олефинов. В конденсированной фазе происходят превращения летучих продуктов и выход этилена уменьшается [107].

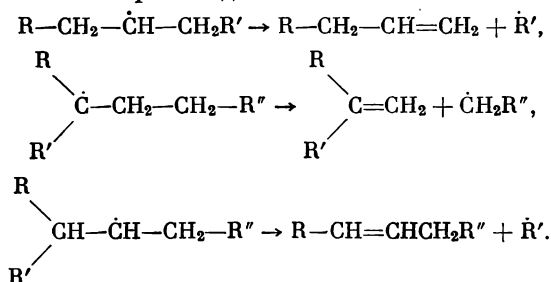
В табл. 100 приведены данные о составе летучих продуктов пиролиза полиолефинов, показывающие огромную роль вторичных реакций.

Как видно из данных табл. 100, некоторое преобладание среди летучих продуктов в случае полиэтилена имеют бутилен, бутан и пропан, а для полипропилена — пентен, бутилен и пентан.

Полиизобутилен, в отличие от полиэтилена и полипропилена, распадается с преимущественным образованием соответствующего мономера — изобутилена.

Однако в общем выход летучих продуктов при пиролизе полиолефинов невелик и составляет для полиэтилена 1,05 %, для полипропилена 3,5 % и полиизобутилена 21,85 %.

При термической деструкции полиэтилена на первых ее этапах образование двойных связей происходит по схеме [108]

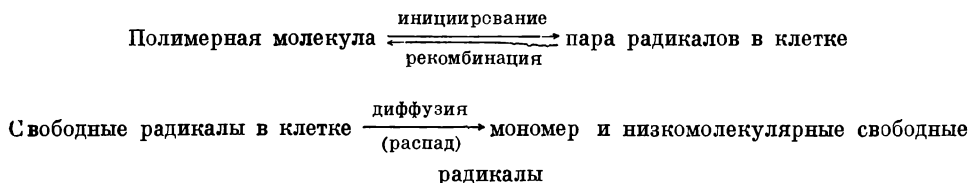


Образование трансвиниленовых связей происходит при температуре выше 360° С в результате вторичных реакций путем миграции концевых двойных связей, а также в результате внутримолекулярной встречи двух свободнорадикальных центров [109].

Долгопосок и др. [105, 107] первыми обратили внимание на «эффект клетки» при термическом распаде полимеров и оценили его роль при получении термостойких полимеров. Они показали, что поскольку в зоне распада создается большая вероятность рекомбинации свободных радикалов, образующихся в процессе термической деструкции полимеров, температура распада для ряда полимеров оказывается значительно более высокой, если они подвергаются нагреванию в твердом состоянии, чем в растворе. Так, например, поли-*n*-ксилилен в твердом виде распадается при 400° С, а в растворе при 302° С. В растворе роль «эффекта клетки» резко уменьшается. Поэтому термостойкость жестких полимеров определяется, в первую очередь, температурой размягчения или плавления полимеров. Таким образом возникают так называемые перегретые полимеры, быстро распадающиеся при переходе в эластическое состояние. В твердых жестких полимерах, имеющих высокие температуры размягчения или плавления (выше 300° С), элементарные акты распада по связям С—С, а также и по другим связям не имеют распространения вследствие высокого эффекта клетки, обусловленного диффузионными затруднениями [105, 107].

Пенски и Гольдфарб [110] также подтвердили, что в процессе деструкции полимеров существенное значение для кинетики реакций имеет «эффект клетки», так как вероятность рекомбинации полимерных радикалов, образующихся на стадии инициирования деструкции в аморфном полимере, гораздо больше, чем при распаде линейной молекулы в газовой фазе.

Процесс деструкции полимеров в связи с этим можно представить следующей схемой:



Для случая деструкции политетрафторэтилена Пенски и Гольдфарб [110] предложили уравнение деструкции, учитывающее влияние «эффекта клетки»:

$$\frac{dW}{dt} = -10^{19} e^{-83\,000/RT} W,$$

где t — время; W — навеска образца. Это уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными, следовательно, при рассмотрении деструкции нужно учитывать «эффект клетки».

Т а б л и ц а 101

Энергия активации термического распада некоторых полимеров в вакууме [102]

Полимер	Мол. вес	Температурный интервал, °C	E, ккал/моль
Фенол-формальдегидный полимер	—	331—355	18
Полипропиленоксид (атактический)	16 000	265—285	20
Полиметилметакрилат	150 000	226—256	30
Полиметилакрилат	—	271—296	34
Полиэтилентерефталат	—	336—356	38
Полипропиленоксид (изотактический)	215 000	285—300	45
Триацетат целлюлозы	—	283—306	45
Полиэтиленоксид	9 000—10 000	320—335	46
Полиизобутилен	1 500 000	306—326	49
Гидрированный полистирол	82 000	321—336	49
Целлюлоза	—	261—291	50
Полибензил	4300	386—416	50
Полиметилметакрилат	5 100 000	296—311	52
Полистирол	230 000	318—348	55
Поли-α-метилстирол	350 000	228—275	55
Поли-α-дейтеростиро́л	Высокий	321—341	55
Поли-β-дейтеростиро́л	»	326—346	56
Поли-м-метилстиро́л	450 000	318—338	56
Полиизопрен	—	291—306	56
Полихлортрифторэтилен	100 000	331—371	57
Полипропилен	—	336—366	58
Полиэтилен	20 000	360—392	63
Поли-α,β,γ-трифторстиро́л	300 000	333—382	64
Поли-2,3,4,5,6-пентафторстиро́л	—	395—410	65
Полиметилен	Высокий	345—396	72
Поли-п-ксилилен	—	401—411	73
Политетрафторэтилен	—	423—513	80,5

Энергия активации термического распада полимеров колеблется в пределах от 18 до 80 ккал/моль в зависимости от строения полимера. В табл. 101 приведены величины энергии активации термического распада ряда полимеров в вакууме, найденные Мадорским (102).

Райх [111] описал несколько новых методов определения энергии активации E и предэкспоненциального фактора A , не связанных с определением значений наклонов термограмм.

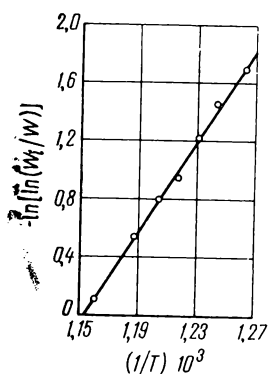
При выводе уравнения сделаны следующие допущения: 1) уравнение Аррениуса справедливо; 2) исследуемый образец нагревается с постоянной скоростью (RH). Если для термогравиметрической кривой выбраны относительно малые и равные температурные интервалы ΔT , то для реакций любого порядка (n), за исключением $n = 1$, может быть получено выражение

$$\ln \left[\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{W_i^{n-1} - W^{n-1}}{W_i^{n-1} \times W^{n-1}} \right) \right] = -\frac{E}{RT} + \ln \left[\frac{A \cdot \Delta T}{(RH)} \right], \quad (1)$$

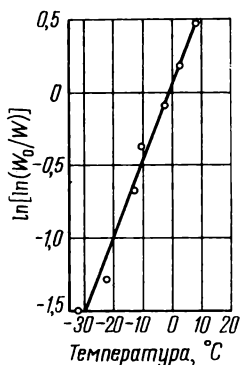
где ΔT — постоянная, равная $(T - T_i)$; W_i и W — вес остатка при температурах T_i и T соответственно).

Для реакций первого порядка может быть написано уравнение

$$\ln \left[\ln \left(\frac{W_i}{W} \right) \right] = -\frac{E}{RT} + \ln \left[\frac{A \cdot \Delta T}{(RH)} \right]. \quad (2)$$



183.



184.

Рис. 183. Графическое выражение уравнения (2) для термического разложения политетрафторэтилена в атмосфере азота [111]

Скорость нагревания 3 град/мин

Рис. 184. Графическое выражение уравнения (3) для термического разложения политетрафторэтилена в атмосфере азота [111]

Скорость нагревания 3 град/мин

Когда $n = 0$, уравнение (1) принимает вид

$$\ln(W_0 - W) = -\frac{E}{RT} + \ln\left[\frac{A \cdot \Delta T}{(RH)}\right]. \quad (1a)$$

Выражение (1a) использовалось при определении энергии активации процесса термического разложения углекислого кальция. Полученное значение E хорошо согласуется с литературными данными. Горювиц и Метцгер [112] получили выражения для реакций первого порядка в случае пиролиза:

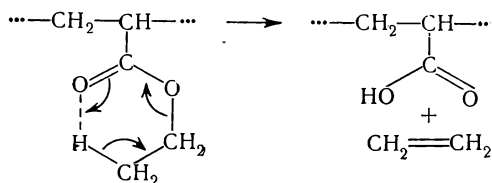
$$\ln\left[\ln\left(\frac{W_0}{W}\right)\right] = \frac{E\theta}{RT_S^2}, \quad (3)$$

$$\ln\left[\frac{AR(T_S)^2}{E(RH)}\right] = \frac{E}{RT_S}, \quad (3a)$$

где $\theta = T - T_S$, а $W_0/W = e$ при T_S .

На рис. 183 и 184 графически представлены уравнения (2) и (3) для термического разложения тефлона в атмосфере азота. По наклонам полученных прямых вычислены значения энергии активации этого процесса, равные 74 и 73 ккал/моль соответственно [113]. Для A получено в обоих случаях значение, равное 10^{18} мин⁻¹. Недостатком этих методов является то, что необходимо заранее знать порядок реакции. Уравнение (3) включает определение T_S , которое получается из единственной точки на термограмме, что может повлечь за собой значительную ошибку.

При распаде поливинильных соединений играет роль не только строение основной цепи, но и устойчивость боковых заместителей. Так, при пиролизе полиэтилакрилата образование этилена может происходить за счет разрушения боковой алкильной группы:



Винильные полимеры, содержащие наряду с атомами водорода атомы галоида, гидроксильные группы или ацильные остатки, при нагревании весьма склонны к отщеплению таких летучих продуктов, как галоидоводороды, вода, карбоновые кислоты, спирты и другие вещества, наряду с

Т а б л и ц а 102
Выход НХ при пиролизе полимеров в вакууме [103]

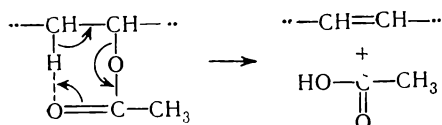
Полимер	Температура, °С	Выход НХ, %
Поливинилхлорид	250—350	100
Поливинилфторид	372—480	20—60
Поливинилиденфторид	433—800	10—25
Политрифторэтилен	400—475	19—22
Поливинилацетат	до 240	100
Поливиниловый спирт	до 250	100

образованием углистого остатка. Выход летучих для таких полимеров также зависит от строения макромолекулы. В табл. 102 указано количество НХ, образующееся при пиролизе полимеров типа $(-\text{CH}_2-\text{CHX}-)_x$.

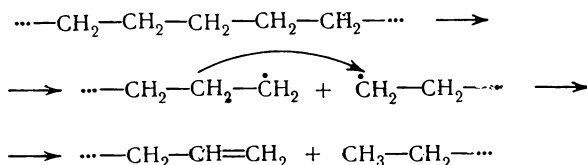
Как видно из данных табл. 102, выход летучих продуктов зависит от природы заместителя и достигает максимума в случае хлора, ацетильной и гидроксильной группы. На рис. 185 показана кинетика потери в весе и выделения хлористого водорода при нагревании поливинилхлорида при различных температурах [117].

Вещества, связывающие хлористый водород, являются стабилизаторами, препятствующими распаду поливинилхлорида [115—175]. К их числу принадлежат такие соединения, как соли металлов, соли оловоорганических соединений, алкиленоксиды и амины [115]. В отсутствие стабилизатора количество хлористого водорода возрастает линейно со временем, а в присутствии стабилизатора хлористый водород выделяется только после того, как израсходуется стабилизатор, как это видно на рис. 186, где приведены кривые термического дегидрохлорирования поливинилхлорида в присутствии стабилизаторов. Из этого рисунка видно, что соли цинка и кадмия не являются стабилизаторами, а, наоборот, ускоряют распад поливинилхлорида [115].

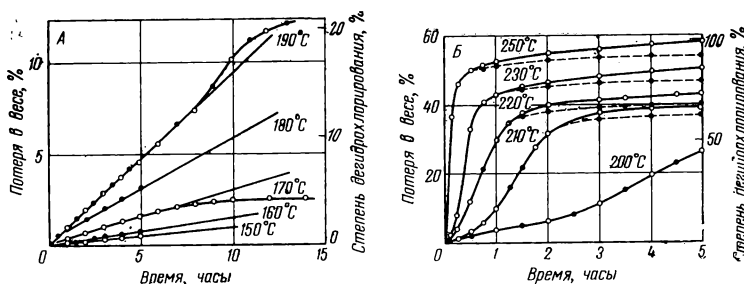
Распад поливинилацетата происходит через промежуточное образование нестойкого циклического продукта



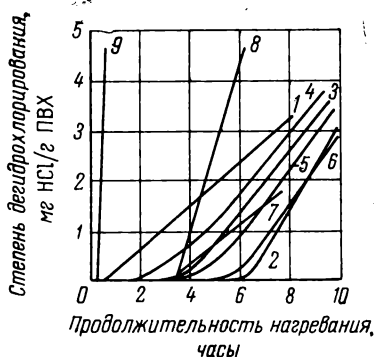
Деструкция фторолефинов при высоких температурах протекает подобно полиэтилену с разрывом С—С-связи и последующим диспропорционированием возникших радикалов [116]:



Однако отличие этого процесса в том, что большая прочность связи С—F препятствует переходу атома фтора с одного радикала на другой (порядок убывания энергии диссоциации связей $\text{C—F} > \text{C—H} >$



185.



186.

Рис. 185. Изменение веса образца и выделение хлористого водорода во времени в процессе термического разрушения поливинилхлорида при температурах 150—190° С (А) и 200—250° С (Б)

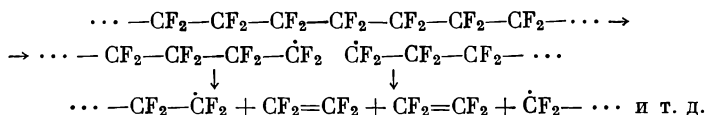
○ — изменение веса; ● — выделение хлористого водорода

Рис. 186. Дегидрохлорирование поливинилхлорида в отсутствие стабилизаторов (1) и при добавлении к 5 г поливинилхлорида следующих стабилизаторов:

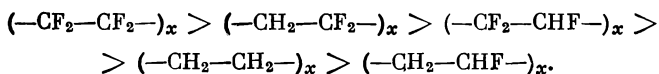
2 — стеарат натрия 0,15 г; 3 — стеарат бария 0,1 г; 4 — стеарат кальция 0,1 г; 5 — стеарат стронция 0,1 г; 6 — стеарат свинца 0,1 г; 7 — дилаурагиддибутилолова 0,03 г; 8 — стеарат кадмия 0,1 г; 9 — стеарат цинка 0,1 г

Нагревание при 150° С в токе воздуха

$\text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{C}$), поэтому оба радикала теряют остатки тетрафторэтилена путем реакции, носящей название «расщивания» и протекающей по уравнению

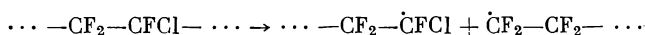


Политрифторхлорэтилен разрушается по обоим механизмам как по типу полиэтилена, так и по типу политetraфторэтилена благодаря тому, что связь $\text{C}-\text{Cl}$ менее прочна и допускает миграцию хлора, поэтому получается 28% мономера и 72% насыщенных хлорфторуглеводородов с мол. весом ~ 900 . Фторуглеводородные полимеры, содержащие атомы водорода, отщепляют фтористый водород и не образуют мономера, превращаясь полностью или частично в летучие продукты. Порядок убывания термостойкости в ряду фторэтиленовых полимеров следующий [116]:

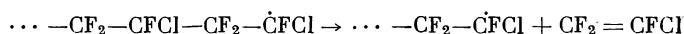


Механизм процесса термической деструкции сополимера хлортрифторэтилена с винилиденфторидом выражается следующей схемой:

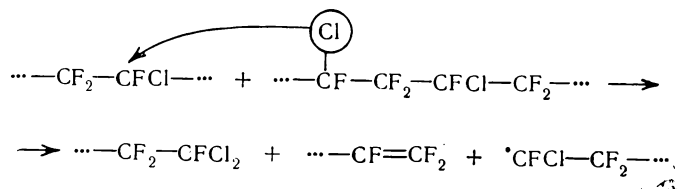
1) инициирование путем разрыва макромолекулы:



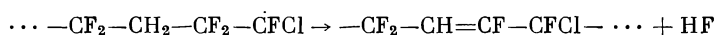
2) развитие цепи с выделением мономера:



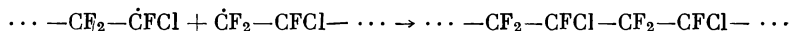
3) передача цепи:



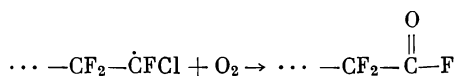
4) выделение фтористого водорода:



5) обрыв цепи путем рекомбинации:



6) действие O_2 , приводящее к обрыву путем образования фторангидридной группы:



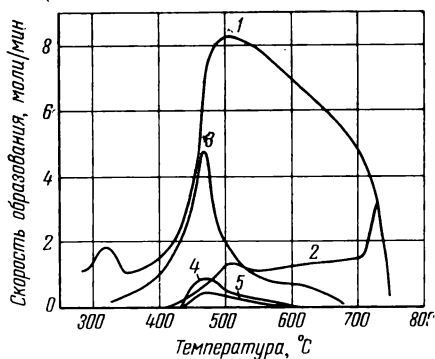
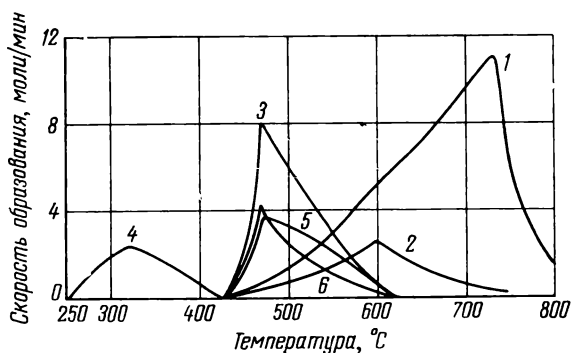
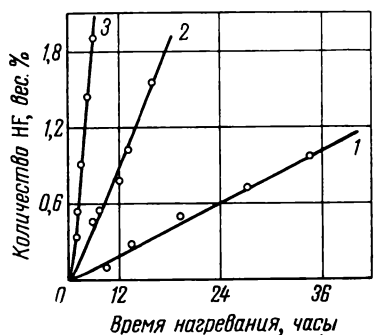
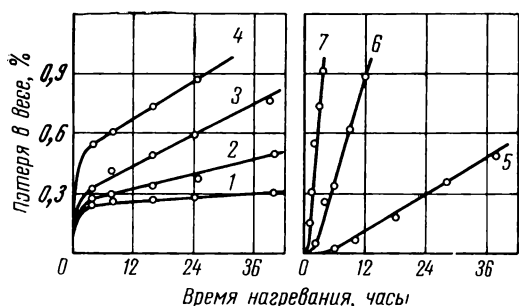
Сополимер перфторпропилена с винилиденфторидом (вайтон А) при нагревании выше 250°C начинает разлагаться с выделением летучих продуктов [118]. На рис. 187 показана потеря в весе сополимера при различных температурах, а на рис. 188 — кинетика выделения фтористого водорода [118].

Фенолформальдегидные полимеры в процессе термической деструкции претерпевают разрыв цепи с образованием таких летучих продуктов, как водород, окись углерода, двуокись углерода, метан, ацетилен, этилен, бензол, фенол, *о*- и *п*-крезолы, 2,4- и 2,6-ксиленолы, 2,4,6-триметилфенол, толуол, ксилолы, мезитилен и др., наряду с конденсированными полифениленовыми соединениями и углистым остатком (кокс) [119, 120]. Количество кокса достигает 50 вес. % [119, 120]. Механизм термоокислительной деструкции резолов был предложен Джексоном и Конлеем [135].

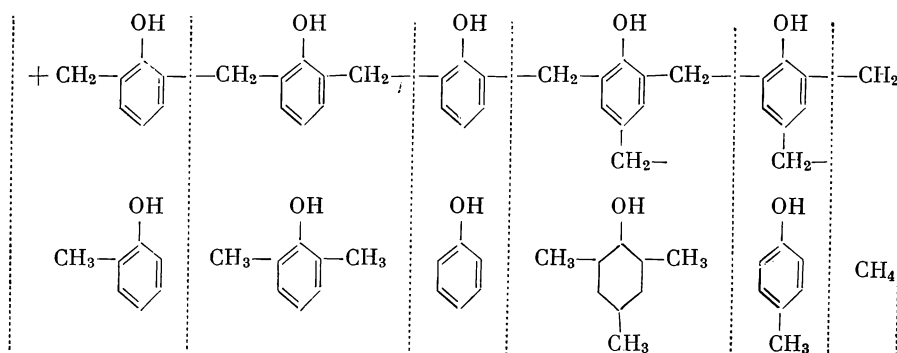
Масс-спектрометрический термический анализ резолов, показанный на рис. 189 и 190, подтвердил этот механизм [136]. Наблюдалось три стадии процесса: первая — низкотемпературное постотверждение и окислительная деструкция, приводящая к образованию формальдегида и воды. Далее, на второй стадии происходит глубокое разрушение при $450\text{--}600^\circ\text{C}$, которое приводит к образованию таких продуктов окисления, как CO , CO_2 и H_2O , характерных для окислительных реакций с низкой энергией активации, например для низкотемпературного окисления [137]. Кроме того, возникают такие продукты, как фенол и его гомологи, для образования которых требуется высокая энергия активации, обычная при термической гомолитической диссоциации.

Наконец, последняя стадия реакции распада — это высокотемпературное коксование, во время которого выделяются водород и окись углерода.

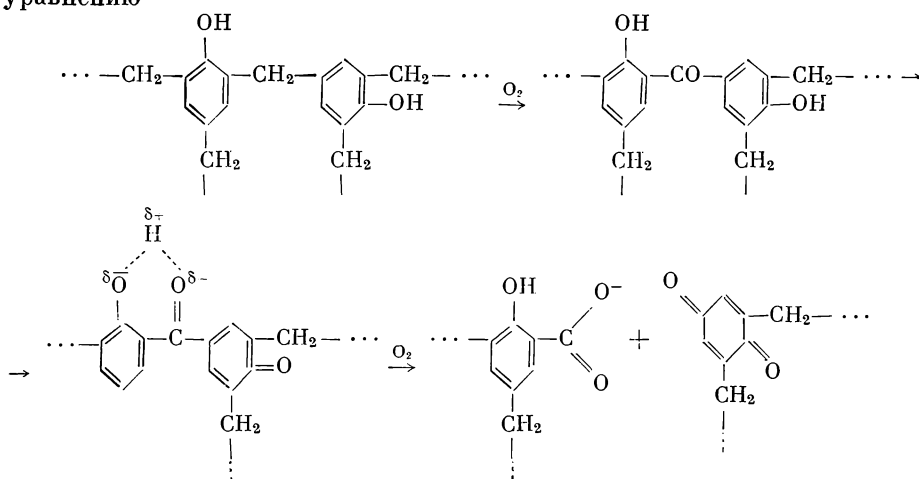
Термический распад фенолформальдегидного полимера, приводящий к образованию указанных продуктов, можно изобразить следующей



реакционной схемой:

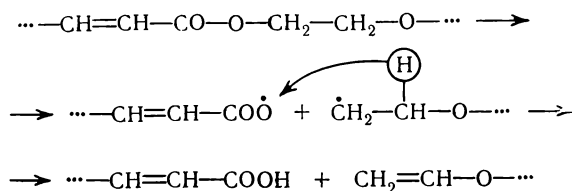


Окисление фенолформальдегидных полимеров происходит за счет изменения метиленовых групп [119]. Деструкция в этом случае происходит по уравнению



Механизм термического распада полиэтиленфумарата, по данным Ричи [121], можно изобразить в виде схемы, приведенной на стр. 252.

Как видно из этой схемы, основными реакциями термического распада полиэтиленфумарата являются две. Во-первых, разрыв сложноэфирной связи с последующим диспропорционированием, приводящим к образованию карбоксильной и винильной групп:



Во-вторых, декарбоксилирование сложноэфирной связи с выделением двуокиси углерода, происходящее по уравнению

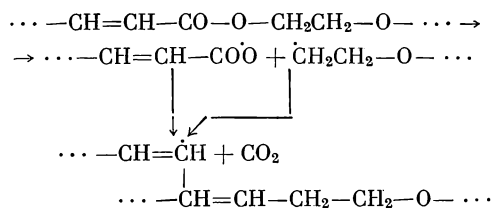
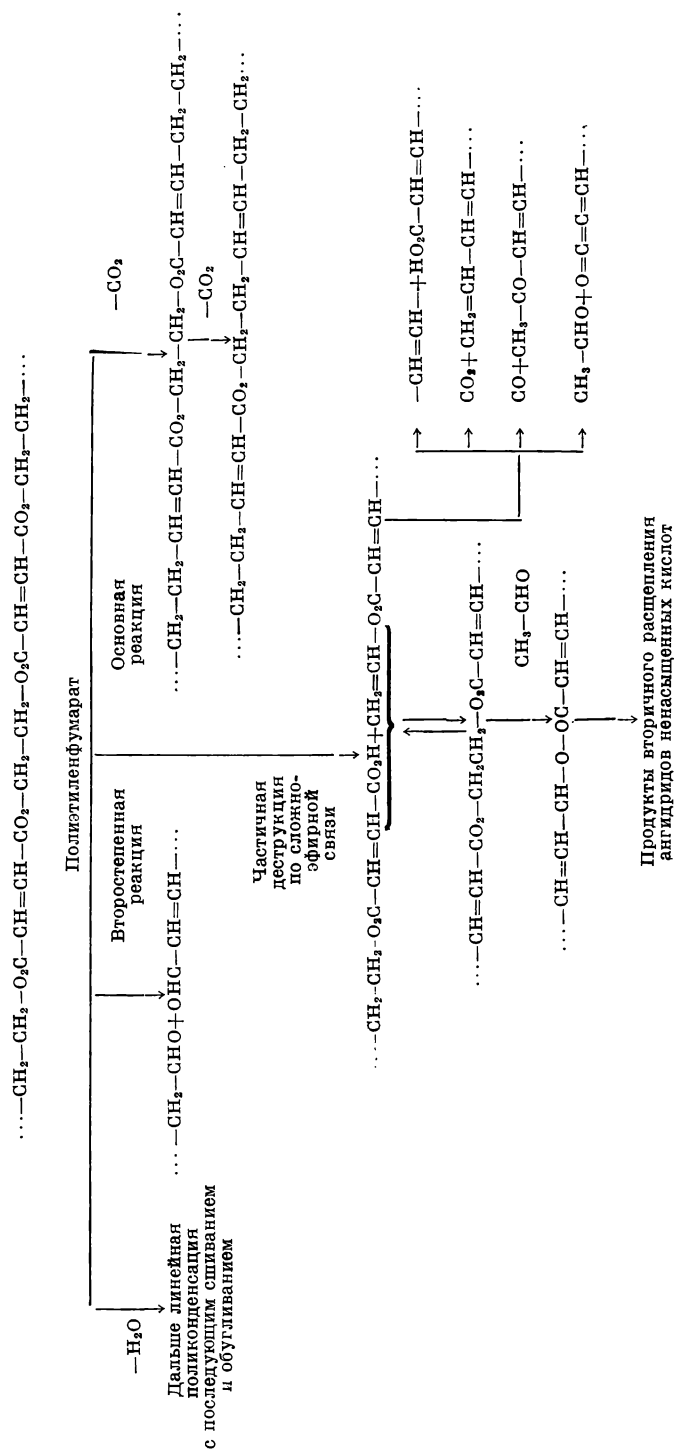
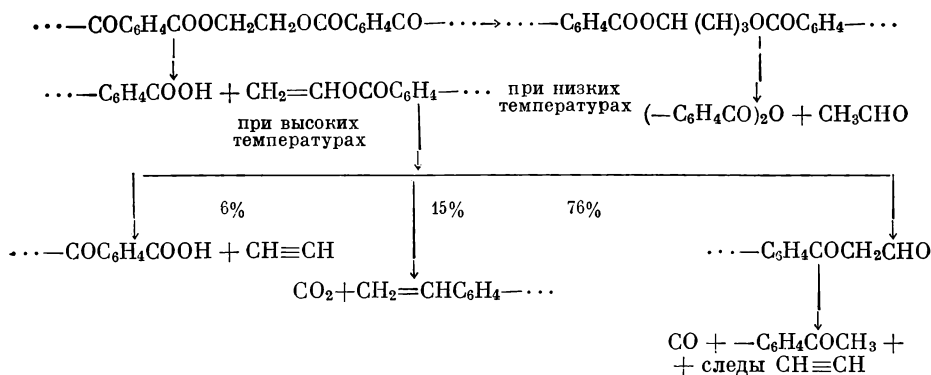


Схема возможных путей термического разложения полиэтиленфумарата [2]



Первая реакция приводит к деструкции, а вторая лишь к потере сложноэфирных групп.

Ричи [121] исследовал также термическое разложение полиэтилентерефталата. Он нашел, что при термическом разрушении полиэтилентерефталата происходит беспорядочное расщепление с образованием винильных групп по реакции



Далее происходит взаимодействие винильных групп с карбоксильными, приводящее к образованию ангидридных групп и отщеплению ацетальдегида. Последняя реакция особенно заметна при более низких температурах.

Для сополимеров полиэтиленфумарата с метилметакрилатом первой стадией распада является деполимеризация метилметакрилата, как это ясно видно из данных табл. 115, где приведены температуры начала термического разложения ряда полиэфиров.

Присутствие ингибиторов не замедляет распада исследованных соединений. Только для полифенилакрилата и полиметилметакрилата наблюдается замедление расщепления ацильной связи в присутствии ингибиторов.

Следует отметить также тенденцию многих полимеров к образованию циклических структур при деструкции, особенно в том случае, если может получиться пяти-, шести- или семичленное кольцо.

Так, линейные полиэфиры при высоких температурах распадаются с образованием циклических эфиров [122].

Легкость, с которой полиэфир линейной структуры превращается в циклический сложный эфир, по мнению Хилла и Карозерса [123], зависит от строения элементарного звена полиэфира и от характера применяемого катализатора. Легче всего расщепляются эфиры щавелевой и угольной кислот. Когда в звене полиэфира содержится от 7 до 12 атомов углерода, основными продуктами распада являются димерные эфиры; при 13 и 14 атомах углерода получается смесь мономера и димера. Наличие большого количества атомов приводит к получению мономерного эфира.

Катализаторами разложения полиэфиров служат различные соли металлов [124].

Термическая деструкция, по мнению Ли [125], определяется прочностью связей атомов, входящих в состав макромолекулы.

В табл. 103 приведены значения энергии различных связей в поликарбонате, на основании которых автор предлагает два возможных механизма деструкции.

Механизм термической деструкции поликарбоната [125]:

СХЕМА I

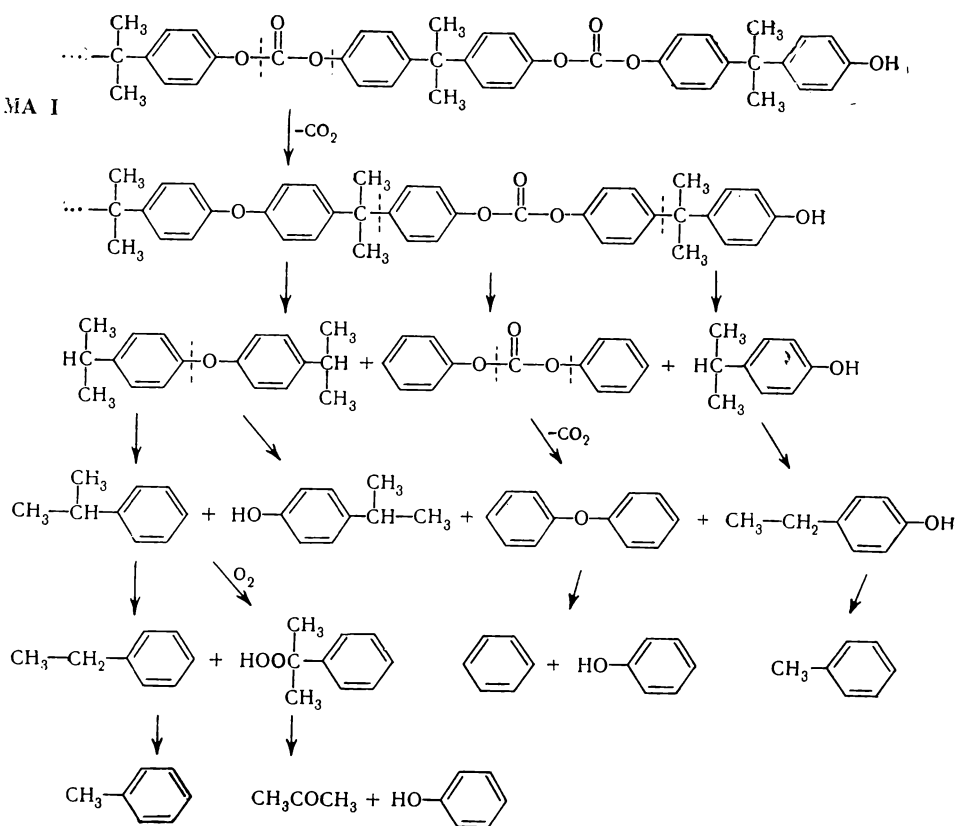
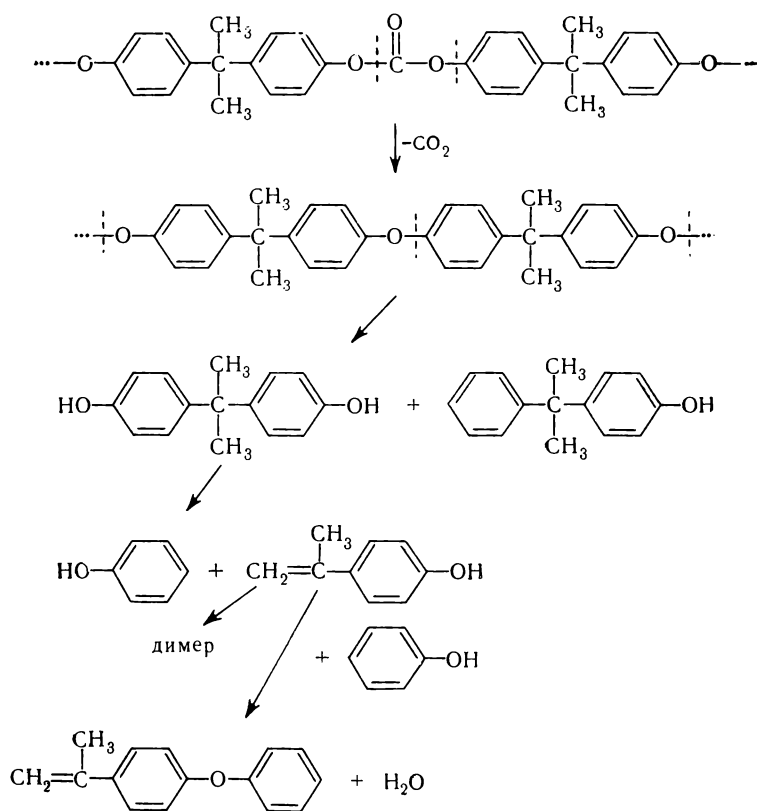
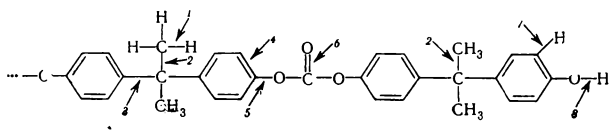


СХЕМА II



Т а б л и ц а 103
Энергии связей в поликарбонате



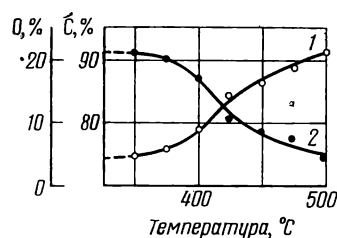
№ п/п	Связь	Энергия связи, ккал/моль
1	C—H	98,7
2	C—CH ₃	60,0
3	C—C	82,6
4	C=C	147,5
5	C—O	85,5
6	C=O	176,0—179,0
7	=C—H	102
8	O—H	101,5

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

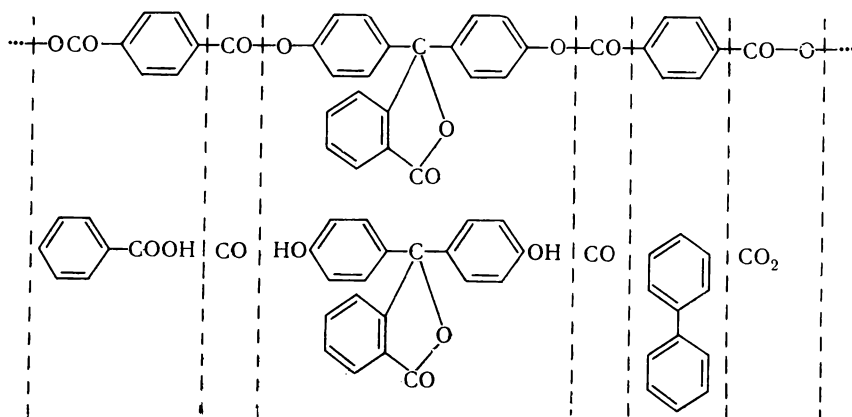
При термическом распаде полиарилатов происходит изменение состава полимера, падает содержание кислорода и растет содержание углерода [126] (см. рис. 191).

Рис. 191. Изменение состава полифенолфталеинтерфталата в результате термической деструкции

1 — содержание углерода, %;
2 — содержание кислорода, %



Газообразные продукты, выделяющиеся при этом, состоят исключительно из CO и CO₂, а твердые и жидкие содержат бензойную кислоту, дифенил, фенолфталеин и воду. Например, образование этих продуктов термического распада полиарилата фенолфталеина и терефталевой кислоты можно изобразить следующей схемой:



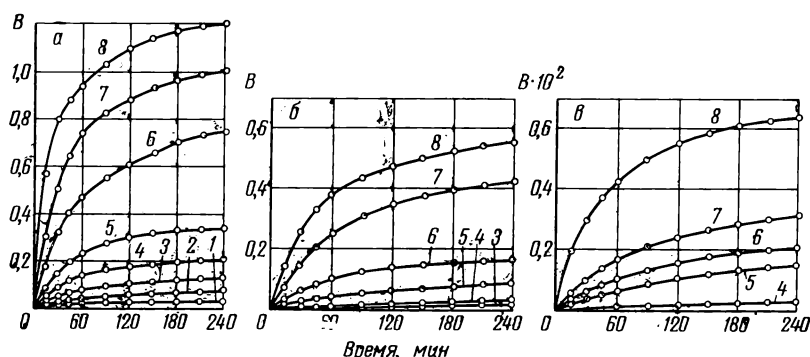
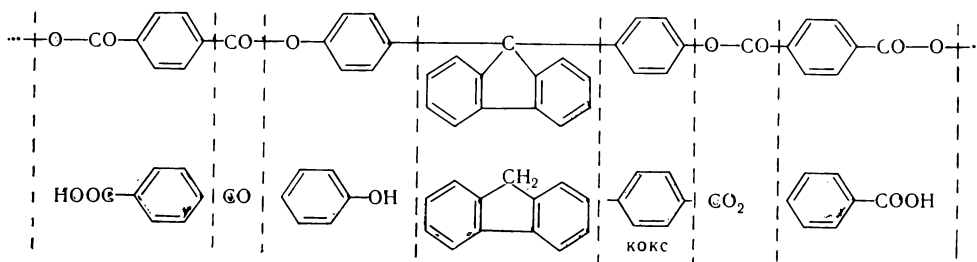


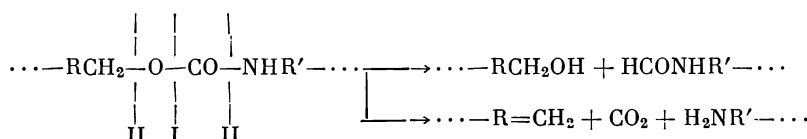
Рис. 192. Кинетика выделения газообразных продуктов при термической деструкции полиарилата Д-9 (полиарилат 9,9-диоксидифенилфлуорена и терефталевой кислоты) при различных температурах 1 — 325°; 2 — 350°; 3 — 375°; 4 — 400°; 5 — 425°; 6 — 450°; 7 — 475°; 8 — 500° С
В — количество моль/моль структурной единицы [128] (а — CO_2 ; б — CO ; в — H_2)

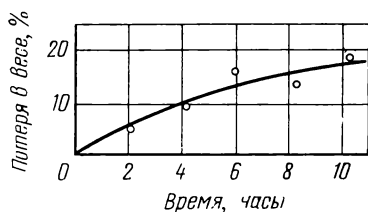
Термическая деструкция полиарилатов ИФ (полифенолфталеинизофталата), ТФ (полифенолфталеинтерефталата), Д-9 (полидифенилфлуорентерефталата) происходит путем гомолитического разрыва полимерной цепи с выделением CO_2 , CO , H_2 и образованием низкомолекулярных продуктов [127, 128].

Исследование термической деструкции полиарилата Д-9 (полиарилат 9,9-диоксидифенилфлуорена с терефталевой кислотой) при 325—500° С в вакууме показало, что выделение газообразных продуктов происходит при температуре выше 325° С. На рис. 192 показана кинетика выделения газообразных продуктов (CO_2 , CO и H_2) для этого полиарилата при различных температурах [128]. Среди выделяющихся газообразных продуктов преобладает углекислый газ, количество которого в 2—3 раза больше, чем окиси углерода, и в 200 раз больше количества выделяющегося водорода. Следует отметить, что общее количество выделяющихся газов в этом случае значительно меньше, чем получается при деструкции полиарилата Ф-2 (см. стр. 221), что можно объяснить образованием устойчивого лактонного цикла во втором случае. Выделяющиеся при распаде полиарилата Д-9 в небольшом количестве твердые продукты представляют собой смесь флуорена и бензойной кислоты (соотношение 65 : 35), а также следы фенола. Деструкция полиарилата Д-9 протекает путем гомолитического разрыва сложноэфирных связей, так же как и в случае других полиарилатов, что можно изобразить следующей схемой:



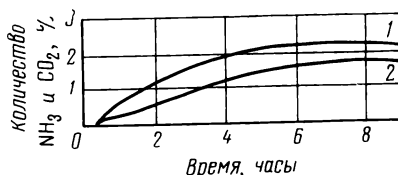
Термический распад полиуретанов может протекать по двум направлениям:





193.

Рис. 193. Потеря в весе полигексаметиленадипинамида при нагревании при 300° С в атмосфере азота [67]



194.

Рис. 194. Изменение количества аммиака (1) и двуокиси углерода (2), выделяющихся в результате нагревания полигексаметиленадипинамида при 300° С в атмосфере азота [67]

Первый тип распада имеет место, например, для полиуретана из толуилендиизоцианата и этиленгликоля при нагревании до 170° С. Второй тип распада происходит при нагревании до 198° С полиуретана из гексаметилендиизоцианата и этиленгликоля [129].

Разложение полимеров, полученных из 4,4'-диизоцианатдифенилметана, происходит выше 400° С и представляет собой двуступенчатый процесс, в то время как разложение полимеров, полученных из толуилендиизоцианата, начинается при температуре ниже 400° С и протекает как одностадийный процесс [130].

При нагревании полиамидов происходит термическая деструкция, сопровождающаяся отщеплением летучих продуктов и изменением молекулярного веса и физических свойств полимера [67, 131].

При нагревании полигексаметиленадипинамида в атмосфере азота при 300° С происходит термическая деструкция. При этом наблюдается потеря веса в результате выделения летучих продуктов (CO₂, NH₃, аминов и т. п.), падение молекулярного веса и образование нерастворимых продуктов [67].

Коршак, Слонимский и Кронгауз [67] при исследовании этих превращений нашли, что при нагревании полиамида происходит непрерывная потеря в весе, как это показано на рис. 193.

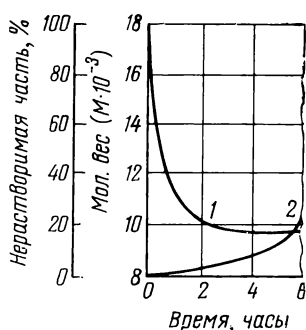
Выделение аммиака и двуокиси углерода в процессе нагревания полигексаметиленадипинамида в атмосфере азота при 300° С показано на рис. 194. При этом одновременно наблюдается понижение молекулярного веса, сначала резкое, а затем более медленное (см. рис. 179, 194). В процессе деструкции одновременно происходит структурирование полиамида, что выражается в образовании нерастворимого полимера, количество которого непрерывно возрастает в ходе реакции, как это видно на рис. 195.

Скорость термической деструкции полиамидов зависит от температуры и с ростом последней быстро увеличивается (см. рис. 196). Бросается в глаза резкое отличие в поведении полиамида в атмосфере азота и на воздухе [132]. В атмосфере азота при нагревании при различных температурах имеет место увеличение молекулярного веса в результате продолжающегося процесса поликонденсации; при этом чем выше температура, тем больше увеличивается молекулярный вес (см. рис. 194). В противоположность этому нагревание на воздухе приводит к деструкции, глубина которой возрастает по мере повышения температуры [132].

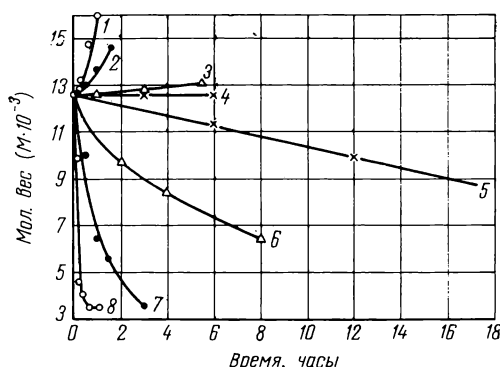
Кемербек и др. [131] исследовали деструкцию полигексаметиленадипинамида (найлона-66) и поли-ε-капронамида (найлона-6) при 305° С и получили результаты, показанные на рис. 197 и 198.

Легко увидеть из этих рисунков, что распад полигексаметиленадипинамида при одинаковой температуре происходит значительно быстрее, чем распад поли-ε-капронамида.

Авторы обнаружили [131], что при нагревании поли-ε-капронамида происходит непрерывное образование низкомолекулярных продуктов,



195.



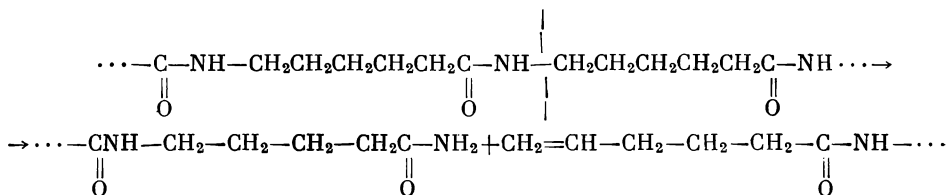
196.

Рис. 195. Изменение молекулярного веса (1) и содержания нерастворимой части (2) в полигексаметиленадипинамиде в результате нагревания при 300° С в атмосфере азота

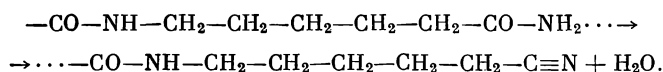
Рис. 196. Зависимость молекулярного веса полигексаметиленадипинамида от продолжительности его нагревания на воздухе (5—8) или в атмосфере в азоте (1—4) при различных температурах
1 — 192°; 2 — 168,5°; 3 — 150°; 4 — 136°; 5 — 136°; 6 — 160°; 7 — 168,7°; 8 — 192° С

удаляемых путем экстракции метанолом (см. рис. 199). Одновременно с образованием низкомолекулярных продуктов происходит сначала падение молекулярного веса полиамида, а затем возрастание его, как это показано на рис. 200.

Кемербек и др. [131] считают, что первичной реакцией термической деструкции полиамидов является разрыв цепи по связи С—С у соседнего с карбонилем углерода и по связи N—C. Связь N—C наиболее слабая (энергия связи N—C 68 ккал, а связи С—С 80 ккал), поэтому она подвергается гомологическому расщеплению в первую очередь, в результате чего происходит образование аминогрупп и двойной связи по реакции



Карбамидная группа в результате отщепления воды превращается в нитрильную группу:



Присутствие нитрильных групп в нерастворимом полиамиде (найлон-6) было доказано с помощью ИК-спектров.

Возможно и другое направление процесса, а именно, образование изокцианатной группы, которая дальше превращается в аминогруппу по реакции

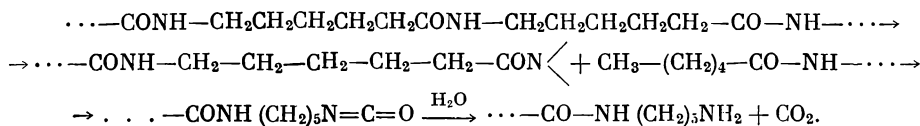


Рис. 197. Количество аммиака (1) и углекислоты (2), образующееся при нагревании полигексаметиленадипинамида при 305° С

Число миллимолей на звено полиамида

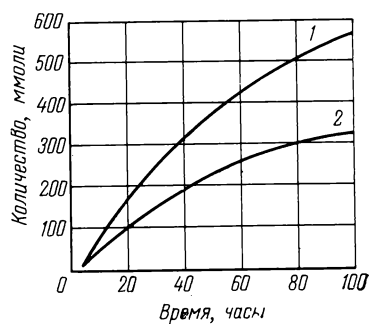


Рис. 198. Количество аммиака (1), двуокиси азота (2) и воды (3) при нагревании поли-ε-капронамида при 305° С

Число миллимолей на звено полиамида

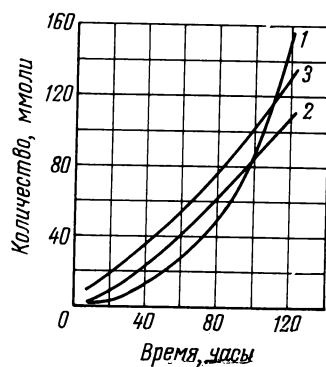


Рис. 199. Выход экстрагируемых метанолом продуктов, образующихся в поли-ε-капронамиде в результате нагревания при 281° С

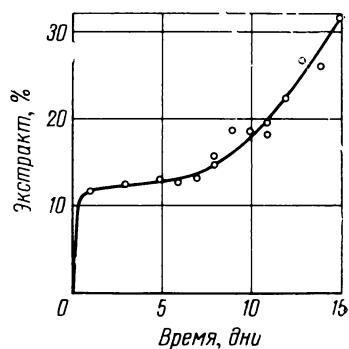
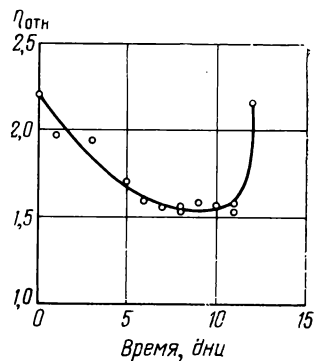
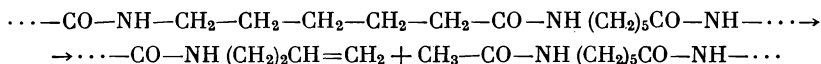


Рис. 200. Изменение относительной вязкости (1%-ный раствор в 90%-ной муравьиной кислоте) поли-ε-капронамида в результате нагревания при 281° С



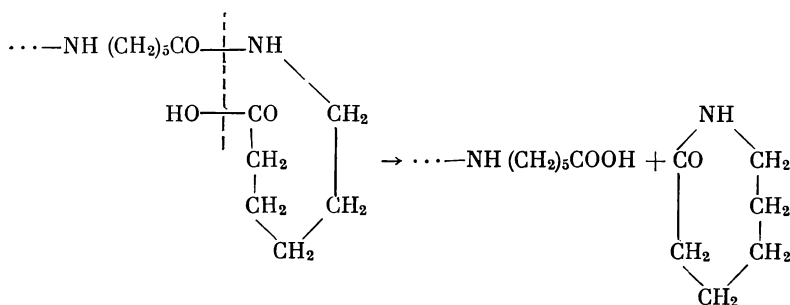
Менее вероятным, но все же возможным направлением расщепления полиамидной молекулы является разрыв связи С—С в β -положении к карбонильной группе:



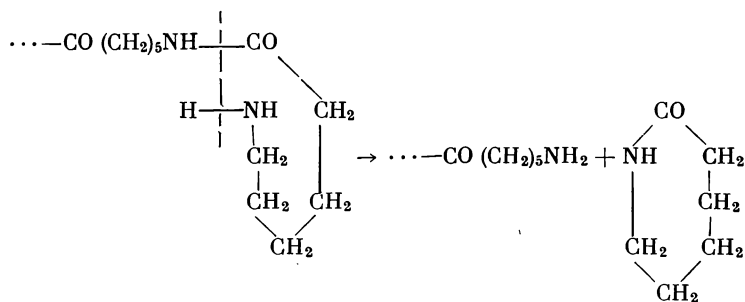
Далее протекает ряд вторичных реакций, в которых участвуют образовавшиеся продукты расщепления, а также молекулы полиамида за счет своих концевых групп, приводящие к дальнейшей деструкции либо к сшиванию полиамида.

Циклические продукты, которые могут образовываться в процессе синтеза полиамидов [124] равновесной поликонденсацией в результате обменных реакций между макромолекулами, также могут получаться и при термодеструкции полиамидов:

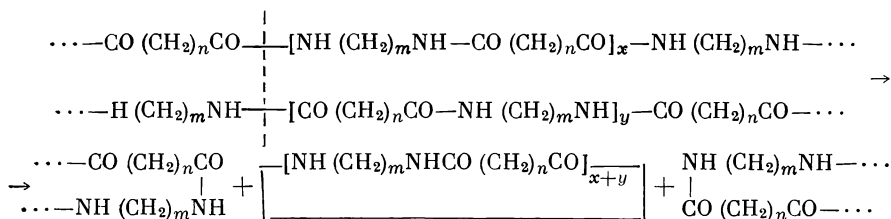
1) в результате реакции ацидолиза



2) в результате реакции аминоллиза



3) в результате обменной реакции амидолиза

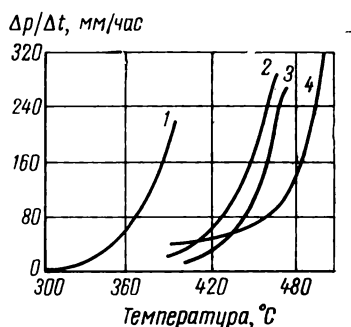


По первым двум схемам могут образовываться небольшие кольца, по последней схеме — кольца неограниченно большой величины.

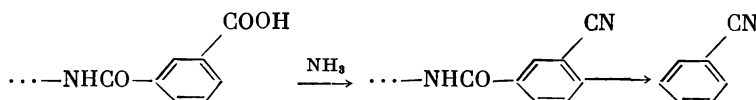
Термическое разложение ароматических полиамидов протекает с образованием следующих летучих продуктов: двуокись углерода, вода, бензол, бензонитрил, водород, толуол, окись углерода, цианистый водород и другие летучие идентифицированные продукты [133].

Рис. 201. Изменение скорости разложения ароматических полиамидов с температурой

- 1 — поли-*м*-фениленизофталамид;
2 — поли-*м*-фенилентеревфталамид;
3 — поли-*п*-фениленизофталамид;
4 — поли-*п*-фенилентеревфталамид



Образование бензонитрила объясняется следующей реакцией [133]:



На рис. 201 показана зависимость скорости разложения ряда ароматических полиамидов от температуры, исследованная по количеству выделяющихся газообразных продуктов [133]. Как видно, наиболее устойчивым к нагреванию является поли-*п*-фенилентеревфталамид.

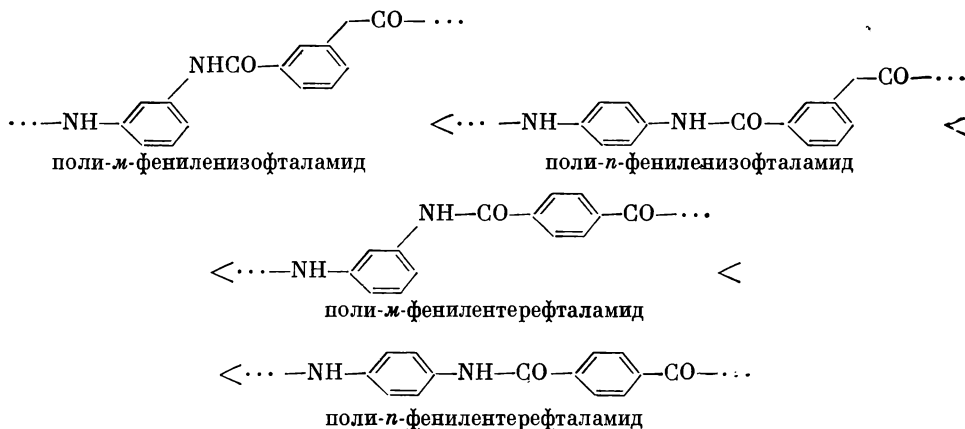
В табл. 104 приведены температуры разложения некоторых ароматических полиамидов, энергия активации реакции пиролиза и температуры, при которых полиамиды теряли способность растворяться в серной кислоте.

Таблица 104

Термическое разложение ароматических полиамидов [133]

Полиамид	Диапазон температур разложения, °C	Энергия активации разложения, ккал/моль	Температура, при которой полимер теряет растворимость, °C
Поли- <i>м</i> -фениленизофталамид	330—390	33,8	305
Поли- <i>п</i> -фениленизофталамид	390—470	31,4	360
Поли- <i>м</i> -фенилентеревфталамид	410—480	42,4	360
Поли- <i>п</i> -фенилентеревфталамид	390—500	53,2	400

Из таблицы видно, что ароматические полиамиды по возрастанию их термостойкости располагаются в следующий ряд:



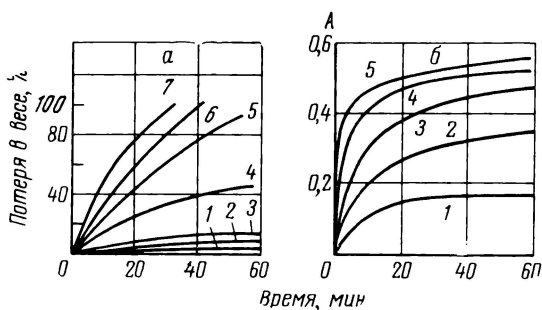
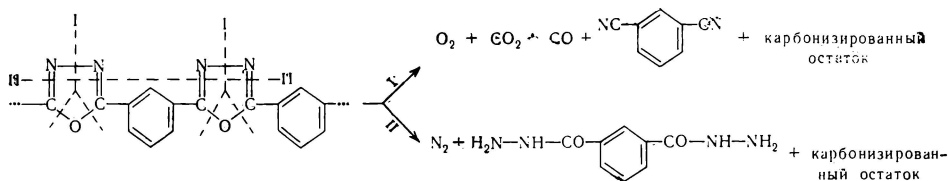


Рис. 202. Термический распад поли-2,5-(1,3-фенилен-1,3,4-оксадиазола)
 а — термический распад во времени при различных температурах 1 — 350°; 2 — 375°; 3 — 400°; 4 — 425°; 5 — 450°; 6 — 475°; 7 — 500° С
 б — кинетика образования двуокиси углерода при распаде полимера: 1 — 300°; 2 — 350°; 3 — 400°; 4 — 450°; 5 — 500° С
 А — количество молей на моль структурной единицы

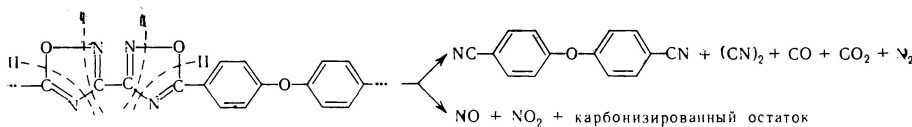
Термическое разложение гетероциклоцепных полимеров еще очень мало исследовано. Известно, что полимеры этого типа только при весьма высоких температурах начинают выделять летучие продукты, что приводит соответственно к потерям в весе.

Полиоксадиазолы представляют один из классов полигетероариленов, деструкция которых была исследована весьма подробно [134, 175]. Термораспад поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола был исследован при нагревании в интервале температур 350—500° С как в вакууме, так и на воздухе (рис. 202). Разрушение полимерной цепи начинается при 425° С и протекает с выделением газообразных продуктов — окиси и двуокиси углерода, кислорода, азота и следов водорода и дициана. В жидких продуктах реакции содержатся изофталодинитрил, дигидразид изофталевой кислоты, следы бензойной кислоты, бензонитрила и др. В остатке черный кокс.

На основании анализа продуктов распада можно предложить следующую схему реакций деструкции полиоксадиазола [175]:



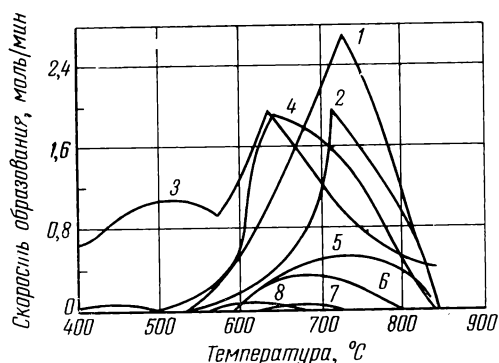
При окислении в присутствии кислорода отсутствует индукционный период, что свидетельствует о том, что кислород не является инициатором распада полимера. Исследование термораспада поли-1,2,4-оксадиазолов позволило предложить для них аналогичную схему реакции термораспада [134]:



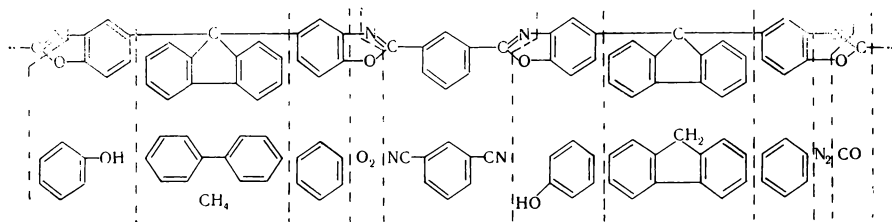
Исследование термического разложения полибензоксазолов показывает, что лишь при 450° С начинается выделение летучих продуктов, как это показано на рис. 201 [134, 175]. Выделяющиеся при разложении летучие продукты содержат как газообразные вещества (N_2 , CO , CH_4 , O_2), так жидкие и твердые продукты, среди которых для полибензоксазолов, полученных на основе изофталевой кислоты, содержатся динитрил изофталевой кислоты и различные олигомеры. Так, для бензоксазола на основе изофталевой кислоты и 3,3'-диамино-4,4'-диоксифенилфлуо-

Рис. 203. Масс-спектрометрический термический анализ полибензимидазола

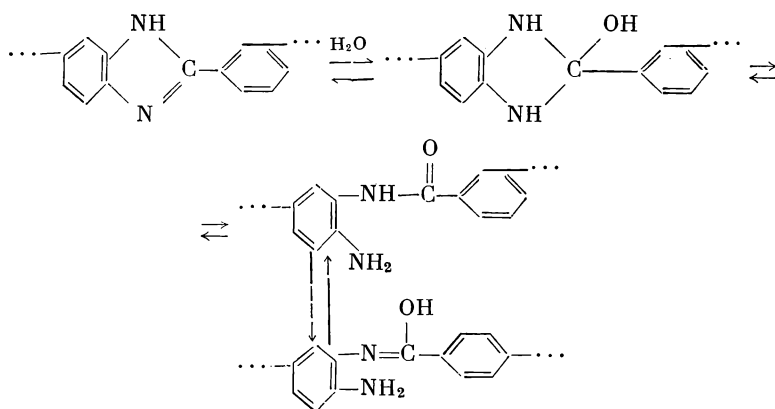
Скорость образования: 1 — синильной кислоты ($\epsilon_a = 48$, выход 30%); 2 — водорода ($\epsilon_a = 38$, выход 13%); 3 — воды ($\epsilon_a = 22$, выход 38%); 4 — аммиака ($\epsilon_a = 54$, выход 13%); 5 — окиси углерода ($\epsilon_a = 31$, выход 4%); 6 — метана (выход 5,4%); 7 — двуокиси углерода (выход 0,3%); 8 — фенола (выход 0,9%)

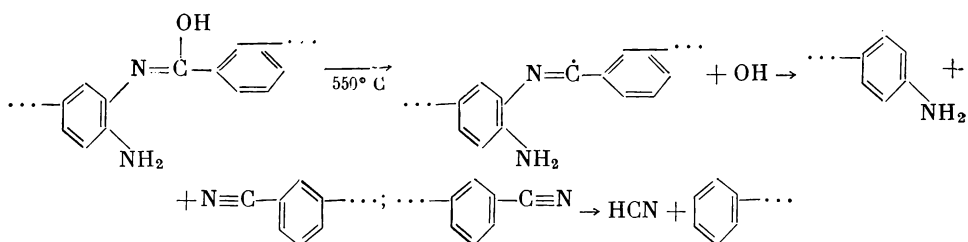


рена можно представить себе, что распад происходит по следующей схеме:

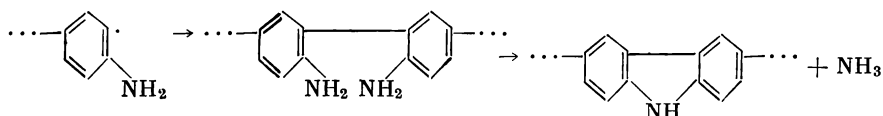


На основании данных масс-спектрометрического термического анализа, показанных на рис. 203, установлено, что термический распад поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазола приводит к образованию различных продуктов распада, среди которых основными являются синильная кислота, аммиак, вода и водород [138]. В меньшем количестве содержатся окись и двуокись углерода, фенол и метан. Энергия активации образования главных продуктов распада лежит в пределах 26–54 ккал/моль. Эта энергия значительно меньше, чем та, которая требуется для гомолитического разрыва любой из связей, имеющих в полибензимидазоле. Вследствие того, что установлено образование кислородсодержащих продуктов и наличие воды в полимере, Шульман и Лохте [136, 138] принимают гидролитическое расщепление имидазольного кольца за наиболее медленную стадию реакции. Последующее гомолитическое разрушение амида, в его таутомерной форме, приводит к образованию различных продуктов, показанных ниже, среди которых отметим соединения с бензонитрильными группировками, распадающимися с образованием цианистого водорода [139] по уравнению

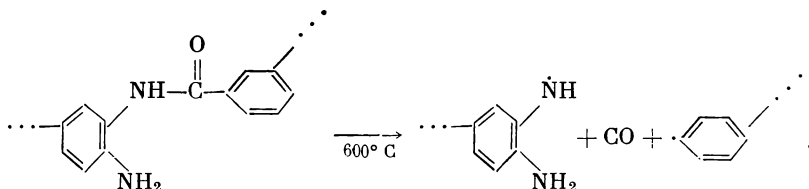




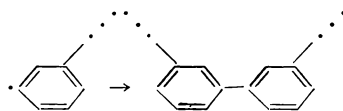
Ступенчатые превращения в температурном интервале 62—550° С приводят также к получению *o*-аминофенильных радикалов, которые образуют 2,2'-диаминобифенильную структуру, затем превращающуюся с отщеплением аммиака в соединения с карбазольными циклами [136]:



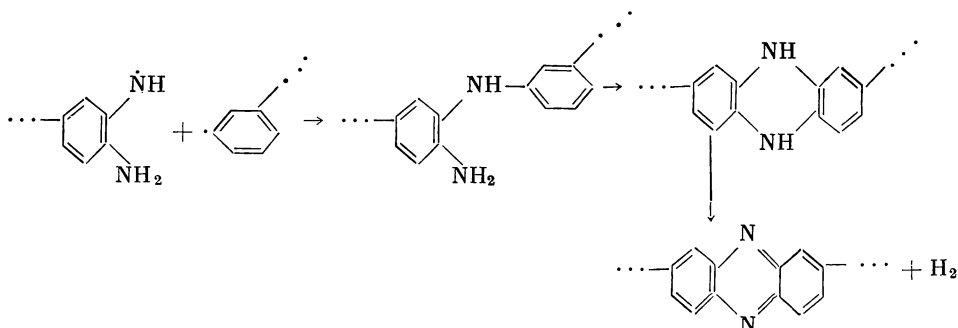
Распад амидных структур сопровождается выделением окиси углерода [140] по уравнению:



а возникающие фенильные радикалы рекомбинируют в дифенильные группировки

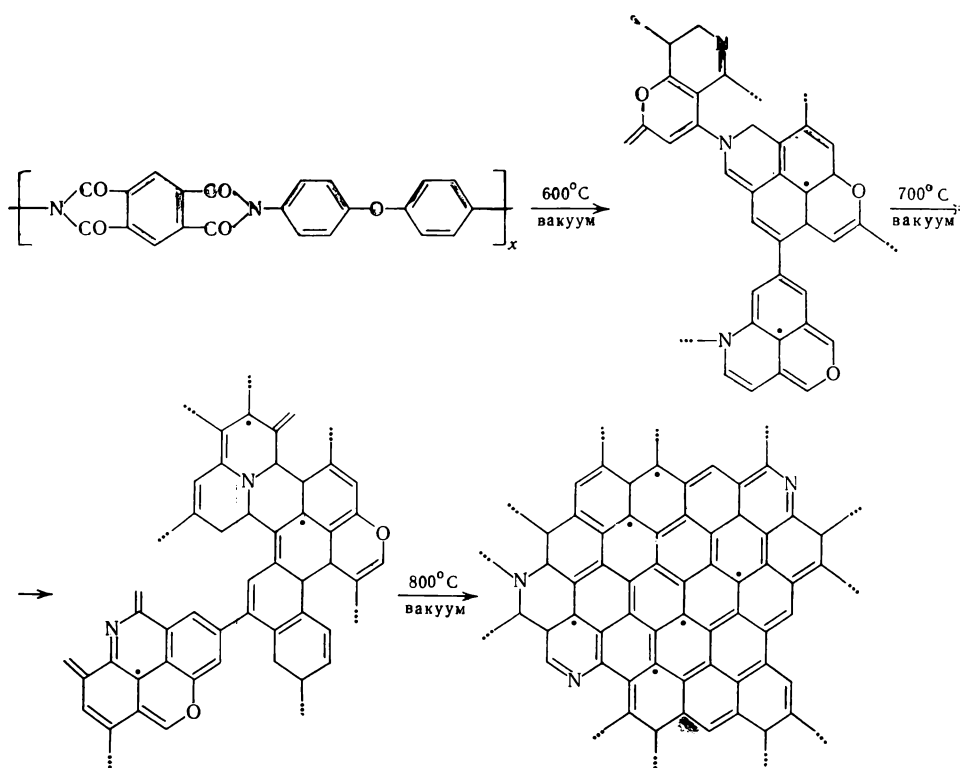


Сочетание этих радикалов с *N*-*o*-фенилендиаминовыми радикалами приводит к образованию структур, подобных карбазольным или антраценовым (пиразинovým)



Водород может образоваться при дегидрировании пиперазиновых структур, как показано выше, или при графитизации нелетучих остатков.

При термическом распаде полиимида в вакууме остается до 60% нелетучих продуктов [140, 141]. Реакция распада протекает по следующей схеме:

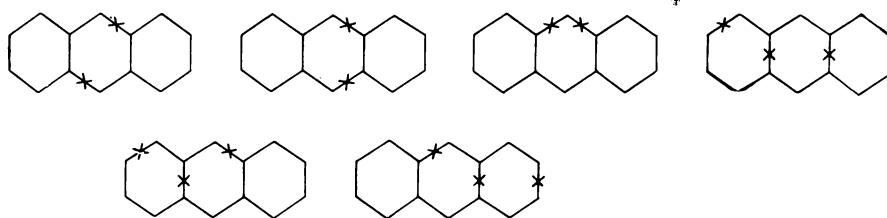


Как мы уже отмечали ранее, лестничные полимеры представляют весьма термостойкий класс полимеров.

Тесслер [142, 143] рассчитал, какова будет потеря в весе при нагревании лестничных полимеров типа



Тип. 1



Тип. 2

если они будут подвергаться деструкции в местах, обозначенных крестиками, и сравнил это с результатами деструкции простых линейных полимеров. На рис. 204 и 205 приведены полученные результаты.

Как видно из этих рисунков, потеря в весе у лестничных полимеров должна быть заметно меньше, чем у полимеров с простыми одинарными связями, что говорит об их более высокой термостойкости.

В результате термической деструкции полиорганосилоксанов наблюдается образование циклических органосилоксанов. В литературе приведены данные о том, что у полидиметилсилоксанов цепи молекул имеют

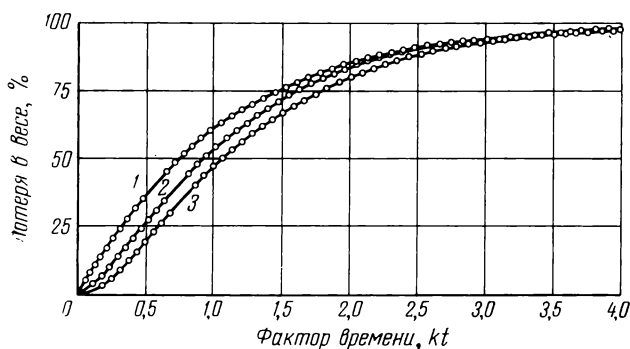


Рис. 204. Потери в весе при термической деструкции трех видов полимеров

1 — линейный полимер с одинарной цепью; 2 — лестничный полимер типа 2; 3 — лестничный полимер типа 1.

Фактор времени $kt = \ln B_0/B$, где B_0 — число связей в полимере до деструкции, а B — число неразрывавшихся связей за время kt

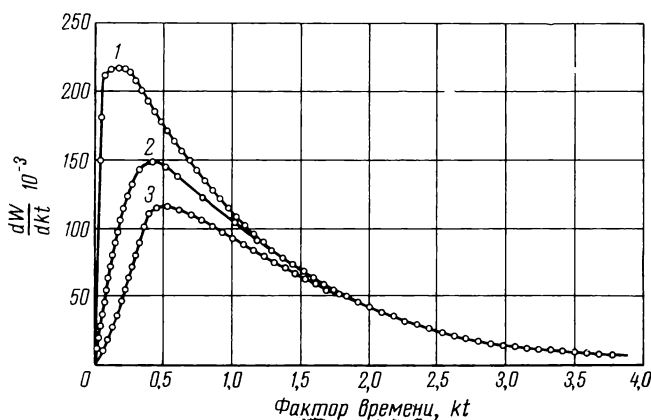
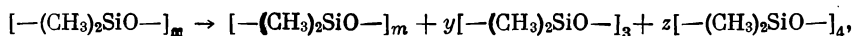


Рис. 205. Скорости потери в весе при термической деструкции полимеров трех видов

1 — линейного полимера с одинарной цепью; 2 — лестничного полимера типа 2; 3 — лестничного полимера типа 1.

Фактор времени kt — см. рис. 204

спиралеобразное строение с 3—6 атомами кремния в витке спирали [144]. Такая структура при действии высоких температур создает благоприятные условия для замыкания шести- и восьмизвенных циклов с разрывом цепей. Так, полидиметилсилоксаны при нагревании в вакууме при температурах порядка 300° С распадаются на низкомолекулярные циклические полимеры по схеме



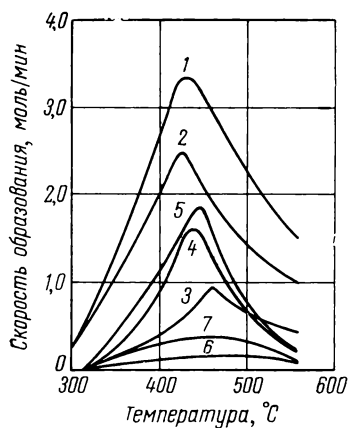
где $m + 3y + 4z = x$.

Наряду с этими продуктами образуются метилсиланы, этилен, метан и другие углеводороды. Для полисилоксана-655 (эластомер, состоящий из деметилсилоксановых звеньев с небольшим содержанием фенильных и винильных групп) среди продуктов термического разложения с помощью газовой хроматографии и масс-спектроскопического термического анализа найдено 35 различных соединений [136] (см. рис. 206). Кроме того, образуются кремний и силаны в равных количествах.

Таким образом, для полиорганосилоксанов необходимо учитывать возможность трех типов реакций термического распада: 1) превращение

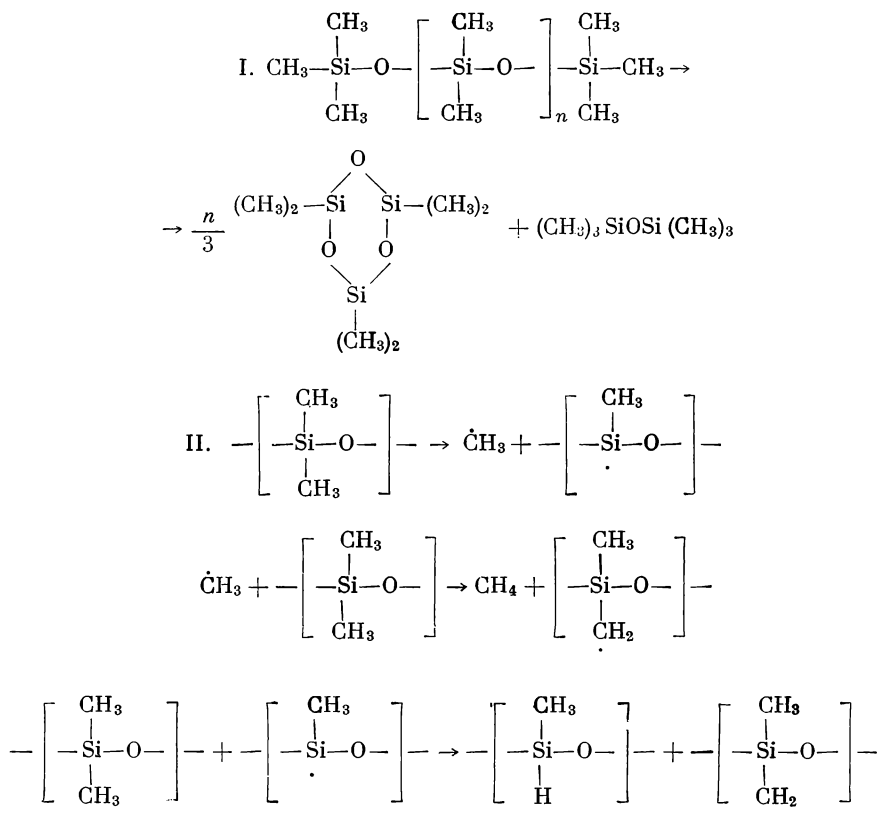
Рис. 206. Масс-спектрометрический термический анализ силикона.

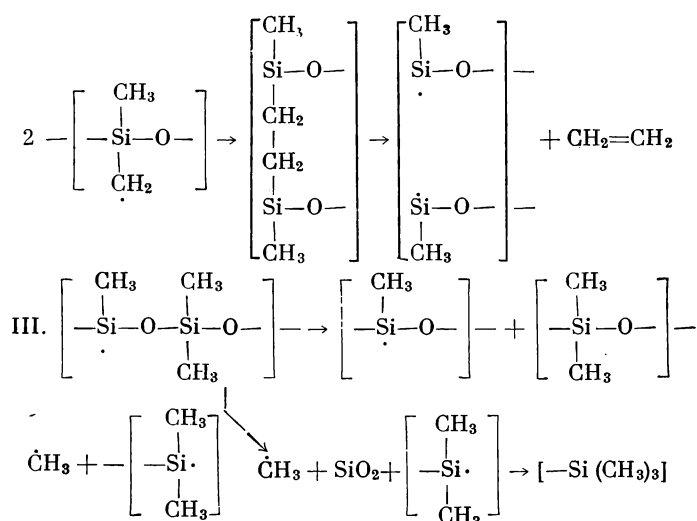
Скорость образования: 1 — метана ($\epsilon_a = 10,3$); 2 — этилена ($\epsilon_a = 13,2$); 3 — этана ($\epsilon_a = 15,0$); 4 — гексаметилтрициклосилоксана ($\epsilon_a = 23,9$); 5 — октаметилтетрациклосилоксана ($\epsilon_a = 19,5$); 6 — гексаметилдисилоксана; 7 — бензола



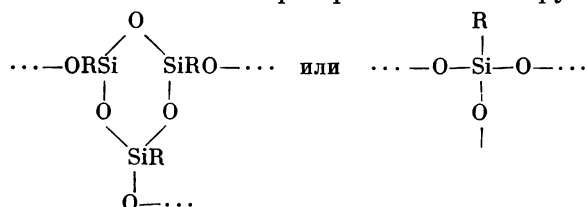
в летучие циклические силоксаны; 2) расщепление связей C—Si с образованием углеводородных осколков и 3) расщепление связей Si—O, дающее диалкилсилановые осколки. Ниже приведена схема реакций термического распада, предполагающая свободнорадикальный механизм и низкую энергию активации процесса. Хотя не получено прямых доказательств такого механизма, трудно предложить иную альтернативу [136]. Возможно, что присутствие остатков стабилизаторов в полимере может объяснить протекание гомолитических процессов с низкой энергией активации.

Схема термического распада полиорганосилоксанов:



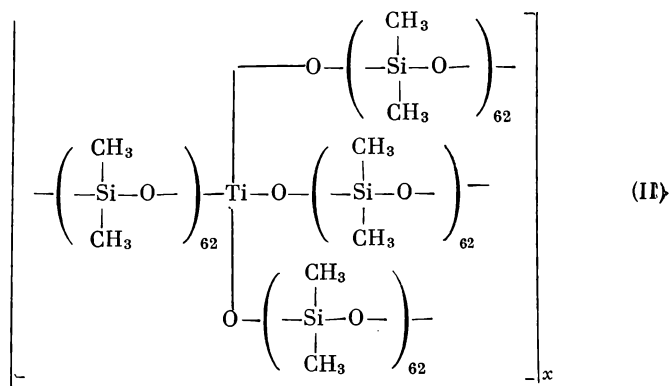
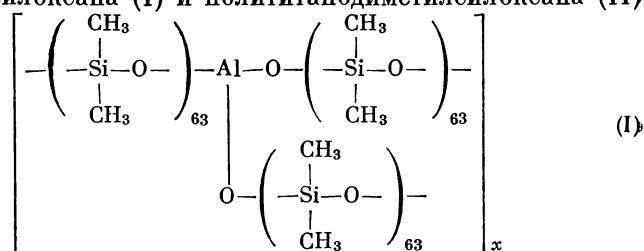


В полиорганосилоксанах с пространственной структурой молекул



отрыв звена или большого участка полимерной молекулы связан с необходимостью разрыва ее в трех точках, т. е. с разрушением двух или трех энергетически устойчивых связей Si—O. Поэтому у этих полимеров, независимо от природы органического радикала, не наблюдается деструкции цепей макромолекул по связи Si—O даже при температурах, достигающих 550° С [145].

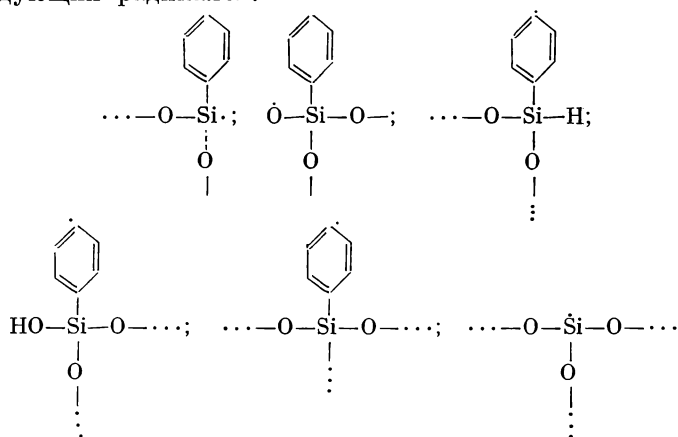
Верхотин, Андрианов и др. [146] исследовали термическую деструкцию полиалюмодиметилсилоксана (I) и полтитанодиметилсилоксана (II) следующего строения:



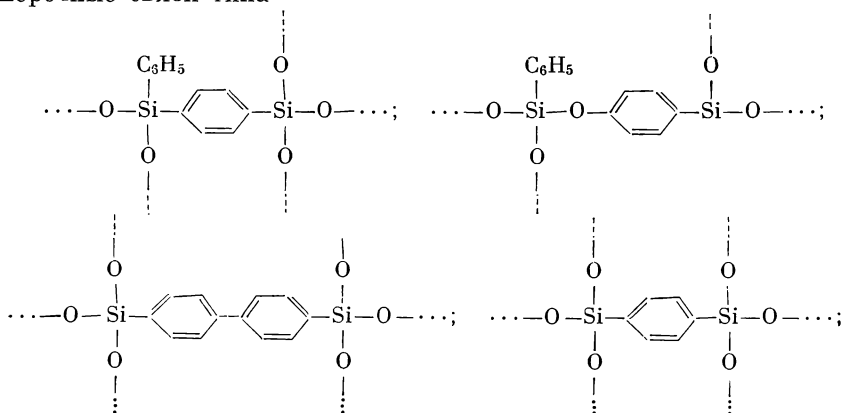
Было найдено, что основным продуктом распада является гексаметилциклотрисилоксан наряду с нерастворимым остатком и небольшим количеством газообразных продуктов. Полимер, содержащий алюминий, оказался менее термостойким, чем полидиметилсилоксан. В противоположность этому температура распада титансодержащего полимера на 200° С выше температуры распада полидиметилсилоксана.

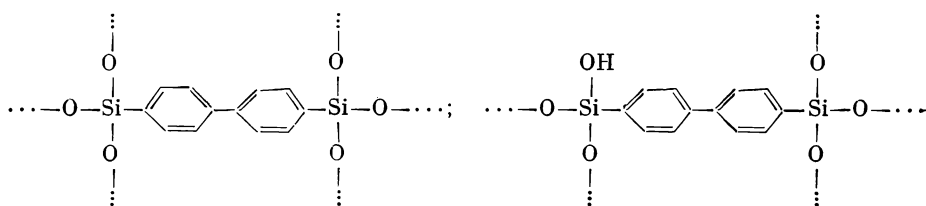
Поли-3,3,3-трифторпропил(метил)силоксан при нагревании до 400° С распадается с образованием метана, фтороформа, 3,3,3-трифторпропилена, 1,1-дифторпропилена и 3,3,3-трифторпропилметилциклотрисилоксана [147]. Оказалось, что метильная группа связана с атомом кремния прочнее, чем трифторпропильная [147].

Полифенилсилоксан, полученный Брауном и др. [150] при термическом распаде, образует летучие продукты (бензол, немного ацетилена, следы бутана и дифенила) [149]. При нагревании в атмосфере азота выделяется только бензол, а на воздухе бензол (30—35 %), ацетилен + альдегид (3,5 %), окись углерода (20—25 %), двуокись углерода и вода. S-образная термогравиметрическая кривая указывает на автокаталитический характер процесса разложения. При нагревании при 450° С в азоте в течение 24 час. не происходит потери в весе, но полимер структурируется, увеличивается его молекулярный вес и полидисперсность. Затем образуются складчатые структуры и происходит сшивание полимера, приводящее к образованию геля. Распад происходит через промежуточное образование следующих радикалов:

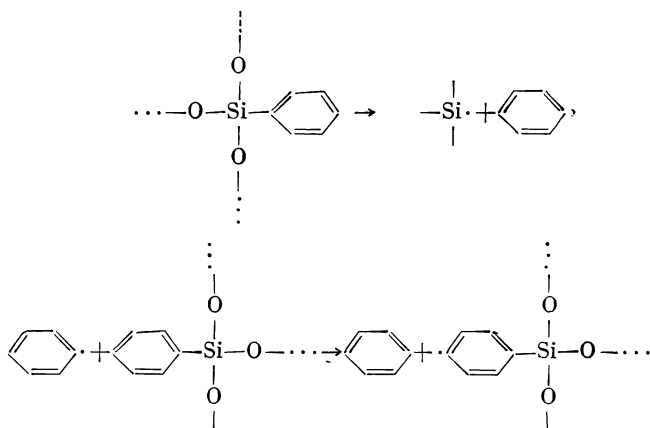


Процесс передачи водорода может происходить по эстафетному механизму или радикалы могут рекомбинировать друг с другом. В первом случае образуются складчатые структуры, а во втором одновременно с ними и поперечные связи типа





Образование бензола происходит следующим образом:



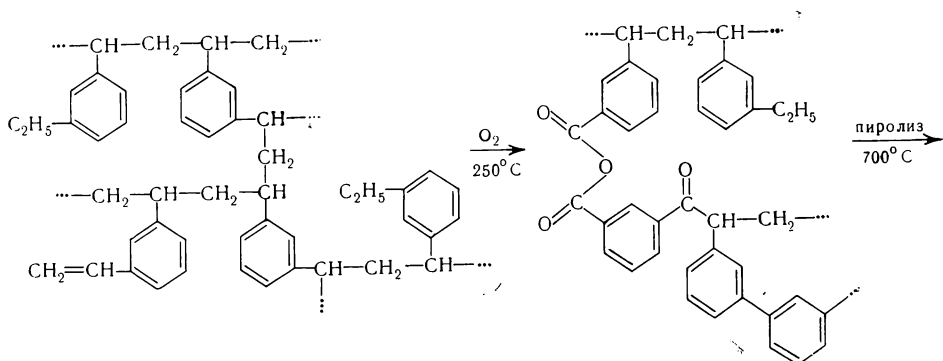
Разложение полимера на воздухе протекает экзотермично. В этом случае, так же как и у полиметилфенилсилоксана [151], окислению подвергается не сам полимер, а продукты его термического распада.

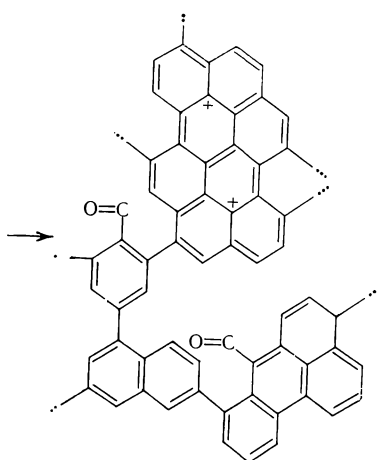
В результате рассмотренного нами экспериментального материала мы можем сделать вывод о том, что термический распад алифатических и ароматических полимеров протекает по разным механизмам.

Термический распад алифатических полимеров начинается с диссоциации наиболее слабых связей в цепи полимера, в результате чего образуются свободные радикалы. Дальнейший процесс распада часто протекает как цепная реакция с образованием мономеров и других летучих соединений, являющихся главными продуктами распада.

В случае полимеров, содержащих ароматические циклы в макромолекуле, происходит главным образом отщепление боковых алкильных групп, а также сложноэфирных и других непрочных связей и конденсация циклов с образованием углистых продуктов (кокса).

Для примера реакций образования кокса рассмотрим работу Уинслоу и др. [152], в которой была исследована реакция пиролиза сополимера этилстирола с дивинилбензолом, в результате которой образуется углеподобный продукт с полупроводниковыми свойствами по схеме





Для иллюстрации склонности полимеров различного строения к образованию углистого остатка (кокса) в табл. 105 приведены коксовые числа для некоторых полимеров, т. е. вес углистого остатка в процентах от исходного полимера. Эти цифры получены при нагревании полимеров в фарфоровом тигле при температуре 850° С в течение 3,5 мин. без доступа воздуха.

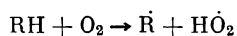
Как видно из данных табл. 105, образование кокса наблюдается для полимеров, содержащих ароматические циклы или металлы. Причем большую роль играет предварительное структурирование. Так, новолак неотвержденный имеет коксовое число 15,0, а после предварительного отверждения уротропином его коксовое число поднимается до 59,0. Полиэтилен имеет коксовое число, равное нулю, но уже после легкой подшивки радиацией оно поднимается до 3,4.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЙ РАСПАД ПОЛИМЕРА

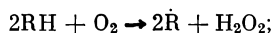
Термоокислительная деструкция имеет место при одновременном воздействии высоких температур и кислорода воздуха. При этом процессы распада макромолекул обычно начинаются при более низких температурах и протекают быстрее, чем при чисто термическом распаде.

В этом случае в качестве промежуточных продуктов реакции образуются свободные радикалы, и реакции протекают по цепному механизму. Окисление углеводородов можно изобразить реакциями, которые основаны на представлениях Н. Н. Семенова и его школы о цепных реакциях с вырожденными разветвлениями [70, 103, 158, 159, 190]:

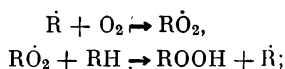
1) начало цепи:



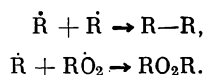
или








2) развитие цепи:



3) обрыв цепи:



Т а б л и ц а 105
Коксовые числа полимеров

Полимер	Формула звена	Коксо- вое число, %
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0,0
Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	0,0
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2$	0,0
Глифталевая смола	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ 	0,0
Полиэтиленазелаинат	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$	0,0
Полпэтиленсебацинат	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	0,0
Поли-ε-капронамид	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-$	0,0
Полигексаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	0,0
Полигексаметиленизофталамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ 	0,0
Политетраметиленизофталамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ 	0,0
Полигексаметилентиодивалерианамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	0,0
Полипиперазиназелаинат	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$	0,0
Полипиперазинизофталат	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ 	0,0
Полисебацингидразид	$-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	0,0
Бутадиенстирольный сополимер	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	0,0
Полидиизопропенилбензол	$-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)=\text{C}_6\text{H}_4=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-$	3,2
Полиэтилен (подвергнутый облучению γ-лучами)	—	3,4
Полиэтиленсебацинат (подвергнутый облучению γ-лучами)	—	4,6
Полиизопропенилтиофен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-$ 	5,7
Полиуретан А	$-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}-$	6,0
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$	6,0
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	7,8
Натуральный каучук	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	7,8

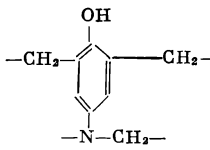
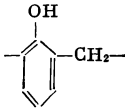
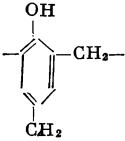
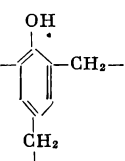
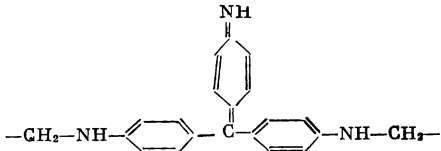
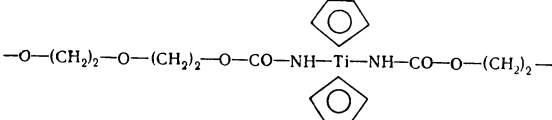

Т а б л и ц а 105 (продолжение)

Полимер	Формула звена	Коэффициент, %
Полигексаметилен-4,4'-ди-карбосифенилметилфос-финоксидамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	8,0
Полиметакриламид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	10,5
Новолак (неотвержденный)	$\text{OH} \quad \text{CH}_2- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4$	15,0
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	15,0 *
Полиэтилентерефталат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	17,0
Полидианизотфталат	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	17,0
Поли- <i>n</i> -ксилилен	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	19,9
Анилинформальдегидный полимер	$-\text{N}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}_2}-$	19,0
Полидиантерефталат	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	20,0
Полидиизопропилкетон	$-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CO}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	21,7
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	22,0
Бакелит, совмещенный с 30% полиамида (анид Г-669)	—	24,0
Эпоксидная смола ЭД-5 (неотвержденная)	$\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$	25,0
Смешанный полигидразид адипиновой и терефталевой кислот	$-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	25,0
Карбамидный полимер	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$	30,0
Сополимер винилхлорида (80%) и винилиденхлорида (20%)	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	31,0
Сополимер акрилонитрила с винилиденхлоридом	$-\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	31,0
Поли(хлорфениленэтил)	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	30,5
Бакелит, совмещенный с 20% полиамида (анид Г-669)	—	32,0

Т а б л и ц а 105 (продолжение)

Полимер	Формула звена	Коксовое число, %
Диазандиамидаформальдегидный полимер	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-\text{CN} \\ \\ \text{---} \end{array}$	38,0
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	40,0
Бакелит, совмещенный с 10% полиамида (анид Г-669)	—	40,0
Полифенолфталеинизофталат	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$	40,9
Новолак, отвержденный тетраацетилацетонатом циркония	—	42,0
<i>m</i> -Фенилендиаминформальдегидный полимер	$\begin{array}{c} \text{---} \text{N}-\text{CH}_2-\text{---} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4- \end{array}$	43,0
Полифенолфталеинтерефталат	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$	43,0
Меламинформальдегидный полимер	$\begin{array}{c} \text{---} \text{NH}-\text{C}(\text{N})_2-\text{C}(\text{N})_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{---} \\ \text{N} \\ \text{N} \end{array}$	44,0
Бакелит, совмещенный с 20% санива	—	43,0
2,6-Диаминопиридинформальдегидный полимер	$\begin{array}{c} \text{---} \text{N}-\text{CH}_2-\text{---} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}- \end{array}$	44,0
Координационный полимер бериллия с 4,4'-диацетоацетилдифенилоксидом	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{O}=\text{C} \\ \text{CH} \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{O} \\ \text{CH} \end{array}$	44,8
Поли- <i>m</i> -фенилентерефталамид	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	46,0
Полиаллилорхлортитаноцен	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ti}-\text{Cl} \\ \\ \text{---} \end{array}$	46,3

Т а б л и ц а 105 (окончание)

Полимер	Формула звена	Кок- совое число, %
4-Аминофенолформаль- дегидный полимер		53,0
Новолак, отвержденный боразолом		53,6
Бакелит		59,0
Новолак, отвержденный уротропином		59,0
Фуксинформальдегид- ный полимер		65,0
Полиуретан из диизо- циантитаноцена и диэтиленгликоля		75,0
Поли- <i>n</i> -фенилен		85,0

* При более медленном нагревании коксовое число полиакрилонитрила достигает 53,2.

При нагревании полимеров в присутствии кислорода происходит их окисление, в результате которого происходит образование различных продуктов окисления по такой же схеме.

На рис. 207 показаны кривые дифференциального термического анализа полиэтилена в токе азота (б) и на воздухе (а); на графике а на кривых ясно виден экзотермический пик при 300—350° С, что указывает на окисление, протекающее при этой температуре.

Раг и др. [60] исследовали окисление полиэтилена с помощью инфракрасной спектроскопии и нашли, что этот метод позволяет весьма детально разобраться в процессе термического и фотохимического окисления полимеров.

На рис. 208 показаны спектры исходного и окисленного горячим пальцеванием и нагреванием полиэтилена. При сравнении со спектром пленки, к которой добавлен кетон, видно, что основным продуктом окис-

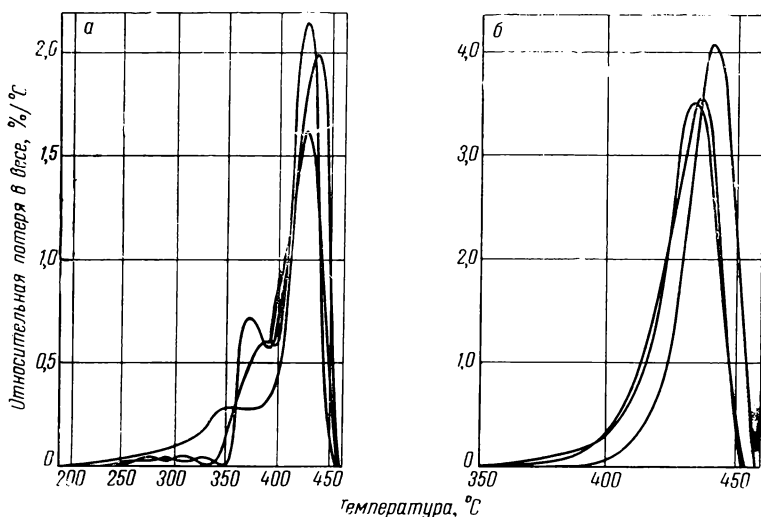


Рис. 207. Дифференциальный термический анализ трех различных образцов полиэтилена на воздухе (а) и в атмосфере азота (б)

ления полиэтилена являются кетонные группы и небольшое количество альдегидных. Эфирные и ангидридные группы отсутствуют. Содержание карбонильных групп в окисленном образце равняется 0,15% по весу (три группы CO на каждые 4000 атомов углерода).

На рис. 209 приведены спектры пленок, подвергнутых фото- и термоокислению. Содержание CO-групп достигает 0,5% по весу (одна группа на 400 атомов углерода). В пленке, подвергнутой фотоокислению, содержание альдегидных, кетонных и карбоксильных групп почти одинаково, в то время как при термическом окислении преобладают кетонные группы. Для двойных связей, присутствующих в полиэтилене, характерны следующие частоты поглощения: для винильной группы на конце

цепи $R-CH=CH_2$ 10,07 и 11 мк, для $>C=C<$ 6,08 мк, для $R-CH=CHR$ (транс-конфигурации) 10,35 мк и метиленовой $R_2C=CH_2$ 11,25 мк.

Интенсивность частоты 6,08 мк указывает на содержание всего 0,25% двойных связей. Эти связи по своим видам распределяются таким образом: 0,15% приходится на метиленовую двойную связь $R_2C=CH_2$, 0,05% на внутреннюю двойную связь $RCH=CHR$ и 0,05% на винильную концевую $R-CH=CH_2$.

При термическом окислении полиэтилена не происходит существенного изменения в содержании указанных трех видов двойных связей, а содержание карбонильных групп довольно большое. Несколько изменилось содержание метиленовых групп (0,15—0,12%), как это видно на рис. 210. Слегка снижается содержание винильных групп с 0,05 до 0,04% и возрастает содержание внутренних двойных связей $RCH=CHR$ с 0,05 до 0,09%. В общем ненасыщенные связи в полиэтилене при термическом окислении практически не изменяются.

Исследование спектра в области 2,81 мк, характерной для гидроперекисной группы $C-O-OH$, показало, что при окислении полиэтиленовой пленки появляется эта частота. На рис. 211 показано, как изменяется спектр в этой области во время окисления. При нагревании расплава на воздухе в течение 40 мин. происходит возрастание поглощения, а затем наблюдается постоянная интенсивность полос поглощения.

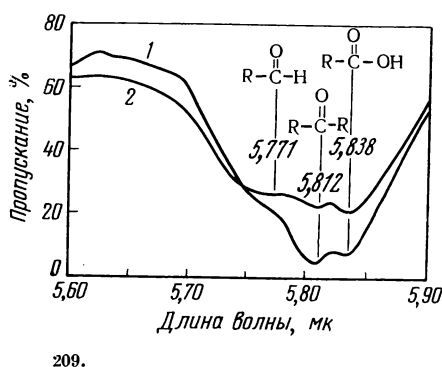
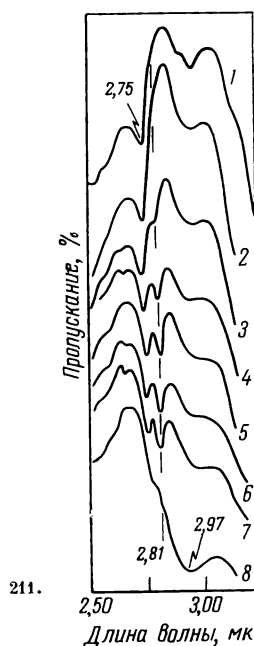
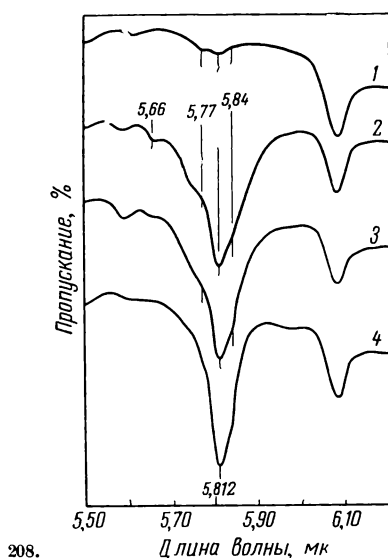


Рис. 208. Инфракрасные спектры окисленной полиэтиленовой пленки [160]
1 — исходная пленка; 2 — горячее окисление на вальцах; 3 — окисление при 160° С на воздухе; 4 — пленка с добавлением кетона

Рис. 209. Инфракрасные спектры окисленной при нагревании (1) и при освещении (2) [160] полиэтиленовой пленки

Рис. 210. Инфракрасный спектр полиэтиленовой пленки (мол. вес 10 000)
1 — исходная пленка; 2 — пленка, окисленная при нагревании

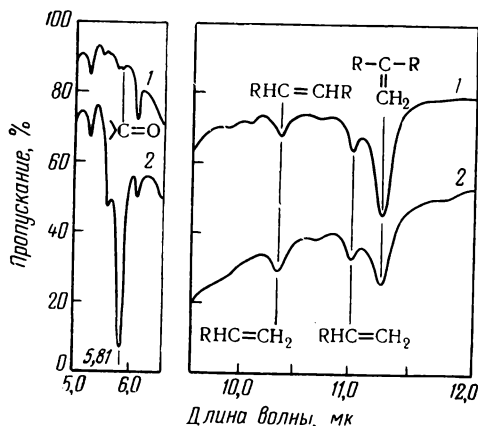


Рис. 211. Инфракрасные спектры полиэтиленовой пленки (мол. вес 10 000), окисленной в различных условиях [160]
1 — при 25° С; 2 — расплав при 130° С; 3 — расплав после нагревания на воздуха при 140° С в течение 5 мин.; 4 — то же, в течение 10 мин.; 5 — то же, в течение 25 мин.; 6 — то же, в течение 42 мин.; 7 — то же, в течение 72 мин.; 8 — охлажденная до 25° С в твердом виде

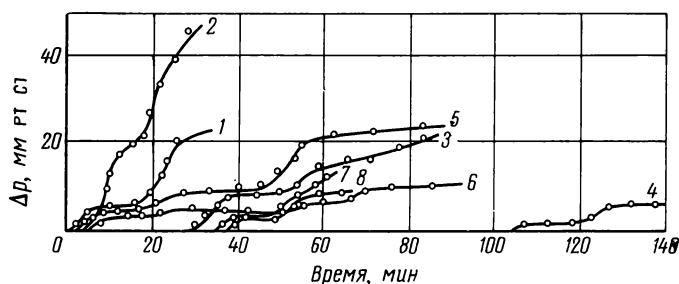
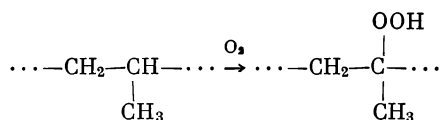


Рис. 212. Кривые термоокислительной деструкции арилированных полиолефинов при нагревании их до 200° С в атмосфере кислорода (давление кислорода 200 мм рт. ст.) различное время [161]

1 — полиэтилен высокого давления; 2 — полипропилен изотактический; 3 — полиэтилен высокого давления, фенилированный; 4 — то же (с меньшим содержанием фенильных групп); 5 — полиэтилен низкого давления, фенилированный; 6 — полипропилен атактический, фенилированный; 7 — полипропилен изотактический, фенилированный; 8 — полипропилен изотактический, фенилированный (с большим содержанием фенильных групп)

На спектре охлажденной пленки полоса поглощения в этой области быстро исчезает из-за разложения гидроперекисных групп.

Особенно легко эти реакции протекают у полимеров, содержащих в макромолекуле двойные связи и третичные атомы водорода. Так, полипропилен окисляется легче, чем полиэтилен, из-за наличия в полипропилене подвижных третичных атомов углерода:



Давыдова, Платэ, Ямпольская и Каргин [161] показали, что фенилирование полиолефинов повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции, как это ясно видно на рис. 212, где приведены результаты окисления арилированных полиолефинов.

Термическая деструкция политетрафторэтилена в присутствии кислорода воздуха протекает по-иному, чем в атмосфере инертного газа (см. стр. 246). На рис. 213 показаны результаты дифференциального термического анализа политетрафторэтилена в атмосфере кислорода при разных парциальных давлениях [162].

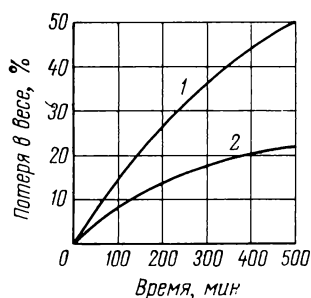
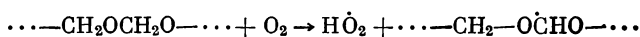


Рис. 213. Термограммы политетрафторэтилена при различных давлениях в системе

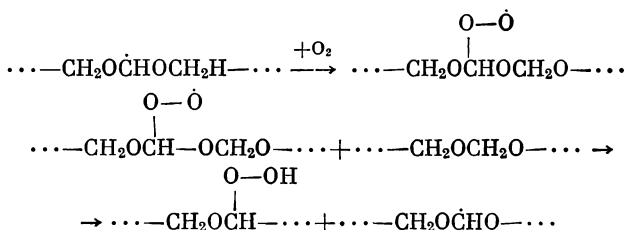
1 — 10⁻² мм рт. ст.;
2 — 35 мм рт. ст.

Блюменфельд, Нейман и Коварская [163] показали, что при термоокислительной деструкции полиформальдегида образуется вода, муравьиная кислота, метилформиат, триоксан, перекисные соединения. Этот процесс протекает по свободнорадикальному механизму с вырожденными разветвлениями, что можно изобразить так:

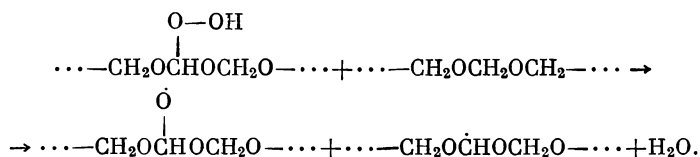
1) инициирование цепи:



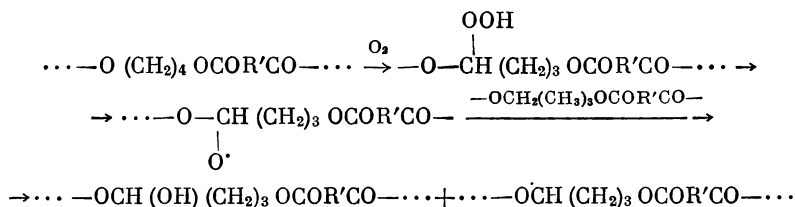
2) развитие цепи:



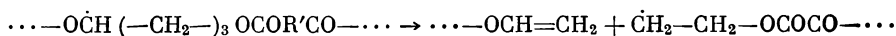
3) разветвление цепи:



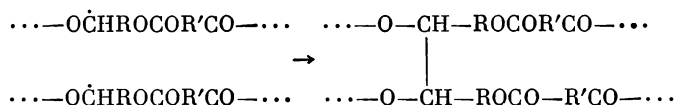
Деструкция полиэфиров при окислении протекает через стадию образования свободных радикалов, вероятно, по общей схеме деструктивных реакций этого типа [164]. Первым этапом ее является образование гидроперекиси, далее распадающейся с образованием свободных радикалов



В результате межцепного взаимодействия образующихся свободных радикалов может образовываться пространственная сетка спитого трехмерного полиэфира или может протекать дальнейший распад полиэфирной цепи:



или



Коварская и др. [165] исследовали термоокислительную деструкцию полиэтиленмалеинатов и нашли, что при 200—230° С имеет место период индукции, за которым следует самоускоряющийся процесс распада, что также объясняется радикальноцепным механизмом протекающих реакций. Интенсивное разложение полиэфиров начиналось при 300° С и заканчивалось при 400° С. В продуктах разложения содержались CO₂, H₂O, CH₂O, CH₃COH, C₆H₅COH, а также малеиновая и фумаровая кислоты.

При окислительной и термической деструкции полиарилатов из-за образования пространственной сетки получается нерастворимый гель, количество которого при 350° С превышает 85% [128, 166].

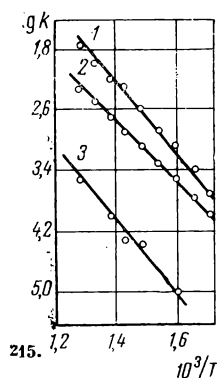
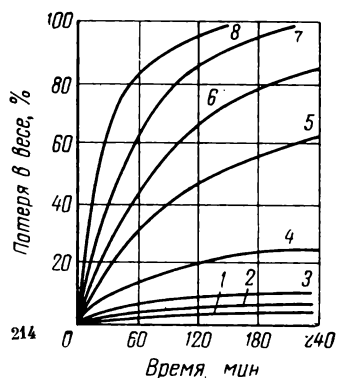


Рис. 214. Кинетика потери веса при термоокислительной деструкции полиарилата Д-9 (полиарилат 9,9-диоксифенилфлуорена с терефталевой кислотой) на воздухе при различных температурах 1 — 325°; 2 — 350°; 3 — 375°; 4 — 400°; 5 — 425°; 6 — 450°; 7 — 475°; 8 — 500° С

Рис. 215. Зависимость логарифма константы скорости термоокислительной деструкции полиарилата Д-9 от обратной температуры

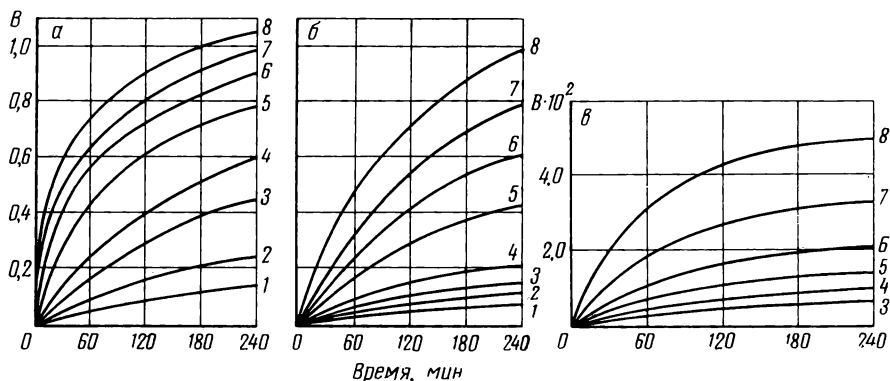


Рис. 216. Кинетика выделения газообразных продуктов при термоокислительной деструкции полиарилата Д-9

а — CO_2 ; б — CO ; в — H_2
В — моль/моль звена полимера

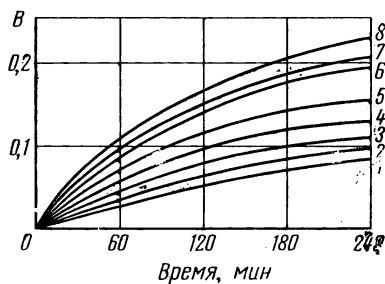


Рис. 217. Поглощение кислорода в процессе окисления полиарилата Д-9 на воздухе при различных температурах

1 — 325°С;
2 — 350°;
3 — 375°;
4 — 400°;
5 — 425°;
6 — 450°;
7 — 475°;
8 — 500° С
В — моль/моль звена полимера

Количество поперечных связей, образующихся при термической и термоокислительной деструкции до 400° С, приблизительно одинаково [166].

На рис. 214 приведена кинетика потери веса полиарилата Д-9 при окислении на воздухе при различных температурах [128]. Как видно из этого рисунка, при 500 и 475° С полиарилат полностью улетучивается. При более низких температурах полного улетучивания не происходит и остается углистый остаток.

На рис. 215 приведена зависимость логарифма константы скорости термоокислительной деструкции полиарилата Д-9 от обратной температуры [128].

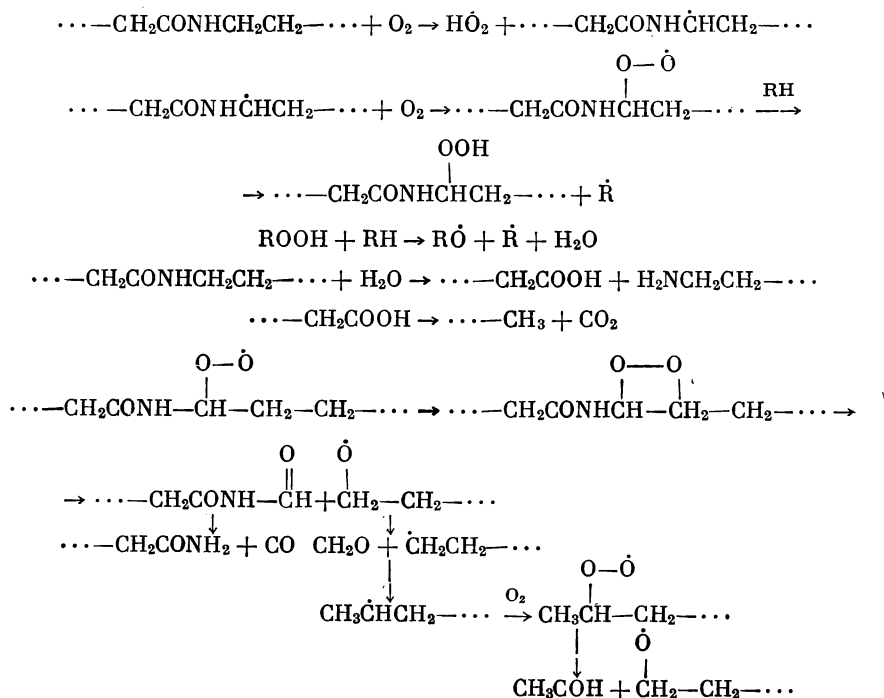
В процессе термоокислительной деструкции полиарилата Д-9 имеет место выделение газообразных продуктов, состоящих главным образом из углекислого газа, окиси углерода и водорода [128]. На рис. 216 показана кинетика выделения трех указанных выше газообразных продуктов. Как видно из этого рисунка, основными продуктами являются CO₂ и CO, в то время как количество водорода меньше их в 200 раз.

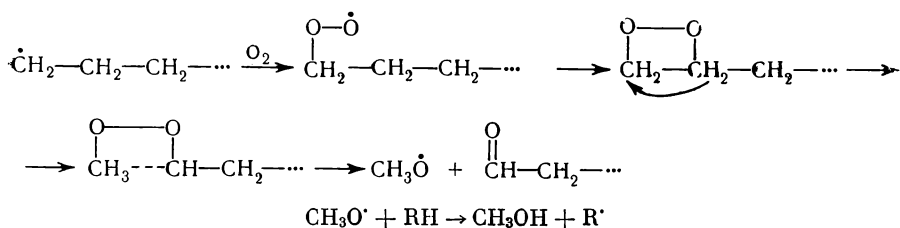
Нужно отметить, что в процессе окисления, наряду с улетучиванием, имеет место поглощение кислорода. Скорость последнего процесса также возрастает при повышении температуры, как это можно увидеть на рис. 217, где показано поглощение кислорода в процессе окисления полиарилата Д-9 при различных температурах [128].

Введение в полиарилаты гидроксильных групп путем перегруппировки по Фрису значительно повышает их термоокислительную устойчивость [180].

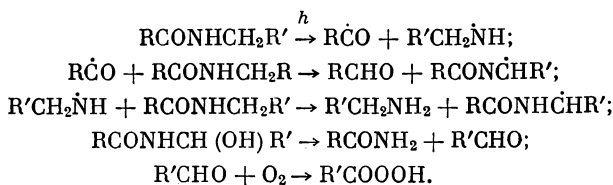
Слайд и Дженкинс [130] показали на примере полиуретановых эластомеров, что они являются термически стабильными вплоть до их точки плавления. В расплавленном состоянии они очень чувствительны к окислению, если они не стабилизированы прибавлением антиоксидантов.

Термоокислительная деструкция поли-ε-капронамида протекает, как указывает Левантовская и др. [16], по схеме:





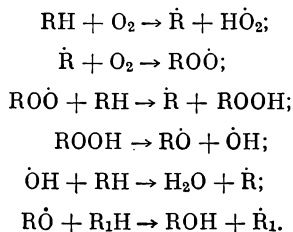
Как показали Коршак, Мозгова и Школина [168, 169], полиамиды даже при хранении на воздухе постепенно окисляются и образуют перекиси; нагревание значительно ускоряет этот процесс и приводит к деградации полиамидов вследствие окисления [170—172]. Шарки и Мочел [174] считают, что окисление полиамидов происходит в результате атаки кислородом α -углеродного атома остатка амина по схеме:



Хардинг и Макнелти [162] исследовали причины появления хрупкости у полиамидов, появляющейся в результате длительного хранения, особенно при нагревании.

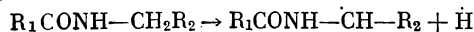
Полиамид при нагревании до 70° С в течение двух лет становится хрупким. Этот же результат при 250° С достигается за 2 часа. Это объясняется тем, что поверхностные слои сильно разрушаются, молекулярный вес падает, уменьшается механическая прочность, появляется хрупкость. Это происходит в результате одновременно протекающих реакций окисления, гидролиза и конденсации молекул полиамида.

Окисление происходит по схеме [162, 173, 176]:

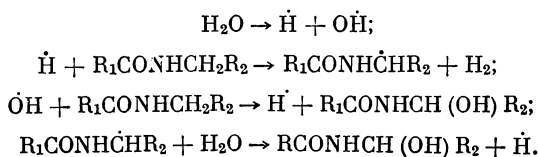


Гидролиз, по мнению авторов, может происходить двумя путями:

1) в результате радикального процесса, вызываемого космическими лучами (доза 0,1 рад/год, что дает $\sim 10^9$ радикалов). Тогда уравнение реакции будет такое:

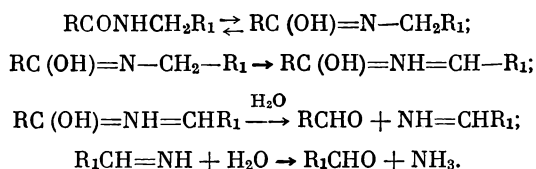


или



Этот процесс является цепным и объясняет образование кислоты и альдегида в продуктах гидролиза и отсутствие аминов;

2) допускается возможность и такого процесса:



Для устранения возможности реакций окисления и гидролиза предложено применять стабилизаторы-антиоксиданты, в частности ароматические амины.

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

На рис. 218 показана относительная термостойкость полибензила и поли-*n*-ксилилена по сравнению с рядом других полимеров [177].

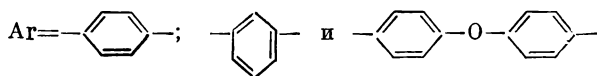
Для примера влияния водорода на термодеструкцию еще приведем рис. 219, на котором показана термограмма полиимида SP. Ясно видна разница в протекании процесса термического распада в атмосфере кислорода и инертного газа [178]. В кислороде и на воздухе мы видим острые экзотермические пики, характерные для окислительных процессов, в то время как в азоте лишь слабые эндотермические эффекты термодеструкции.

Полиорганосилоксаны обладают высокой стойкостью к термическому окислению, что объясняется инертностью органических радикалов, стоящих у атома кремния в результате поляризации связи Si—C. Силоксановая связь Si—O в молекулах полиорганосилоксанов имеет ярко выраженный полярный характер, поэтому она увеличивает полярность связи Si—C и соответственно снижает силовой эффект молекулы кислорода, действующего на органические радикалы, обрамляющие цепь полимера [179]. Однако линейные полиорганосилоксаны, как и органические линейные полимеры, легче подвергаются термической деструкции, чем пространственные сшитые полимеры, так как в линейных молекулах при действии высоких температур разываются не только связи Si—C, но и связи Si—O (см. стр. 262).

Исследование термоокислительной устойчивости силоксановых полимеров типа



где



показало, что такие полимеры отличаются более высокой термостойкостью в инертной атмосфере, чем обычные полидиметилсилоксаны [148]. В атмосфере воздуха также наблюдается их большая устойчивость: так, полимеры этого типа начинают окисляться при температурах, лежащих на 40—60° C выше, чем температуры термоокислительной деструкции полидиметилсилоксанов. Скорость отщепления метильных групп у последних в 5—8 раз больше, чем у арилированных производных. Наиболее устойчивыми к окислению являются полимеры, содержащие *m*-замещенные фенильные группы [148].

При окислении на воздухе полифенилсилоксанов происходит образование следующих летучих продуктов: бензол (30—35%), ацетилен +

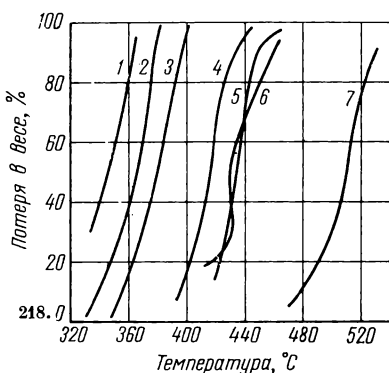


Рис. 218. Относительная термостойкость полибензила и поли-*n*-ксилилена по сравнению с другими полимерами

1 — поли- α,β -трифторстирол; 2 — полистирол; 3 — сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (кель-Г); 4 — полиметилен; 5 — поли-*n*-ксилилен; 6 — полибензил; 7 — политетрафторэтилен

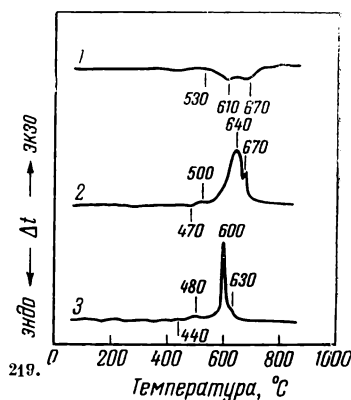


Рис. 219. Дифференциальный термический анализ полиимида SP

1 — в атмосфере азота; 2 — на воздухе; 3 — в атмосфере кислорода

+ ацетальдегид (3,5%), окись углерода (20—25%), двуокись углерода и вода. S-образная кривая указывает на автокаталитический характер распада. Твердый остаток (53% по весу) представляет собой двуокись кремния.

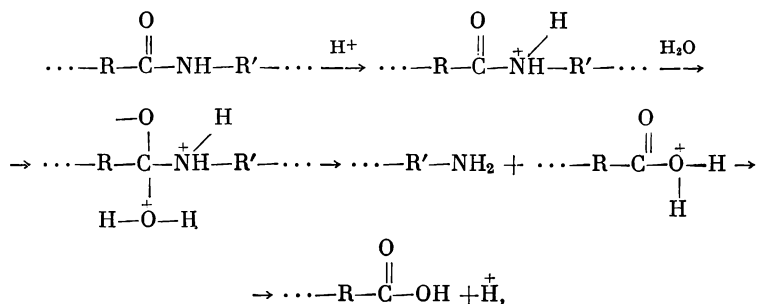
Очевидно, окислению на воздухе подвергается не сам полимер, а летучие продукты его распада [149].

ТЕРМИЧЕСКИЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

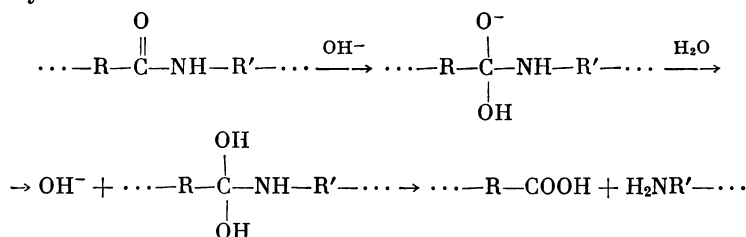
Стойкость к гидролизу всех полимеров при повышенных температурах сильно понижается. Особенно чувствительными к гидролизу являются гетероцепные полимеры.

Так, в полиамидах характер амидной $-\text{NH}-\text{CO}-$ связи сообщает ей большую чувствительность к действию различных полярных реагентов. Она разрывается под действием кислот, щелочей, воды, аминов и т. п. В результате реакций, к числу которых относится гидролиз, ацидолиз, аминолит и др., в большинстве случаев наблюдается деструкция полиамидной макромолекулы.

В случае полиамидов гидролиз протекает по следующим реакциям [181]:

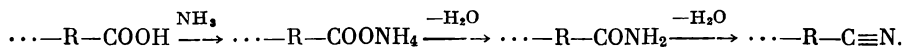


а в случае основного катализа так:

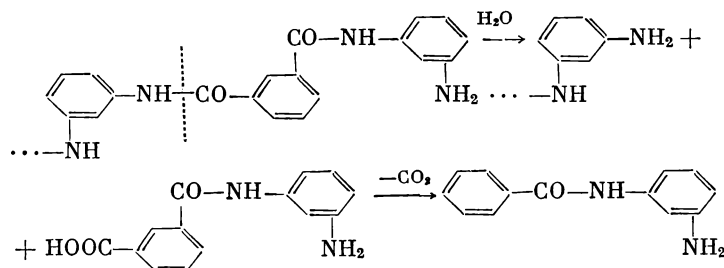


В процессе гидролиза происходит понижение прочности полиамида. Нагревание полиамидов в присутствии влаги резко снижает их прочность.

Краснов и др. [133] показали, что при термическом разложении изомерных ароматических полиамидов, протекающем при 440—530° С, происходит образование соответствующих диаминов и их бензамидов наряду с CO₂ и CO. Это объясняется наличием низкомолекулярной фракции в полимере. Низкомолекулярный полиамид, благодаря высокому содержанию концевых карбоксильных и аминогрупп оказывает каталитическое действие на процесс термического гидролиза и, кроме того, является источником воды, гидролизующей полиамид. Образование воды происходит по реакции

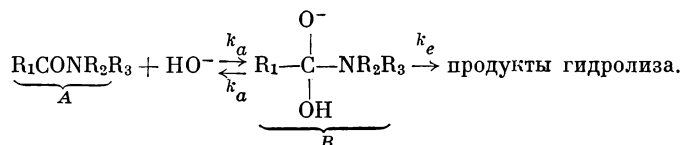


Образование бензамидов объясняется следующей реакцией:



Действительно, после удаления низкомолекулярной фракции термостойкость полиамидов заметно возрастает.

Шовен и др. [183] на примере изучения реакции гидролиза 2,2,2-трифтор-N-метилацетанилида в присутствии основания показали, что эта реакция протекает по двухстадийному механизму по уравнению:



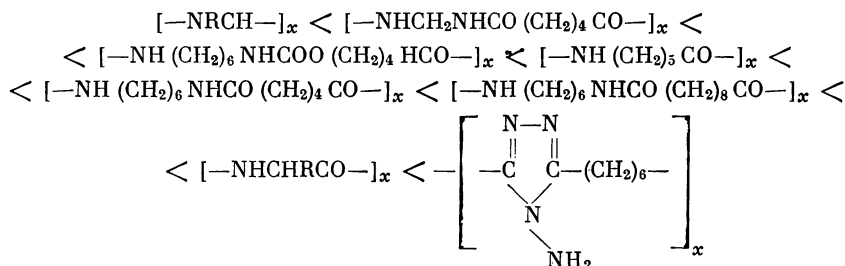
Допускается возможность одностадийного механизма в том случае, когда основание катализирует атаку нуклеофильной гидроокиси. При высоких концентрациях основания реакция имеет первый порядок и выражается уравнением

$$\begin{aligned} - \frac{d[A]}{dt} &= [A] \left\{ k_0 + [\text{HO}^-] \frac{k_a (k'_1 + \sum k'_i [B_i])}{k_{-a} + k_1 + \sum k'_2 B_i} \right\}, \\ k_{obs} &= k_0 + [\text{HO}^-] \left\{ \frac{k_a (k_1 + k_2 [\text{HO}^-])}{k_a + k_1 + k_2 [\text{HO}^-]} \right\}. \end{aligned}$$

Эти уравнения получены с учетом двухстадийной реакции гидролиза исходя из уравнения стационарной кинетики и приняв $ck_e = k'_1 + \Sigma k'_1 [B_i]$ для обычных растворов и $ck_e = k'_1 + k'_2 [\text{HO}^-]$ для растворов, не содержащих буфера. В данном случае $k'_1 = k_{-a}k_1/k_a$. При низкой концентрации основания скорость реакции определяется конверсией соединения B в конечные продукты. Когда скорость основной реакции превосходит скорость превращения B в исходные реагенты, не зависящую от концентрации основания, скорость присоединения основания к A становится определяющей скоростью всего процесса.

Скорость гидролиза зависит как от природы гидролизующего агента и условий гидролиза, так и от строения полиамида. На холоду полиамиды довольно устойчивы к действию гидролизующих агентов; вода совсем не действует на них без нагревания. Они растворяются при комнатной температуре в концентрированных кислотах (серной, соляной, муравьиной, азотной и др.) без заметной деструкции [184, 185]. При повышенных температурах скорость гидролиза резко возрастает [186, 187].

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

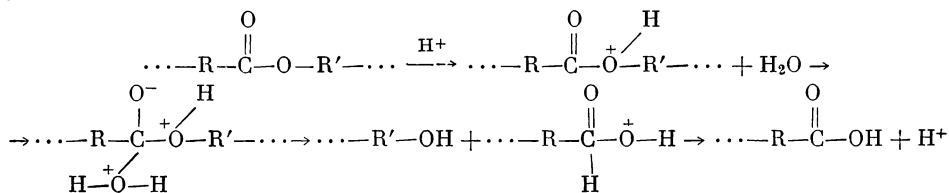


Наиболее устойчивый к гидролизу тип полиамидов — полиамино-триазолы, а также полибензимидазолы, которые выдерживают длительное нагревание с кислотами и щелочами без каких-либо признаков гидролиза [188, 189].

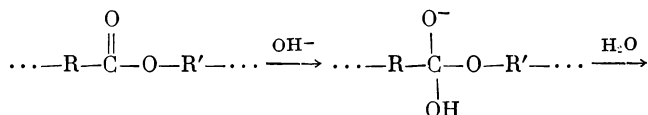
Устойчивость к гидролизу у полиэфиров также понижается при повышенных температурах.

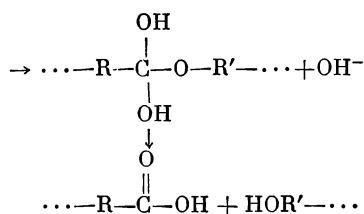
Полиэфиры при нагревании до 200° С и выше снижают свой молекулярный вес в 2—3 раза.

При более высоких температурах скорость деструкции соответственно возрастает. Процессы гидролиза сильно ускоряются в присутствии кислот и оснований, являющихся катализаторами реакции омыления полиэфиров. Омыление полиэфиров в присутствии кислот протекает по реакции [181]



В присутствии анионов реакция протекает так:





Молекулярные цепи, построенные из кремния, кислорода и различных элементов (алюминий, титан, бор, олово и др.), связи которых имеют заметно выраженный ионный характер, проявляют значительную чувствительность к воде. Как показали К. А. Андрианов с сотр. [145], на гидролитическую устойчивость связей кремний — кислород — элемент большее влияние оказывает сочетание различных элементов в полимерной цепи и органическое их обрамление.

Изучение гидролитической стабильности соединений общей формулы $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]_n \text{Me}$ (где Me — атом алюминия, титана или олова) дало возможность установить следующую последовательность в скорости гидролиза, выражаемую убывающим рядом:



Гидролитическая устойчивость полиалюмоорганосилоксанов оказалась выше гидролитической устойчивости различных кремнийорганических соединений, которые при действии кислых реагентов способны расщепляться. Большую устойчивость к гидролизу связей >Si-O-Al< по сравнению со связью >Si-O-Si< Андрианов [179] объясняет тем, что при действии кислоты на полиалюмосилоксаны имеют место две реакции: первая — реакция разрыва связи >Si-O-Al< и вторая — реакция межмолекулярной конденсации образовавшихся гидроксильных групп у атома кремния, приводящая к образованию сложных полимерных молекул из осколков цепей, которые создают пространственные трудности для развития процесса кислотного гидролиза связей — Si-O-Al .

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1968.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, 121, 458 (1958).
3. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.
4. Thermoanalysis of Fibers and Fiber-Forming Polymers. Interscience. New York — London — Sydney, 1966.
5. S. L. Madorsky. Thermal degradation of Organic Polymers. New York — London, 1964, p. 145.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Усп. хим., 37, 2022 (1968).
7. Л. А. Уолл. Сб. «Аналитическая химия полимеров», т. 2. М., «Мир», 1965, стр. 152—208.
8. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. М., ИЛ, 1959.
9. Сб. «Старение и стабилизация полимеров». М., «Наука», 1964.
10. F. Paulik, J. Paulik, J. Erdey. Z. analyt. Chem., 160, 241 (1959).
11. J. Doubl. Trans. J. Plastics Inst., 4, 73 (1966).
12. R. F. Schwenker, Jr., R. K. Zuccarello. J. Polymer Sci., C6, 1 (1964).
13. K. Hirotaro. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 69, 1603 (1966).
14. S. Igarashi, H. Kambe. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 176 (1964).
15. S. Tarim, D. Cates. Appl. Polymer Symposia, N 2, 1 (1966).
16. U. Gokeen, D. Cates. Appl. Polymer Symposia, N 2, 15 (1966).
17. J. Gillham, R. Schwenker. Jr. Appl. Polymer Symposia, N 2, 59 (1966).
18. I. Chiu. Appl. Polymer Symposia, N 2, 25 (1966).

19. *C. Murphy, C. Doyle.* Appl. Polymer Symposia, N 2, 77 (1966).
20. *L. Reich, D. W. Levi.* Macromolec reviews, vol. 1. New York—London—Sydney Inter-sciences, 1967.
21. *J. K. Gillham, A. F. Lewis.* J. Polymer Sci., C6, 125 (1964).
22. *A. H. Frazer, I. M. Sarasohn.* J. Polymer Sci., A1, 1649 (1966).
23. *E. Horowitz, T. P. Perros.* Inorg. Nuclear Chem. Letters, 26, 139 (1964).
24. *J. Paulik, H. Macskasy, F. Paulik, L. Erdey.* Plaste und Kautschuk, 8, 588 (1961).
25. *J. K. Still, J. R. Williamson.* J. Polymer Sci., 2A, 3867 (1964).
26. *С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев.* Высокомол. соед., 9A, 658 (1967).
27. *W. K. Taug, W. K. Neill.* J. Polymer Sci., C6, 65 (1964).
28. *J. W. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright.* J. Appl. Polymer Sci., 8, 2235, 2951 (1964).
29. *D. A. Vassallo.* Anal. Chem., 33, 1823 (1961).
30. *В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин.* Высокомол. соед., 6, 995 (1965).
31. *S. L. Madorsky.* SPE Journal, 18, 1482 (1962).
32. *S. L. Madorsky, S. Straus.* J. Polymer Sci., 36, 183 (1959).
33. *К. А. Андрианов.* Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 64.
34. *J. Techel.* Plaste und Kautschuk, 10, 137 (1963).
35. *A. D. Delman, I. J. Kelly, A. A. Stein, B. B. Simms.* J. Polymer Sci., A1, 5, 2119. (1967).
36. *R. H. Nichel, W. A. Murphey.* J. Appl. Polymer Sci., 7, 617 (1963).
37. *В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов.* Высокомол. соед., 1A, 11 (1969).
38. *R. W. Warfield.* SPE Journal, 17, 364 (1961).
39. *J. Chiu.* J. Polymer Sci., C, N 8, 27 (1965).
40. *Г. С. Ануфриев, О. Ф. Позднякова, В. Р. Регель.* Высокомол. соед., 8, 834 (1966).
41. *С. Л. Сосин, Ю. Т. Чикишев.* ДАН СССР, 168, 357 (1966).
42. *K. Nakagawa.* J. Phys. Soc. Japan, 16, 741 (1961).
43. *J. M. Stuart, D. A. Smith.* J. Appl. Polymer Sci., 9, 3195 (1965).
44. Thermal Analysis of High Polymers. Ed. by B. Ke. Interscience. New York, 1964.
45. *J. E. Clark, H. H. G. Jellinek.* J. Polymer Sci., A3, 1171 (1965).
46. *Б. М. Коварская.* Сб. «Старение и стабилизация полимеров». М., «Наука», 1964, стр. 237—259.
47. *H. Kachi, H. H. G. Jellinek.* J. Polymer Sci., 3A, 2714 (1965).
48. Thermoanalysis of Fibers and Fiber — Forming Polymers. Interscience. New York — London — Sydney, 1966.
49. *Х. Э. Киссингер, С. Б. Ньюмен.* Сб. «Аналитическая химия полимеров». М., «Мир», 1965, стр. 135—151.
50. *В. В. Коршак.* Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1968, стр. 45, 46.
51. *H. H. Horovitz, G. Metzger.* Analyt. Chem., 35, 1464 (1963).
52. *C. D. Doyle.* Analyt. Chem., 33, 77 (1961).
53. *A. M. Schiller, J. C. Petropoulos, C. S. H. Chen.* J. Appl. Polymer Sci., 8, 1699 (1964).
54. *В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова.* Высокомол. соед. 9B, 767 (1967); 11A, 1853 (1969).
55. *P. Nowak, E. Rickling.* Kunststoff — Rundschau, 12, N 3, 120 (1965).
56. *J. Preston, R. W. Smith, W. B. Black, T. L. Tolbert.* Symposium JUPAC on Macromolecular Chemistry Bruxelles, June, 1967, 4/121.
57. *J. K. Gillham, R. F. Schwenker, Jr.* Thermoanalysis of Fibers and Fiber Forming Polymers. Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons. New York — London — Sydney, 1966, p. 65.
58. *С. В. Murphy, C. D. Doyle.* Там же, стр. 81.
59. *J. Chiu.* Там же, стр. 37.
60. *B. Vollmert.* Kunststoffe, 56, 680 (1966).
61. *F. R. Eirich, H. F. Mark.* Thermastability and thermal destruction of Polymers. London, 1960.
62. *L. A. Wall, D. W. Brown, V. E. Hart.* J. Polymer Sci., 15, 157 (1955).
63. *В. В. Коршак.* Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 96.
64. *L. A. Wall, S. L. Madorsky, D. W. Brown, S. Straus, R. Simha.* J. Amer. Chem. Soc., 76, 3430 (1954).
65. *D. McIntyre, J. H. O'Mara, S. Straus.* J. Res. Nat. Bur. Stand., 68A, 153 (1964).
66. *S. L. Madorsky.* Thermal degradation of organic Polymers. New York — London, 1964, p. 262, 268.
67. *В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, Е. С. Кронгауз.* Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 221.
68. *Г. П. Белоновская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгопоск, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов.* ДАН СССР, 128, 1179 (1959).
69. *F. O. Rise, K. K. Rice.* The Aliphatic Free Radicals. Johns Hoprins. Press, Baltimore, 1935.
70. *Н. Н. Семенов.* Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М., «Знание», 1969.

71. W. Chalmers. J. Amer. Chem. Soc., 56, 912 (1934).
72. R. Simha, L. A. Wall, J. Bram. J. Chem. Phys., 29, 894 (1958).
73. H. L. Friedman. J. Polymer Sci., 45, 119 (1960).
74. H. L. Friedman. J. Macromol. Sci. (Chem.), A1(1), 57 (1967).
75. H. Lüssi. Chimia, 20, 379 (1966).
76. F. S. Dainton, K. J. Ivin. Quart. Rev., 12, 61 (1958).
77. B. A. Сергеев, B. B. Коршак, B. K. Шутиков. Высокомол. соед., 9A, 1952 (1967).
78. H. R. Allcock. J. Polymer Sci., A1, 5, 355 (1967).
79. E. S. Freeman, B. Carroll. J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).
80. D. A. Anderson, E. S. Freeman. J. Polymer Sci., 54, 253 (1961).
81. L. Reich, H. T. Lee, D. W. Levi. J. Polymer Sci., B1, 535 (1963).
82. R. M. Fuoss, I. O. Salyer, H. S. Wilson. J. Polymer Sci., A2, 3147 (1964) (поправка на стр. 5027).
83. H. L. Friedman. Polymer Preprints, 4, 662 (1963).
84. Thermal Analysis of High Polymers. Ed. by B. Ke. Interscience, New York, 1964, p. 183.
85. H. C. Anderson. Polymer Preprints, 4, 665 (1963).
86. H. C. Anderson. J. Polymer Sci., B2, 115 (1964).
87. L. Reich, H. T. Lee, D. W. Levi. J. Appl. Polymer Sci., 9, 351 (1965).
88. L. Reich, D. W. Levi. J. Polymer Sci., B2, 1109 (1964).
89. L. Reich. J. Polymer Sci., B2, 621 (1964).
90. L. Reich. J. Appl. Polymer Sci., 9, 3033 (1965).
91. A. W. Coats, J. P. Redfern. Nature, 201, 68 (1964).
92. B. C. Панков, Г. Л. Слонимский. Высокомол. соед., 8, 80 (1966).
93. Б. М. Мусеев. ЖФХ, 37, 357 (1963).
94. A. E. Newkirk. Analyt. Chem., 32, 1558 (1960).
95. C. D. Doyle. Makromol. Chem., 80, 220 (1964).
96. N. Grassie. Trans. Faraday Soc., 48, 379 (1952); 49, 835 (1953).
97. Уотерс. Механизм окисления органических соединений. М., «Мир», 1966.
98. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. М., ИЛ, 1959.
99. S. L. Madorsky. J. Polymer Sci., 11, 391 (1953).
100. S. L. Madorsky, S. Straus. J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 361 (1953).
101. S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus. J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 343 (1956).
102. S. L. Madorsky. Thermal degradation of organic Polymers. New York — London, 1964, p. 301—303.
103. Л. С. Вартамян, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 30, 862 (1956).
104. S. Straus, S. L. Madorsky. J. Res. Nat. Bur. Stand., 66A, 401 (1962).
105. Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская. ДАН СССР, 120, 783 (1958).
106. S. L. Madorsky, S. Straus, D. Thompson, L. Williamson. J. Res. Nat. Bur. Stand., 42, 409 (1949).
107. Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова. Хим. пром., № 11, 52 (1961).
108. W. G. Oakes, R. B. Richards. J. Chem. Soc., 1949, 2929.
109. Н. А. Словохотова, М. А. Марунов, В. А. Каргин. Высокомол. соед., 6, 1974 (1964).
110. E. C. Penski, O. J. Goldfarb. J. Polymer Sci., B2, 55 (1964).
111. L. Reich. J. Polymer Sci., B3, 231 (1965).
112. H. H. Horovitz, G. Metzger. Analyt. Chem., 35, 1464 (1963).
113. C. D. Doyle. WADD Techn. Report. 60—282, June 1960.
114. N. Rikio, S. Jasaharu. Japan Plast. Age, 5, 59 (1967).
115. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко. Высокомол. соед., 9A, 2718 (1967).
116. R. E. Banks, J. M. Birchall, R. N. Haszeldine. Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers. London, September 1960.
117. A. Guyot, J.-P. Benevise. J. Appl. Polymer Sci., 6, 98, 103 (1962).
118. Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, Х. А. Хамидов, А. С. Кузьминский. Высокомол. соед., 7, 1200 (1965).
119. K. D. Jeffreys. Brit. Plast., 36, 188 (1963).
120. Г. С. Петров, С. Устинов. Пром. органич. химии, 3, 393 (1937).
121. R. D. Ritchie. Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers. London, September 1960.
122. W. H. Carothers. Chem. Rev., 8, 353 (1931).
123. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Amer. Chem. Soc., 55, 5031 (1933).
124. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. J. Amer. Chem. Soc., 57, 929 (1935).
125. L. H. Lee. J. Polymer Sci., A2, 2859 (1964).
126. L. H. Lee. J. Polymer Sci., A2, 2870 (1964).
127. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Высокомол. соед., 6, 994 (1964).
128. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Высокомол. соед., 7, 1614 (1965).
129. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов. Высокомол. соед., 6, 1157 (1964).

130. P. E. Slade, Jr., L. T. Jenkins. J. Polymer Sci., C6, 27 (1964).
131. B. Kamerbeek, Jr., G. H. Kores, W. Groles. Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers. London, September 1960.
132. E. I. Valko, C. K. Chiklis. J. Appl. Polymer Sci., 9, 2855 (1965).
133. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова. Высокомол. соед., 8, 380 (1966).
134. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. ДАН СССР, 176, 1089 (1967).
135. W. M. Jackson, R. T. Conley. J. Appl. Polymer Sci., 8, 2163 (1964).
136. G. P. Shulman. J. Macromol. Sci. (Chem.), A1 (1), 107 (1967).
137. R. T. Conley, J. F. Bieron. J. Appl. Polymer Sci., 7, 171 (1963).
138. G. P. Shulman, H. W. Lochte. Polymer Preprints, 6, 773 (1965).
139. I. B. Johns, E. A. McEthill, J. O. Smith. J. Chem. Eng. Data, 7, 277 (1962).
140. S. D. Bruck. Polymer Preprints, 6, 766 (1965).
141. S. D. Bruck. J. Polymer Sci., C, N 17, 169 (1967).
142. M. M. Tessler. Polymer Preprints, 8, 152 (1967).
143. M. M. Tessler. J. Polymer Sci., A1, 2521 (1966).
144. H. Fox, P. Taylor. Ind. Eng. Chem., 39, 1301 (1947).
145. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 12.
146. М. А. Верхотин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, С. Р. Рафиков, В. В. Родэ. Высокомол. соед., 8, 1226 (1966).
147. С. Н. Новиков, Е. Г. Каган, А. Н. Праведников. Высокомол. соед., 6, 1015 (1966).
148. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Г. Е. Горозова, С. Б. Долгопоск. Высокомол. соед., 5, 960 (1966).
149. A. Guyot, R. Guidard, M. Bartolin. Symposium IUPAC on Macromolecular Chemistry. Bruxelles, 4/32, 1967.
150. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz. J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194 (1960).
151. L. C. Scala, W. M. Hickam, M. H. Loeffler. J. Appl. Polymer Sci., 2, 297 (1959).
152. F. H. Winslow, W. Matreyek. J. Polymer Sci., 23, 315 (1956).
153. S. L. Madorsky. Thermal degradation of Organic Polymers. New York — London, 1964, 199.
154. H. C. Anderson. J. Polymer Sci., C6, 175 (1964).
155. H. C. Anderson. J. Polymer Sci., C6, 180 (1964).
156. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. М., 1935, стр. 237.
157. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев. Высокомол. соед., 9А, 658 (1967).
158. F. Mayo. Polymer Preprints, 8, 11 (1967).
159. Сб. «Старение и стабилизация полимеров». М., «Наука», 1964, стр. 11, 12, 19.
160. F. M. Rugg, I. I. Smith, R. C. Vason. J. Polymer Sci., 13, 535 (1954).
161. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, М. А. Ямпольская, В. А. Каргин. Высокомол. соед., 7, 1946 (1965).
162. J. N. Harding, B. I. Mc Naulty. Simposium High Temperature Resisten and Thermal Degradation of Polymer. 21—23 September, 1960, London.
163. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская. Высокомол. соед., 8, 1990 (1966).
164. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэфиры. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 212.
165. Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, Е. И. Чибисова, Э. Г. Гинцберг, З. В. Михайлова, Е. Л. Каганова. Пласт. массы, № 5, 5 (1966).
166. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков. Высокомол. соед., 7, 1981 (1965).
167. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Г. В. Дралюк, М. Б. Нейман. Высокомол. соед., 6, 1885 (1964).
168. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина. Высокомол. соед., 1, 1364 (1959).
169. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина. Высокомол. соед., 2, 957 (1960).
170. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева. Усп. хим., 25, 419 (1956).
171. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ, 14, 974 (1944).
172. H. Kobayashi. Chem. High. Polymers (Japan), 2, 221 (1945).
173. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова. Высокомол. соед., 9Б, 767 (1967).
174. W. H. Sharkey, W. E. Mochel. J. Amer. Chem. Soc., 81, 3000 (1959).
175. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. А. Русанов. ДАН СССР, 171, 355 (1966).
176. И. И. Левин. Пласт. массы, № 7, 9 (1960).
177. S. L. Madorsky, S. Straus. J. Res. Nat. Bur. Stand., 55, 223 (1955).
178. J. Chiu. Polymer Sci., C, 27 (1965).
179. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
180. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. Высокомол. соед., 9, 1608 (1966).

181. *В. В. Коршак*. В сб. «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул». М., «Наука», 1968, стр. 127.
182. *В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Ю. Е. Дорошенко*. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 57, 201 (1968).
183. *R. L. Schowen, H. Jayaraman, L. Kershner*. Tetrahedron, Letters, 1966, 497.
184. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе*. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962, гл. VI.
185. *В. В. Коршак, С. Р. Рафиков*. ЖОХ, 14, 974 (1944).
186. *Э. Роговин, Э. Хаит, И. Кнунянц, Ю. Рымашевская*. ЖОХ, 17, 1316 (1947).
187. *H. Staudinger, H. Schnell*. Makromol. Chem., 1, 44 (1947).
188. *В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина*. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 925.
189. *H. Vogel, C. S. Marvel*. J. Polymer Sci., 50, 511 (1961).
190. *З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева*. Кинетика и катализ, 1, 55 (1960).

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Установление связи между свойствами полимеров и их строением — важнейшая проблема полимерной химии. Только зная эти зависимости, можно сознательно и успешно решать задачи получения полимеров с нужными, интересующими нас свойствами или, как иногда говорят, с заранее заданными свойствами.

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. Основной метод нахождения подобных зависимостей — изучение поведения ряда аналогично построенных полимеров и сопоставления их между собой, что является в настоящее время основным способом для выяснения связи между строением и свойствами полимеров [1].

При этом мы не затрагиваем весьма важного вопроса этой проблемы, связанного с влиянием физической структуры полимеров на их свойства. На большом экспериментальном материале было показано, что физическая структура полимеров влияет не только на их прочность, но и на ряд химических превращений [2].

В данной монографии мы поставили задачу рассмотрения лишь чисто химического аспекта этой проблемы.

Поэтому целью данной главы является показать достаточно ясно выявленные в настоящее время зависимости, которые связывают химическое строение полимеров с их термостойкостью. Такого рода зависимости интересны также и в связи с проблемой создания термостойких материалов, столь необходимых для современной техники.

При рассмотрении имеющихся данных о зависимости термостойкости полимеров от их химического строения мы будем учитывать как состав полимера, так и различные особенности строения его звена, отдельной макроструктуры и взаимодействия отдельных линейных макромолекул. По этому вопросу имеются пока еще немногочисленные данные, содержащиеся в экспериментальных статьях, а также попытки некоторых сообщений, приведенные в отдельных обзорах [3—8] и монографиях [9, 10].

Рассматривая термостойкость полимера как функцию химического строения полимерной макромолекулы, мы должны естественно связать ее в первую очередь с прочностью связей между отдельными атомами и группами, образующими эту макромолекулу.

Сначала мы рассмотрим, как зависит прочность этих связей от природы атомов, составляющих макромолекулу полимера, а затем остановимся на влиянии химического строения звеньев и всей макромолекулы в целом.

ПРОЧНОСТЬ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ АТОМАМИ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Прочность химических связей зависит как от природы атомов, между которыми они образованы, так и от порядка их сочетания, от природы заместителей и других особенностей строения. Прочность связей можно характеризовать энергией связей, которая соответствует энергии их диссоциации с образованием свободных радикалов.

В табл. 106 приведены данные об энергиях диссоциации одинарных связей атомов отдельных элементов друг с другом.

Как видно из этих данных, наиболее прочной является связь между атомами углерода. Связи между атомами остальных элементов значительно менее прочны. Способность к образованию полимеров присуща лишь элементам, у которых энергия связей атомов достаточно высокая. Те элементы, энергия связей которых лежит ниже 37 ккал/моль, не способны образовывать гомоцепные полимерные цепи, так как они, очевидно, разрушаются уже при обычной температуре в результате термической деструкции.

Благодаря большой энергии связи между атомами углерода существует большое количество карбоцепных полимеров. Влияние прочности связи на прочность полимера в этом случае проявляется достаточно отчетливо.

Т а б л и ц а 106
Энергии связей между атомами элементов [11—13]

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
C _{ар} —C _{ар}	98,0	Te—Te	49,0
C _{ал} —C _{ал}	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	37,6
Se—Se	50,0	O —O	34,0

В гетероцепных полимерах, макромолекулы которых образованы из различных элементов, энергии связей между ними сильно возрастают, в результате чего наблюдается значительное повышение их термостойкости.

В табл. 107 приведены энергии связей между атомами различных элементов, которые могут соединяться в цепи, типичные для гетероцепных полимеров. Из таблицы видно, что эти величины довольно значительны и во многих случаях превосходят энергии связей, с которыми мы встречаемся у гомоцепных полимеров.

Наибольшие значения энергии связей присущи связям B—N, B—O, а также ароматического углерода с азотом или кислородом. К числу весьма прочных связей относится также связь Si—O. Именно эти виды связей мы и встречаем у наиболее термостойких полимеров.

Однако не менее существенное значение имеет также прочность связей между атомами, образующими основную цепь макромолекулы полимера, и атомами или группами, обрамляющими эту цепь.

Значения энергии связей боковых атомов и групп с основной цепью приведены в табл. 108.

Как видно из этой таблицы, наибольшая энергия характерна для связей фтора с кремнием и углеродом. Большая энергия этих связей является

Т а б л и ц а 107
Энергии связей между атомами различных элементов, способных
образовывать гетероцепные полимеры [11—13]

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
$B_{ap}-N_{ap}$	115,0	$C_{ал}-N^{III}$	82,0
$B-O$	113,0	$P^{III}-O$	81,7
$C_{ap}-N^{III}$	110,0	$C_{ал}-Si$	78,0
$C_{ap}-O$	107,0	$As-O$	64,5
$Si-O$	106,0	$Al-C$	61,6
$B-N^{III}$	105,0	$C_{ал}-S^{II}$	61,5
$B-C_{ap}$	100,0	$Si-S^{II}$	60,9
$C_{ал}-O$	93,0	$C_{ал}-As^{III}$	54,6
$B-C_{ал}$	89,0	$N-O$	37,0

причиной большой термостойкости фторорганических полимеров¹. Однако это справедливо лишь в том случае, когда речь идет о разрыве таких связей путем термической диссоциации. Если же возможны другие пути отщепления галоида, например в виде галоидоводорода за счет атома водорода от соседнего углерода, то тогда термостойкость резко падает. Так, поливинилфторид и поливинилхлорид являются термически малоустойчивыми полимерами, вследствие легкого отщепления галоидоводорода. Это же относится и к поливинилиденхлориду, поливиниловому спирту и аналогично построенным соединениям. Это относится также и к боковым цепям. Так, более высокая термостойкость пентона [поли-3,3-бис-(хлорметил)оксациклубутан] по сравнению с поливинилхлоридом объясняется тем, что у атома углерода, соседнего с хлорметильной группой, нет водорода, необходимого для образования хлористого водорода.

Приведенные в табл. 107 и 108 энергии связей атомов различных элементов вычислены для гомолитической диссоциации связей. Однако все эти связи являются в той или иной степени полярными и это всегда необходимо иметь в виду. Удобно с этой целью использовать понятие электроотрицательности связей, предложенное Полингом [15]. В табл. 109 приведены электроотрицательности некоторых элементов, III, IV, V и VI групп периодической системы Д. И. Менделеева.

Т а б л и ц а 108
Энергии связей обрамляющих атомов [11]

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
$Si-F$	135	$Si-Cl$	91
$C-F$	116	$C-Cl$	80
$C_{ал}-H$	97	$Si-H$	76

Пользуясь этими данными, можно определить ионность связей: если разница в электроотрицательностях 1,9, то такая связь на 50% имеет ионный характер, а если разность еще больше, то правильнее рассматривать

¹ Феттерс и др. [14] считают, что причиной высокой термостойкости политетрафторэтилена является большая масса атома фтора, что находит свое выражение в его необычно высокой плотности.

Т а б л и ц а 109
Электроотрицательность элементов [15]

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

такое соединение как ионное соединение, если же разность меньше 1,9, то связь ковалентна.

Полимерные цепи органических карбоцепных высокомолекулярных соединений построены исключительно за счет ковалентных связей углеродных атомов, электроотрицательность которых 2,5.

На основании изучения полимеров с неорганическими цепями молекул Андрианов [16] пришел к заключению, что стабильность связи Э—Э' будет тем выше, чем меньше ионность таких связей, образующих главную цепь, т. е. чем ближе средняя электроотрицательность двух элементов, образующих связь к электроотрицательности атома углерода.

Андрианов [16] указывает, что примером построения таких элементо-органических полимерных цепей являются полиорганосилоксаны и полиалюмоорганосилоксаны, которые построены из чередующихся атомов электроположительного кремния и алюминия и электроотрицательного кислорода, а средняя электроотрицательность связи этих двух элементов приближается к электроотрицательности углерода. Эти цепи воспроизводят скелет существующих в природе неорганических полимеров — кварца и алюмосиликатов и являются термически и гидролитически устойчивыми.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Термостойкость полимеров зависит от строения звена, от строения всей макромолекулы, а также от присутствия в полимере примесей, стабилизаторов и т. п.

Проследим сначала, какое влияние на термостойкость оказывает строение отдельного звена. При этом мы будем рассматривать все полимеры как производные макромолекул, имеющие цепь, построенную в двух основных вариантах, а именно 1) полиметиленовую цепь $\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$

и 2) полифениленовую цепь $\dots - \text{C}_6\text{H}_4 - \dots$, а также их сочетания в различных вариантах, причем эти основные звенья могут быть разделены различными гетероатомами или гетероциклами.

На рис. 220 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа двух крайних представителей этих классов полимеров, а именно полиэтилена и полифенилена.

Термогравиметрические кривые этих полимеров показывают существенное отличие в термостойкости этих полимеров, которое характерно для этих двух классов веществ и подтверждается на опыте.

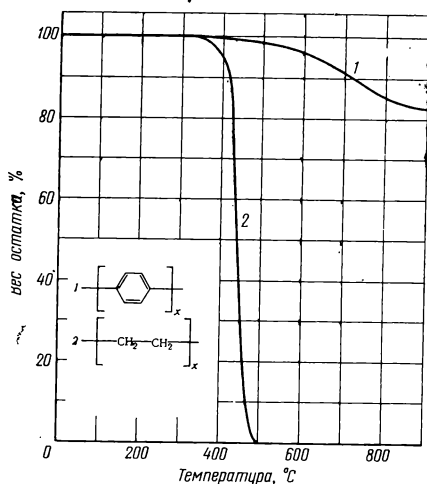


Рис. 220. Динамический термогравиметрический анализ полифенилена (1) и полиэтилена (2)
В вакууме, скорость нагрева 5 град/мин

При этом нужно отметить, что на рис. 220 отчетливо видно 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. К первой относятся полимеры, образующие при термораспаде летучие мономеры и другие газообразные и жидкие летучие продукты. Полимеры этого типа при нагревании улетучиваются полностью или образуют небольшой нелетучий остаток. Полимеры второй группы при термораспаде образуют очень мало летучих веществ, а превращаются главным образом в нелетучие углистые продукты (кокс). К первой группе принадлежат полиэтилен и многие винильные и диеновые полимеры, а также алифатические полимеры такого типа, как полиэферы, полиамиды и др. Ко второй группе относятся полифенилен и другие полимеры, имеющие в основной цепи наряду с другими группировками фенильные или гетероциклические кольца.

Для иллюстрации общей зависимости термостойкости полимеров от строения звена можно воспользоваться величиной относительной термостойкости полимеров. С этой целью в табл. 110 приведены, по данным Мадорского, величины относительной термостойкости полимеров (температура полураспада T_p , при которой происходит потеря 50% веса при нагревании в течение 40—45 мин), расположенные в порядке их возрастания. В таблице приведены лишь те полимеры, которые теряют в вакууме не менее 80—85% своего веса при отсутствии стабилизации или сшивания [17].

Следует, однако, отметить, что температура полураспада весьма приблизительно характеризует термостойкость полимеров.

Гораздо более важной характеристикой термостойкости является температура начала распада полимера, определяемая как температура, при которой начинается заметная потеря в весе нагреваемого полимера. Следовательно, с этого момента начинается химическое изменение полимера, в результате которого образуются низкомолекулярные летучие продукты, выделение которых приводит к потере веса исследуемого образца.

Одновременно в результате различных вторичных превращений образуются нелетучие продукты типа кокса, строение которых, как правило, не имеет ничего общего со строением исходного полимера. Так как удельный вес каждого из этих двух процессов неизвестен, то и температура полураспада не позволяет точно охарактеризовать термостойкость

Т а б л и ц а 110
Относительная термостойкость ряда полимеров [17, 24]

Полимер	Формула звена	Темпера- тура поте- ри 50% своего веса, T_p , °C
Полиперфторгептен	$\begin{array}{c} -CF_2-CF- \\ \\ (CF_2)_4 \\ \\ CF_3 \end{array}$	248
Поли-(2,3,5,6-тетраметил- <i>п</i> -ксилилен)	$\begin{array}{c} CH_3 \qquad CH_3 \\ \diagdown \quad / \\ -C_6H_2-CH_2-CH_2- \\ / \quad \diagdown \\ CH_3 \qquad CH_3 \end{array}$	265
Полиметилметакрилат (мол. вес 150 000, получен с перекисью)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	283
Поли- α -метилстирол	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	287
Полипропиленоксид (атактический)	$\begin{array}{c} -CH_2-CH-O- \\ \\ CH_3 \end{array}$	295
Полиперфторпропилен	$\begin{array}{c} -CF_2-CF- \\ \\ CF_3 \end{array}$	297
Полипропиленоксид (изотактический)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-CH-O- \end{array}$	312
Полиизопрен	$\begin{array}{c} -CH_2-CH=C-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array}$	323
Полиметилметакрилат (мол. вес 5 100 000, получен термически)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	327
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	328
Поли- α,β,β -трифторстирол	$\begin{array}{c} -CF_2-CF- \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	342
Полипропиленоксид	$\begin{array}{c} -CH_2-CH_2-O- \\ \\ CH_3 \end{array}$	345
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ CH_3 \end{array}$	348
Поли- <i>м</i> -метилстирол	$\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ C_6H_4CH_3 \end{array}$	358
Поли- α -дейтеростирол	$\begin{array}{c} -CH_2-CD- \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	362

Т а б л и ц а 110 (окончание)

Полимер	Формула звена	Темпера- тура поте- ри 50% своего веса, $T_{\text{п}}$, °C
Полистирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	364
Гидрированный полистирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9 \end{array}$	369
Поли- β -дейтеростирол	$\begin{array}{c} -\text{CHO}-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	372
Поли-(2,5-диметокси- <i>n</i> -ксилилен)	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	375
Бутадиенстирольный сополимер (75 : 25)		375
Полихлортрифторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$	380
Поли-4-хлорперфторгептадиен-1,6	$\begin{array}{c} \text{CF}_2 \\ / \quad \backslash \\ -\text{CF}_2-\text{CF} \quad \text{CF}- \\ \quad \quad \\ \text{CF}_2 \quad \text{CF}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	385
Полипропилен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	387
Поливинилфторид	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$	389
Полдивинилбензол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \end{array}$	399
Сшитый полиэтилен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \end{array}$	404
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	406
Поли-2,3,4,5,6-пентафторстирол	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{F}_5 \end{array}$	406
Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	407
Политрифторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CHF}-$	413
Полиметилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	415
Полибензил	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	430
Поли- <i>n</i> -ксилилен	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	432
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	509

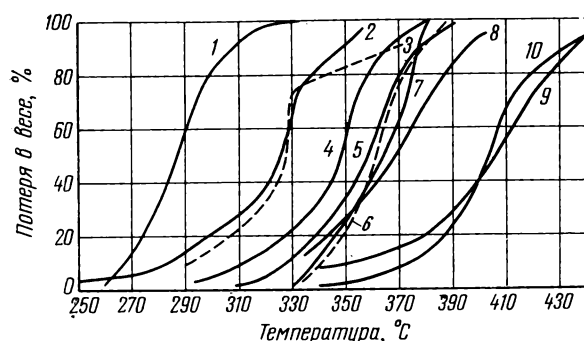


Рис. 221. Относительная термостойкость винильных и диеновых полимеров, определенная методом изотермической термогравиметрии [17]

1 — поли- α -метилстирол; 2 — полиметилметакрилат; 3 — полиметилакрилат; 4 — полиизобутилен; 5 — поли- m -метилстирол; 6 — поли- α -дейтеростирол; 7 — полистирол; 8 — гидрированный полистирол; 9 — полибутадиен; 10 — полиэтилен

исходного полимера и пользоваться ею для обобщений следует с большой осторожностью.

Температура полураспада не характеризует начальный момент термического распада полимера, а скорее показывает, насколько быстро протекает процесс термической деструкции полимера. К тому же для ароматических и гетероциклических полимеров, отличающихся высокой термостойкостью, эта константа вообще непригодна, так как многие полимеры этого типа теряют в весе при нагревании до высоких температур меньше, чем 50% от исходного веса. Так, многие полибензимидазолы, полихиноксалины, полиимидазопирролоны и другие теряют в весе при нагревании до температуры 900° С только ~30% исходного веса; полифенилен 18%, а карборановые полиамиды только 6%.

Поскольку же в настоящее время мы, к сожалению, располагаем еще весьма недостаточным количеством данных, характеризующих термостойкость полимеров, величины температур полураспада, с учетом указанных выше замечаний, все же могут быть использованы для оценки относительной термостойкости полимеров.

Из данных табл. 110 можно сделать ряд выводов, связывающих термостойкость полимеров с их строением.

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

Линейные полиолефины являются более термостойкими, чем разветвленные, как это можно видеть при сравнении температур полураспада полиметилена ($T_p = 415^\circ \text{C}$) и полиэтилена ($T_p = 406^\circ \text{C}$), с таковыми полипропилена ($T_p = 387^\circ \text{C}$) и полиизобутилена ($T_p = 348^\circ \text{C}$) и других полимеров. (Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже на стр. 367).

Двойная связь в цепи практически не понижает термостойкости соответствующих полимеров по сравнению с полиэтиленом, как это видно на примере полибутадиена ($T_p = 407^\circ \text{C}$).

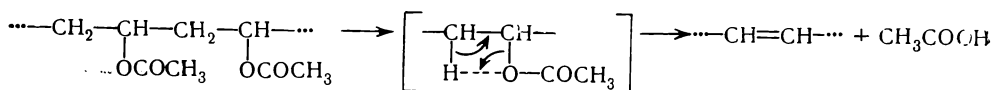
При сравнении термостойкости *цис*- и *транс*-изомеров на примере натурального каучука и гуттаперчи, видно, что между ними нет существенного различия, так же как и между синтетическим полиизопреном и натуральным каучуком [18].

Для иллюстрации сравнительной термостойкости перечисленных выше полимеров приводим рис. 221, на котором изображены кривые изотермического термогравиметрического анализа, показывающие потерю в весе

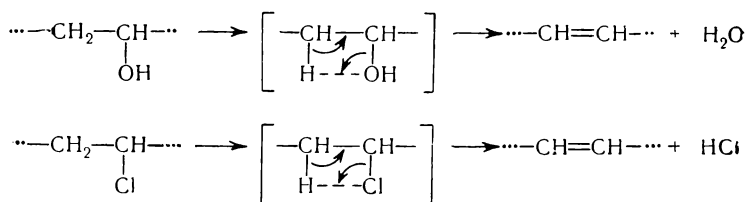
в процентах от исходного при нагревании полимера в течение 30 мин. при различных температурах [17].

Ряд винильных полимеров отличается низкой термостойкостью из-за наличия в звеньях макромолекул таких групп и атомов, которые способны легко отщепляться в виде воды, хлористого водорода, спирта, аммиака и т. п. К числу этих групп и атомов относятся OH, Cl, RCO и др. Примерами подобных соединений являются поливиниловый спирт, поливинилацетат, поливинилхлорид и др.

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



Также распадаются поливиниловый спирт и поливинилхлорид:



Образование двойных связей резко снижает стабильность соседних гидроксильных групп, так как они оказываются в β-положении по отношению к двойной связи. В таких соединениях эти группы отщепляются особенно легко, как это видно по результатам динамического термогравиметрического анализа поливинилового спирта, поливинилэтилового эфира и полиэтилена (см. рис. 222). Поэтому при сравнительно невысоких температурах поливинилхлорид и поливиниловый спирт, так же как и различные их производные, легко отщепляют почти 100% гидроксильных групп в виде воды или галогид в виде галогидоводорода [20, 21]. На рис. 223 показана потеря в весе поливинилхлорида и поливинилиденхлорида при нагревании в изотермических условиях при различных температурах. Другие хлорированные полимеры также легко отщепляют хлористый водород (см. рис. 223).

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. 108). На рис. 224 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа фторированных полимеров и для сравнения полиолефинов [22]. Однако бывают и исключения, каким является приведенный на рис. 223 полиперфторпропилен.

На рис. 225 показана относительная термостойкость полимеров фторированного этилена по сравнению с полиэтиленом, определенная посредством изотермического термогравиметрического анализа [23]. Как видно из этого рисунка, наиболее устойчивым среди них оказался политетрафторэтилен ($T_p = 509^\circ\text{C}$). Неполное замещение атомов водорода, как это мы видим на примере поливинилиденфторида, так же как и наличие атомов хлора в случае политрифторхлорэтилена, снижает термостойкость. Наименее термостойким оказался поливинилфторид, который уступает даже этилену.

Мадорский [23] расположил фторсодержащие полимеры по уменьшению величины термостойкости по сравнению с полиэтиленом в следующий

Рис. 222. Динамический термогравиметрический анализ [20] поливинилового спирта (1), поливинилэтилового эфира (2) и полиэтилена (3). Скорость нагревания 2 град/мин

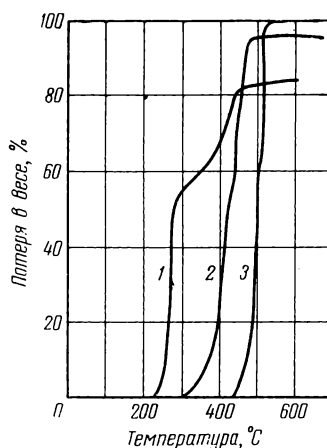


Рис. 223. Динамический термогравиметрический анализ хлорированных полимеров [20, 21]

1 — поливинилхлорид;
2 — хлорированный поливинилхлорид;
3 — хлорированный каучук;
4 — поливинилиденхлорид.
Скорость нагревания 2 град/мин, в атмосфере азота

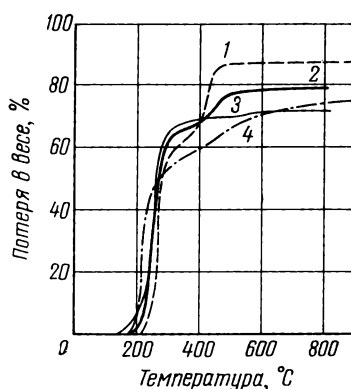


Рис. 224. Динамический термогравиметрический анализ фторированных углеводородов [22]

1 — полигексафторпропилен;
2 — полипропилен;
3 — полиэтилен;
4 — политетрафторэтилен.
Скорость нагревания 5 град/мин, в атмосфере азота

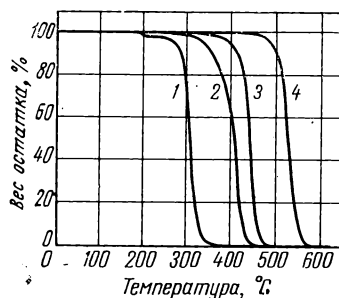
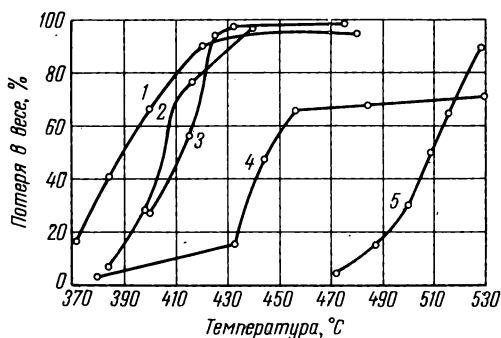


Рис. 225. Изотермический термогравиметрический анализ фторированных полимеров по сравнению с полиэтиленом [23]

1 — поливинилфторид;
2 — полиэтилен;
3 — политрифторэтилен;
4 — поливинилиденфторид;
5 — политетрафторэтилен



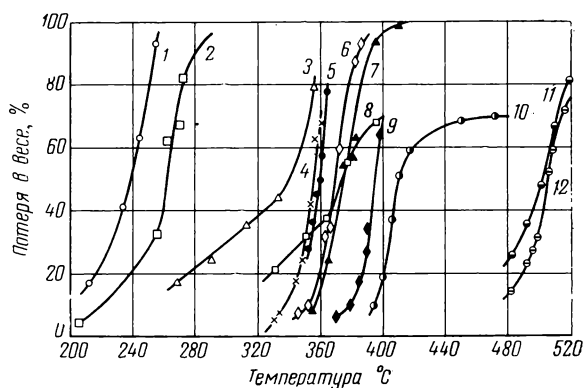
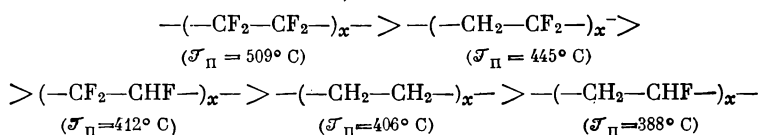


Рис. 226. Изотермический термогравиметрический анализ (двухчасовое нагревание в вакууме при различных температурах) различных фторсодержащих полимеров [23]

1 — сополимер трифторнитрозометана с трифторэтиленом; 2 — сополимер трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом; 3 — полигексафторпентаметиленадипинат; 4 — полихлортрифторэтилен; — 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; 13 — политетрафторэтилен.

Каждая точка соответствует отдельному образцу

ряд (по снижению величины T_p):



На рис. 226 показана найденная Мадорским и др. [23] относительная термическая устойчивость ряда фторполимеров. Как видно из этого рисунка, наименее термостойкими оказались сополимеры трифторнитрозометана. В этом случае макромолекула содержит связи —N—O— , которые менее прочны, чем углерод-углеродные связи (см. табл. 107). Связи —C—O— , наоборот, более прочные, и поэтому понятна более высокая термостойкость полигексафторпентаметиленадипината. Сополимеры трифторхлорэтилена занимают промежуточное положение, а наиболее термостойкими оказываются полимеры винилиденфторида и тетрафторэтилена.

Политетрафторэтилен, как мы видели выше, — самый термостойкий полимер из числа фторпроизводных.

Для сопоставления термостойкости фторсодержащих полимеров с другими винильными полимерами приведем рис. 227, на котором даны результаты изотермического гравиметрического анализа ряда полимеров [32]. Как видно из этого рисунка, политетрафторэтилен по своей термостойкости превосходит все винильные полимеры, а поливинилхлорид наименее термостоек.

Большая группа акриловых полимеров включает соединения с различной термостойкостью. Для примера на рис. 228 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа полиакрилонитрила, полиакрамида и поливинилпирролидона, из которого видно, что поливинилпирролидон наименее термостойкое соединение.

На рис. 229 дана полная термограмма полиакрилонитрила, из которой видны все изменения, происходящие в нем, при действии высоких температур. Ясно, что при 296°C происходит сильное изменение свойств полимера и в первую очередь большая потеря веса, свидетельствующая о его разложении [40].

Рис. 227. Изотермический термогравиметрический анализ винильных полимеров

1 — поливинилхлорид; 2 — поли- α -метилстирол; 3 — полиметилметакрилат; 4 — полиизобутилен; 5 — полистирол; 6 — полибутилен; 7 — полиметилен; 8 — полиакрилонитрил; 9 — поливинилиденфторид; 10 — политетрафторэтилен

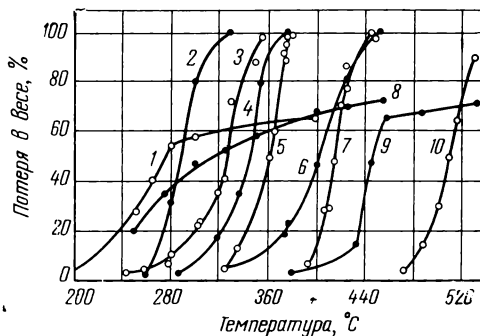


Рис. 228. Динамический термогравиметрический анализ поливинилпирролидона (1), полиакриламида (2) и полиакрилонитрила (3)

Нагревание со скоростью 2 град/мин, в атмосфере азота [20]

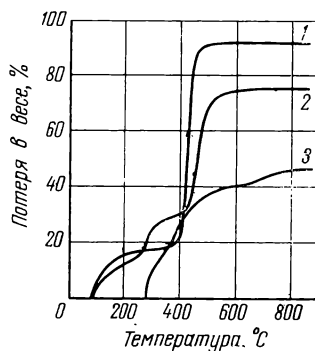
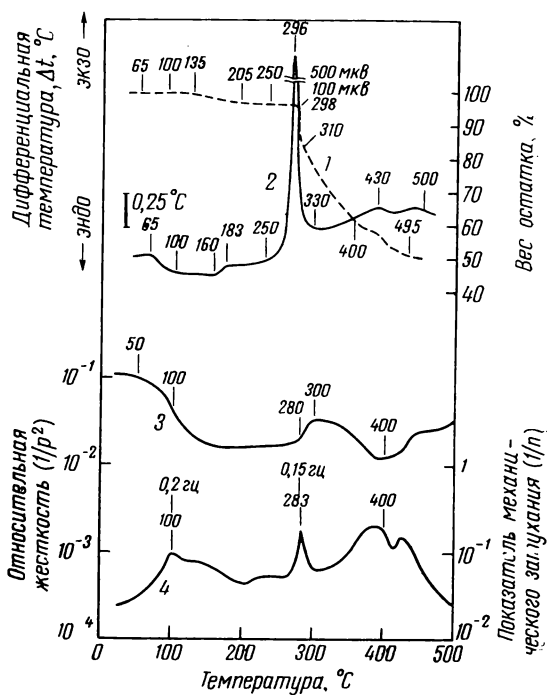


Рис. 229. Термограмма полиакрилонитрила в азоте [40]

1 — динамический термогравиметрический анализ (скорость нагревания 5—6 град/мин); 2 — дифференциальный термический анализ; 3 — относительная жесткость (скорость нагревания 2 град/мин); 4 — показатель механического затухания



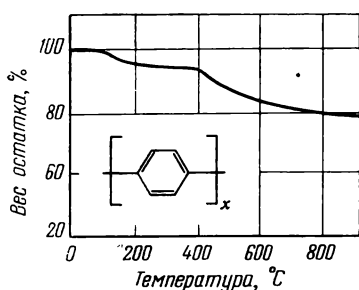


Рис. 230. Динамический термогравиметрический анализ поли-*п*-фенилена [8]

Полимеры, содержащие ароматические кольца, связанные друг с другом как непосредственно, так и через различные группы атомов, отличаются высокой термостойкостью [24]. Высокая термостойкость ароматических полимеров находится в непосредственной связи с большой прочностью ароматических колец. Надо сказать, что прочность циклов зависит от степени ароматичности (степени сопряжения). Бочвар и др. [72, 81, 82] на примере ряда гетероциклов показали, что термостойкость полимеров с ароматическими гетероциклами в цепи находится в соответствии с ароматичностью гетероцикла. Чем выше ароматичность, тем более термостоек такой гетероцикл (см. стр. 327, 336). Ароматичность фениленовой группировки выражают «энергией стабилизации». Энергия стабилизации представляет собой разность между теплотой сгорания соединения, вычисленной из его структурной формулы, и теплотой сгорания, определенной экспериментально. Для бензола энергия стабилизации составляет 38 ккал/моль. У других ароматических соединений и гетероциклов она тоже имеет большое значение, чем и объясняется большая устойчивость этих соединений.

Первый представитель полифениленовых полимеров — полифенилен, в зависимости от способа получения может существовать в виде трех изомеров, отличающихся друг от друга как строением, так и свойствами. Это — поли-*п*-фенилен, поли-*м*-фенилен и поли-*о*-фенилен, а также различные сополимеры, содержащие *о*-, *м*- и *п*-фениленовые группы в различных пропорциях. Различие в физических свойствах этих изомерных полифениленов было рассмотрено нами ранее (см. стр. 53).

Термостойкость полифениленов зависит от способа получения и от изомерии фениленовых групп. Поли-*п*-фенилен получают несколькими способами [210] по реакции Фиттига [198—200], по Ульману [201], окислением диметилowych производных бензола и дифенила бромидом кобальта [202], окислением бензола по Ковачику [203—205], разложением дисульфохлоридов [206, 207], а также ароматизацией поли-1,3-циклогексана [208, 209]. Наиболее термостойкий поли-*п*-фенилен не плавится и устойчив до 800—900° С. Поли-*м*-фенилен плавится при более низкой температуре [211, 212]. Полифенилен, полученный Ковачиком [203—205], разлагается при 530° С, а полученный Марвелем [208, 209] при 450° С. Полифенилен, полученный из дисульфонилхлорида, начинает разлагаться при 500° С [206, 207]. Более низкая термостойкость последних трех полифениленов объясняется, очевидно, химической дефектностью макромолекулярной структуры (см. стр. 376).

На рис. 230 приведены результаты термогравиметрического анализа полифенилена, полученного Марвелем [8], на рис. 231 и 232 полифенилена, полученного Лонгом и др. [207]. Было показано, что термостойкость полимеров находится в некотором соответствии с термостойкостью мономеров, из звеньев которых состоит полимер [25].

Введение бензольных колец в винильную полимерную цепь повышает термостойкость полимера. Это видно при сравнении полиэтилена

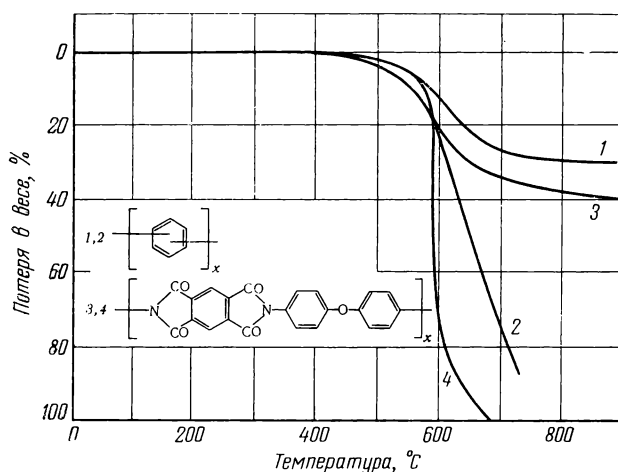


Рис. 231. Динамический термогравиметрический анализ полифенилена (1, 2) и полиимида (3, 4) [207]

1, 3 — в атмосфере гелия; 2, 4 — на воздухе
Скорость нагревания 3 град/мин

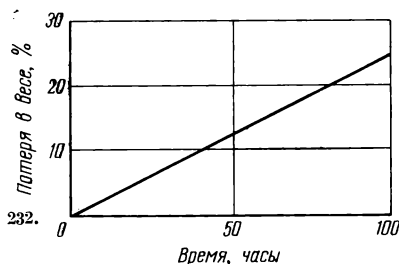
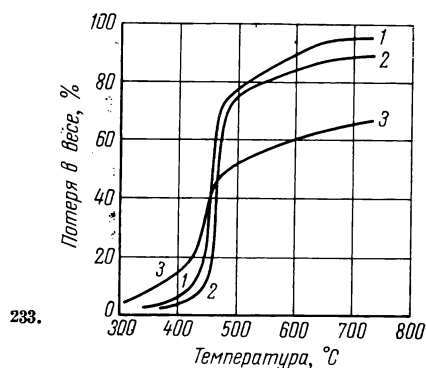


Рис. 232. Изотермический термогравиметрический анализ полифенилена при 400° С на воздухе [207]

Рис. 233. Термостойкость поликсилиленов [19]

1 — поли-*м*-ксилилен; 2 — сополимер *м*- и *п*-ксилиленов (1 : 1); 3 — поли-*п*-ксилилен
Скорость нагревания 2,5 град/мин



($T_p = 406^\circ\text{C}$) с полибензолом ($T_p = 430^\circ\text{C}$) и поли-*п*-ксилиеном ($T_p = 432^\circ\text{C}$). При этом следует отметить влияние изомерии положения заместителей в ароматическом кольце (см. рис. 233).

В табл. 111 приведены температура полураспада и температура размягчения для ряда полимеров, содержащих ароматические циклы. Температура полураспада определялась по температуре, при которой вес образца уменьшается вдвое через 2 часа [24].

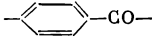
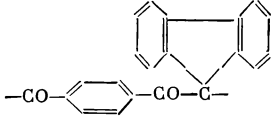
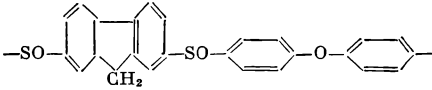


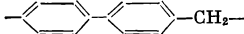
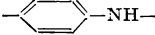
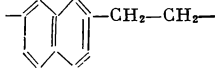
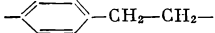
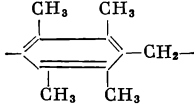
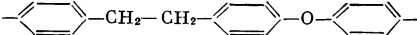
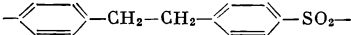
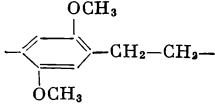
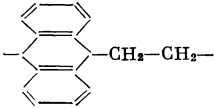
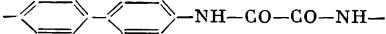
На рис. 234 показана потеря в весе ряда полиалкиленфениленов при нагревании в вакууме в течение 2 час. [26]. Для сравнения здесь же приведена кривая и для политетрафторэтилена.

Как видно из данных табл. 110 и рис. 234, эти полимеры по их поведению при нагревании довольно сильно различаются.

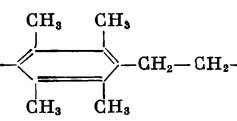
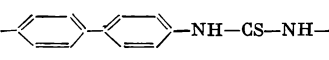
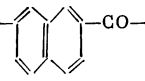
Группа полимеров, которые построены из таких групп, как *п*-фенилен (№ 4), *м*-фенилен (№ 5), 4,4'-дифениленметилена (№ 6), *п*-2,3,5,6-тетра-

Таблица 111

Относительная термостойкость полимеров, содержащих ароматические циклы [24]

№ п/п.	Формула звена	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}^*$	Т. размягч., $^\circ\text{C}$
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
11		425	150
12		415	225
13		375	215
14		360	>400
15		350	400

Т а б л и ц а 111 (окончание)

№ п/п.	Формула звена	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}^*$	Т. размягч., $^\circ\text{C}$
16		265	480
17		230	См. **
18		<250	>400

* Температура, при которой в течение 2 час. вес полимера уменьшается вдвое.

** Не размягчается, а улетучивается полностью при 350°C .

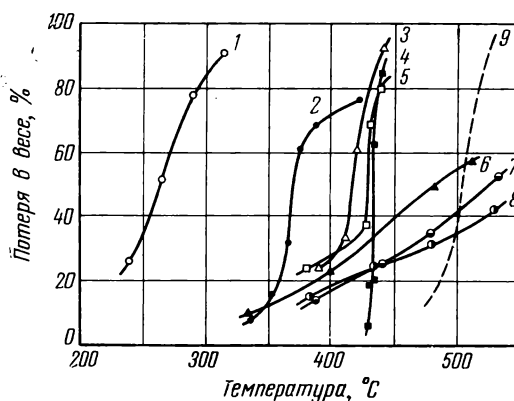
метилфениленметилен (№ 10) *n*-2,3,5,6-тетраметилфениленэтилен (№ 16), *n*-фениленимин (№ 7), 4,4-дифенилен-*N,N'*-оксамид (№ 15), нафтиленкарбонил (№ 18), *n*-фениленкарбонил (№ 1), *n*-фениленкарбонилфлуоренилкарбонил (№ 2), продукт конденсации 2,7-флуорендисульфонила хлорида и дифенилового эфира (№ 3), отличается быстрой потерей части веса на начальной стадии нагревания, после чего остаток не изменяется, либо разлагается с малой скоростью.

Другая группа, включающая поли-*n*-диметоксифениленметилен (№ 13), поли-*n*-ксилилен (№ 9), полинафтиленэтилен (№ 8), полиантриленэтилен (№ 14), поли-4,4'-дифенилен-*N,N'*-тиомочевину (№ 17), поли-*n*-фениленэтилен-*n*-фениленоксид (№ 11), поли-*n*-этиленфенилен-*n*-фениленсульфон (№ 12), при нагревании теряет в весе более медленно, но более значительную часть. Все соединения второй группы содержат легко отщепляемую группу $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Наиболее термостойки полимеры, содержащие карбонильную группу в качестве связки. Исключением из этого правила является наименее термостойкий нафтиленкарбонил, который заметно теряет в весе при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$, но при дальнейшем нагревании до 500°C лишь незначительно разлагается; возможно, это происходит из-за примеси низкомолекулярных продуктов.

Природа мостиковых групп, связывающих арильные группы в полимерах, также играет весьма существенную роль в их термостойкости. Для примера приведем рис. 235, где приведены термогравиметрические кри-

Рис. 234. Изотермический термогравиметрический анализ различных полиалкиленфениленов (нагревание в вакууме в течение 2 час.) [26]

1 — поли-*n*-тетраметилфениленметилен; 2 — поли-*n*-2,5-диметоксифениленэтилен; 3 — поли-*n*-2,5-диметилфениленметилен; 4 — поли-*n*-тетраметилфениленэтилен; 5 — поли-*n*-фениленэтилен; 6 — поли-*n*, *n'*-дифениленметилен; 7 — поли-*m*-фенилен; 8 — поли-*n*-фенилен; 9 — политетрафторэтилен



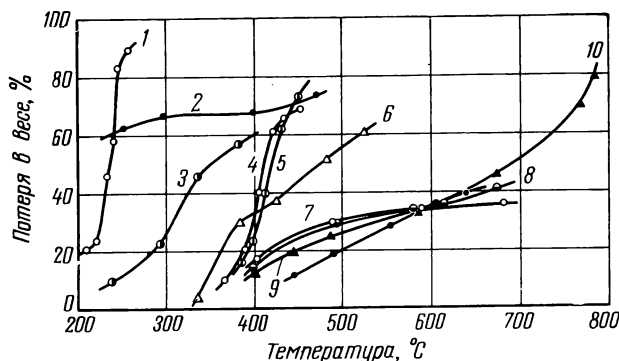
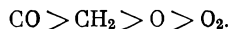


Рис. 235. Сравнение термостойкости арильных полимеров с различными мостиковыми группами методом изотермического термогравиметрического анализа [24]

1 — поли-4,4'-дифенилен-N,N'-тиомочевина; 2 — полинафтиленкарбонил; 3 — поли-*n,n'*-дифенилен-N,N'-оксамид; 4 — поли-*n*-фениленэтилен-*n*-фениленсульфон; 5 — поли-*n*-фениленэтилен-*n*-фенилен-оксид; 6 — поли-*n*-фениленимин; 7 — полимер из 2,7-флуорендисульфидилхлорида и дифенилового эфира; 8 — полимер из терефталилхлорида и нафталина; 9 — полифениленкарбонил; 10 — полимер из терефталилхлорида и флуорена

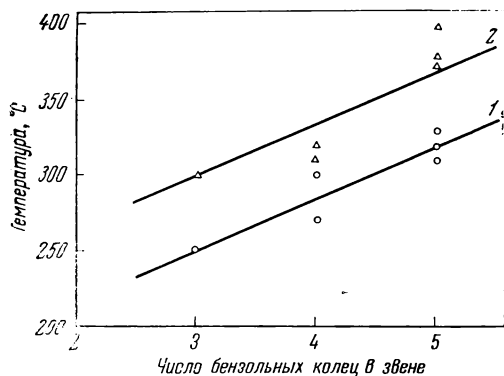
вые, показывающие потерю в весе ряда ароматических полимеров при нагревании их в течение 2 час. при различных температурах [24].

Таким образом, из приведенных данных можно сделать вывод, что термостойкость полимеров, содержащих в цепи между ароматическими циклами различные мостиковые группы, падает слева направо в зависимости от этих групп:



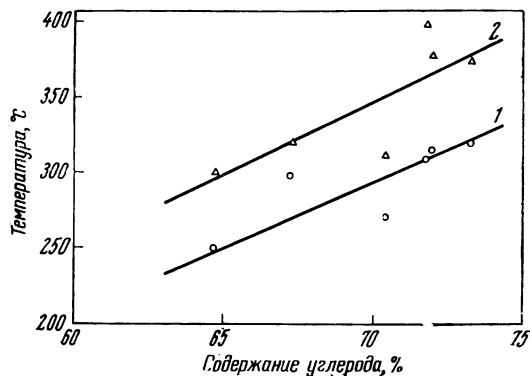
Увеличение числа бензольных колец в звене полимера повышает его термостойкость, что является общим правилом для различных классов полимеров. В подтверждение этой зависимости мы приводим рис. 236, на котором показано, как изменяется термостойкость эпоксидных полимеров при возрастании числа бензольных колец в звене [125].

Повышение содержания бензольных колец приводит к увеличению содержания углерода в составе полимера, поэтому существует связь между термостойкостью полимеров и содержанием в них углерода, как это показано на рис. 237. Конечно, эта зависимость, так же как и предыдущая, справедлива лишь для аналогично построенных рядов полимеров.



236.

Рис. 236. Зависимость теплостойкости (1) и термостойкости (2) от количества бензольных колец в звене эпоксидного полимера

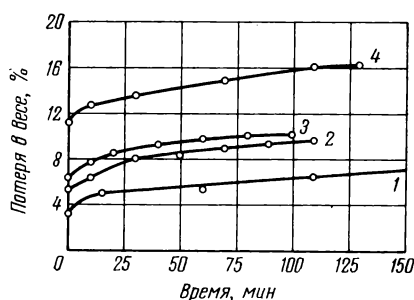


237.

Рис. 237. Зависимость теплостойкости (1) и термостойкости (2) от содержания углерода в звене эпоксидного полимера

Рис. 238. Изотермический термогравиметрический анализ фенолформальдегидных полимеров при различной температуре

1 — 331,5°;
2 — 355°;
3 — 380°;
4 — 420° C



Среди гидроксилсодержащих производных полифениленметиленов наиболее многочисленную группу представляют фенолформальдегидные полимеры, которые являются довольно термостойкими веществами (см. рис. 238) [27].

Фенопласты могут работать неопределенно долго при 175° C и лишь несколько часов при 200° C. Выше 200° C их прочность резко падает за исключением фенопластов, модифицированных кремнийорганическими соединениями, которые работают короткое время при 250° C [28].

Для сравнения укажем, что температура начала разрушения фенолформальдегидных полимеров в атмосфере водорода, определенная методом конденсированных частиц, лежит при 432° C, в то время как у полиметилметакрилата — при 310° C, а у полистирола — при 337° C [121].

Мы видим, что фенолформальдегидные полимеры наглядно подтверждают положение о том, что введение заместителей в фенольное ядро приводит к понижению термостойкости. На рис. 239 для сравнения приведены термогравиметрические кривые для поли-*n*-фенилена и резита. Как видно из этого рисунка, термостойкость резита значительно ниже термостойкости поли-*n*-фенилена, что объясняется наличием метиленовых групп и фенольных гидроксильных групп в фенольных ядрах резита.

В ряду фенолформальдегидных полимеров существенное значение имеет также природа групп, связывающих фенольные остатки [29, 30]. Чем более прочными к воздействию высоких температур являются эти связи, тем более термостойким оказывается соответствующий полимер. В табл. 112 приведены данные о термостойкости продуктов поликонденсации формальдегида с различными фенолами.

Как видно из этой таблицы, наиболее высокой термостойкостью отличается полимер на основе фенола ($T_{10} = 455^\circ \text{C}$) и наименьшей на основе нафтолфталеина ($T_{10} = 295^\circ \text{C}$).

Рис. 239. Динамический термогравиметрический анализ поли-*n*-фенилена (1) и резита (2)

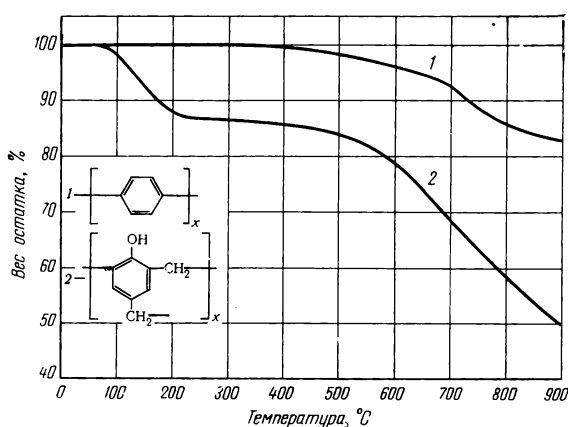


Таблица 112

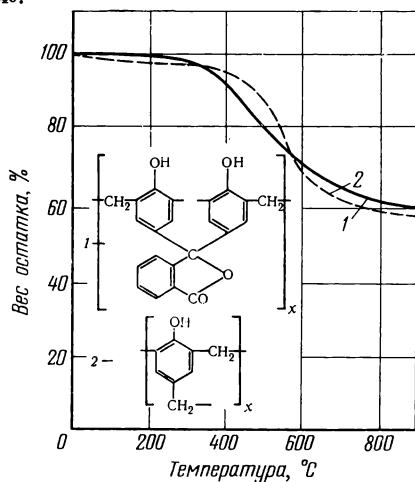
Термостойкость полимеров, полученных поликонденсацией формальдегида с различными фенолами [29, 30]

Фенол	Термостойкость, °C		Выход кокса, %
	T_{10}	T_{20}	
Флуоресцеин	340	460	51,5
o-Крезолфталеин	350	525	53,0
α -Нафтолфталеин	295	455	40,2
Фенолфталеин	425	515	59,0
4,4'-Диоксидифенил	415	565	60,0
4,4'-Диоксидифенилметан	400	530	—
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	370	400	—
Фенол (резол)	455	535	57,6

На рис. 240 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа двух полимеров, полученных поликонденсацией фенолфталеина и фенола с формальдегидом [29]. На первом этапе полимер из фенолфталеина начинает разлагаться раньше, но в конце процесса у полимера из фенола потери в весе несколько больше.

На рис. 241 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа четырех полимеров, полученных поликонденсацией 4,4'-диоксидифенилметана и диана с формальдегидом и 2,6-бис-(оксиметил)-*n*-крезолом [30]. Как видно из этого рисунка, более термостойкими являются полимеры, полученные из 4,4'-диоксидифенилметана по сравнению с полимерами, полученными из диана, поскольку метиленовая группа, связывающая фенильные остатки 4,4'-диоксидифенилметана, более термостойка, чем изопропилиденовая группа диана.

240.



241.

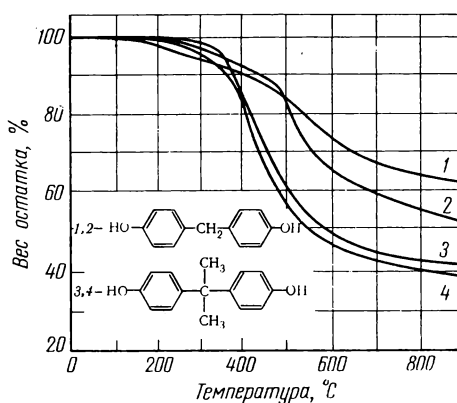
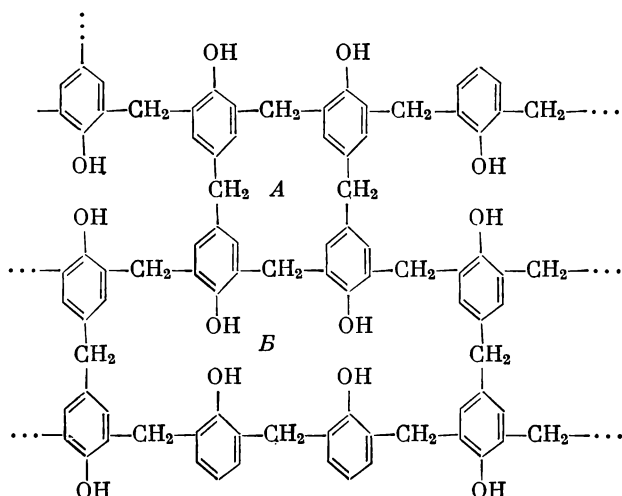


Рис. 240. Динамический термогравиметрический анализ двух полимеров, полученных поликонденсацией формальдегида с фенолфталеином (1) и фенолом (2)

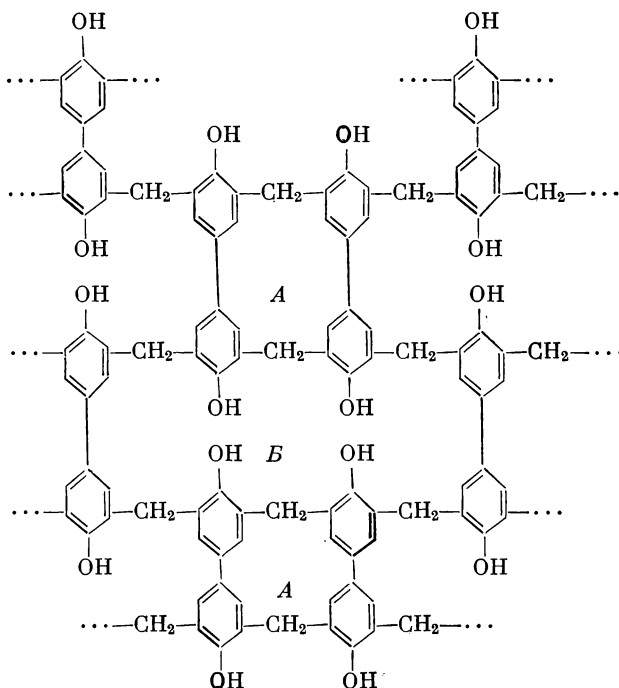
Рис. 241. Динамический термогравиметрический анализ полимеров, полученных поликонденсацией 4,4'-диоксидифенилметана (1,2) и диана (3, 4) с формальдегидом (1, 3) и 2,6-бис-(оксиметил)крезолом (2, 4)

Некоторое различие в термостойкости полимеров, полученных из фенола, 4,4'-диоксифенила, 4,4'-диоксифенилметана и других, можно объяснить различием в построении циклов, возникающих в отвержденном полимере. Ниже приведена структура полимера, полученного из фенола и формальдегида. В структуре мы видим повторение циклов, наименьший из которых состоит из четырех фенольных и метиленовых групп (А). Следующий цикл будет содержать восемь фенольных и метиленовых групп (В) и т. д.:

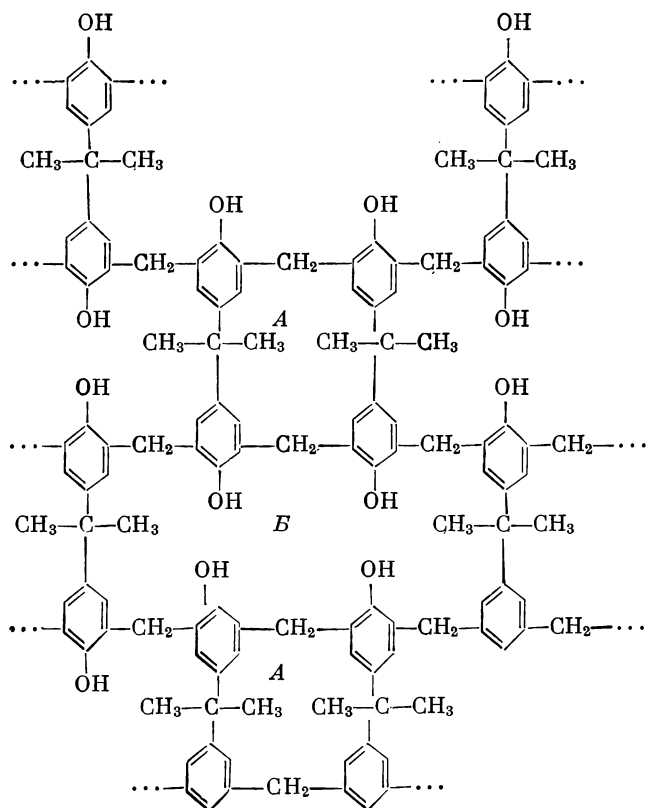


Можно полагать, что вероятность образования циклов по мере их увеличения становится все меньше и преобладающими должны быть циклы типа А и В.

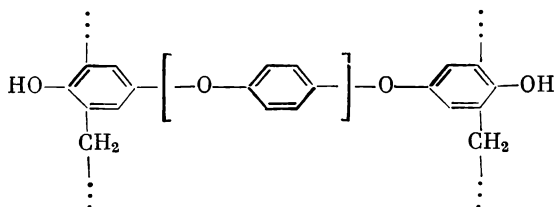
Более высокая термостойкость полимера, полученного из 4,4'-диоксифенила, объясняется уменьшением количества метиленовых групп в образующихся циклах. Его строение можно представить следующим образом:



В каждом из образующихся колец число CH_2 -групп меньше, чем для фенолформальдегидного полимера, и соответственно кольца меньше по размеру. Более низкая термостойкость полимеров, полученных из диана, объясняется тем, что в состав кольца входят менее термостойкие изопропилиденовые группы:



Воробьев и др. [179] получили ряд полимеров общей формулы



поликонденсацией формальдегида с 4,4'-диоксифениленоксидом, где значение n изменялось от 1 до 4. Термостойкость этих полимеров возрастала по мере увеличения числа фенокси-групп в исходном бис-феноле.

Многие продукты поликонденсации формальдегида с ароматическими аминами, полученные Сергеевым, Коршаком и Козловым [31], отличаются высокой термостойкостью и при нагревании до 330°C теряют в весе от 15 до 30%, а при нагревании до 900°C образуют нелетучий остаток (кокс), составляющий до 65% от веса исходного полимера. В табл. 113 приведены полученные полимеры и их термические свойства.

Как видно из табл. 113, наиболее термостойкими являются продукты, полученные в результате реакции формальдегида с n -аминофенолом, m -фенилендиамином и фуксином.

Введение эфирного кислорода в углеводородную цепь полимера снижает его термостойкость, как это видно на примере полиформальдегида

Таблица 113

Исходный продукт	Потеря в весе при 330° С, %	Потеря в весе при 900° С, %	Температура, при кото- рой происходит макси- мальное выделение газообразных продуктов, °С
Фуксин	19	35	700
<i>n</i> -Аминофенол	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

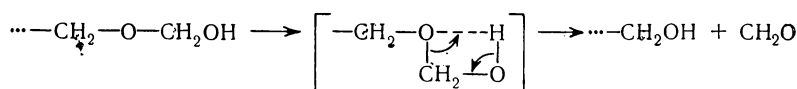
($T_{\text{п}} = 170^{\circ}\text{C}$), полиэтиленоксида ($T_{\text{п}} = 345^{\circ}\text{C}$), изотактического полипропиленоксида ($T_{\text{п}} = 312^{\circ}\text{C}$) и атактического полипропиленоксида ($T_{\text{п}} = 295^{\circ}\text{C}$), термостойкость которых ниже, чем у соответствующих полиуглеводородов — полиэтилена ($T_{\text{п}} = 406^{\circ}\text{C}$) и полипропилена ($T_{\text{п}} = 387^{\circ}\text{C}$).

На рис. 242 показана относительная термостойкость некоторых полимеров, содержащих простые эфирные связи по сравнению с аналогичными полиолефинами [32]. Наличие боковых заместителей и в этом случае понижает термостойкость, так же как и для полиолефинов.

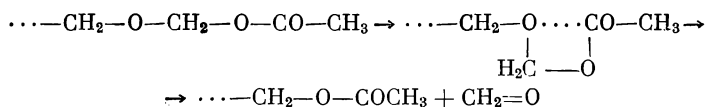
Очевидно, боковые заместители создают пространственные влияния, приводящие к искажению валентных углов и отталкиванию боковых групп друг от друга [33].

Интересно отметить также, что атактический полипропиленоксид оказывается менее термостойким, чем изотактический изомер. Очевидно, нерегулярное расположение заместителей является причиной, создающей структурные неоднородности, облегчающие распад полимерной цепи.

Простые полиэфиры при термической деструкции вследствие полярности связи С—О весьма склонны к выделению мономера или продуктов его превращения по уравнению



На рис. 243 приведены результаты дифференциального термогравиметрического анализа полиформальдегида и ацетилированного полиформальдегида в атмосфере азота [35, 37]. Как видно из рисунка, полиформальдегид начинает разлагаться при температуре порядка 170°C , и максимальный выход летучих наблюдается при 200°C . Второй максимум лежит около 269° . Ацетилированный полиформальдегид термически устойчивее, хотя его распад также начинается при 170°C , но первый максимум лежит при 250°C , а второй при 285°C [35]. Это объясняется тем, что отщепление молекулы формальдегида в ацетилированном полиформальдегиде связано с переходом большей ацетильной группы, а не подвижного атома водорода, как это мы видели в обычном полиформальдегиде.



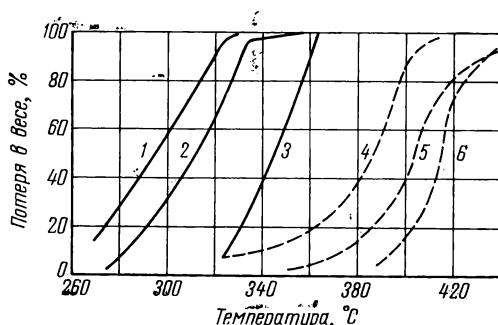


Рис. 242. Изотермический термогравиметрический анализ простых полиэфиров и полиолефинов [32]

- 1 — атактический полипропиленоксид;
- 2 — изотактический полипропиленоксид;
- 3 — полиэтиленоксид;
- 4 — полипропилен;
- 5 — полиэтилен;
- 6 — полиметиллен

Таким образом, ацетилирование полиформальдегида — эффективный метод стабилизации этого полимера. Гораздо меньший эффект дает ацетилирование полиформальдегида в отношении термоокислительной деструкции (см. рис. 244). Начало деструкции на воздухе начинается уже при 150° С и первый максимум лежит у обоих полимеров при 180° С. Это свидетельствует о том, что ацетилирование концевой группы не защищает полимер от окислительной деструкции [35].

Кроме ацетилирования концевых гидроксильных групп полиформальдегида предложено много других методов их обработки для повышения термостабильности полиформальдегида. В их числе такие, как алкоксилрование, а также действие различных ацилирующих или алкилирующих средств, как, например, эпоксиды, этиленимин, гексаметилен-ди-(N,N-этиленмочевина) и др. [37—39].

В отличие от алифатических простых полиэфиров, ароматические простые полиэфиры принадлежат к группе весьма термостойких полимеров.

На рис. 245 показана относительная термическая устойчивость ряда ароматических простых эфиров (полифениленоксидов). Как видно из этого рисунка, некоторые из них превосходят в этом отношении политетрафторэтилен [36].

Как видно из этого рисунка, наиболее термостойким является поли-*n*-фениленоксид, в то время как его галоидопроизводные значительно уступают ему по термостойкости.

Наибольшее практическое значение среди полифениленоксидов имеет поли-(2,6-диметил-*n*-фениленоксид), термограмма которого приведена на рис. 246; термический распад его начинается при температуре ~450° С.

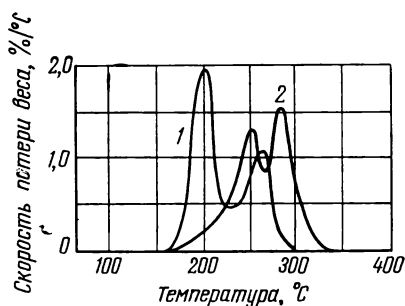


Рис. 243. Дифференциальный термогравиметрический анализ полиформальдегида (1) и ацетилированного полиформальдегида (2) (в атмосфере азота)

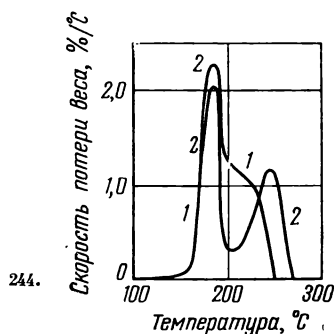


Рис. 244. Дифференциальный термогравиметрический анализ полиформальдегида (1) и ацетилированного полиформальдегида (2) (на воздухе) [37]

Рис. 245. Изотермический термогравиметрический анализ полифениленоксидов (потеря в весе после нагревания в вакууме в течение 2 час.) [36]

1 — поли-*n*-тетрахлорфениленоксид; 2 — поли-*n*-2,6-дибромфениленоксид; 3 — поли-*n*-2,6-дихлорфениленоксид; 4 — поли-*n*-фениленоксид; 5 — политетрафторэтилен

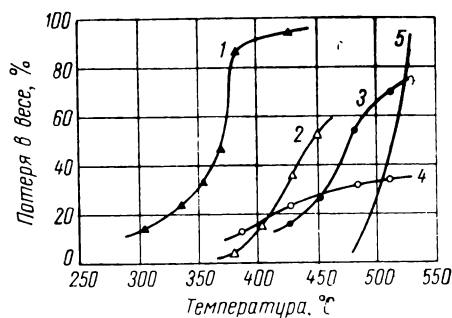
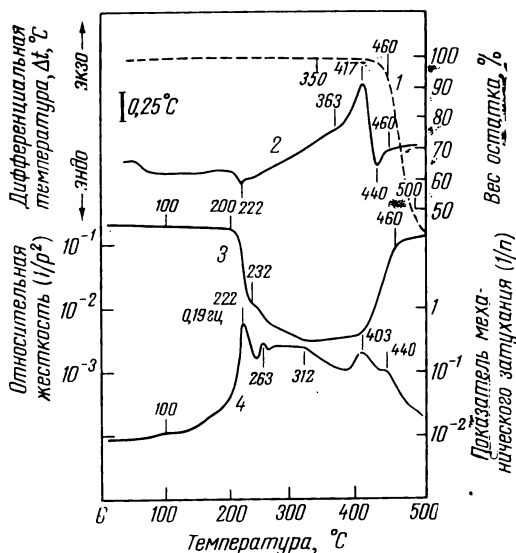
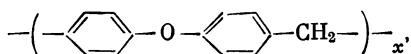


Рис. 246. Термограмма поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида в азоте

1 — динамический термогравиметрический анализ (скорость нагревания 5—6 град/мин); 2 — дифференциальный термический анализ; 3 — относительная жесткость (скорость нагревания 2 град/мин); 4 — показатель механического затухания

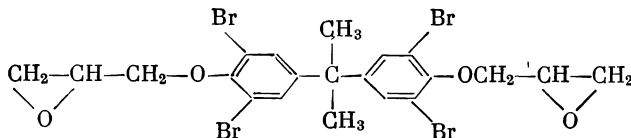


Весьма термостойким является также поли(метилендифениленоксид)



получаемый из мегоксиметилендифенилоксида в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта [41]. Этот полимер известен под названием дорил. Он стоек до 300° С. При 250° С устойчив в течение 3000 час. По своей термостойкости он лишь немного уступает поли-(2,6-диметил-*n*-фениленоксиду).

Большая группа простых полиэфиров, получаемых взаимодействием многоатомных фенолов с эпихлоргидрином, известна под названием эпоксидных полимеров. Их термостойкость зависит не только от строения глицидного эфира, но и от природы второго компонента — отвердителя. На рис. 247 показано, как изменяется термостойкость трех образцов bromированных эпоксидных полимеров строения



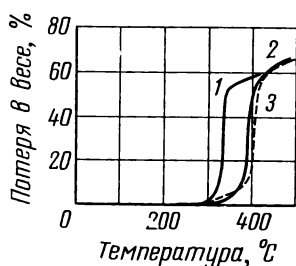


Рис. 247. Влияние природы отверждающего агента на термостойкость бромированных эпоксидных полимеров, определенную посредством динамического термогравиметрического анализа [42]

Отверждение под действием: 1 — 4,4'-диаминодифенилметана; 2 — комплекса (BF_3 + моноэтанолламин); 3 — метилнадикового ангидрида

в зависимости от природы отвердителя [42]. Как видно из этого рисунка, наиболее высокой термостойкостью отличается полимер, отвержденный с помощью метилнадикового ангидрида.

Не менее существенное значение имеет строение глицидного эфира.

На рис. 248 показано, что увеличение количества фенильных групп в молекуле диглицидного эфира приводит к повышению термостойкости, как это видно при сравнении полимеров из диглицидного эфира резорцина и диглицидного эфира диана. Первый имеет одно фенильное кольцо в звене, а второй два, и их термостойкость различается на 50°C (у первого максимум потерь при 330°C , а у второго при 380°C).

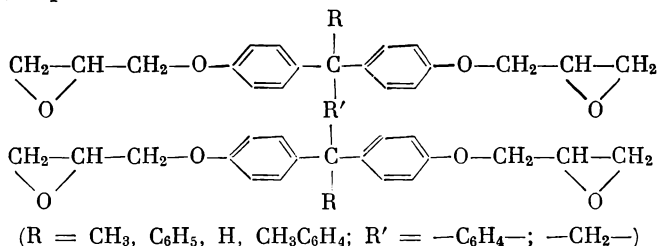
В табл. 114 приведены величины термостойкости ряда эпоксидных полимеров, полученных из двухатомных фенолов, отвержденных с помощью тримеллитового ангидрида [122—125].

Как показано на рис. 249 имеется определенное соответствие между термостойкостью и количеством бензольных колец в звене [125]. Термостойкость возрастает при увеличении содержания бензольных колец в звене. Эта зависимость может быть выражена следующим уравнением:

$$y = 450x + 45,$$

где x — содержание бензольных колец, мол.%; y — термостойкость, $^\circ\text{C}$.

Термостойкими являются полиэпоксиды, полученные из тетраглицидных эфиров, строения



Для примера на рис. 250 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа этих полимеров, характеризующие их высокую термостойкость [125].

Весьма интересными по своей высокой тепло- и термостойкости являются эпоксидные полимеры, полученные на основе диаллилдиана [124]. Соответствующие олигомеры способны полимеризоваться и сополимеризоваться с различными ненасыщенными мономерами под действием перекисных инициаторов и одновременно отверждаться при действии ангидридов кислот или диаминов.

Сложные полиэферы также обладают различной термостойкостью в зависимости от строения. В табл. 115 приведены найденные Ритчи [46] температуры разложения ряда ненасыщенных полиэфиров и их сополимеров.

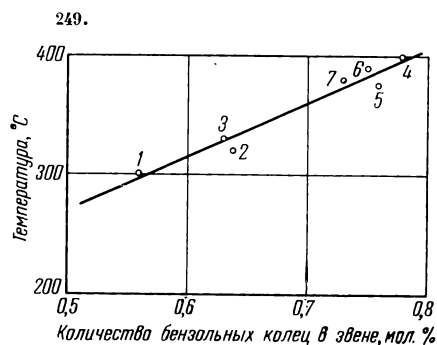
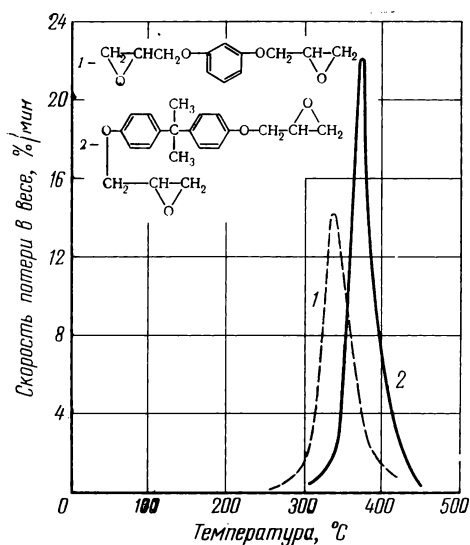


Рис. 248. Дифференциальный термогравиметрический анализ эпоксидных полимеров, полученных отверждением *м*-фенилендиамином [43]

Полимеры получены из: 1 — диглицидного эфира резорцина; 2 — диглицидного эфира 4,4'-диокси дифенил-2,2-пропана.

Скорость нагрева 5 град/мин, в вакууме

Рис. 249. Зависимость термостойкости эпоксидных полимеров от количества бензольных колец в звене

Цифры у кружков на кривой соответствуют номерам полимеров в табл. 126

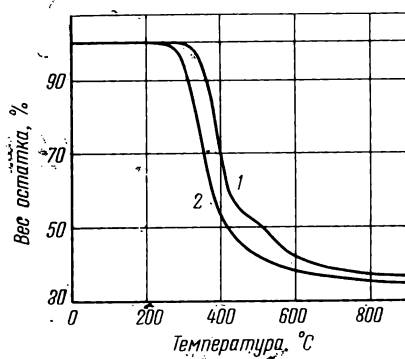
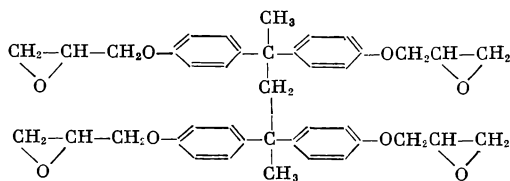


Рис. 250. Динамический термогравиметрический анализ эпоксидных полимеров, полученных из производного тетрафенола:



отвержденных ангидридом тримезиновой кислоты (1) и *м*-фенилендиамином (2)

Нагревание со скоростью 5 град/мин, в атмосфере гелия

Т а б л и ц а 114
Термостойкость эпоксидных полимеров [122—125]

№	Формула исходного диглицидного эфира	Термо- стойкость, °C	Содержание бензольных колец, мол. %
1		300	0,56
2		320	0,64
3		330	0,63
4		400	0,78
5		375	0,76
6		390	0,75
7		380	0,73

Т а б л и ц а 115

Температуры термического разложения различных ненасыщенных полиэфиров и их сополимеров [46]

Полиэфир	Начальная температура, °C			
	отщепления CO ₂	образования непредельных	образования альдегидов	образования метилмет- акрилата
Полиэтиленфумарат	295	305	305	—
Полинеопентилфумарат	290	335	290	—
Поли- <i>п</i> -фениленфумарат	280	+	+	—
Полиэтиленисукцинат	345	320	330	—
Сополимер полиэтиленфумарата и метилметакрилата	305	305	310	265
Сополимер полинеопентилфумарата и метилметакрилата	310	380	310	260
Сополимер метилфумарата и метилметакрилата	—	—	—	250
Полиметилметакрилат	—	—	—	240

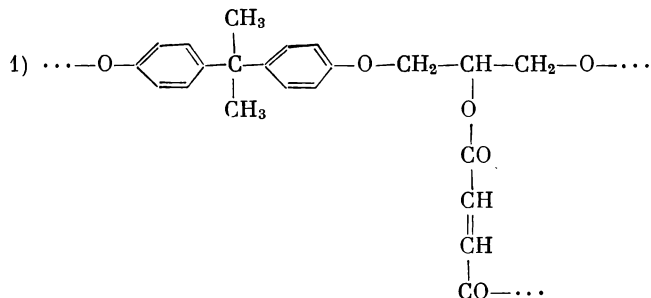
П р и м е ч а н и е. Знак плюс означает, что до 500° С не выделялись ни этилен, ни ацетилен, ни альдегид.

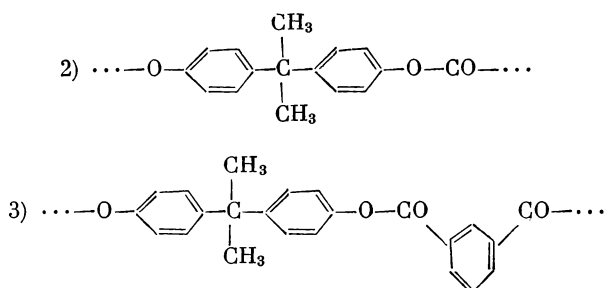
Как видно из данных табл. 115, температура отщепления углекислоты зависит от строения полиэфира и лежит в пределах 280—345° С. Образование ненасыщенных продуктов и альдегидов происходит практически в этом же интервале температур. Распад полиэфира насыщенной янтарной кислоты начинается при более высокой температуре, чем у полиэфиров ненасыщенной фумаровой кислоты.

Однако, как видно из приведенных данных, полностью алифатические полиэфиры и их сополимеры имеют невысокую термостойкость.

Значительно более термостойки смешанные алифатически-ароматические полиэфиры. Для иллюстрации на рис. 251 приведена термограмма полиэтилентерефталата, из которой видно, что термический распад этого полимера начинается при температуре ~400° С [40], т. е. значительно выше, чем у чисто алифатических полиэфиров.

Полиэфиры двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот — полиарилаты представляют группу особенно термостойких полимеров. На рис. 162 (стр. 221) приведены кривые, показывающие относительную скорость разложения при 400° С полиарилата (полидианизофталат), поликарбоната и эпоксидного полимера [47]. Скорость разложения определялась по выходу летучих продуктов. Как видно из этого рисунка, полиарилат значительно превосходит по своей термостойкости поликарбонаты и эпоксидные полимеры. Эти три полимера в структуре звена содержат остаток диана:





Наблюдаемые при их исследовании различия в термостойкости зависят от строения второго компонента звена. Переход от изофталевой кислоты к терефталевой повышает термостойкость полиарилатов. На рис. 163 (стр. 224) приведены результаты сравнительного исследования термостойкости полиарилатов фенолфталеина с изофталевой и терефталевой кислотами. При одинаковых температурах глубина распада первого значительно больше, чем второго [48].

Большое влияние на термостойкость полиарилатов оказывает природа заместителей у центрального атома *бис*-фенола. Особенно высокой термостойкостью отличаются полиарилаты на основе 4,4'-диоксидифенилфлуорена, как это видно на рис. 252.

В табл. 116 приведены данные о термостойкости для ряда полиарилатов.

На примере полиарилатов было показано, что введением в их состав определенных групп можно получить «самозащищающиеся полимеры», которые обладают повышенной устойчивостью против термического и химического разрушения и поэтому не нуждаются в добавлении «внешних» стабилизаторов и антиоксидантов.

«Самозащищающиеся полиарилаты» были получены несколькими методами [126—129].

Первый метод заключается во введении в состав полиарилатов фенольных гидроксильных групп. Это достигается посредством перегруппировки Фриса при действии на полиарилаты хлористого алюминия и других катализаторов Фриделя — Крафта или же в результате облучения

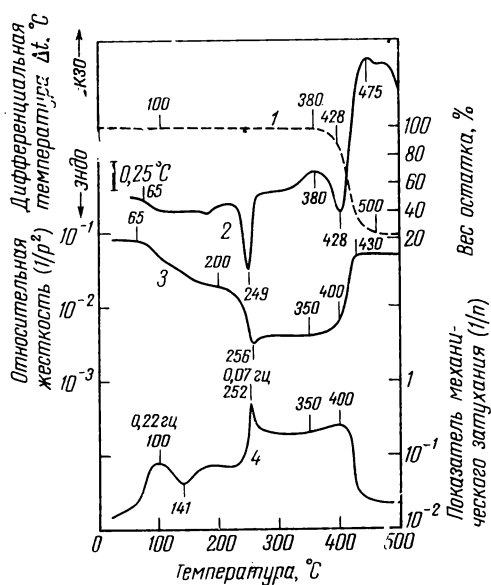


Рис. 251. Термограмма полиэтилентерефталата (в азоте) (40)

- 1 — динамический термогравиметрический анализ (скорость нагревания 5—6 град/мин);
- 2 — дифференциальный термический анализ;
- 3 — относительная жесткость;
- 4 — показатель механического затухания (скорость нагревания 2 град/мин)

Т а б л и ц а 116
Термостойкость полиарилатов [49]

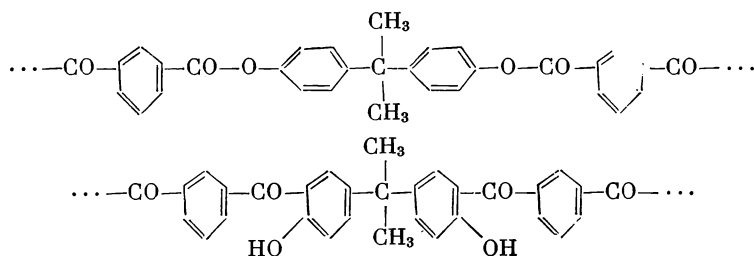
Формула звена	Термостойкость, °C	
	температура начала разложения	температура потери 20% веса
	375	472
	397	462
	438	512
	419	462
	434	472
	446	484
	472	503
	402	450
	424	484
	465 *	512

Таблица 116 (окончание)

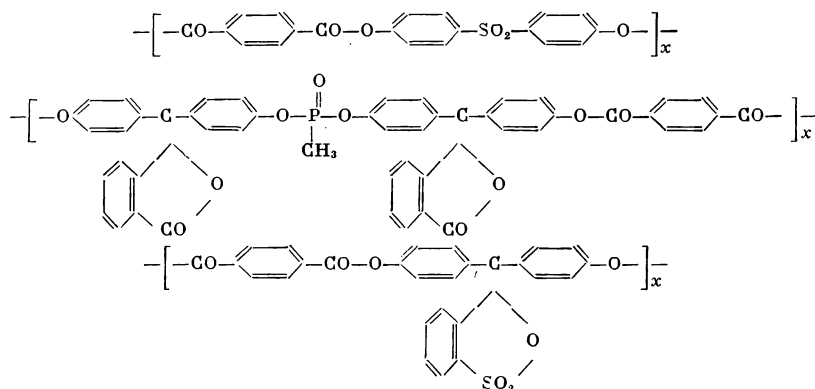
Формула звена	Термостойкость, °C	
	температура начала разложения	температура потери 20% веса
	458 *	484

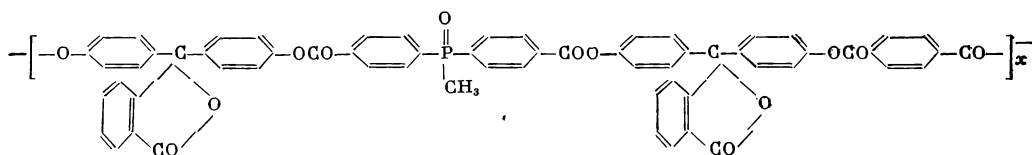
Температура начала разложения, определенная из термогравиметрической кривой.

полиарилатов ультрафиолетовыми лучами



В результате перегруппировки Фриса в макромолекуле полиарилата возникают группировки диоксибензофенона, содержащие свободные фенольные гидроксилы, весьма активные как светостабилизаторы [126]. Аналогичный результат может быть достигнут применением трехатомных фенолов в качестве добавки при синтезе полиарилатов. Такие полиарилаты имеют повышенную термостойкость и более устойчивы к действию света и к гидролизу [126, 127]. Положительное влияние оказывает введение в молекулу полиарилатов сульфогрупп [128] или остатков фосфиновых кислот [129], как это было показано на примере следующих полиарилатов:





Наличие сульфогрупп и остатков фосфиновых кислот в составе указанных полиарилатов сильно повышает их устойчивость к действию света и тепла. Весьма эффективным оказалось также введение остатков *п*-иодбензойной кислоты в виде концевых групп [130]. Подобные самозащищающиеся полиарилаты оказались значительно более устойчивыми к действию высоких температур.

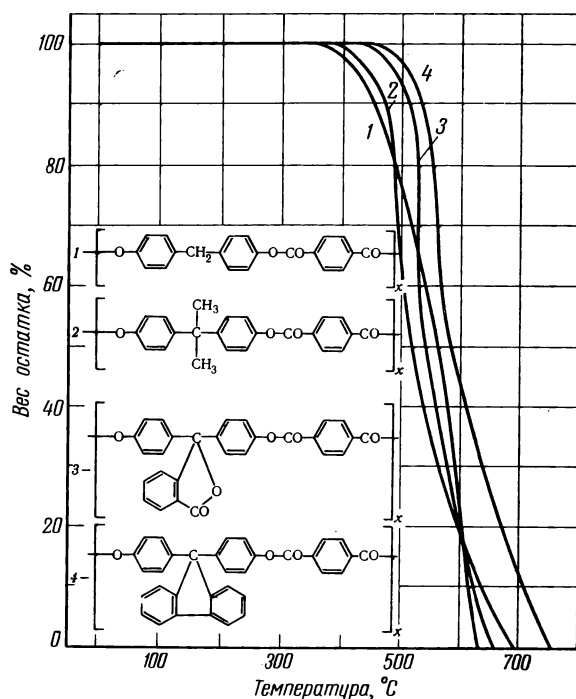
В ряду полиамидов наблюдается та же закономерность. Алифатические полиамиды имеют более низкую термостойкость, чем ароматические. Так, поли-ε-капронамид в виде волокна начинает распадаться при 370° С, а максимальная величина распада наблюдается при 400—428° С для вытянутого и 400—436° С для невытянутого волокна [50].

На рис. 253 приведена термограмма поли-ε-капронамида, иллюстрирующая его поведение в широком диапазоне температур [40].

Размер звена в полиамидах, получаемых из ω-аминокислот или их лактамов, играет существенную роль. На рис. 254 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа ряда полиамидов [51]. Как видно из этого рисунка, наиболее термостойкими являются полиамиды, при распаде которых образуются лактамы с четырех- или восьмизвенным циклом, и наименее термостойкими такие, из которых образуются пяти- или шестизвенные лактамы. Очевидно, чем легче протекает образование лактама при деполимеризации полиамида, тем ниже общий энергетиче-

Рис. 252. Динамический термогравиметрический анализ полиарилатов [49]

- 1 — поли [бис-(4-оксифенил)метантерефталат];
 2 — поли [2,2-бис-(4-оксифенил)пропантерефталат];
 3 — поли[фенолфталеинтерефталат];
 4 — поли-[9,9-бис-(4-оксифенил)флуорентерефталат].
 Скорость нагревания 4 град/мин, в атмосфере азота



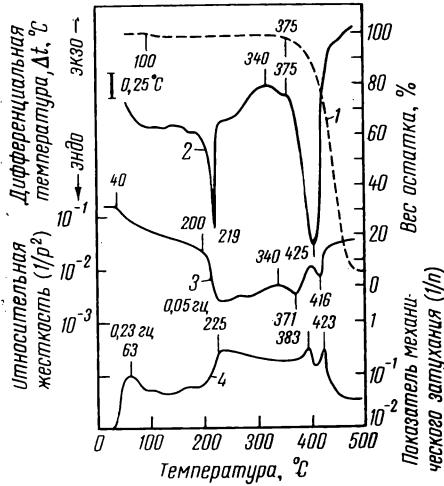


Рис. 253. Термограмма поли-ε-капроамида (в азоте) [40]

1 — динамический термогравиметрический анализ (скорость нагревания 5—6 град/мин); 2 — дифференциальный термический анализ; 3 — относительная жесткость (скорость нагревания 2 град/мин); 4 — показатель механического затухания

Рис. 254. Динамический термогравиметрический анализ полиамидов [51]

1 — полипиперидон; 2 — сополимер пиперидона и ε-капролактама; 3 — поли-ε-капронамид; 4 — полиэнантолактam; 5 — полидодекалактam (в атмосфере гелия)
Скорость нагревания 5 град/мин

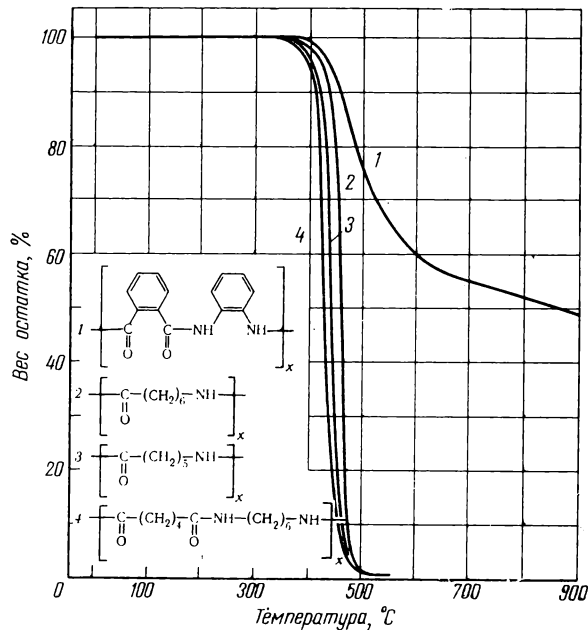
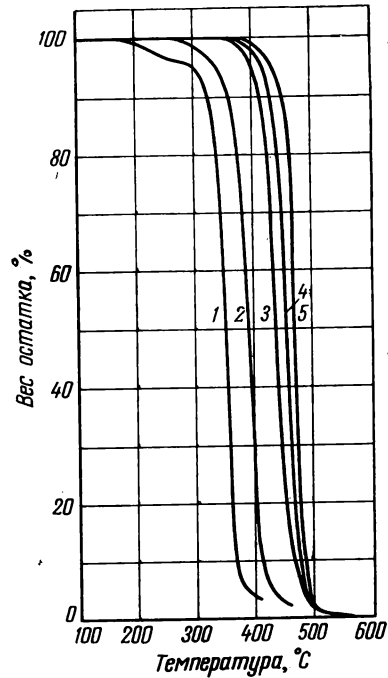


Рис. 255. Динамический термогравиметрический анализ полиамидов [51]

Скорость нагревания 5 град/мин, в атмосфере гелия

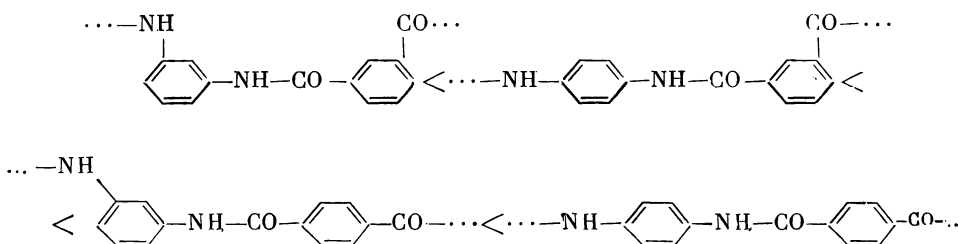
ский баланс реакции пиролиза. Так, Колчина и Скуратов [52] нашли, что теплота полимеризации циклических лактамов имеет следующую величину: 5 звеньев — 1,1; 6 звеньев — 2,2; 7 звеньев — 3,8; 8 звеньев — 5,3 ккал/моль.

Термостойкость алифатических полиамидов существенно не отличается, по-видимому, в связи с тем, что их распад начинается с разрушения амидной группы —NH—CO— , прочность которой в общем мало изменяется в ряду исследованных соединений (см. рис. 255).

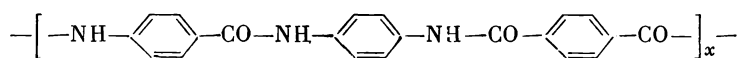
Термостойкость полиамидов, получаемых поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами, несколько выше, чем у полиамидов, получаемых полимеризацией циклических лактамов.

Ароматические полиамиды значительно более термостойкие полимеры, как можно видеть на рис. 256 и 257.

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



т. е. полиамиды изофталевой кислоты уступают полиамидам терефталевой кислоты, точно так же полиамиды из *n*-фенилендиамина более устойчивы, чем из *m*-фенилендиамина [53]. Весьма термостойкими являются полиамиды, полученные из анилинфталейна [54]. На рис. 258 приведены результаты термогравиметрического анализа полиамидов, полученных из анилинфталейна [54]. Из рисунка видно, что эти полиамиды имеют очень высокую термостойкость и начинают разлагаться на воздухе при температуре, лежащей выше 400° С. Ароматический полиамид, полученный из терефталойлхлорида, строения



отличается высокой термостойкостью (см. рис. 259). Распад начинается при 300° С и интенсивно протекает при 450—550° С [59] (см. стр. 219).

Обычные полиуретаны начинают разлагаться уже при температуре, лежащей несколько выше 200° С. Увеличение термостойкости полиуретанов может быть достигнуто путем замещения атомов водорода карбаматной группы алкильной или ацильной группы [55], а также использованием диизоцианатов, в которых изоцианатные группы отделены от ароматического кольца CH_2 -группами, что затрудняет внутримолекулярный резонанс [56—58].

Рассмотрим зависимость термостойкости от строения звена в ряду полигетероариленов.

Как мы видели на ряде примеров, замена алифатических группировок в звене на ароматические приводит к резкому повышению термостойкости полимеров. Такой же результат получается при введении в звено полимера гетероциклических группировок ароматического характера. К числу таких полимеров относятся полипиразолы, политиазолы.

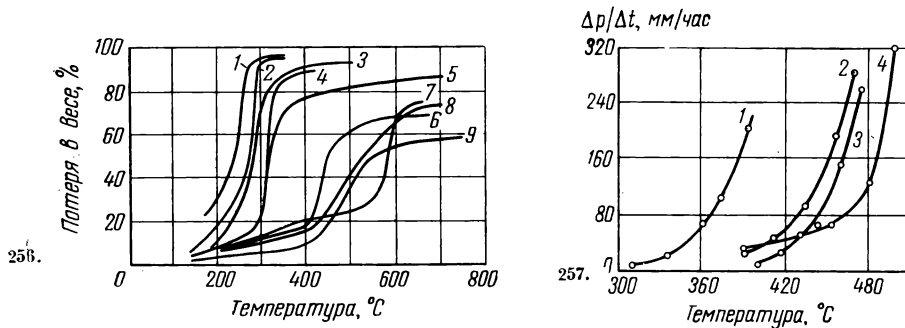


Рис. 256. Термическая стабильность полиамидов из хлорангидридов фталевой, изофталевой и терефталевой кислот и *о*-, *м*- и *п*-фенилендиаминов [53]

1 — фталевый хлорангидрид — *м*-фенилендиамин; 2 — фталевый хлорангидрид — *о*-фенилендиамин; 3 — фталевый хлорангидрид — *п*-фенилендиамин; 4 — изофталевый хлорангидрид — *о*-фенилендиамин; 5 — терефталевый хлорангидрид — *о*-фенилендиамин; 6 — изофталевый хлорангидрид — *м*-фенилендиамин; 7 — терефталевый хлорангидрид — *п*-фенилендиамин; 8 — изофталевый хлорангидрид — *п*-фенилендиамин; 9 — терефталевый хлорангидрид — *м*-фенилендиамин

Рис. 257. Изменение скорости разложения ароматических полиамидов с температурой [53]

1 — поли-*м*-фениленизофталамид; 2 — поли-*м*-фенилентерефталамид; 3 — поли-*п*-фениленизофталамид; 4 — поли-*п*-фенилентерефталамид

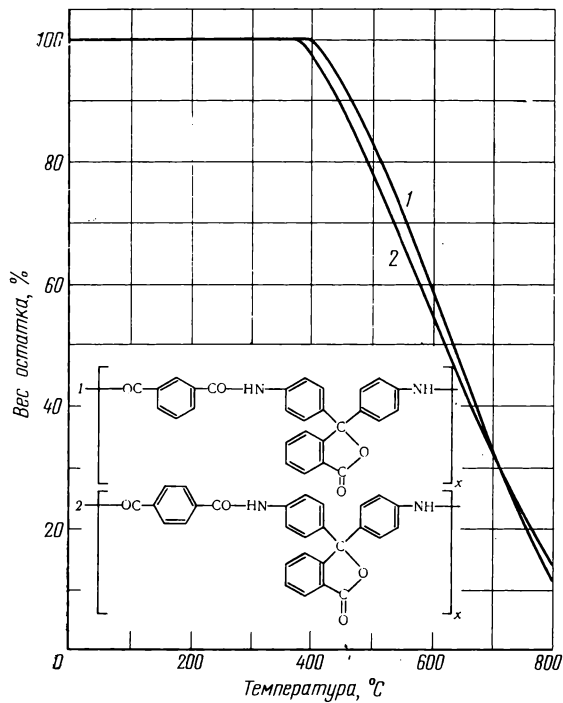


Рис. 258. Динамический термогравиметрический анализ полиамидов [54] из анилинфталейна и хлорангидрида изофталевой кислоты (1) и терефталевой кислоты (2)

Нагревание на воздухе со скоростью 4 град/мин

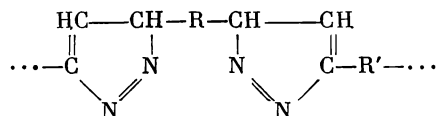
$$\text{--}[\text{--NH--}\langle\bigcirc\rangle\text{--CO--NH--}\langle\bigcirc\rangle\text{--NH--CO--}\langle\bigcirc\rangle\text{--CO--}]_x$$

Температура, °C	Вес остатка, %
100	100
200	100
300	98
400	95
500	85
550	60
600	55

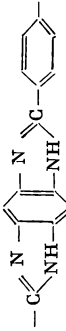
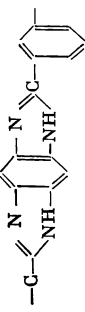
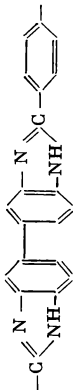
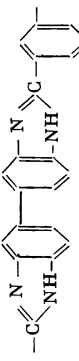
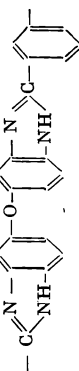
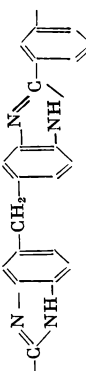
В настоящее время получено большое количество полигетероариленов с различными структурами звена и исследованы их свойства. Полученные результаты обобщены в обзорах и монографиях [3, 4, 8, 10, 44, 59, 60].

Бочвар и др. [75, 81, 82] показали, что между ароматичностью гетероциклов и их термостойкостью имеется достаточно хорошее соответствие (см. стр. 304, 336).

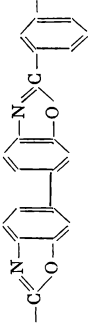
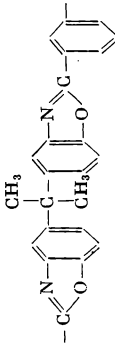

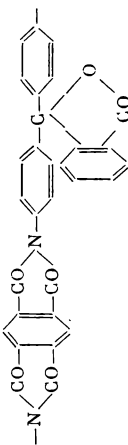
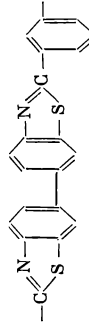
Полипиразолы в зависимости от строения сильно различаются по термостойкости [70, 75]. Наиболее термостойкими являются карбоцепные полипиразолы строения

CN1C(=N)C(C)=C(C)N1C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3CN1C=CN(C1)C(=N)C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)C4=CN(C4)C=NC5=N1

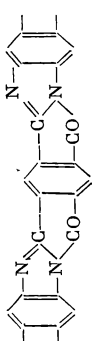
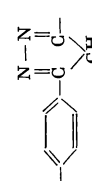
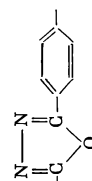
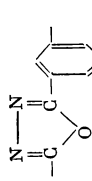
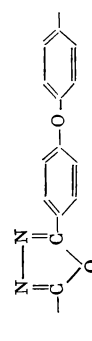
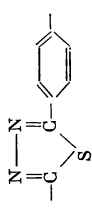
Т а б л и ц а 117
Термостойкость некоторых гетероциклических полимеров

Исходные вещества		Формула звена и название полимера	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разложе- ния), °С	Литератур- ная ссылка
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Дифенилтерефталат	1,2,4,5-Тетрааминобензол	 Поли-[2,6-(<i>p</i> -фенилен)димидазобензол]	500	[61]
Дифенилизофталат	1,2,4,5-Тетрааминобензол	 Поли-[2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-димидазобензол]	500	[61]
Дифенилтерефталат	3,3'-Диаминобензидин	 Поли-[2,2'-(<i>p</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазол]	550	[61]
Дифенилизофталат	3,3'-Диаминобензидин	 Поли-[2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазол]	550	[61]
То же	3,4,3',4'-Тетрааминодифе- нилоксид	 Поли-[2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазолилоксид]	500	[62]
»	3,4,3',4'-Тетрааминодифенил метан	 Поли-[2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-добензимидазолилметан]	490	[63, 80]

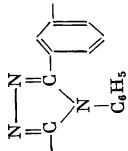
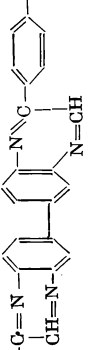
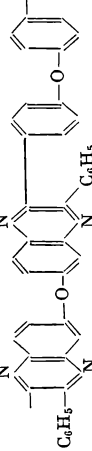
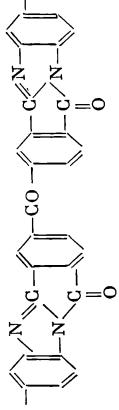
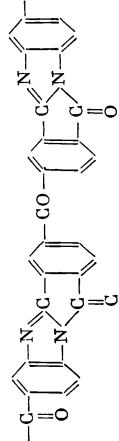
Т а б л и ц а 117 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена и название полимера	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разложе- ния), °С	Литератур- ная ссылк а
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Дифенилизобфталат	3,3'-Диоксибензидин	 <p>Поли-[2,2'-(<i>m</i>-фенилен)-6,6'-добензоксазол]</p>	500	[64]
»	3,3'-Диамино-4,4'-диоксиди- фенилпропан-2,2	 <p>Поли-[2,2'-(<i>m</i>-фенилен)-5,5'-добензоксазolidил-2,2'-пропан]</p>	500	[65]
Пиромеллитовый ангидрид	4,4'-Диаминодифенилоксид	 <p>Поли-[(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитимид]</p>	450	[66]
Пиромеллитовый ангидрид	Анилинфталенин	 <p>Поли-[(4,4'-дифенилфталенин)пиромеллитимид]</p>	450	[67, 78]
Дифенилизобфталат	3,3'-Дитиобензидин	 <p>Поли-[2,2'-(<i>m</i>-фенилен)-6,6'-добензтиазол]</p>	550	[68]

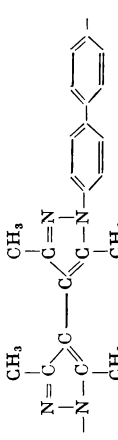
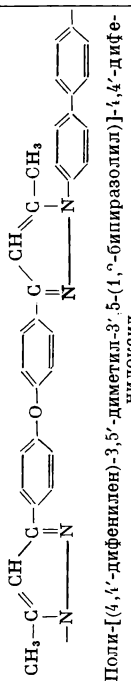
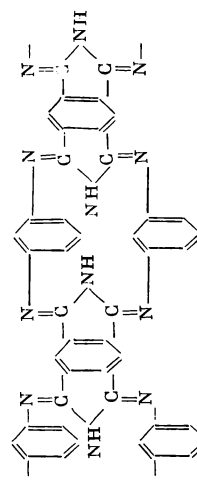
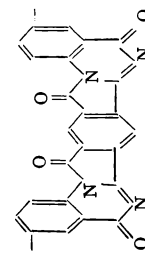
Т а б л и ц а 117 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена и название полимера	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разлага- ния), °С	Литератур- ная ссылка
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Пиромелитовый ангидрид	1, 2, 4, 5-Тетрааминобензол	 Полибензимидазопирролон	450	[69]
1, 4-бис-Диазоксил	1, 4-Диэтинилбензол	 Поли-[3-(<i>p</i> -фенилен)-5-пиразол]	500	[70]
Хлорангидрид терефталевой кислоты	Дигидразид терефталевой кислоты	 Поли-2-(<i>p</i> -фенилен)-5-оксадиазол	400	[71]
Хлорангидрид изофталевой кислоты	Дигидразид изофталевой кислоты	 Поли-[2-(<i>m</i> -фенилен)-5-оксадиазол]	400	[71]
Хлорангидрид 4, 4'-дикар- бокси дифенил оксида	Дигидразид 4, 4'-Дикарб- окси дифенил оксида	 Поли-[2-(4, 4'-дифенил оксид)-5-оксадиазол]	430	[72]
Поли-[ε-(<i>m</i> -фенилен)-5-окса- диазол]	Пентасульфид фосфора	 Поли-[2-(<i>m</i> -фенилен)-5-тиадиазол]	490	[75]

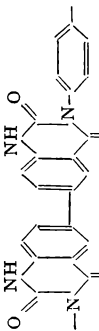

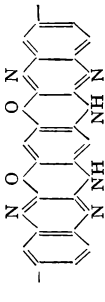
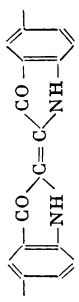
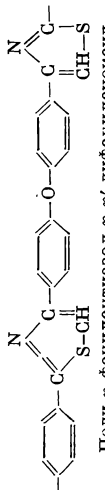
Т а б л и ц а 117 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена и название полимера	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разложе- ния), °С	Литератур- ная ссылка
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Поли-(<i>m</i> -фенилен)гидразид	Анилин	 <p>Поли-[3,5-(<i>m</i>-фенилен)-(4-фенил)триазол]</p>	450	[73]
1,4-Диглюксамилбензол	3,3'-Диаминобензидин	 <p>Поли-[2,2'-(<i>n</i>-фенилен)-6,6'-дихиноксалин]</p>	470	[74]
4,4'-Оксидибензил	3,4,3',4'-Тетрааминодифе- нилоксид	 <p>Поли-[2,2'-(4,4'-оксидифенилен)-6,6'-оксиди-(3-фенилхиноксалин)]</p>	540	[78]
Ангидрид бензофенонтетра- карбоновой кислоты	3,3'-Диаминобензидин	 <p>Полибензимидазопирролон</p>	520	[77, 174]
То же	3,3',4,4'-Тетрааминобензо- фенон	 <p>Полибензимидазопирролон</p>	520	[77, 174]

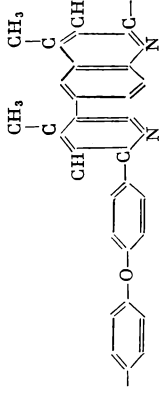
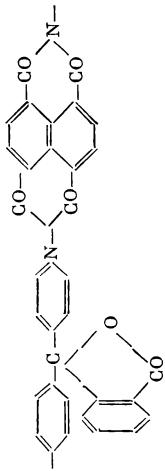
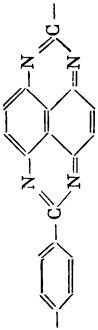
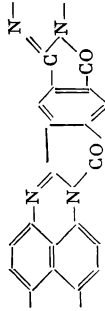
Т а б л и ц а 117 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена и название полимеров	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разложе- ния), °С	Литератур- ная ссылка
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Тетраацетилэтан	4,4'-Дигидразодифенил	 <p>Поли-[(4,4'-дифенилен)-3,3',5,5'-тетраацетил-1,1'-бипиразол]</p>	420	[75]
4,4'-бис-(Ацетоацетил)ди- фенилоксид	4,4'-Дигидразодифенил	 <p>Поли-[(4,4'-дифенилен)-3,5'-диметил-3',5-(1,1'-бипиразолил)]-4,4'-дифе- нилоксид</p>		[75]
Пиромеллитнитрил	m-Фенилендиамин		600	[76]
Пиромеллитовый ангидрид	Диамид 4,4'-диамино-3,3'- дифенилдикарбоновой кис- лоты	 <p>Полиизоиндолопиримидохиназолон</p>	450	[79]

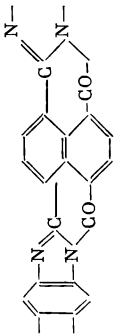
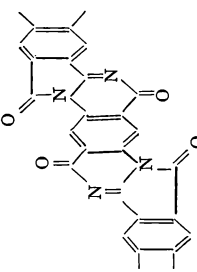
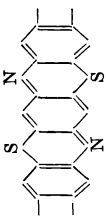
Т а б л и ц а 117 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена и название полимеров	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разложе- ния), °С	Литератур- ная ссылка
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
1,4-Фенилендиизоцианат	4,6-Диаминоизофталевая кислота	 Поли-[3,5'-(<i>p</i> -фенилен)-6,6'-дихиназолинидion]	550	[80]
2,2',3,3'-Тетрахлор-6,6-бис- хиноксалин	2,4-Диамино-1,5-дитиофе- нол	 Полихиноксалинобензотиазин	500	[175]
То же	2,4-Диамино-4,5-диокси- бензол	 Полихиноксалино бензодизооксазин	500	[173]
3,3'-Дикарбоксибензидин- N,N'-диуксусная кислота	—	 Полииндиго	350	[182]
Дитиоамид терефталевой кислоты	бис-(<i>n</i> -Бромацети.)дифенол- оксид	 Поли- <i>p</i> -фенилентиазол- <i>n,n'</i> -дифениленоксид	500	[188]

Т а б л и ц а 117 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена и название полимеров	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разложе- ния), °С	Литератур- ная ссыла
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
4,4'-бис-(Ацетоацетил)- дифенилоксид	Бензидин	 <p>4,4'-Диметил-6,6'-бихинолил-4,4'-дифениленоксид</p>	400	[218]
1,4,5,8-Нафталинтетракар- боновая кислота	4,4'-Диаминодифенилфта- лид	 <p>Поли-дизапи рентетраон-4,4'-дифенилфталид</p>	600	[219]
Дифенилтерефталат	1,4,5,8-Тетрааминофталин	 <p>Поли-п-фенилентетразапирен</p>	460	[246]
Пиромеллитовый диангид- рид	То же	 <p>Поли-3,3', 4,4'-бензодипирролонтетразапирен (полинафтопиримидазопиролон)</p>	530	[69]

Т а б л и ц а 117 (окончание)

Исходные вещества		Формула звена и название полимера	Термостой- кость (темпе- ратура нача- ла разложе- ния), °С	Литератур- ная ссылка
дикарбоновая кислота или ее производное	второй компонент			
Диангидрид 1,4,5,8-нафта- линтетракарбоновой кисло- ты	1,2,4,5-Тетрааминобензол	 <p>Поли-перинафтодипиридион-1,2,3,4-бензодипиразол</p>	600	[220]
Пиромеллитовый диангид- рид	2,5-Диаминотерефталамид	 <p>Поли-5,5',6,6'-бензодипиридион-1,1',3,4'-кумарон-1,2- (полиизоидолхиназолидион)</p>	520	[230]
2,5-Дихлорбензохинон	Дигидрохлорид-3,3'-димер- каптобензидина	 <p>Полибензотиазин</p>	500	[231]

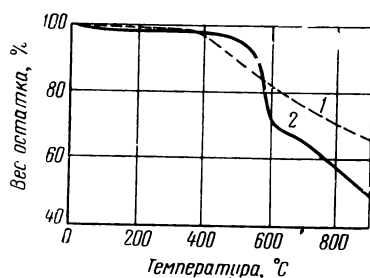
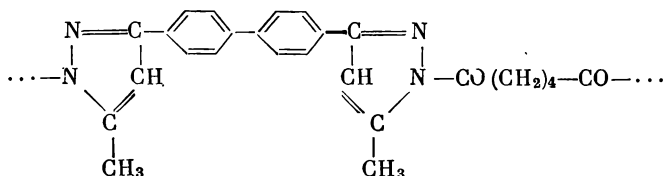


Рис. 260. Динамический термогравиметрический анализ полипиразолов из 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и 4,4'-дигидразинодифенила (1) и из 1,1',3,3'-тетраацетилпропана и 4,4'-дигидразинодифенила (2)

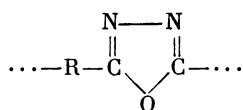
Нагревание со скоростью 20 град/мин, на воздухе

и наименее термостойкими являются полипиразолы строения

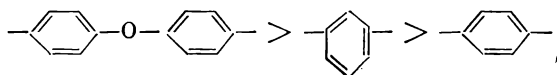


Для примера на рис. 260 приведены результаты термогравиметрического анализа двух полипиразолов [75].

Зависимость термостойкости от строения гетероцикла можно проследить и в ряду полиоксадиазолов. Поли-1,3,4-оксадиазолы строения



более устойчивы, чем их изомеры — поли-1,2,4-оксадиазолы (см. рис. 261) [71, 74, 181]. Как видно из рис. 261, строение остатка кислоты играет существенную роль. В обоих случаях термостойкость полиоксадиазолов понижается в зависимости от остатка кислоты в следующем ряду:



Поли-1,3,4-тиадиазолы являются еще более термостойкими соединениями. На рис. 262 приведены термогравиметрические кривые трех поли-1,3,4-тиадиазолов [75]. Поли-1,3,4-триазолы уступают по термостойкости поли-1,3,4-оксадиазолам (см. рис. 263).

На рис. 264 приведены термогравиметрические кривые представителя нового класса полимеров — полиоксазолов и исходный полиамид [118].

Как показали результаты исследования продуктов распада полигетероариленов, в первую очередь разрушается гетероциклическая группировка [83]. Вследствие этого общая термостойкость полимера определяется термостойкостью входящего в его состав гетероцикла. Исходя из этого представления, Бочвар и др. [81], используя полуэмпирические расчеты в приближении Хюккеля, методом линейной комбинации атомных орбиталей (метод ЛКАО) определили ароматичность ряда гетероциклов. При сопоставлении «индексов ароматичности» гетероциклов с термостойкостью полимеров, имеющих в своем звене эти гетероциклы, было найдено хорошее соответствие этих величин и была доказана практическая возможность предварительной оценки термостойкости полимеров на основе

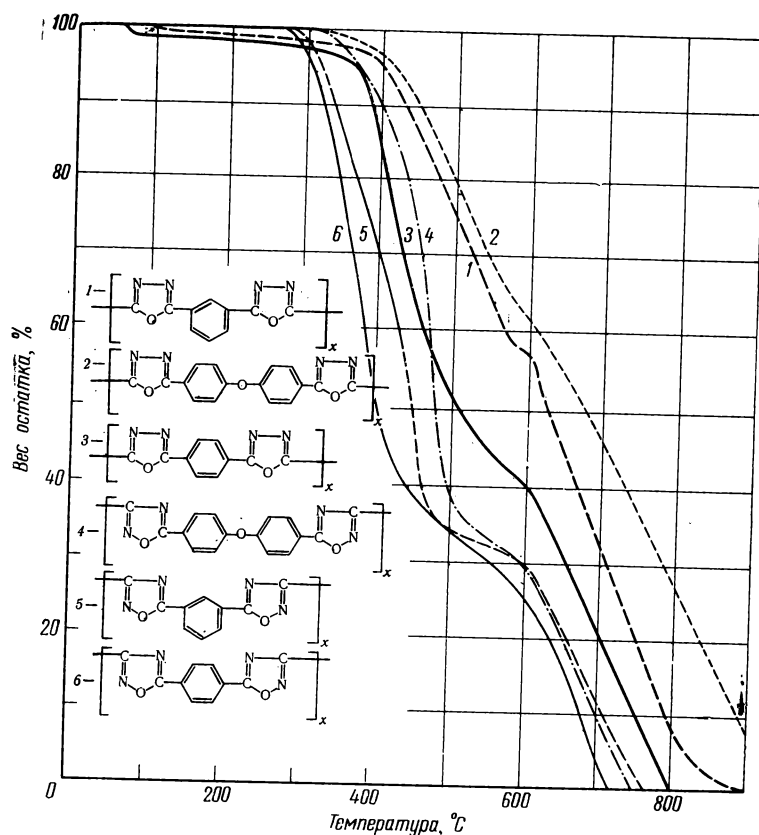


Рис. 261. Динамический термогравиметрический анализ поли-1,3,4-оксадиазолов, полученных из дицида щавелевой кислоты и хлорангидридов изофталевой (1), 4,4'-дифенилоксидикарбоновой (2) и терефталевой кислот (3), а также поли-1,2,4-оксадиазолов, полученных из изоксамидоксида с хлорангидридами 4,4'-дифенилоксидикарбоновой (4), изофталевой (5) и терефталевой (6) кислот [71,72] Нагревание со скоростью 20 град/мин, на воздухе

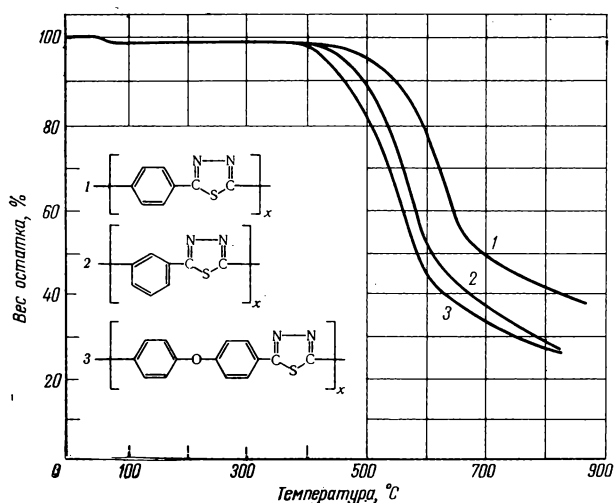


Рис. 262. Динамический термогравиметрический анализ поли-1,3,4-тиадиазолов [75]
1 — поли-[2-(*p*-фенилен)-1,3,4-тиадиазол]; 2 — поли-[2-(*m*-фенилен)-1,3,4-тиадиазол]; 3 — поли [2-(4,4'-дифениленоксид)-1,3,4-тиадиазол]

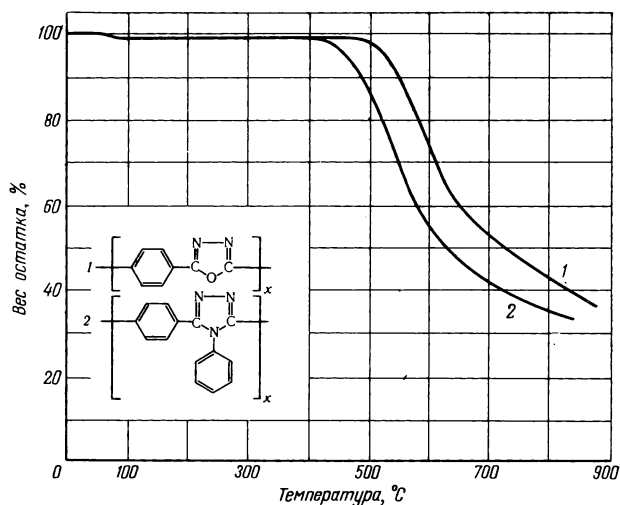


Рис. 263. Динамический термогравиметрический анализ полиазолов [75]
1 — поли-[2-(*p*-фенилен)-1,3,4-оксадиазол]; 2 — поли-[2-(*p*-фенилен)-(4-фенил)-1,2,4-триазол]

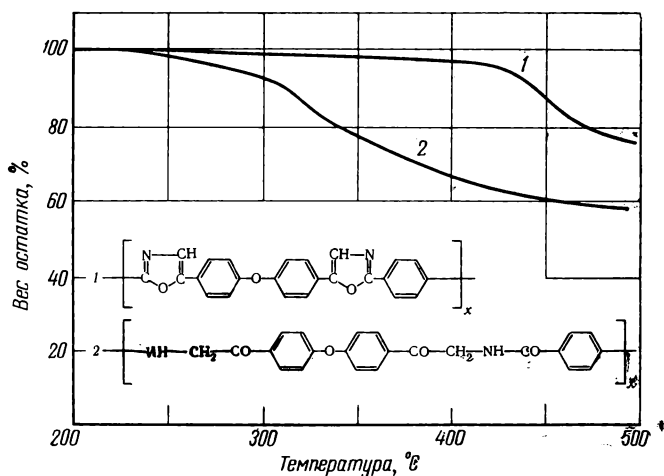


Рис. 264. Динамический термогравиметрический анализ полифенилен-оксазола (1) и исходного полиамида (2) [118]
Нагревание со скоростью 1 град/мин, в атмосфере азота

метода Хюккеля путем определения ароматичности гетероциклов, входящих в структуру полигетероариленов [75, 82].

На рис. 265 для сравнения приведены результаты термогравиметрического и изотермического исследования ряда полигетероариленов [75]. На обоих графиках относительное расположение кривых для полигетероариленов оказалось одинаковым. По своей термостойкости исследованные полимеры можно расположить в следующий ряд: поли-1, 2, 3-триазолы < поли-1, 2, 4-оксадиазолы < поли-4-фенол-1, 2, 4-триазолы < поли-1,3,4-оксадиазолы < полипиразолы < поли-1, 3, 4-тиадиазолы.

Следующая большая группа полигетероариленов включает полимеры, содержащие гетероциклы, конденсированные с фенильными кольцами, например полибензимидазолы.

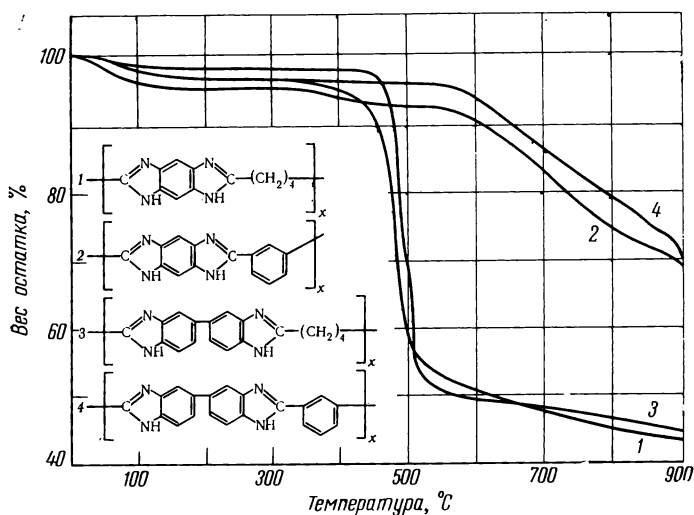


Рис. 266. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов [61]
Скорость нагрева 2,5 град/мин, в атмосфере азота

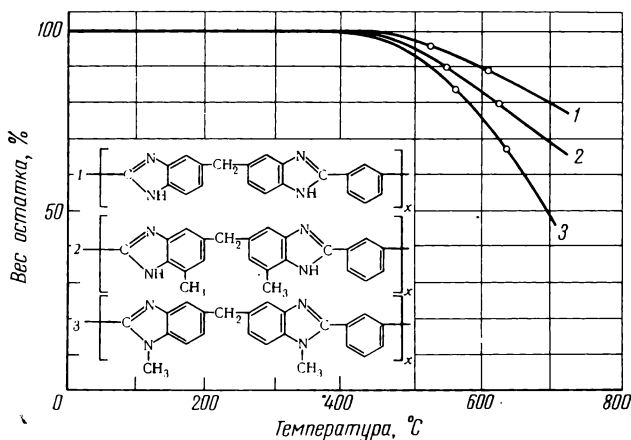


Рис. 267. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов [84]
Нагревание со скоростью 4 град/мин, на воздухе

обладают лучшей растворимостью и могут переходить в пластичное состояние [62, 63].

Наличие заместителей в бензольном или имидазольном кольцах полибензимидазолов весьма незначительно изменяет их термостойкость, однако растворимость их сильно улучшается. Для иллюстрации на рис. 267 приведены термогравиметрические кривые трех полибензимидазолов [84]. Из рисунка видно, что присутствие метильной группы у атома азота сильнее сказывается на термостойкости полимера, чем наличие метильной группы в бензольном кольце. В случае N-фенилзамещенных полибензимидазолов термостойкость также несколько понижается (см. рис. 268, а) [217]. Высокая термостойкость политетразапиренов, полученных из 1, 4, 5, 8-тетрааминонафталина и дикарбоновых кислот, видна из термогравиметрических кривых, приведенных на рис. 268, б [216]. Для сопоставления термостойкости полибензимидазолов с полибензоксазолами и полибензтиазолами приведен рис. 269. Термостойкости этих полимеров весьма близки.

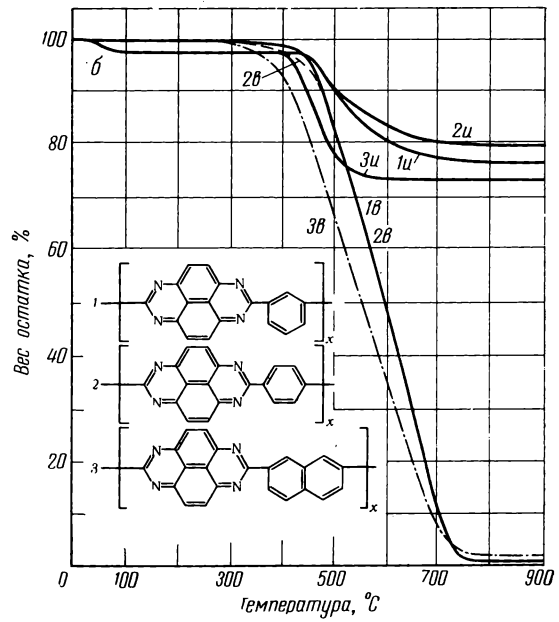
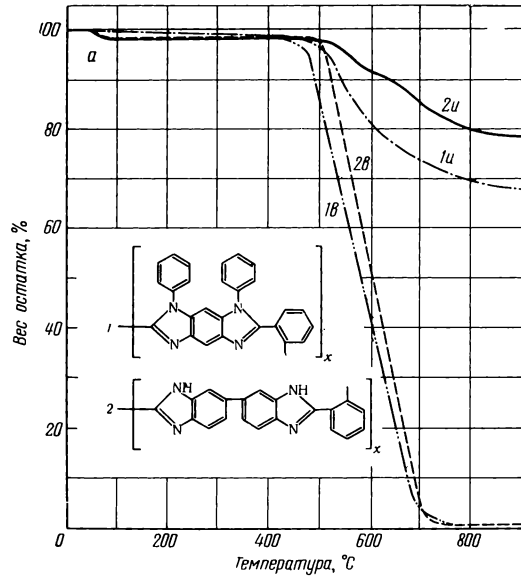


Рис. 268. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов [217] (а) и политетразапиренов [216] (б) в атмосфере азота (и) на воздухе (е)
Скорость нагрева 6 град/мин

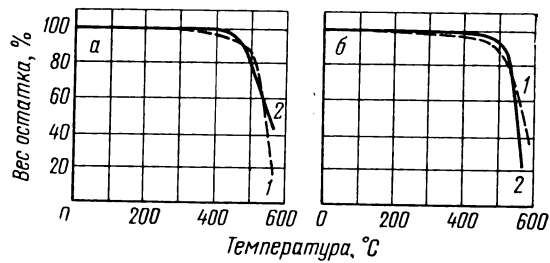


Рис. 269. Динамический термогравиметрический анализ полиазолов [61]
а — поли-2,5 (6)-бензимидазола (2) и поли-2,5-бензоксазола (1); б — поли-2,6-бензоксазола (2) и поли-2,6-бензтиазола (1)

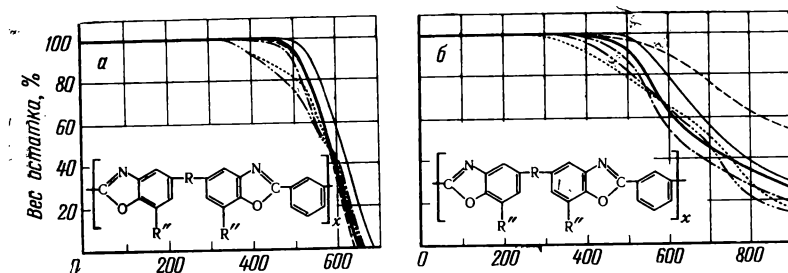
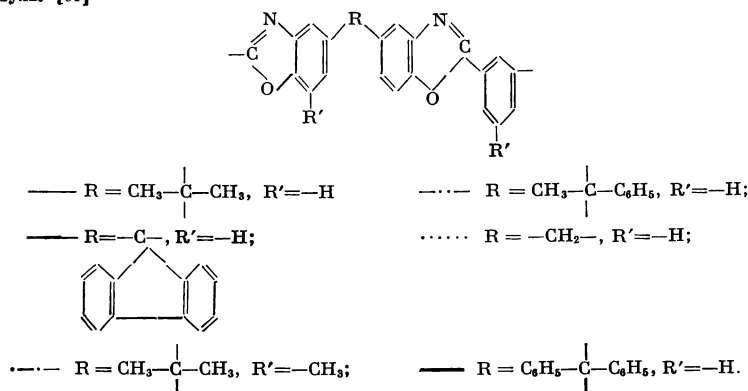
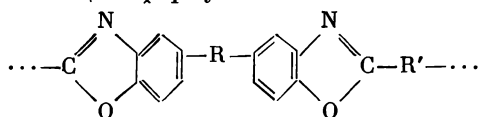


Рис. 270. Динамический термогравиметрический анализ полибензоксазолов общей формулы [91]

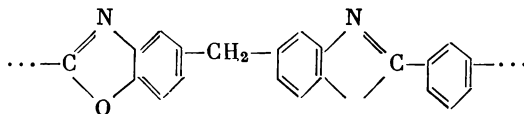


α — на воздухе; β — в атмосфере аргона
Скорость нагревания 3 град/мин

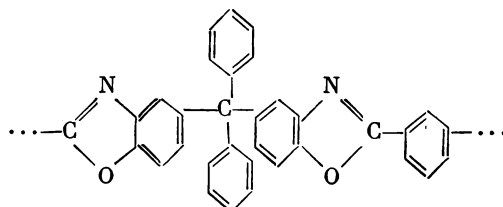
В многочисленной группе полибензоксазолов особенно подробно исследованы соединения общей формулы



На рис. 270 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа ряда полибензоксазолов [91]. Как видно из этих рисунков, наиболее термостойким в атмосфере аргона и на воздухе оказался полимер строения



а наименее термостойким оказался полибензоксазол строения



В большой группе полихиноксалинов очень интересным по своей тепло-термостойкости оказался фенилзамещенный хиноксалин. Динамический

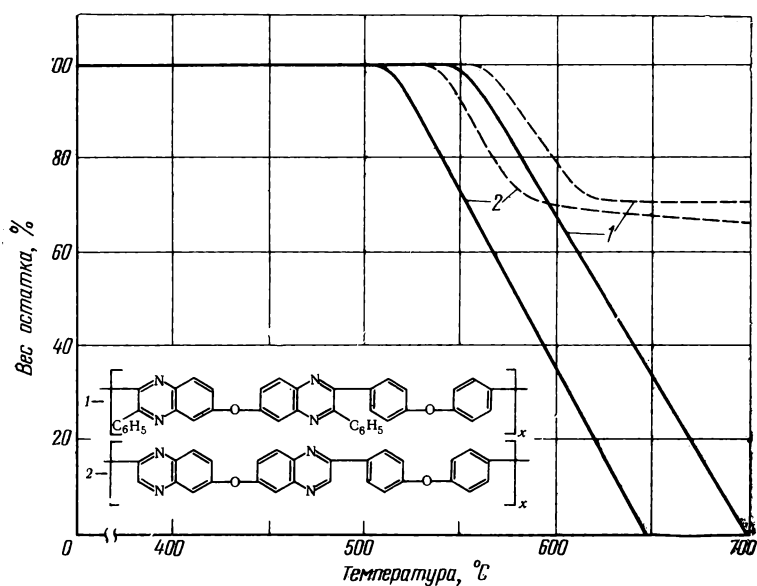


Рис. 271. Динамический термогравиметрический анализ полихиноксалинов [78]
Пунктир — в атмосфере азота; сплошная линия — на воздухе

Рис. 272. Изотермический термогравиметрический анализ полихиноксалинов [78]
Сплошные линии — 316° С, пунктир — 371° С
1 — в атмосфере азота; 2 — на воздухе

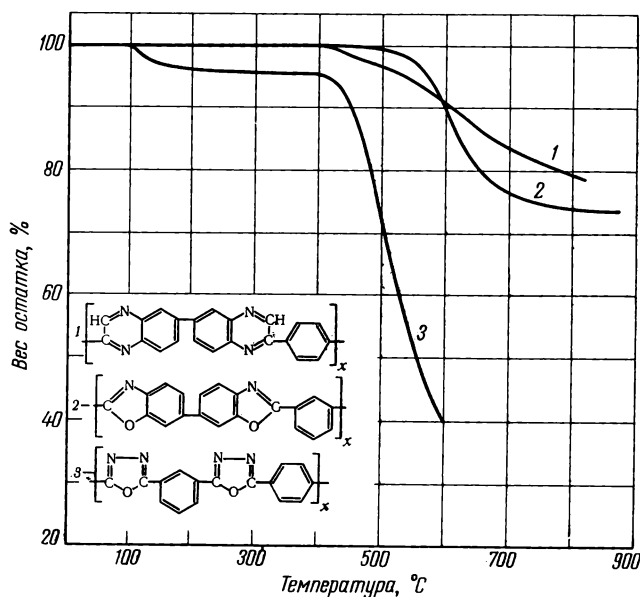
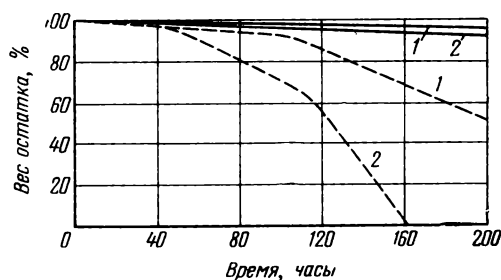


Рис. 273. Динамический термогравиметрический анализ полигетероариленов в атмосфере азота

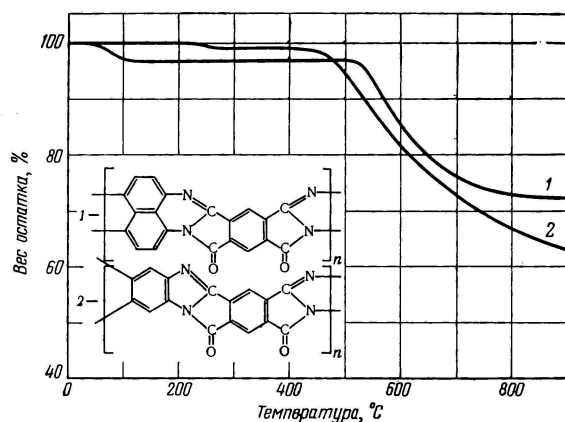


Рис. 274. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазоимидов [69]
Нагревание со скоростью 6 град/мин, в атмосфере азота

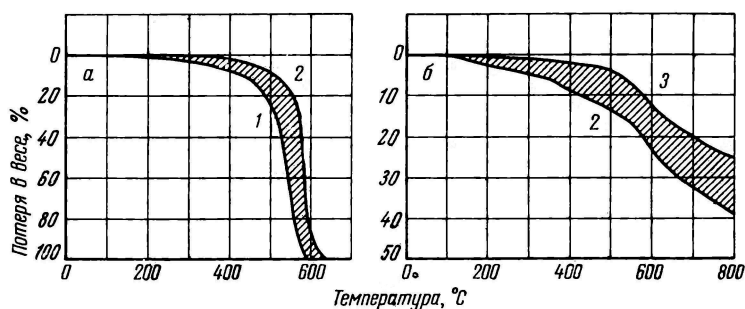


Рис. 275. Динамический термогравиметрический анализ полиимидазопирролонов (пирронов) [77], полученных из

1 — пиромеллитового ангидрида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида; 2 — ангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона; 3 — ангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина

а — на воздухе; б — в вакууме
Скорость нагревания 5 град/мин

и изотермический термогравиметрические анализы фенилзамещенного и незамещенного полихиноксалинов приведены на рис. 271 и 272. Как видно из этих рисунков, фенилированный полихиноксалин более термостоек, чем его не фенилированный аналог. При 371° С через 100 час. он теряет на воздухе только 7 % своего веса, а через 200 час. 50 %. Этот полимер имеет также высокую температуру стеклования (437° С).

Для некоторого сопоставления термостойкости различных полигетероариленов на рис. 273 приведены результаты термогравиметрического анализа трех типов полимеров: полихиноксалина, полибензоксазола и полиоксадиазола.

Весьма термостойкими являются продукты поликонденсации тетрааминов с ангидридами тетракарбоновых кислот — полибензимидазопирролоны. Такие полимеры имеют лестничную структуру и отличаются высокой термостойкостью. На рис. 274 и 275 приведены результаты термогравиметрического анализа некоторых полиимидазопирролонов (пирронов) на воздухе и в вакууме. Как видно из этих рисунков, эти полимеры весьма устойчивы на воздухе и еще более устойчивы в вакууме [77]. На воздухе наиболее устойчивым оказался пиррон, полученный из ангидрида 3,3',

Рис. 276. Динамический термогравиметрический анализ полимеров [214]

1 — ПМДА* — ТАДО** (полиамидоаминокислота) в вакууме; 2 — ПМДА — ТАДО** (пиррон) в вакууме; 3 — ПМДА* — ДАБ*** (в атмосфере гелия); 4 — полибензимидазол (в атмосфере гелия); 5 — полиимид

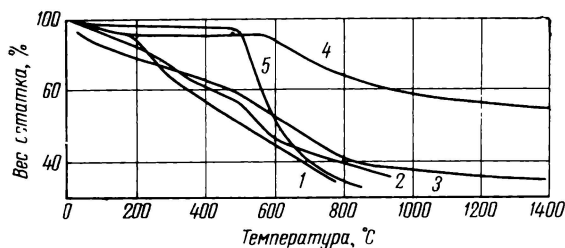


Рис. 277. Динамический термогравиметрический анализ полимеров [214]

1 — полибензимидазол; 2 — пиррон (ПМДА* — ДАБ***); 3 — пиролитический графит (на воздухе)

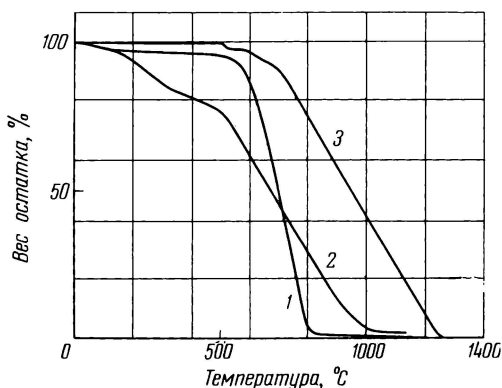


Рис. 278. Дифференциальный термический анализ полимеров [214]

1 — ПМДА* — ДАБ*** (на воздухе); 2 — ПМДА* — ДАБ*** литой (на воздухе); 3 — пиролитический графит (на воздухе); 4 — пиролитический графит (в атмосфере гелия)

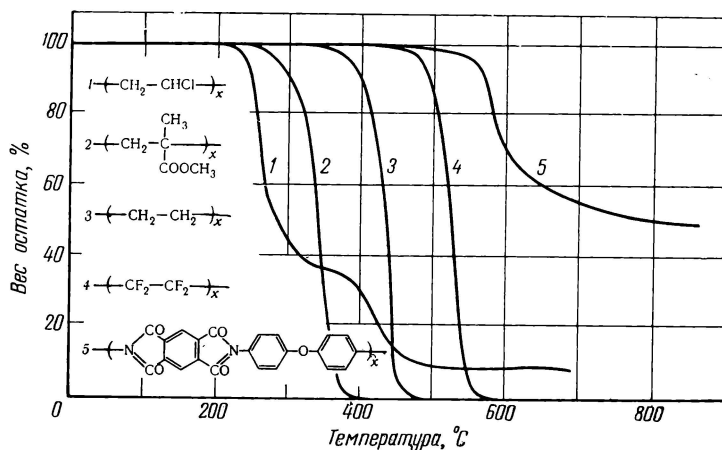
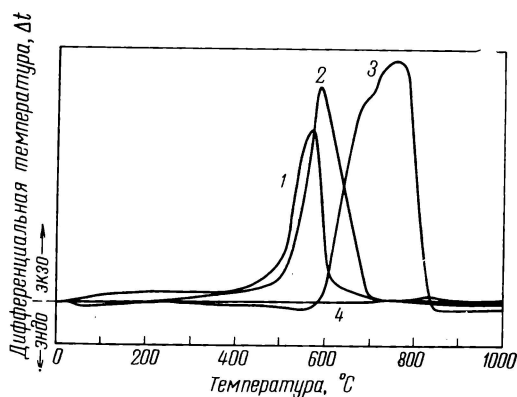


Рис. 279. Динамический термогравиметрический анализ полипиромеллитимида и других полимеров [22]

Скорость нагревания 5 град/мин, в атмосфере азота

* ПМДА — пиромеллитовый диангидрид. ** ТАДО — тетрааминодифенилоксид. *** ДАБ — диаминобензидин.

4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона, а наименее устойчивым — пиррон из пиромеллитового ангидрида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида. В вакууме наблюдается другая картина — наиболее устойчивым оказался пиррон, полученный из ангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензида, в то время как наименее устойчив пиррон, полученный из ангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона. На рис. 276 — 278 для сравнения приведены результаты термогравиметрического и термического анализов пирронов и некоторых других полимеров [214].

Полиимиды представляют весьма термостойкий класс полимеров с гетероциклами в цепи. На рис. 279 приведены результаты термогравимет-

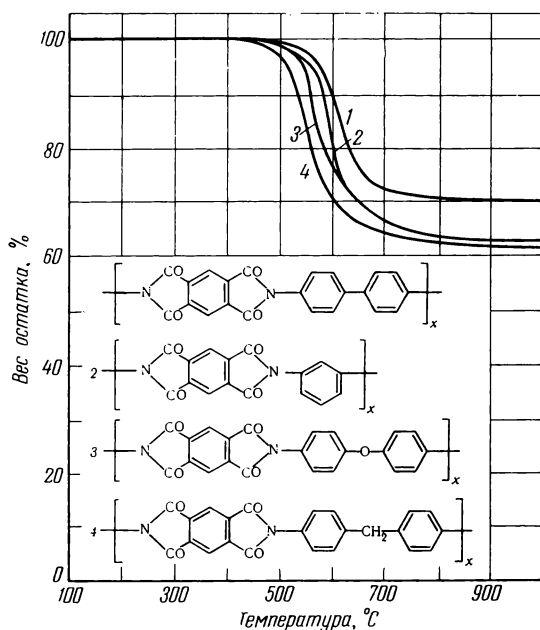


Рис. 280. Термогравиметрический анализ полипиромеллитимидов [85]
Нагревание со скоростью 3 град/мин, в атмосфере сухого гелия

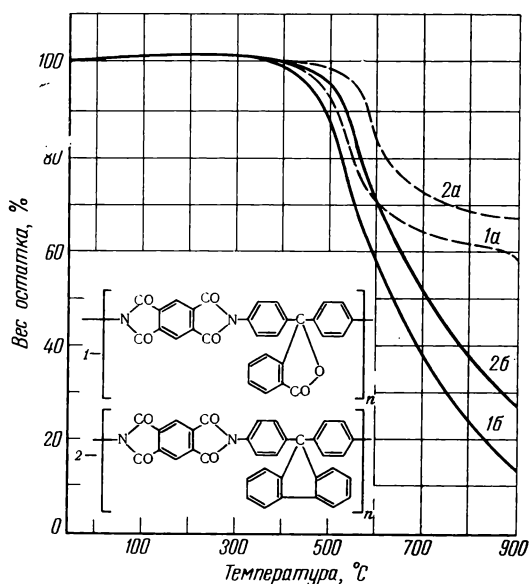


Рис. 281. Термогравиметрический анализ полипиромеллитимидов [67], полученных из анилинфталейна (1) и бис-(4-аминофенил)флуорена (2)
а — в атмосфере гелия; б — на воздухе

Т а б л и ц а 118

Термическая устойчивость полипиромеллитимидов

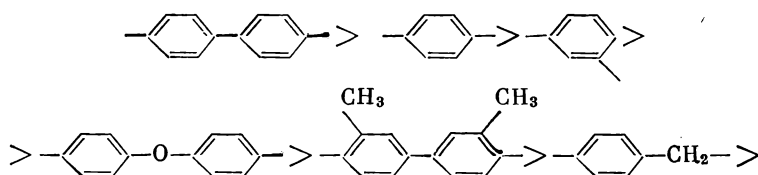
Исходный диамин	Температура начала разложения в азоте, °C	Температура начала окисления на воздухе, °C
	500	450
	460	300
	510	410
	490	330
	490	400
	420	300
	480	230
	470	200
	400	320
	370	290

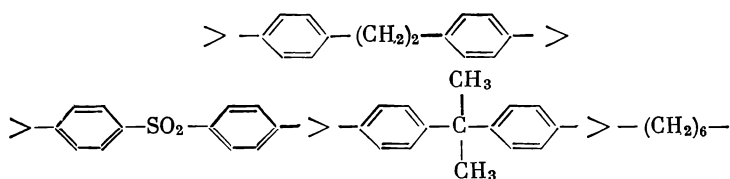
рического анализа полипиромеллитимида и полимеров других типов, из которого видно, что полиимид по термостойкости превосходит даже политетрафторэтилен.

Термостойкость полипиромеллитимидов также изменяется в зависимости от строения. Как видно из рис. 280, наиболее термостойким является полимер, содержащий дифениленовую группу; несколько уступают ему полимеры, содержащие *м*-фениленовую и дифениленоксидную группы, и самый нестабильный из них полимер с дифениленметановой группировкой [85]. Весьма термостойки полипиромеллитимиды, полученные из анилинфталейна и бис-(4-аминофенил)флуорена, термогравиметрический анализ которых приведен на рис. 281. Особенностью этих двух полимеров является хорошая растворимость в органических растворителях, чем они сильно отличаются от остальных полипиромеллитимидов, которые нерастворимы в обычных растворителях [67].

В табл. 118 приведена термостойкость для ряда полиимидов, определенная Нишизаки и Фуками [169].

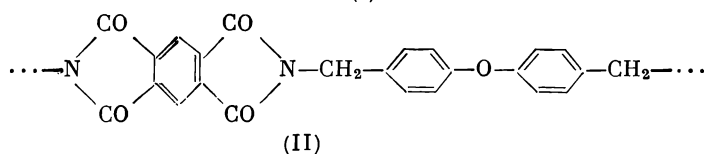
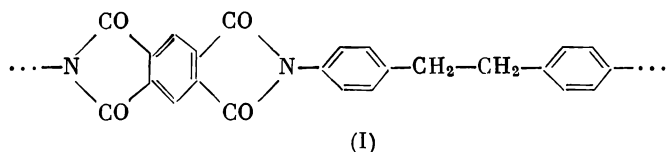
По температуре начала разложения полипиромеллитимидов в зависимости от строения скелета диамина они располагаются в следующий ряд в порядке уменьшения термостойкости:





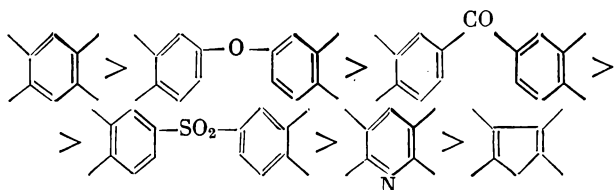
Введение мостиков уменьшает термостойкость, причем алифатические звенья оказываются наименее устойчивыми.

Существенное значение имеет также и расположение алифатических групп [170]. Так, два полиимиды (I) и (II) отличаются расположением двух метиленовых групп, однако их термостойкость различна:

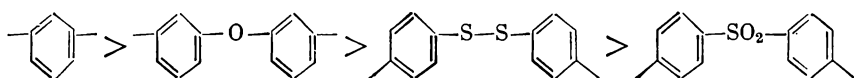


Первый начинает разлагаться при 320° С, а второй при 470° С.

Адрова и др. [170] нашли, что полиимиды на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и диангидридов располагаются по уменьшению своей термостойкости в следующий ряд (по диангидридным радикалам):



Для полиимидов, полученных из диангидрида *бис*-(3,4-дикарбоксибензил)оксида, радикалы диамина располагаются по убыванию термостойкости в следующий ряд [170]:



Адрова и др. [170] определили термостойкость ряда полиимидов изотермическим методом при 450° С в атмосфере гелия. Полученные ими результаты показаны на рис. 282 и в табл. 119.

Коршак, Федорова и Мозгова [176, 177] получили полипиромеллитимидоамиды действием пиромеллитового ангидрида на дигидразиды дикарбоновых кислот или дигидразины. Интересной особенностью этих соединений является способность к перегруппировке, в результате которой пятизвенное имидное кольцо превращается в шестизвенное по реакции

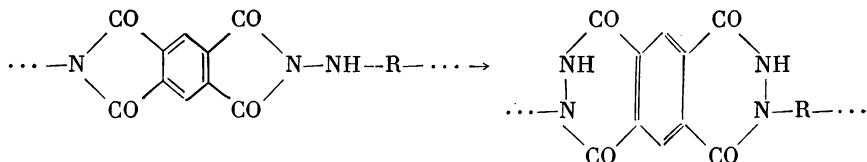


Таблица 119
Термостойкость полиимидов в атмосфере гелия при 450° С [170]

№ п/п	Строение звена	Потеря веса за 1 час, %	Потеря веса за 3 часа, %
1		0,4	1,2
2		0,45	1,4
3		1,2	3,2
4		1,1	2,8
5		0,5	1,6
6		1,1	1,3
7		3,0	6,2
8		5,0	8,2
9		5,5	8,8
10		6,0	11,2
11		1,6	4,6

Таблица 119 (окончание)

№ п/п	Строение звена	Потеря веса за 1 час, %	Потеря веса за 3 часа, %
12		6,0	12,6
13		1,9	23,1
14		8,0	15,3
15		25,0	31,2

Перегруппировка легко происходит при нагревании полимера в глицерине при 200° С.

Термостойкость полимера с шестизвенным кольцом выше на 100° С.

Новая группа термостойких полимеров включает полихиназолиндиионы. Полихиназолиндиионы весьма термостойкие полимеры (см. рис. 283). Они разлагаются выше 550° С как в инертной атмосфере, так и на воздухе.

В последнее время получен ряд полимеров, содержащих *сим.м.*-триазиновые кольца в полимерной цепи [45]. На рис. 284 приведены результаты динамического термогравиметрического анализа триазиновых полимеров, полученных полимеризацией соответствующих нитрилов. Другая группа триазиновых полимеров получена действием цианурхлорида на различные

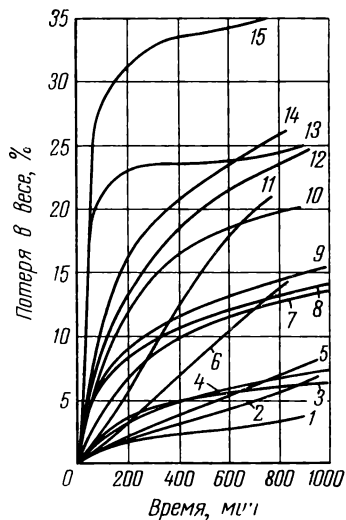


Рис. 282. Изотермический термогравиметрический анализ полимеров [170]

В атмосфере гелия при 450° С.
Обозначения полимеров те же, что и в табл. 119

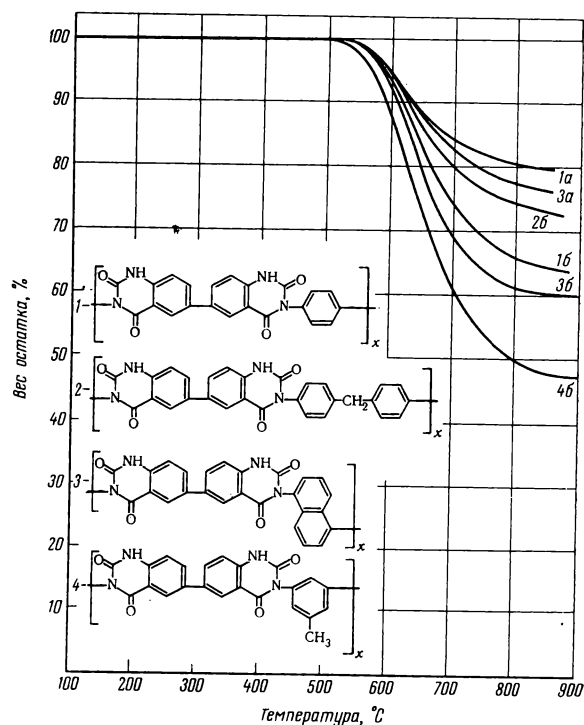


Рис. 283. Динамический термогравиметрический анализ полигидразолиндионов [117]

а — в атмосфере азота; б — на воздухе
Скорость нагрева 6 град/мин

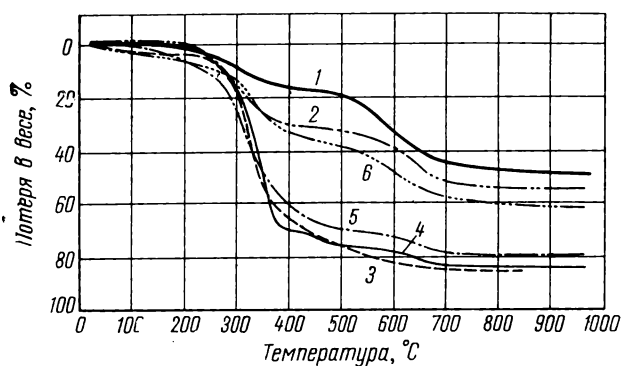


Рис. 284. Динамический термогравиметрический анализ триазиновых полимеров, полученных полимеризацией

1 — 4,4'-дициандифенилметана; 2 — 4,4'-дициандифенила; 3 — сополимеризацией 4,4'-дициандифенила с бензонитрилом; 4 — терефталонитрила; 5 — сополимеризацией терефталонитрила с бензонитролом; 6 — 4,4'-дициандифенилоксида

Скорость нагрева 3 град/мин, в атмосфере азота

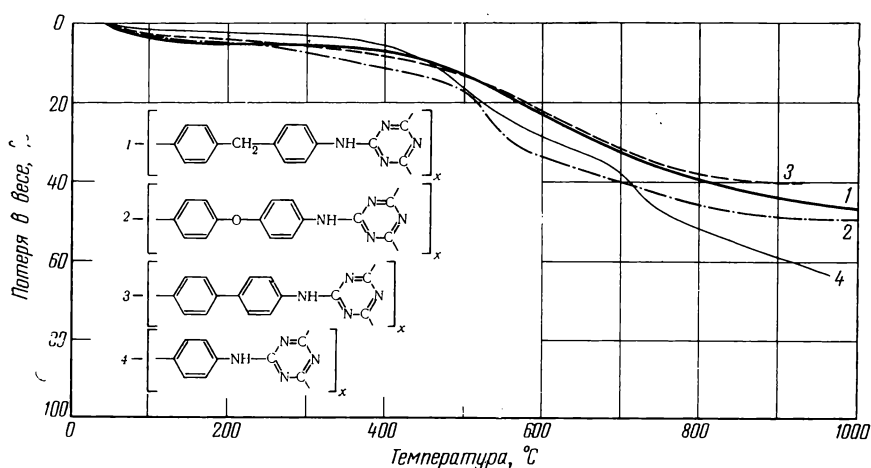


Рис. 285. Динамический термогравиметрический анализ меламина полимеров
Скорость нагревания 3 град/мин, на воздухе

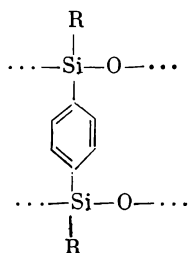
диамины. Динамический термогравиметрический анализ полимеров второго типа приведен на рис. 285. При сравнении этих рисунков видно, что обе группы триазиновых полимеров близки по термостойкости. Они начинают заметно разлагаться при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$; термостойкость их одинакова как на воздухе, так и в атмосфере азота [45].

Большая группа термостойких полимеров содержит в звене макромолекулы наряду с углеродом также и другие элементы. Наиболее интересными среди них являются полимеры, содержащие кремний, бор, фосфор и различные металлы. Высокая энергия связи между атомами, образующими связи $\text{Si}-\text{O}$, $\text{B}-\text{N}$ и др., обеспечивает высокую термостойкость полимеров.

Кремнийорганические полимеры являются группой веществ, отличающихся высокой термостойкостью и очень устойчивых к окислению при высоких температурах. Вопросы связи термостойкости кремнийорганических полимеров с их строением широко разрабатываются Андриановым [87] и другими исследователями и освещены в литературе, поэтому мы лишь вкратце остановимся на описании этих полимеров.

Кремнийорганические полимеры, основная цепь которых построена из атомов кремния, обычно имеют низкий молекулярный вес. Лишь недавно Сосин и др. [132] получили высокомолекулярный полидифенилсилилен, термограмма которого была приведена на рис. 152. Как видно из этого рисунка, полидифенилсилилен окисляется на воздухе при 300°C , что приводит к увеличению веса образца.

Для ряда кремнийорганических полимеров, содержащих в основной цепи связи $\text{Si}-\text{O}$, на рис. 286 приведены термогравиметрические кривые. Видно, что термостойкость полисилоксанов с ароматическими радикалами выше, чем с алифатическими. Особенно возрастает термостойкость при введении фениленовых групп в главную цепь полимера, что мы наблюдаем у сильфениленовых полимеров. Кремнийорганические полимеры общей формулы



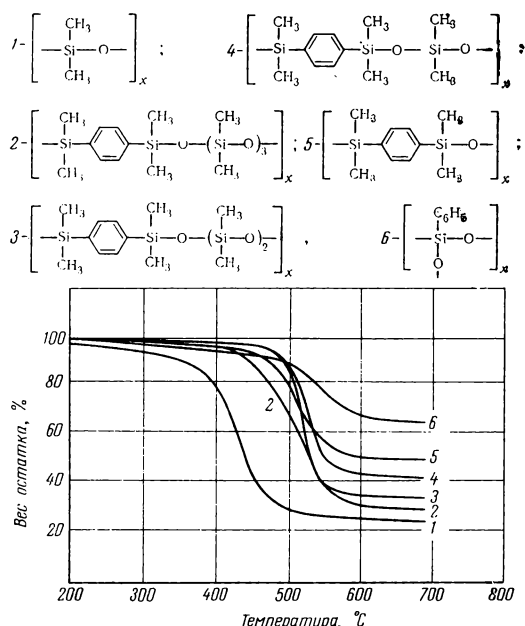


Рис. 286. Изотермический термогравиметрический анализ полисилоксанов [86]

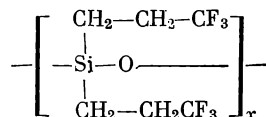
являются структурированными полимерами [88]. Весьма существенное влияние на их термостойкость оказывает природа боковой группы, как это видно на рис. 287. Наиболее термостойки полимеры с метильной группой и наименее термостойки с *n*-диметиламинофенильной группой [88].

Полифторалкилсилоксаны отличаются также повышенной термостойкостью. Термическая и гидролитическая стабильность полифторалкилсилоксанов зависит от положения фтора по отношению к кремнию (см. табл. 120) [89].

Т а б л и ц а 120
Термическая и химическая стойкость полифторалкилсилоксанов

Формула звена	Термостойкость при нагревании в запаянной трубке в течение 6 час., % разложения	Стойкость к гидролизу при действии 10%-ного водного раствора едкого натра при 20° С
$-\text{Si}(\text{CF}_2\text{CHF}_2)-\text{O}_{1,5}-$	8% разлагаются при 172° С, 67% — при 240° С	Разрывается Si—C-связь
$-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CHF}_2)-\text{O}_{1,5}-$	14% разлагаются при 170° С, 75% — при 220° С	То же
$-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)-\text{O}_{1,5}-$	4% разлагаются при 450° С, 80% — при 500° С	Устойчив

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



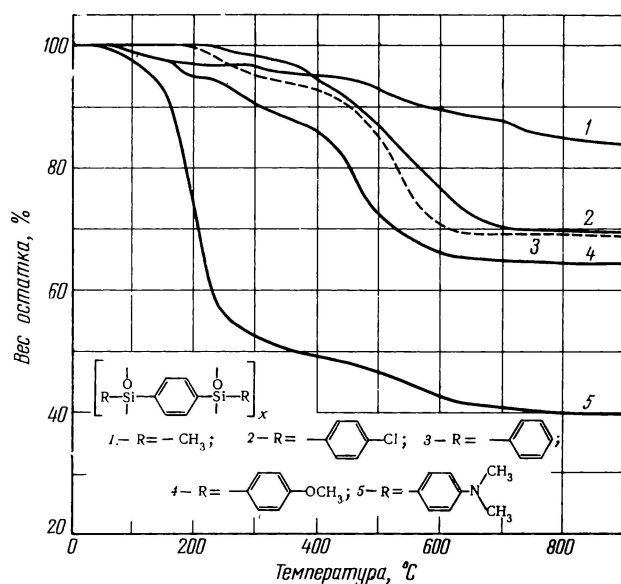
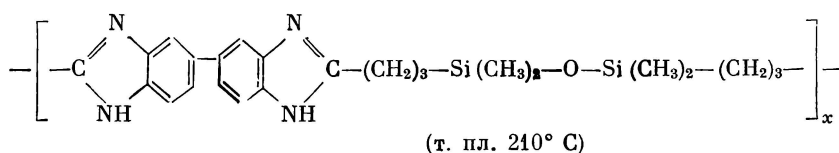
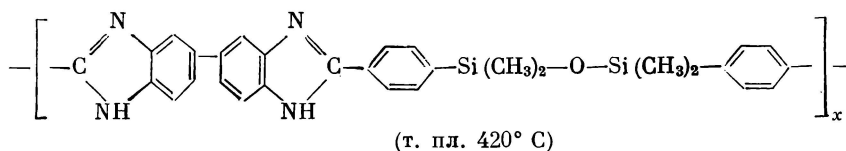


Рис. 287. Динамический термогравиметрический анализ кремнийорганических полимеров [88]

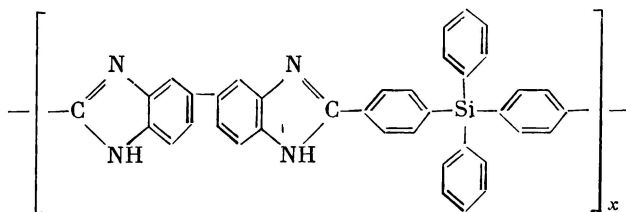
Весьма термостойкими и теплостойкими являются полиорганосилоксаны, содержащие также бензимидазольные звенья строения [168]



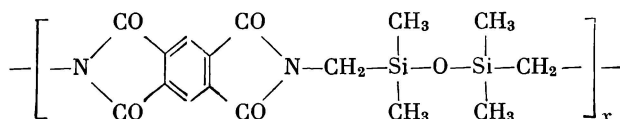
или



Очень термостойким оказался полибензимидазол, содержащий кремний [167]:

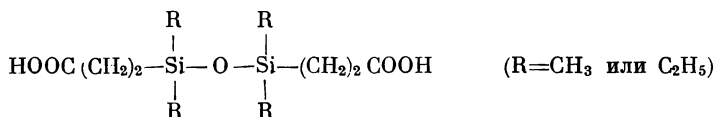


Описан также кремнийсодержащий полиимид [174]:

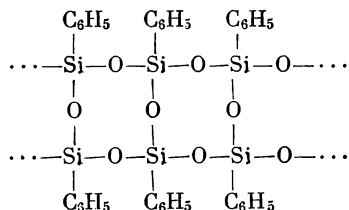


но он оказался не очень термостойким ($T_0 = 280^\circ \text{C}$).

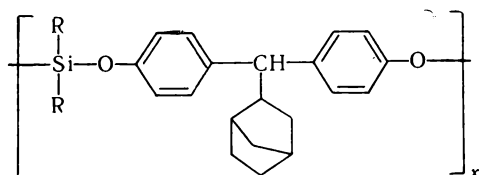
Получен ряд полиамидов из диаминов и кремнийсодержащих дикарбоновых кислот строения [183]:



Наконец, укажем на лестничные кремнийорганические полимеры, получаемые гидролизом фенилтрихлорсилана, которые отличаются высокой тепло- и термостойкостью и имеют строение [184—187] (см. стр. 269):

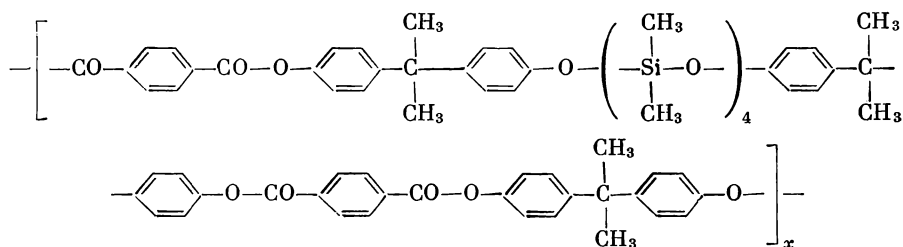


Силиконовые полиэфиры на основе полициклических бис-фенолов с норборнановыми группировками [228] отличаются более высокой тепло- и термостойкостью, чем соответствующие полисилоксаны. Они имеют следующее строение:



Термостойкость их изменяется в зависимости от природы радикалов. Дифенильные производные разлагаются при 330° С, а диметилные при 200° С.

Блоксополимеры полисилоксанов и полиарилатов строения [229]

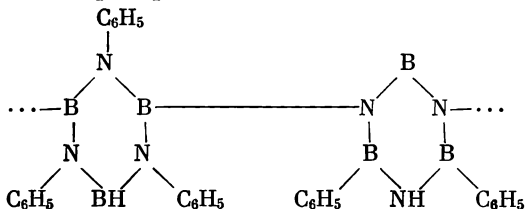


начинают разлагаться при нагревании на воздухе до температуры 300 °С.

В настоящее время химия борорганических соединений получила большое развитие [191]. Известно большое число борорганических полимеров, содержащих связи В—С, В—N и др. [90, 190]. Однако мы располагаем лишь очень немногими данными об их термостойкости, что затрудняет проследить зависимость их термостойкости от строения. Наиболее интересны две группы борорганических полимеров. Первая — содержащая циклические группировки типа боразола, где бор входит в состав цикла, будучи связан с азотом или фосфором, и вторая — в состав которой входит карбановая группировка, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$.

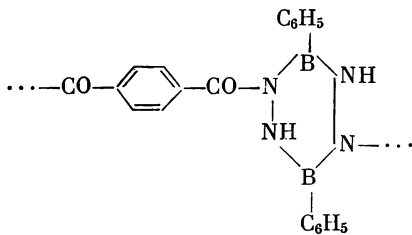
Получено много полимеров, содержащих боразольный цикл и отличающихся значительной термостойкостью.

Так, при поликонденсации В-трифенилбормзола с N-трифенилбормзо-
лом получается полимер строения [192]

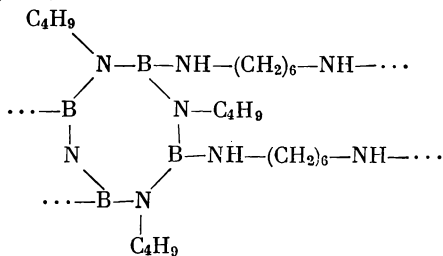


Этот полимер теряет в весе 24% лишь при 900° С.

Полимеры, содержащие тетразадибориновые циклы, типа



являются менее термостойкими и гидролитически неустойчивыми [193]. Продукт реакции боразоцина с гексаметилендиамином, вероятное строение которого следующее [194]:

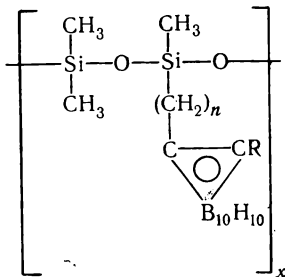


является также не очень термостойким соединением. Он разлагается при 300° С и легко гидролизуется водой.

Для сравнения термостойкости бор- и фосфорорганических полимеров на рис. 288 приведены результаты термогравиметрического анализа полибензоборимидазолина и полибензимидазола, содержащего фосфор [92]. Как видно из этого рисунка, термостойкость бензоборимидазолинового цикла ниже, чем имидазольного [92, 195, 196].

Поликарбораны различного строения привлекают в настоящее время большое внимание исследователей. Получено много различных термостойких полимеров, содержащих карборановые группировки [189, 197].

Введение в молекулу полимера карборанового остатка приводит к значительному повышению термостойкости полимеров. Так, поликарборан-силоксаны строения



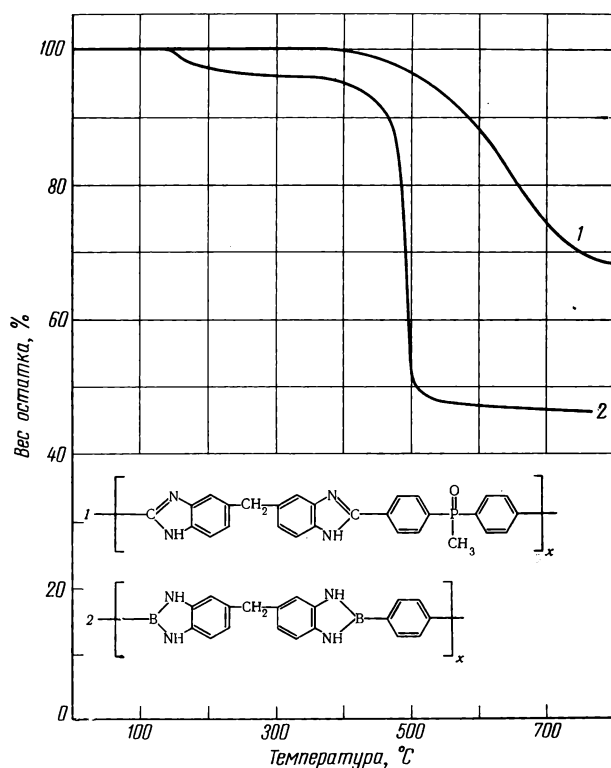
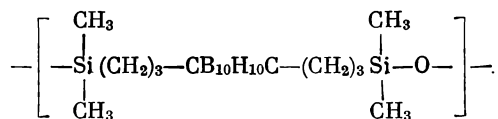


Рис. 288. Динамический термогравиметрический анализ фосфора- и борорганических полимеров [92]
В атмосфере азота

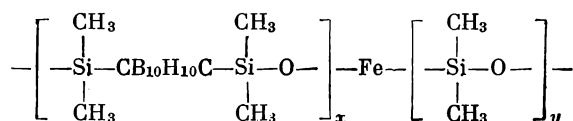
являются более термостойкими в инертной атмосфере, чем полидиметил-силоксаны [93]. На рис. 289 приведены данные термогравиметрического анализа в инертной атмосфере двух изомерных полимеров такого типа [94]. Эти данные позволяют судить об их высокой термостойкости. Термо-окислительная устойчивость их лежит в тех же пределах, что и у обычных полисилоксанов [94].

Полисилоксаны, содержащие *m*-карборановые группировки в основной цепи, строения



представляют собой эластомеры, устойчивые до 370° С [94]. Их термическая устойчивость на воздухе еще ниже и лежит при 240° С, т. е. как у обычных полидиметилсилоксанов (см. рис. 290).

Устойчивыми являются сополимеры диметилсилоксана с карборан-илсилоксаном, полученные согидролизом в присутствии хлористого железа, общей формулы



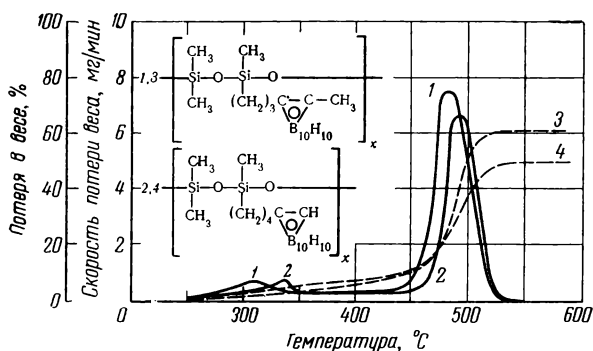


Рис. 289. Динамический термогравиметрический анализ поликарборанисилоксанов [94]

1, 2 — скорость потери в весе, мг/мин; 3, 4 — потеря в весе, %
Скорость нагревания 3 град/мин, в атмосфере азота

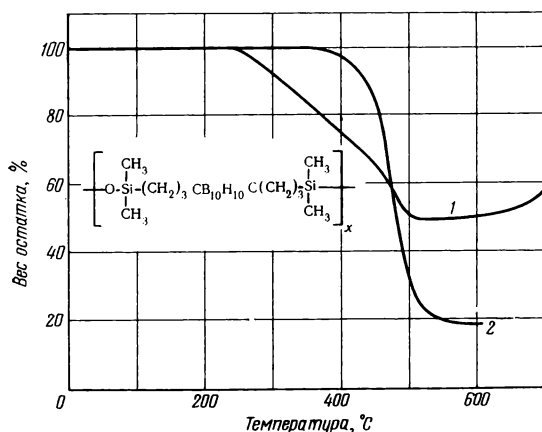


Рис. 290. Динамический термогравиметрический анализ поликарборанисилоксана [94]

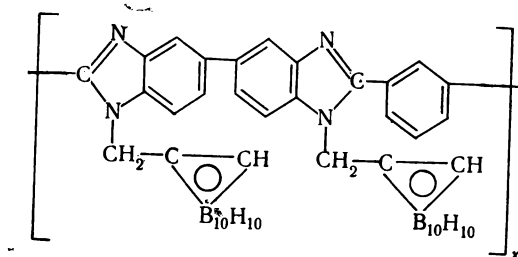
1 — на воздухе; 2 — в атмосфере азота
Скорость нагревания 3 град/мин

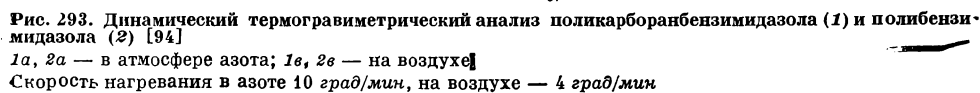
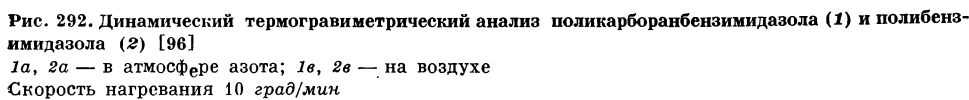
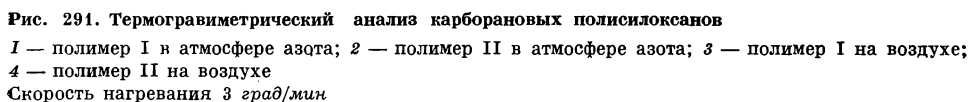
При $y = 0, 1, 2$ полимеры устойчивы до 500°C в инертной атмосфере. Однако на воздухе только полимер с $y = 0$ не изменяется до 450°C , остальные же ведут себя так же, как и полисилоксаны. Пространственные затруднения, создаваемые m -карборановой группой, смежной с атомом кремния, очевидно, защищают силанометильные группы от окисления [95].

На рис. 291 сопоставлены результаты термогравиметрического анализа двух типов карборансилоксанов [98]. Как видно из этого рисунка, более термостойким является полисилоксан 2, содержащий карборановые циклы в виде боковых групп.

Поликарборанисилоксидазолы, полученные из дикарбоксиметилкарборана и дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот, начинают разлагаться при 200°C [182]. Известно также два типа полибензимидазолов, содержащих в своем звене карборановые группы.

Полибензимидазол, содержащий o -карборановые группы в боковой цепи у атома азота, имеет следующее строение [96]:





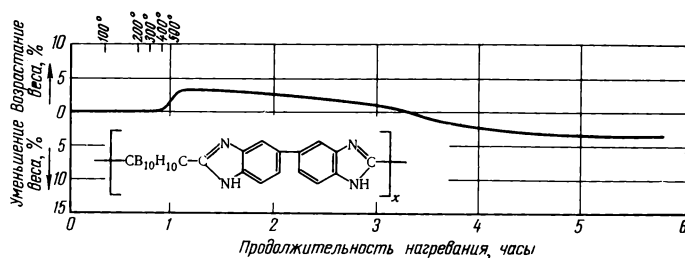


Рис. 294. Изотермический термогравиметрический анализ поли-*м*-карборан-бензимидазола при 500°С на воздухе

По своей термостойкости он превосходит аналогичный полибензимидазол и теряет при нагревании на воздухе до 900° С меньше 20% от исходного веса [96, 97] (см. рис. 292).

Второй тип — поликарборанбензимидазолы, содержащие остаток *м*-карборана в основной цепи макромолекулы. Эти поликарборановые полимеры также весьма термостойки, как это видно из рис. 293, где приведены результаты динамического термогравиметрического анализа [94].

Вначале при нагревании на воздухе наблюдается увеличение веса образцов поликарборановых полимеров, что объясняется окислением карборана до борной кислоты [94]. Тот факт, что возрастает вес всего на 4% и дальнейшая потеря веса составляет 20%, указывает на то, что окисление идет только на поверхности полимера. Окисленная внешняя поверхность образует защитное покрытие и препятствует дальнейшему окислению. На рис. 294 приведены результаты изотермического термогравиметрического анализа поли-*м*-карборанбензимидазола при 500° С. Образец сначала нагревался со скоростью 20 град/мин до 500° С, а затем выдерживался при этой температуре. При этом наблюдалось сначала прибавление веса на 4%, а затем уменьшение веса [94].

Возрастание термостойкости силоксановых и бензимидазольных полимеров в результате введения карборановых групп объясняется индуктивным эффектом последних [94]. С другой стороны, возрастание термостойкости силоксановых полимеров, содержащих *м*-карборановую группу, может зависеть от пространственных препятствий к образованию спиральной структуры, создаваемых огромными карборановыми группами, что устраняет возможность циклообразования.

Фосфорсодержащие полимеры весьма многочисленны, однако среди них очень немногие отличаются высокой термостойкостью. К их числу принадлежат полифосфонитрилхлорид и PON — полимеры.

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

Получено большое количество координационных полимеров разных металлов (Cu, Ag, Au, Be, Zn, Cd, V, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni и др.) с различными лигандами [141, 142]. Обычно термостойкость этих полимеров зависит как от природы металла, так и от природы лиганда.

Так, многочисленные координационные полимеры различных металлов с тетракетонами [135, 136, 144], хинизарином [137], бис-(8-оксихинолил)-метаном [143], а также с дифенилфосфиновой, 2,8-диметилфеноксифосфиновой кислотами [103, 133, 139], 2,4-диметокси-1,5-димеркаптобензолом [147] и другими лигандами [141, 142] в большинстве являются довольно термостойкими соединениями. Термостойкость координационных полимеров с таким лигандом, как терефталойлдиацетофенон, изменяется в зависимости от природы металла, уменьшаясь слева направо в следующем ряду [136]:

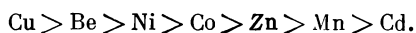


Т а б л и ц а 121

Термостойкость координационных полимеров хинизарина [137, 146]

Ион металла	Т. разл., °C	Ион металла	Т. разл., °C	Ион металла	Т. разл., °C
Cu ²⁺	332	Zn ²⁺	396	Ca ²⁺	338
Be ²⁺	456	Mn ²⁺	363	Zn ²⁺ + Cd ²⁺	442
Ni ²⁺	400	Cd ²⁺	350	Zn ²⁺ + Be ²⁺	376
Co ²⁺	318	Mg ²⁺	398	Zn ²⁺ + Cu ²⁺	442

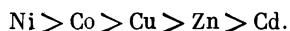
Термостойкость полимеров на основе *бис*-(4-ацетоацетилфенил)метана также падает в ряду слева направо [136]:



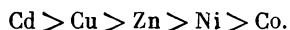
Таким образом, мы видим, что для разных лигандов взаимное расположение ионов металлов изменяется. Однако почти во всех случаях наиболее термостойкими являются полимеры с медью. В случае координационных полимеров хинизарина термостойкость (см. табл. 121) понижается слева направо в следующем порядке [137]:



Интересно отметить, что для сополимеров на основе хинизарина и цинка с кадмием, бериллием или медью термостойкость у первого и третьего значительно выше, чем у соответствующих гомополимеров, а у второго ниже (см. табл. 121). Наконец, термостойкость полимеров α , α' -диоксисебаценовой кислоты уменьшается в следующем ряду [145]:

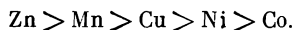


Термостойкость координационных полимеров 2,4-диметокси-1,5-димеркаптобензола в зависимости от природы металла понижается в следующей последовательности слева направо [147]:

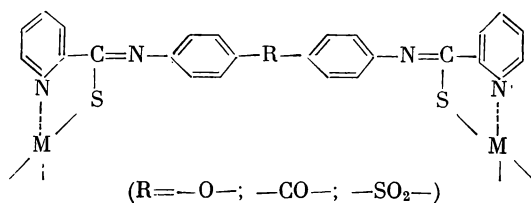


Таким образом, мы видим, что в каждом ряду координационных полимеров имеется своя зависимость термостойкости от природы металла, входящего в состав полимерного звена.

Иной [99] определил зависимость термостойкости ряда координационных полимеров цинка, меди, никеля, кобальта, марганца с *бис*-(8-гидрокси-5-хинолил)метаном. На рис. 295 показана относительная термостойкость этих полимеров. На рис. 296 показана зависимость температуры разложения (термостойкости) координационных полимеров от атомного номера металла. Как видно, термостойкость координационных полимеров падает в ряду



Мартин [101] определил термостойкость координационных полимеров общего строения



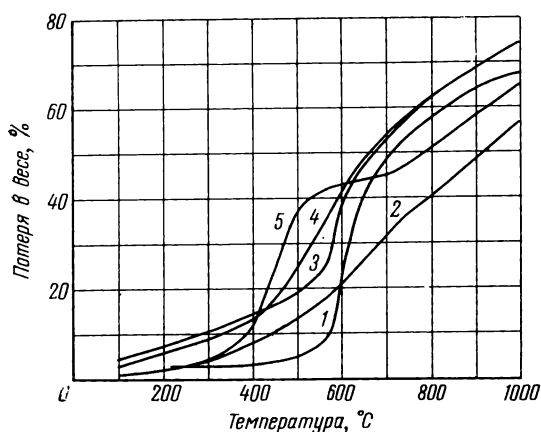


Рис. 295. Относительная термостойкость координационных полимеров бис-(8-гидрокси-5-хинолил)метана со следующими металлами [99]
1 — цинк; 2 — марганец; 3 — кобальт, 4 — никель; 5 — медь

Оказалось, что цинк дает наиболее термостойкие координационные полимеры с амидами α -пиридинтиокарбоновой кислоты, а медь — наименее [101].

В случае комплексных соединений салицилальдиминов было показано, что цинковые комплексы являются наиболее устойчивыми [102]. 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.

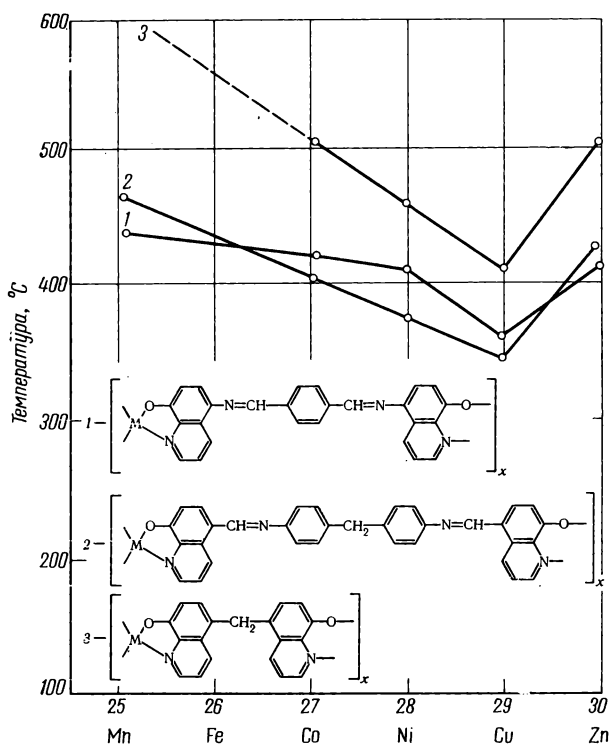
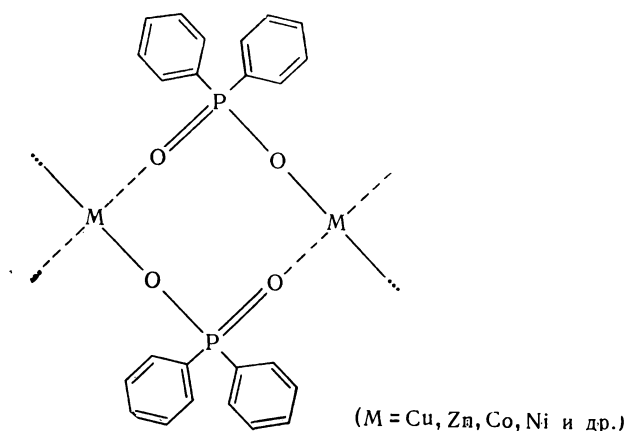


Рис. 296. Зависимость термостойкости (температуры разложения) координационных полимеров от атомного номера металла [100]

Замена органических лигандов на фосфиновые кислоты позволяет получить координационные полимеры с неорганической главной цепью [133, 134, 138—140].

Особенно интересными являются полимеры, полученные реакцией дифенилфосфиновой кислоты с ацетилацетонатами или ацетатами металлов [103, 133, 138, 139], строение которых следующее:



Эти полимеры отличаются высокой тепло- и термостойкостью, как это видно на рис. 297, где приведены результаты термомеханограмметрии [103]. По своей термостойкости эти полимеры в зависимости от металла располагаются в следующем порядке по убыванию слева направо:



Поли-2,8-диметилфеноксфосфинаты металлов являются более теплоустойчивыми, но менее термостойкими, чем предыдущие полимеры, как это видно на рис. 298, на котором приведена термомеханограмметрия этих полимеров [103]. Расположение этих полимеров по термостойкости несколько иное:

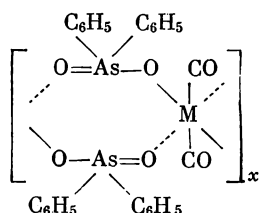


При взаимодействии дифенилфосфиновой кислоты с карбонилами марганца, железа, вольфрама и молибдена были получены соответствующие полифосфинаты [134, 140], которые по уменьшению своей термостойкости располагаются следующим образом



Координационные полимеры с неорганической цепью получают при действии *n*-толуолсульфокислоты на соли или карбонилы металлов [190]. Эти полимеры довольно термостойки; так, полимеры марганца и железа начинают разлагаться на воздухе при 400° С.

Получены также координационные полимеры из карбониллов металлов и дифенилмышьяковой кислоты [227]:



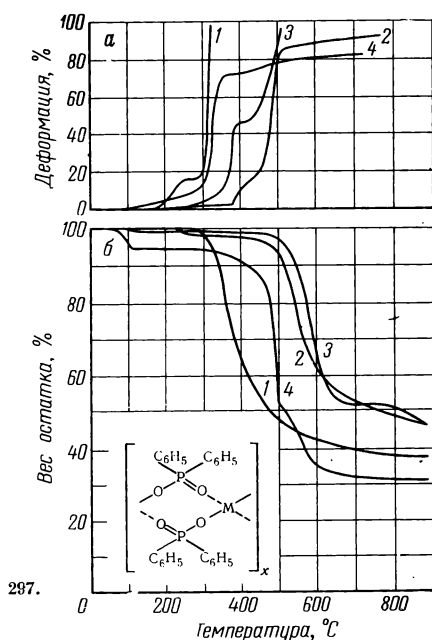


Рис. 297. Термомеханограмметрия полифосфинатов [103]

а — термомеханические кривые полифосфинатов металлов; б — термогравиметрический анализ полифосфинатов

1 — медь; 2 — цинк; 3 — кобальт; 4 — никель

Скорость нагрева 4 град/мин, на воздухе

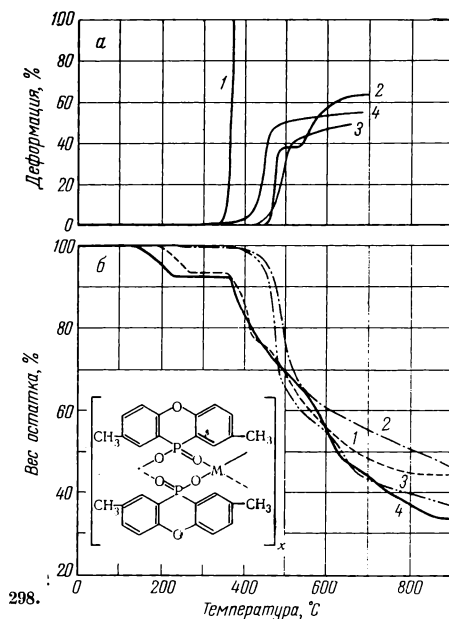


Рис. 298. Термомеханограмметрия поли-2,8-диметилфеноксфосфинатов металлов [103]

а — термомеханические кривые; б — термогравиметрический анализ

1 — медь; 2 — цинк; 3 — кобальт; 4 — никель

Скорость нагрева 4 град/мин, на воздухе

Полимеры хрома начинают разлагаться при 395° С, железа — при 360° С и вольфрама — при 150° С.

Последняя группа полимеров, подлежащая нашему рассмотрению, — это неорганические полимеры. Неорганические полимеры привлекают все более пристальное внимание исследователей [13, 221]. Несомненно, они представляют большой интерес как перспективные термостойкие полимеры, могущие эксплуатироваться в широком диапазоне температур. Однако в настоящее время область неорганических соединений лишь начинает развиваться, и вопросы связи между термостойкостью этих полимеров и их строением совершенно не разработаны.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Как мы видели на большом числе рассмотренных примеров, строение звена макромолекулы оказывает огромное влияние на термостойкость полимера. Однако кроме строения звена не менее существенную роль играют различные особенности строения самой макромолекулы.

К числу таких особенностей строения макромолекулы относятся: регулярность строения макромолекулы, изомерия замещения в ядре, наличие сшивок между полимерными макромолекулами, молекулярный вес и другие особенности.

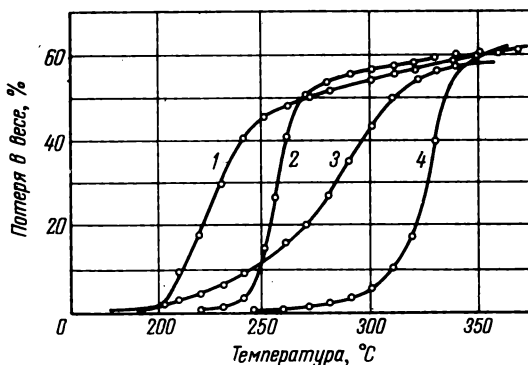
Зависимость термостойкости от регулярности строения макромолекулы

Расположение звеньев в макромолекуле может быть «голова к хвосту» $-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2-\text{CHX}-$, «голова к голове» $-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CHX}-\text{CH}_2-$.

Обычно винильные полимеры построены по первому варианту, т. е. звенья в них расположены «голова к хвосту». Второй вариант сочетания звеньев содержится в полимере в небольшом количестве (1—2%). Однако

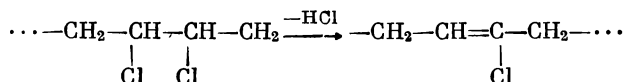
Рис. 299. Термогравиметрический анализ поливинилхлоридов и поливинилиденхлоридов [104]

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»



даже небольшое количество звеньев, соединенных в порядке «голова к голове», может существенно влиять на свойства полимера и, в частности, на его термостойкость.

Мураяма и Амаджи [104] исследовали поведение при нагревании поливинилхлорида и поливинилиденхлорида, построенных по типу «голова к голове», и сравнили с поведением в аналогичных условиях этих же полимеров, построенных по типу «голова к хвосту». Результаты их исследования показаны на рис. 299. Как видно из этого рисунка, полимеры, построенные по типу «голова к хвосту», начинают отщеплять хлористый водород с большой скоростью, и процесс протекает вплоть до полного отщепления хлористого водорода. В отличие от этого распад полимеров, построенных по типу «голова к голове», протекает с меньшей скоростью. Это объясняется тем, что хотя отщепление одной молекулы хлористого водорода благодаря меньшей стабильности структуры «голова к голове», протекает легче, вторая стадия, вследствие образования подобной хлоропрену структуры (галоид у углерода, связанного двойной связью), протекает медленнее:



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

Влияние изомерии замещения в ароматическом ядре

Как мы уже наблюдали ранее, полимеры, содержащие в цепи ароматические или гетероциклические кольца, существенно различаются по своей термостойкости в зависимости от взаимного расположения заместителей в ядре. В табл. 122 приведены примеры изомерных полимеров различных типов.

Как видно из этой таблицы, изомерия положения заместителей в ароматическом ядре существенно влияет на термостойкость. Полимеры,

Таблица 122

Термостойкость изомерных полимеров с циклами в цепи

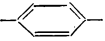

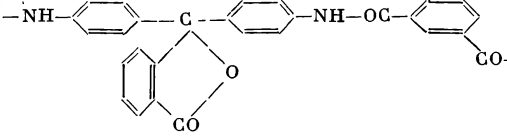
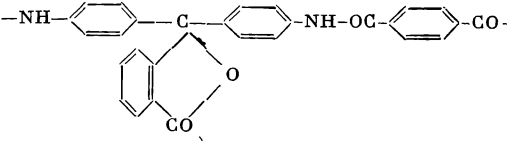
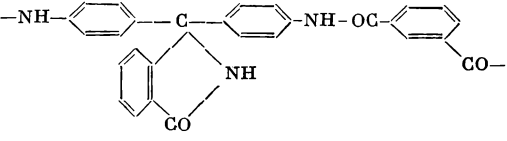
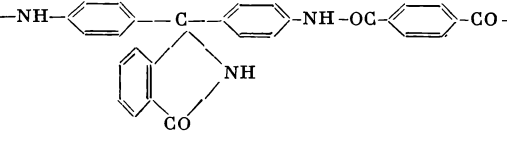
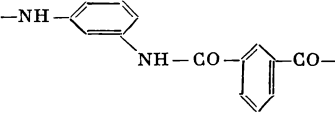
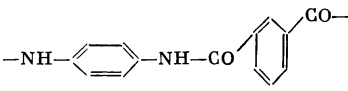
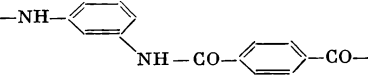
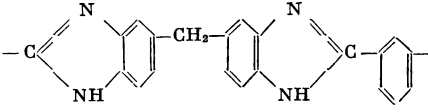
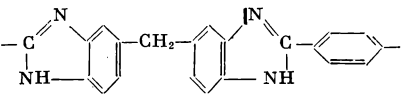
Полимер	Формула звена	Термостой- кость поли- меров, °C	Литератур- ная ссылка
Поли-(<i>n</i> -фенилен)		650 *	[24]
Поли-(<i>m</i> -фенилен)		540 *	[24]
Поли(анилинфталейн- изофталамид)		420 **	[105]
Поли(анилинфталейн- терефталамид)		450 **	[105]
Поли(имиданилинфталейн- изофталамид)		420 **	[105]
Поли(имиданилинфталейн- терефталамид)		440 **	[105]
Поли-(<i>m</i> -фениленизо- фталамид)		330 **	[53]
Поли-(<i>n</i> -фениленизо- фталамид)		390 **	[53]
Поли-(<i>m</i> -фенилентере- фталамид)		410 **	[53]
Поли-[2,2'-(<i>m</i> -фенилен)- 5,5-дибензимидазолил- метан]		490 **	[106]
Поли-[2,2'-(<i>n</i> -фенилен)- 5,5-дибензимидазолил- метан]		500 **	[106]

Таблица 122 (окончание)

Полимер	Формула звена	Термостой- кость поли- меров, °C	Литератур- ная ссылка
Поли-[(5-дифенилоксид)- бис-1,2,4-оксадиазолил]- 5,5'		300 **	[107]
Поли-{[2-(4,4'-дифенил- оксид)]-1,3,4-оксади- азол}		430 **	[72]
Поли-[2- <i>м</i> -фенилен-5- дифенилоксид-1,3,4-окса- диазол]		380 **	[71]
Поли-[2- <i>п</i> -фенилен-5-ди- фенилоксид-1,3,4-оксади- азол]		430 **	[71]

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

** Температура начала потери в весе образца.

содержащие циклы, замещенные в *п*-положении, наиболее термостойки. *м*-Изомеры менее термостойки, поэтому, например, производные терефталевой кислоты превосходят по своей термостойкости соответствующие производные изофталевой кислоты.

В ароматических гетероциклических полимерах взаимное расположение гетероатомов в цикле также играет существенную роль. Так, поли-1, 2, 4-оксадиазолы отличаются значительно более низкой термостойкостью, чем соответствующие поли-1, 3, 4-оксадиазолы (см. стр. 337).

Влияние боковых групп и разветвлений

Наличие боковых групп и разветвлений в макромолекуле полимера приводит всегда к понижению термостойкости полимеров. Для иллюстрации этой зависимости в табл. 123 приведены величины относительной термостойкости (T_n) ряда полимеров, содержащих боковые группы и разветвления.

Как видно из приведенных в табл. 123 примеров, введение боковых групп и разветвлений понижает термостойкость. Это наблюдается на примере полиэтилена и других полиолефинов, а также акриловых эфиров, фторполимеров и поликсиленинов. Полиэтилен высокого давления, представляющий собой разветвленный полиметилтен, имеет более низкую термостойкость, чем последний. При этом играет роль величина и количество ответвлений. На рис. 300 приведены результаты термогравиметрического анализа полиэтилена высокого и низкого давления. Более разветвленный полиэтилен высокого давления является менее термостойким. Введение боковых групп в каждое звено полимера понижает термостойкость еще больше, как это видно на примере полипропилена. Введение двух метильных групп (полиизобутилен) дает еще больший эффект. Такая же

Т а б л и ц а 123

Влияние боковых групп на термостойкость полимеров [17, 24]

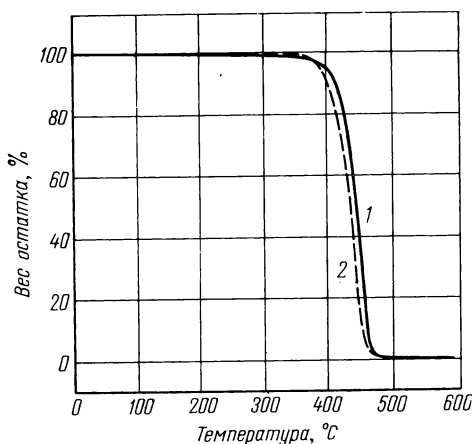
Полимер	Формула звена	Температура полураспада T_p , °C
Полиметилен	$-\text{CH}_2-$	415
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	406
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	387
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	348
Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	364
Поли- α -метилстирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	287
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	509
Полиперфторпропилен	$-\text{CF}_2-\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}}-$	297
Полиперфторгептен	$-\text{CF}_2-\underset{\text{C}_5\text{F}_{11}}{\text{CF}}-$	248
Полиэтиленоксид	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	345
Полипропиленоксид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$	295
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	328
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	283
Поли-(n -ксилилен)	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	430
Поли-(2,5-диметокси- n -ксилилен)	$-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	375
Поли-(2,3,5,6-тетраметил- n -ксилилен)	$-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	265

картина наблюдается при сравнении метилакрилата с метилметакрилатом.

Аналогичная зависимость наблюдается и в случае перфторуглеродов, как это видно на примерах политетрафторэтилена, полиперфторпропилена и полиперфторгептена. В этом случае также термостойкость падает при введении боковых групп. Существенным оказывается и природа боковых групп. Чем больше размер боковой группы, тем ниже термостойкость. Так,

Рис. 300. Динамический термогравиметрический анализ полиэтилена [22]

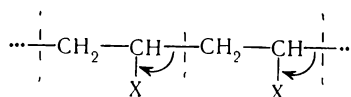
1 — полиэтилен низкого давления;
2 — полиэтилен высокого давления
Скорость нагрева 5 град/мин,
в атмосфере азота



полиперфторгептен ($T_{\text{п}}=248^{\circ}\text{C}$) является менее термостойким, чем полиперфторпропилен ($T_{\text{п}}=297^{\circ}\text{C}$).

Такое же влияние оказывают заместители в макромолекуле простых полиэфиров: полипропиленоксид ($T_{\text{п}}=295^{\circ}\text{C}$) менее термостоек, чем полиэтиленоксид.

Наличие заместителей в фениленовых группах также снижает термостойкость полимеров, как это было показано на примере замещенных поли-*n*-ксилиленов [24]. Так, поли-(2,3,5,6-тетраметил-*n*-ксилилен) ($T_{\text{п}}=265^{\circ}\text{C}$) и поли-(2,5-диметокси-*n*-ксилилен) ($T_{\text{п}}=375^{\circ}\text{C}$) уступают по термостойкости поли-(*n*-ксилилену) ($T_{\text{п}}=430^{\circ}\text{C}$). Существенным является и число заместителей. Таким образом, общим правилом является то, что чем больше заместителей в звене, тем ниже термостойкость полимера. В случае алифатических полимеров это связано с тем, что боковые группы ослабляют связи между звеньями в макромолекуле:



В результате облегчается распад винильных полимеров с образованием мономеров. Очевидно, боковые заместители, кроме того, создают пространственные влияния, приводящие к искажению валентных углов и отталкиванию групп друг от друга. Алкок [33] оценил влияние боковых групп по перекрыванию вандерваальсовых радиусов. Для расчетов были использованы следующие атомные и молекулярные параметры. Углы между связями: C—Si—C $109,5^{\circ}$, O—Si—O $109,5^{\circ}$, Si—O—Si 140° ; —C—C—C, O—C—O, C—O—C $109,5^{\circ}$. Ковалентные атомные радиусы: C—Si — $1,02\text{ \AA}$; O—(Si) — $0,62\text{ \AA}$; C—O — $0,77\text{ \AA}$; O—(C) — $0,66\text{ \AA}$. Вандерваальсовы радиусы: Si — $2,1\text{ \AA}$; C — $1,7\text{ \AA}$; O — $1,5\text{ \AA}$. На основании сопоставления перекрывания боковых групп Алкок [33] пришел к выводу, что полиоксиметилены имеют более низкую термостойкость, так как перекрывание боковых групп у них значительно больше, чем у полисилоксанов или полифосфазенов. Кроме того, деполимеризация полисилоксанов и полифосфазенов приводит к образованию циклов с теми же углами, что и у исходных полимеров. В случае же полиформальдегида образующийся при деполимеризации формальдегид имеет карбонильную группу, при возникновении которой происходит переход тетраэдрического состояния sp^3 в тригональное, при этом угол между валентностями изменяется от $109,5$ до 120° и полностью отсутствует отталкивание *a*-типа. Поэтому полиформальдегид так неустойчив и начинает деполимеризоваться уже при 100°C [33].

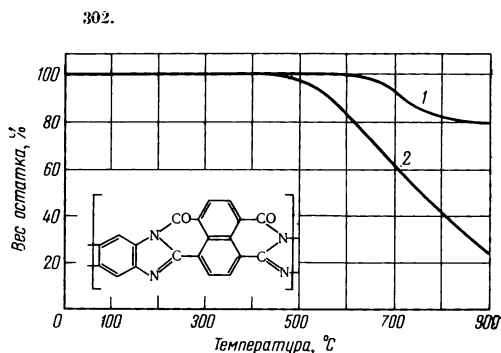
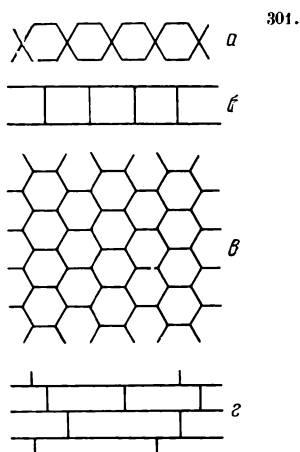


Рис. 301. Различные формы структурированных макромолекул
а — спирановая; б — лестничная; в — паркетная; г — сшитая трехмерная

Рис. 302. Динамический термогравиметрический анализ пирронов [220]
1 — в атмосфере азота; 2 — на воздухе
Скорость нагревания 2,5 град/мин

Другие полимеры карбонильных соединений вследствие пространственного влияния боковых групп еще менее устойчивы. Так, полимеры пропионового, масляного, валерианового и капринового альдегидов, имеющие большие боковые группы в полимерной цепи, деполимеризуются уже при комнатной температуре. Так же ведет себя и полимер ацетона; он также деполимеризуется при комнатной температуре [34].

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОТ СТЕПЕНИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

Все зависимости, рассмотренные нами до сих пор, относились к линейным макромолекулам. Однако кроме линейных макромолекул имеются и другие более или менее структурированные полимеры (см. рис. 301). По большей части образование связей между макромолекулами приводит во всех представленных на рис. 301 случаях к повышению их термостойкости по сравнению с термостойкостью аналогично построенных линейных структур. Тесслер [148] сделал теоретический расчет, в результате которого оказалось, что лестничные структуры образуют летучих продуктов меньше за одинаковое время, чем аналогичные полимеры с одинарными цепями (подробнее см. стр. 265).

Действительно, результаты динамического термогравиметрического анализа пирронов, приведенные на рис. 302, показывают, что эти лестничные полимеры имеют весьма высокую термостойкость.

Паркетные структуры, такие, как графит, а также порфириновые полимеры, также отличаются исключительно высокой термостойкостью.

Отметим, что между влиянием на свойства полимеров межцепных сил взаимодействия (дипольные силы, водородные связи), 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 прочность мостиковых связей (сшивок) не зависит от температуры в широком диапазоне температур.

Таким образом, ясно, что структурированные полимеры имеют более высокую термостойкость благодаря тому, что введение поперечных свя-

Таблица 124

Температура полураспада (T_p) сополимеров стирола [108]

Содержание в сополимере, %			T_p , °C
стирола	дивинилбензола	тривинилбензола	
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

зей повышает химическую устойчивость полимеров. Это отчетливо видно из данных табл. 124, где приведены значения термостойкости (T_p) сополимеров стирола с дивинилбензолом и тривинилбензолом, имеющих спитые структуры [108].

Из этой таблицы ясно, что сшивание цепей весьма заметно повышает термостойкость, как это видно на примере полистирола ($T_p = 364^\circ \text{C}$), полидивинилбензола ($T_p = 399^\circ \text{C}$) и политривинилбензола ($T_p = 462^\circ \text{C}$).

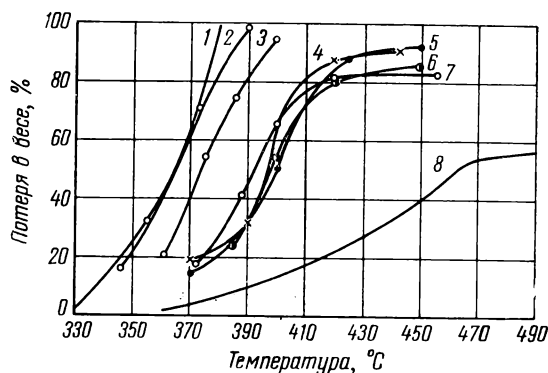
Для иллюстрации на рис. 303 приведены кривые термогравиметрического анализа полимеров дивинилбензола и тривинилбензола и их сополимеров со стиролом [108—110]. Как видно из этого рисунка, потери в весе у полимеров тривинилбензола меньше, чем у полимеров дивинилбензола. В свою очередь, потери в весе у последних ниже, чем у полистирола. Для сопоставления термостойкости политривинилбензола и других полимеров приведен рис. 304 [109].

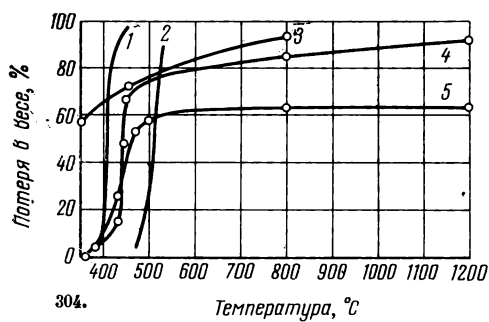
Сшитый полимер 1,3,5-триакрилгексагидро-S-триазина является термостойким веществом, как это видно на рис. 305, где приведена термогравитогамма и кривая дифференциального термического анализа. Он разлагается при температуре $\sim 400^\circ \text{C}$ [111].

Резкое повышение термостойкости в результате образования сшивок наблюдается также у полиарилатов, содержащих в макромолекуле свободные гидроксильные группы. Из рис. 306 видно, что сшитый полиарилат, полученный в результате структурирования с помощью малеинового ангидрида, более термостоек [112].

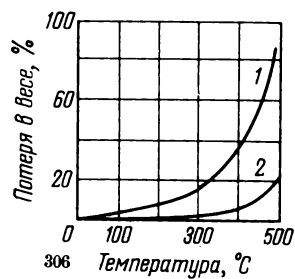
Рис. 303. Относительная термостойкость полимеров дивинил- и тривинилбензола и их сополимеров со стиролом, определенная методом изотермического термогравиметрического анализа [109, 110]

1 — полистирол; 2 — сополимер стирола с дивинилбензолом (2%); 3 — то же, с дивинилбензолом (25%); 4 — то же, с дивинилбензолом (48%); 5 — то же, с дивинилбензолом (55,8%); 6 — полидивинилбензол; 7 — сополимер стирола с тривинилбензолом (25%); 8 — политривинилбензол





304.



305.

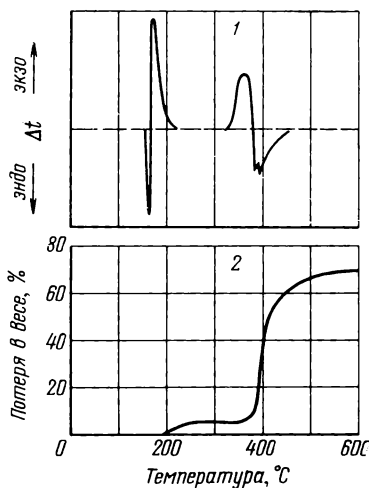


Рис. 304. Относительная термостойкость полимеров [109]

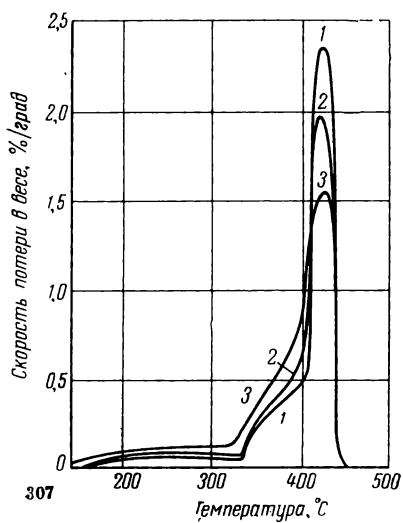
1 — полиметилен; 2 — полиакрилонитрил; 3 — поливинилиденфторид; 4 — политривинилбензол; 5 — политетрафторэтилен

Рис. 305. Термический анализ 1,3,5-триакририлгексагидро-S-триазина [111]

1 — дифференциальный термический анализ; 2 — динамический термогравиметрический анализ

Рис. 306. Термогравиметрические кривые полимеров [112]

1 — исходный полиарилат Д-5; 2 — полиарилат Д-5, структурированный 15% малеинового ангидрида



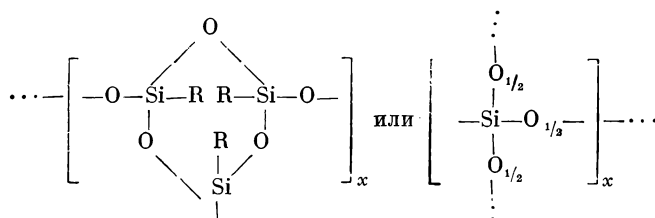
307

Рис. 307. Дифференциальный термогравиметрический анализ полиэтилена, облученного на воздухе [78]

1 — не облученный; 2 — облученный дозой 5,2 Мрад; 3 — облученный дозой 55 Мрад

Облучение полимеров является общим методом, применяемым для структурирования для повышения термостойкости (см. стр. 166). На рис. 307 приведены кривые термогравиметрического анализа полиэтилена, облученного разными дозами на воздухе [113]. Как видно из этого рисунка, по мере увеличения дозы облучения термостойкость полимера возрастает.

Андрианов [16] наблюдал резкое повышение термостойкости в результате структурирования на примере структурированных полиорганосилоксанов, которые содержат циклы или поперечные сшивки



В этом случае отрыв звена цепи или большого участка цепи полимерной молекулы связан с необходимостью разрыва ее в трех точках, что связано с разрушением двух или трех энергетических устойчивых связей Si—O. Поэтому у полиорганосилоксанов с пространственными связями, независимо от природы органического радикала, не наблюдается деградации цепей молекул по связи Si—O даже при 550° С [16].

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ

Обычно термостойкость сополимеров лежит между термостойкостью соответствующих гомополимеров [120]. На рис. 308 показаны термогравиметрические кривые дифференциального термического анализа для сополимеров бутадиена со стиролом и акрилонитрилом, подтверждающие эту зависимость.

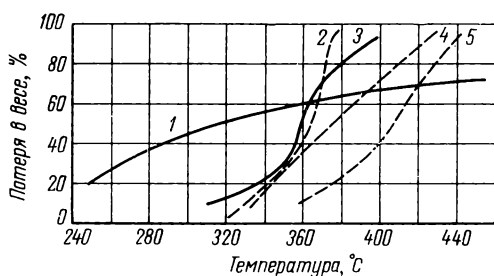
Однако в ряде случаев, особенно если мономеры сильно отличаются по своему строению, наблюдается значительное повышение термостойкости сополимеров по сравнению с соответствующими гомополимерами.

Как показали Долгоплоск и др. [163, 166], при цепном распаде сополимера, состоящего из остатков двух различных мономеров, часто имеет место эффект ингибирования термораспада. Это наблюдается в том случае, когда образующиеся на конце цепи свободные радикалы сильно отличаются по своей активности.

Если радикал $\cdots-\dot{\text{B}}$ более реакционноспособен, то на отрыв звена А' нужно будет затратить не только энергию, выделившуюся при присоединении мономера А, но и дополнительную, равную разности энергий обоих радикалов, т. е. энергия $\cdots-\dot{\text{B}}$ минус энергия $\cdots-\dot{\text{A}}$. Тогда распад замедлится на стадии $\cdot\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$. Если же радикал $\cdots-\dot{\text{B}}$ менее реакционноспособен, то распад цепи замедлится на стадии $\cdot\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\cdots$.

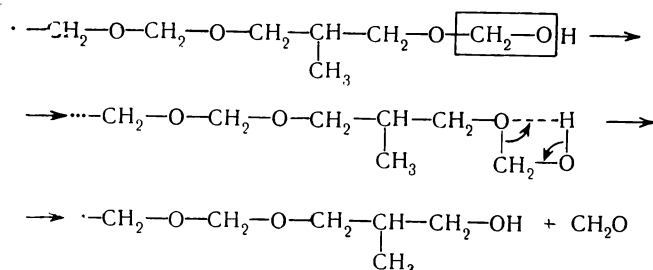
На этом основании Долгоплоск и др. [163, 166] делают вывод, что введение в макромолекулу полимера, способного распадаться по цепному механизму, даже небольшого числа инородных звеньев должно приводить к заметному ингибированию термической деструкции, причем эффект ингибирования будет тем заметнее, чем сильнее отличаются радикалы $\cdots-\dot{\text{A}}$ и $\cdots-\dot{\text{B}}$ по своей реакционной способности.

На рис. 309 показано, как изменяется скорость термической деструкции полиметилметакрилата в результате введения «чужих» звеньев: ци-



траконамида, метилметакриламида, метилолметакриламида и метакриловой кислоты [163]. Как видно из этого рисунка, введение гетерозвеньев уменьшает скорость деструкции примерно в 10 раз. Интересно, что природа гетерозвеньев не оказывает при этом большого влияния.

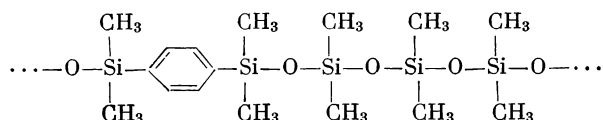
показано ниже на примере сополимера с пропиленом [114]:



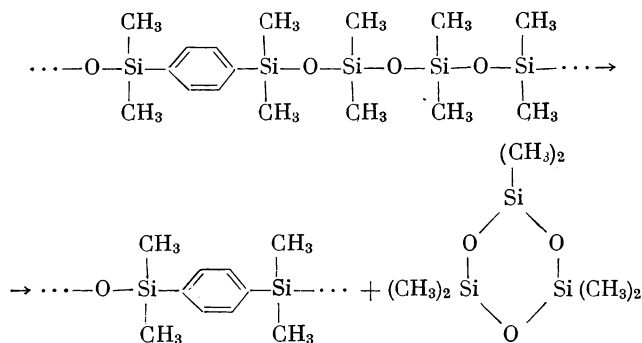
Образовавшаяся из остатка пропилена концевая группа уже не способна отщепляться так легко, как формальдегид.

Сополимеры формальдегида с циклическими эфирами (окись этилена, окись стирола, 3,6-бис-(хлорметил)оксациклобутан); циклическими ацетальными (1,3-диоксациклопентан, 1,3-диоксан, циклические сульфиды, 1,3-дитиоциклопентан, лактоны) и циклическими сложными эфирами (β -пропиолактон, γ -бутиролактон, δ -валеролактон, этиленгликолькарбонат), циклическими ангидридами янтарной и адипиновой кислот, винильными соединениями (стирол, изобутилвиниловый эфир, акролеин и др.) более термически стабильны, чем полиформальдегид [37, 114]. Это также объясняется тем, что звенья из этих мономеров, введенные в полимерную формальдегидную цепь, прерывают распад.

Еще одним ярким примером подобного повышения термостойкости в результате совместной поликонденсации являются силфениленсилоксановые сополимеры строения



При термическом распаде такого полимера отщепляются шестизвенные силоксановые циклы по реакции



Этот процесс продолжается вдоль той части цепи, которая состоит из диметилсилоксановых звеньев. Когда концевой группой становится силфениленовая группировка, образование циклов становится невозможным и процесс деструкции прекращается. Поэтому термостойкость таких сополимеров значительно выше (температура начала распада 450° С), чем у полидиметилсилоксанов (температура начала распада 350° С).

Привитые сополимеры открывают новые возможности повышения термостойкости полимеров, особенно в полимерных волокнах или пленках. Так, поверхностная прививка акриловой или метакриловой кислоты

с последующей обработкой раствором солей меди позволяет получить капроновое волокно с повышенной термостойкостью [119]. Такое волокно после прогрева при 150° С в течение 100 час. сохраняет 90—95% исходной прочности, в то время как исходное необработанное капроновое волокно после нагревания при 150° С в течение 10 час. сохраняет только 20—25% исходной прочности.

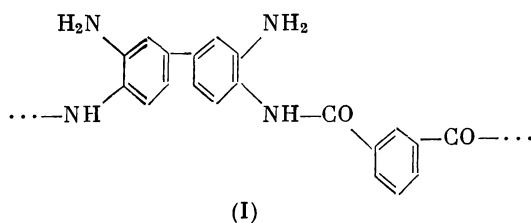
· ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФЕКТНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

При рассмотрении зависимости термостойкости от строения нередко изучают связи такого рода на исходных мономерях и их моделях. Так, Фриман и сотр. [149] определили термостойкость ряда низкомолекулярных соединений. В табл. 125 приведены полученные ими результаты.

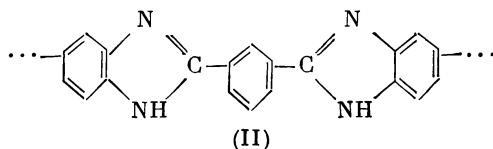
Как видно из этой таблицы, приведенные модельные соединения различаются по значению температуры разложения. Таким образом, можно было бы, зная температуру разложения низкомолекулярной модели звена полимера, оценить термостойкость полимера, построенного из этих звеньев. Это в большинстве случаев удастся сделать. Однако нет полного соответствия между термостойкостью модели и полимера. Это происходит потому, что в макромолекуле не удастся полностью реализовать желаемую структуру вследствие химической дефектности макромолекулярной структуры. Так, даже у винильных полимеров имеет место возникновение дефектности структуры из-за образования аномальных звеньев в результате различных побочных реакций — передачи цепи, разветвления, нерегулярного сочетания звеньев, включения молекул примесей, сополимеризации и т. п.

Такие аномальные звенья часто являются тем местом в макромолекуле, откуда начинается термический распад полимера.

Так, при получении полигетероариленов часто не удается достигнуть полной циклизации, что в результате приводит к понижению термостойкости. Так, Коршак, Фрунзе и др. [151, 152] на примере реакции 3,3'-диаминобензидина с дифениловым эфиром себадиновой кислоты показали, что при синтезе полибензимидазолов имеет место постепенный переход от полиамидов



к полибензимидазолу



Этот процесс протекает при нагревании реакционной смеси в температурном интервале 220—270° С. Продукт реакции при 220° С имеет элементарный состав, соответствующий полиамиду (I).

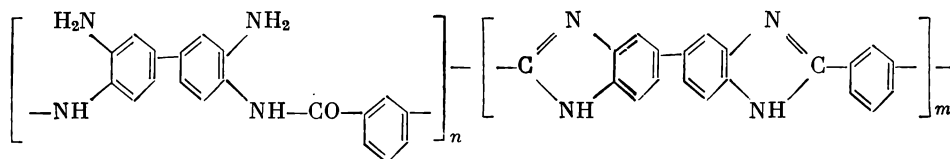
Таблица 125

Термостойкость органических соединений [149]

Соединение	Формула	Термостойкость *, °C
Бензол		593
Дифенил		543
Дифенилоксид		538
Трифениламин		500
Кватерфенил		494
Дифенилдифенилуксисилан		482
Бензофенон		481
N,N'-Тетрафенил- <i>n</i> -фенилендиамин		458
Дифенилметан		455
4,4'-Дифеноксидифенилоксид		440

* Температура разложения — температура, при достижении которой наблюдается возрастание давления в емкости с образцом больше чем на 1% в час.

При дальнейшем нагревании в процессе циклизации состав продукта соответствует следующей структуре:

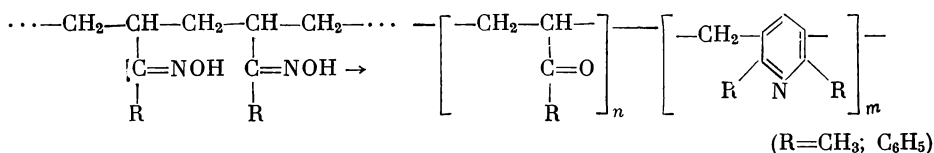


При этом $n > m$. По мере повышения температуры до 270° C состав полимера начинает приближаться к составу полибензимидазола (II), т. е. коэффициент n уменьшается, а коэффициент m возрастает и затем становится $m > n$.

Однако даже при длительном прогревании при 270° C состав полимера полностью не соответствует полибензимидазолу, что доказывает наличие в нем незаиклизованных амидных звеньев.

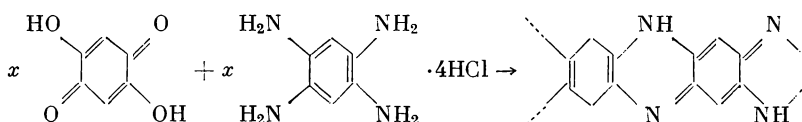
Марвел и Казей [153] пытались получить полипиридины путем циклизации кетоксима полиметилвинилкетона или полифенилвинилкетона действием спиртового раствора хлористого водорода. Однако продукт, обра-

зующийся в этой реакции, имел состав, отвечающий сополимеру полипиридина с полиалкилвинилкетонам:



Полученные полимеры содержали 75% (молярных) пиридиновых циклов. Поэтому полимер со звеньями 2,6-диметилпиридина уже при 225° С теряет на воздухе за 12 час. 3,2% по весу, а при 300° С 21,6%. Полимер со звеньями 2,6-дифенилпиридина в этих условиях теряет 2,7% при 225° С и 9,9% при 300° С.

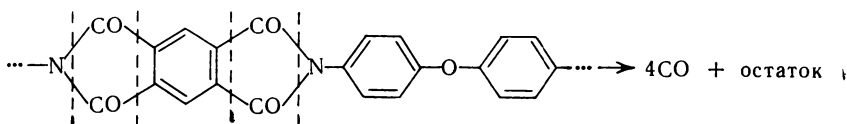
Стилл и Майнен [154] синтезировали лестничные полихиноксалины поликонденсацией 2,5-диокси-*n*-бензохинона с тетрагидрохлоридом 1,2,4,5-тетрааминобензола по реакции



Однако их термостойкость оказалась такой же, как и у линейных полихиноксалинов, что авторы объясняют неполным замыканием циклов и, следовательно, отсутствием полностью лестничной структуры.

Исследование ИК-спектров полибензоксазолов показало, что имеются слабые полосы поглощения в области 1640 см⁻¹, что свидетельствует о наличии оксиамидных звеньев, т. е. неполной циклизации полимеров [91].

Исследование термического распада полипиромеллитимидов показало, что в продуктах деструкции наряду с окисью углерода (~ 60%) содержится много двуокиси углерода (19,0—35,1%) [155—158]. Окись углерода возникает в результате распада имидных звеньев по схеме



Образование двуокиси углерода происходит в результате распада незациклизовавшихся амидокислотных звеньев:

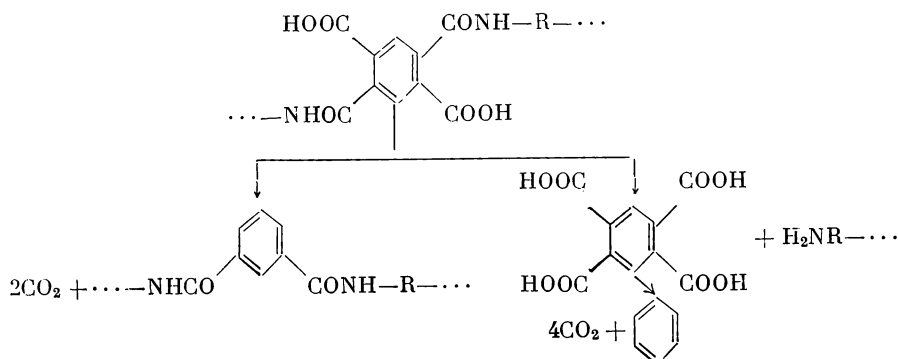
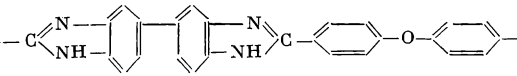
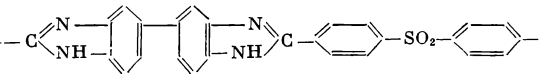


Таблица 126

Зависимость термостойкости полибензимидазолов от способа синтеза

Формула звена	Условия поликонденсации	Вязкость (η), дЛ/г	Потеря в весе при нагревании на воздухе, %		
			300° С	400° С	500° С
	Термическая	1,3	2,3	5,0	9,8
	В полифосфорной кислоте	2,7	8,9	10,6	31,0
	Термическая	0,5	4,0	5,1	19,0
	В полифосфорной кислоте	1,3	9,5	11,0	30,0

Исходя из соотношения окиси и двуокиси углерода в продуктах термического распада полиимида (Н-пленки), можно считать, что при полициклизации происходит замыкание только 78% имидных звеньев, а 22% амидокислотных групп остаются незациклизованными [157, 158].

Окада и Марвел [175] получили полихиноксалинооксазины и полихиноксалинотиазины, которые оказались устойчивыми в атмосфере азота до 500° С, а на воздухе до 400—450° С, и объяснили пониженную термостойкость их неполным замыканием оксазиновых и тиазиновых циклов.

Еще одним примером химической дефектности макромолекулярной структуры полимеров являются пирроны. Эти полимеры лестничного типа и должны были бы в соответствии с теоретическими расчетами Тесслера [148] заметно превышать по термостойкости такие близкие к ним полимеры, как полибензимидазолы или полиимиды. Однако динамический термогравиметрический анализ показывает, что они почти не отличаются от указанных полимеров по своей термостойкости [69, 173], что также, очевидно, объясняется неполной циклизацией амидных звеньев.

Степень циклизации, а следовательно, и химическая дефектность макромолекулярной структуры полигетероариленов зависят от условий проведения синтеза полимера. Так, Адрова, Котон и Прохорова [172] нашли, что термостойкость полибензимидазолов весьма сильно зависит от условий синтеза, как это показано в табл. 126.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ИЛИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Долгоплоск и др. [164—166] установили зависимость термостойкости полимеров от температуры стеклования или температуры плавления. При этом авторы исходят из представления о большой доли эффекта клетки при термическом распаде (см. стр. 244). Эффект клетки, конечно, повышается в более жестких системах. На примере ряда соединений, содержащих подвижные связи, было показано, что температура разложения их в твердом состоянии лежит выше, чем температура разложения в растворе [164]. В табл. 127 приведены примеры таких соединений. Эти явления авторы [164] связывают с возрастанием роли эффекта клетки (реакции первичной рекомбинации свободных радикалов) в вязких и твердых средах.

Далее было показано, что выход метана, образующегося при термическом распаде метилфенилтриазена в среде углеводород — полимер, также зависит от вязкости среды. В растворе полистирола с ростом молекуляр-

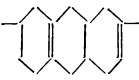
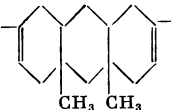
Т а б л и ц а 127

Термостойкость органических соединений в твердом состоянии и в растворе [164]

Соединение	Формула	Т. пл., °C	Т. разл. в раство- ре, °C
Азо-бис-изобутиронитрил	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})=\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$	104 (разл.)	70—80
Перекись бензоила	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	103,5 (разл.)	60—70
Перекись <i>n</i> -нитробензоила	$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	156 (разл.)	80
4,4'-бис-Бензолдиазаамино- бифенил	$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_2$	180 (разл.)	135

Т а б л и ц а 123

Теплостойкость и термостойкость некоторых полимеров

Полимер	Формула звена	Т. размягч., °C	Т. распада, °C
Тефлон	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	360—380	415
Поли- <i>n</i> -ксилилен в масле в растворе	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	375—425 400	400 400
Полифенилены	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5$	550	—
То же	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5$	475	—
Полибутадиен	 (предполагаемая структура)	400—420	400—420
Полиизопрен	 (предполагаемая структура)	370	370

ного веса последнего выход метана уменьшается и увеличивается количество метиланилина, образующегося в результате рекомбинации метильного и фениламинного радикалов, т. е. с увеличением молекулярного веса возрастает роль эффекта клетки [164].

Известно, что ряд полимеров начинает разлагаться лишь после плавления или перехода из застеклованного состояния в эластичное [164]. Такие полимеры Долгопоск называет «перегретыми», так как они распадаются только после перехода через температуру стеклования, когда вязкость системы резко понижается [164]. Ниже точки стеклования или плавления для кристаллических полимеров благодаря эффекту клетки первичные акты разрыва цепи не вызывают деполимеризации вследствие рекомбинации радикалов, возвращающей систему в исходное состояние. Только переход в эластическое состояние создает благоприятные условия для деструкции, вследствие чего выше точки плавления или размягчения легко происходит разрушение полимера (см. табл. 128). Авторы делают вывод, что задача повышения термостойкости полимеров в застеклованном состоянии сводится прежде всего к повышению их температуры плавления.

В табл. 128 приведены температуры размягчения некоторых полимеров и для сопоставления температуры их разложения [166].

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ ФАКТОРОВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

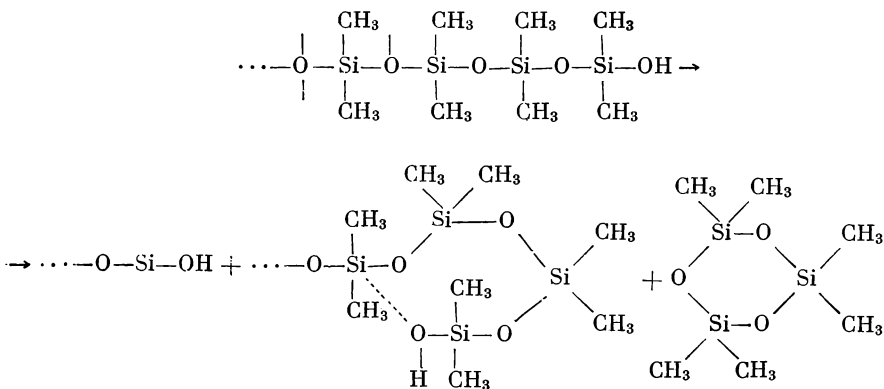
Кроме рассмотренных нами особенностей строения полимеров, которые оказывают влияние на термостойкость, имеется ряд других, которые мы рассмотрим в этом разделе.

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° С. Полиформальдегид, стабилизированный ацетилизацией, имеющий на концах цепи ацетильные группы, начинает разлагаться уже около 200° С (подробнее см. стр. 313) [159], поскольку ацетильная группа как более тяжелая и менее подвижная требует большей энергии для своего перехода. На рис. 310 приведены результаты термогравиметрического анализа полиформальдегида в вакууме, показывающие более высокую термостойкость ацетилированного полимера [161].

Штаудингер [115] первый обратил внимание еще в 1929 г. на то, что термостойкость полиоксиметиленов, так же как и их температура плавления, связана с величиной молекулярного веса. На рис. 311 приведены данные, полученные Штаудингером и показывающие эту зависимость. Как видно из этого рисунка, с ростом длины макромолекулы уменьшается ее термостойкость. Лебедев и Коблянский [116] наблюдали эту же зависимость при деструкции полимеров изобутилена и показали, что наиболее термостойкими являются димер и мономер, а с ростом молекулы ее термостойкость падает. Однако для более высокомолекулярных полимеров иногда наблюдается иная зависимость. Так, Мадорский [108] приводит данные, указывающие, что полиметилметакрилат с мол. весом 15 000 имеет температуру полураспада $T_{\Pi} = 283^{\circ}\text{C}$, а с мол. весом 510 000 $T_{\Pi} = 327^{\circ}\text{C}$. Точно так же полиэтилен с мол. весом 20 000 имеет $T_{\Pi} = 406^{\circ}\text{C}$, а более высокомолекулярный полиметилтен имеет $T_{\Pi} = 415^{\circ}\text{C}$. Однако следует заметить, что и в том и в другом случае полимеры были получены разными способами, и это также могло отразиться на их термостойкости.

У разветвленных полифениленов термостойкость также уменьшается по мере понижения молекулярного веса, как это видно на рис. 312.

Андрянов и др. [162] нашли, что полидиметилсилоксаны с большим молекулярным весом являются более термостойкими, как это показано на рис. 313. По мере падения молекулярного веса понижается и их термостойкость. Это находится в прямой связи с содержанием активных концевых групп, играющих большую роль как инициаторов распада в процессе термического распада полисилоксанов, протекающего по уравнению



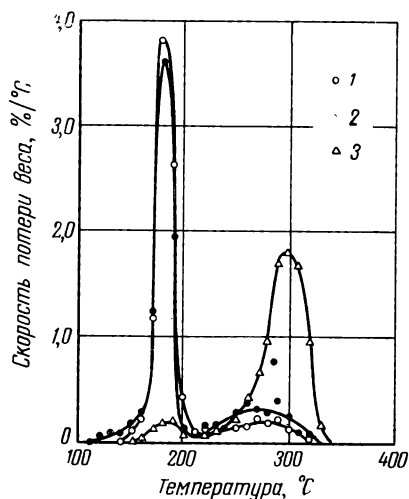


Рис. 310. Дифференциальный термогравиметрический анализ полиформальдегида (ПФ) и ацетилованного полиформальдегида (ПФА) в вакууме при нагревании с различной скоростью [37, 161]

- 1 — ПФ 1 град/мин;
2 — ПФ 0,5 град/мин;
3 — ПФА 1 град/мин

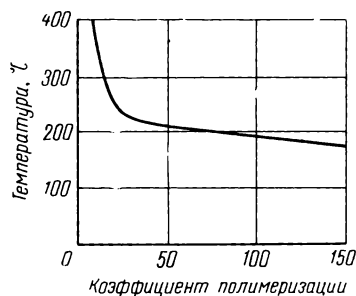


Рис. 311. Зависимость температуры разложения диметилвых эфиров полиоксиметиленов от коэффициента полимеризации [115]

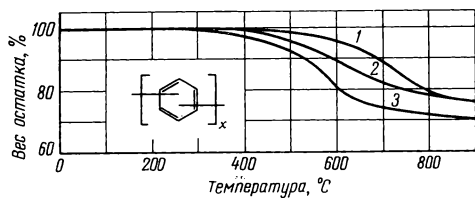


Рис. 312. Термогравиметрический анализ разветвленных полифениленов [213]

- 1 — мол. вес выше 2000 (т. размягч. 180—285° C); 2 — мол. вес от 1200 до 1600 (т. размягч. 180—210° C); 3 — мол. вес 1000 (т. размягч. 160—220° C)

Скорость нагревания 6 град/мин, в атмосфере азота

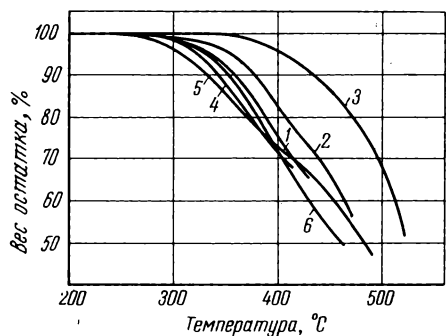


Рис. 313. Динамический термогравиметрический анализ полидиметилсилоксанов различного молекулярного веса

- 1 — 30 000;
2 — 100 000;
3 — 200 000;
4 — 10 000;
5 — 6000;
6 — 20 000

Скорость нагревания 2,5 град/мин, в вакууме 10^{-3} мм рт. ст.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Мелвил. Усп. хим., 35, 999 (1966).
2. В. А. Каргин. Усп. хим., 35, 1006 (1966).
3. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Усп. хим., 33, 1409 (1964).
4. М. М. Котон. Усп. хим., 31, 153 (1962).
5. F. T. Wallenberger. Angew Chem. Intern. Ed., 3, 460 (1964).
6. G. Lefebvre. Rev. Inst. Franc. Petrole, 18, 1192 (1963).
7. J. Bonnot. Rev. Inst. Franc. Petrole, 18, 83, 284 (1963).
8. C. S. Marvel. SPE Journal, 20, 220 (1964).
9. S. L. Madorsky. Thermal degradation of Organic Polymers. Interscience Publishers. New York — London — Sydney, 1964.
10. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры. М., «Наука», 1968.
11. C. E. Bawn. Proc. Roy. Soc., 282A, 91 (1964).
12. В. И. Веденев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергия разрыва химических связей. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 72, 79.
13. В. В. Коршак, К. К. Мозгова. Усп. хим., 28, 786 (1959).
14. L. J. Fetters, W. J. Pummer, L. A. Wall. J. Polymer Sci., A1, 4, 3003 (1966).
15. Л. Полинг. Общая химия. М., «Мир», 1964, стр. 193.
16. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 12.
17. S. L. Madorsky. Thermal degradation of Organic Polymers. Interscience Publishers. New York — London — Sydney, 1964, p. 293—298.
18. S. Straus, S. L. Madorsky. J. Res. Nat. Bur. Stand., 50, 165 (1953).
19. H. E. Lunk, E. A. Youngman. J. Polymer Sci., A3, 2983 (1965).
20. J. B. Gilbert, I. I. Kipling, B. McEnaney, J. N. Sherwood. Polymer, 3, 1 (1962).
21. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. S. Yager. Proc. First and Second Conferences on Carbon, February, 1956, p. 93.
22. J. Chiu. Thermoanalysis of Fibers and Fiber — Forming Polymers. Interscience. New York, 1966, p. 30.
23. S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus, V. A. Sedlak. J. Res. Nat. Bur. Stand., 51, 327 (1953).
24. J. M. Lancaster, B. A. Wright, W. W. Wright. J. Appl. Polymer Sci., 9, 1955 (1965).
25. S. S. Hirsch, M. R. Lilquist. J. Appl. Polymer Sci., 11, 305 (1967).
26. W. W. Wright. Химия и технология полимеров, № 3, 88 (1961).
27. S. L. Madorsky, W. Straus. Modern. Plastics, 38, 134 (1961).
28. K. D. Jeffreys. Brit. Plast., 36, 188 (1963).
29. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков. Высокомол. соед., 9А, 1952 (1967).
30. В. А. Сергеев, Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 9Б, 688 (1967).
31. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. В. Козлов. Пласт. массы, № 3, 57 (1966).
32. S. L. Madorsky, S. Straus. J. Polymer Sci., 36, 183 (1959).
33. H. R. Allcock. J. Polymer Sci., A1, 5, 355 (1967).
34. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Панисов. ДАН СССР, 134, 1098 (1960).
35. S. Igarashi, J. Mita, H. Kambe. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1160 (1964).
36. J. H. Golden. Soc. Chem. Ind., Monogr., N 13, 231 (1961).
37. Н. С. Ениколопан, С. А. Вольфсон. Химия и технология полиформальдегида. М., «Химия», 1968, стр. 104, 153, 156.
38. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская. Пласт. массы, № 7, 11 (1962).
39. J. Pac, J. Mejzlik, K. Vesely. Chem. Průmysl., 12, 575 (1962).
40. J. K. Gillham, R. F. Schwenker. Jr. Thermoanalysis of Fibers and Fiber—Forming Polymers. Interscience, New York, 1966, p. 73.
41. L. Mortillaro. Mater. plast. ed elast., 32, 1257 (1966).
42. I. B. Brenner. Ind. Eng. Chem. (Product Res. and Development), 3, 55 (1964).
43. H. C. Anderson. J. Appl. Polymer Sci., 6, 484 (1962).
44. А. А. Изъев, М. М. Тепляков, В. Г. Самсонова, А. Д. Максимов. Усп. хим., 36, 2090 (1967).
45. D. R. Anderson, J. M. Holovka. J. Polymer Sci., A1, 4, 1689 (1966).
46. R. D. Ritchie. Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers. London, September 1960.
47. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964, стр. 35.
48. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Высокомол. соед., 6, 995 (1964).
49. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Высокомол. соед., 7, 1813 (1965).
50. R. F. Schwenker, Jr., R. K. Zuccarello. J. Polymer Sci., C, № 6, 9 (1964).
51. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов. Высокомол. соед., в печати (1970).
52. М. П. Колчина, С. М. Скуратов. ДАН СССР, 127, 561 (1959).
53. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, В. К. Беляков, Т. А. Полякова. Высокомол. соед., 8, 380 (1966).

54. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев. Высокомогл. соед., А9, 658 (1967).
55. H. C. Beachell, C. P. Son. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1089 (1964).
56. Англ. пат. 856318 (1960); С. А., 54, 13907 (1961).
57. Англ. пат. 646176 (1960).
58. Пат. США 2921866 (1960); С. А., 54, 13748 (1961).
59. J. Preston, R. W. Smith, W. B. Black, T. L. Tolbert. International Symposium on Macromolecular Chemistry. Bruxelles, June 1967, 855.
60. Ю. Е. Дорошенко. Усп. хим., 36, 1346 (1967).
61. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 50, 511 (1961).
62. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова. Авт. свид. 176398 (1963); Бюлл. изобр. № 22 (1965).
63. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыиеев. ДАН СССР, 149, 104 (1963).
64. K. Takashi, N. Ryoji. J. Polymer Sci., B2, 655 (1964).
65. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов. ДАН СССР, 163, 116 (1965).
66. J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley. Chem. a. Ind., 38, 1686 (1962).
67. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский. Высокомогл. соед., 8, 811 (1966).
68. I. Imai, I. Taoka, K. Uno, I. Iwakura. Makromol. Chem., 83, 167 (1965).
69. F. Davans, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 3A, 3549 (1965).
70. V. V. Korshak, E. S. Krongaus, A. M. Berlin. J. Polymer Sci., A3, 2425 (1965).
71. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. Изв. АН СССР, Серия хим., 1965, 726.
72. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Б. В. Локшин. Высокомогл. соед., А9, 87 (1967).
73. M. R. Lilyquist, I. R. Holsten. Polymer Preprints, 1963, 6.
74. J. K. Stille, J. R. Williamson. J. Polymer Sci., A2, 3867 (1964).
75. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. В. Дьяченко. Высокомогл. соед., 11A, 844 (1969).
76. D. J. Packham, F. A. Rackley. Chem. and Ind., 1967, 1254.
77. V. L. Bell, R. A. Jewell. Polymer Preprints, 8, 235 (1967).
78. P. M. Hergenrother, H. H. Levine. Polymer Preprints, 8, 501 (1967).
79. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris. C. r., 263-C, 862 (1966).
80. M. Kurihara, N. Ioda. J. Polymer Sci., A1, 5, 1765 (1967).
81. Е. С. Кронгауз, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, В. В. Коршак. ДАН СССР, 179, 94 (1968).
82. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. ДАН СССР, 171, 355 (1966).
83. V. V. Rodé, E. M. Bondarenko, V. V. Korshak, A. L. Rusanov, E. S. Krongauz, D. A. Bochvar, I. V. Stankevich. J. Polymer Sci., A1, 6, 1351 (1968).
84. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 57, 201 (1967).
85. C. E. Sroog, A. I. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier. J. Polymer Sci., 3A, 1373 (1965).
86. Г. Вада, И. Исидзава, И. Ивамацу, К. Кавадзуки. Коге какаку дзасси, 55, 631 (1963).
87. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
88. G. F. L. Ehlers. Thermogravimetric Analysis of Polymers Dayton. Ohio, 1962.
89. D. A. Barr, R. N. Haszeldine. J. Chem. Soc., 1960, 1151.
90. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Усп. хим., 33, 1216 (1964).
91. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов. Высокомогл. соед., 8, 1599 (1966).
92. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, А. А. Изыиеев, Т. М. Фрунзе. Высокомогл. соед., 8, 777 (1966).
93. J. Green, N. Mayes, A. F. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., B2, 109 (1964).
94. J. Green, N. Mayes. J. Macromol. Sci. (Chem.), A1(1), 135 (1967).
95. S. B. Papetti, B. Schaeffer, A. P. Gray, T. L. Heying. Polymer Preprints, 6, 1110 (1965).
96. S. Naqvi, D. D. Perry. AF Materials Laboratory, Thiokol Chemical Corp., Reaction Motors Div., RTD, WPAFB under Contract AF33 (657) — 11145.
97. C. F. Kohl, Jr. Пат. США 2571090 (1951); С. А., 46, 4569 (1952); 2640063 (1953); С. А., 48, 3391 (1954).
98. N. Mayes, J. Green, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., A1, 5, 365 (1967).
99. I. Inoy. Nucl. Chem., 26, 139 (1964).
100. E. Horowitz, M. Tryon, R. G. Christensen, T. P. Perros. J. Appl. Polymer Sci., 9, 2321 (1965).
101. K. V. Martin. J. Amer. Chem. Soc., 80, 233 (1958).
102. H. Specker. Angew. Chem., 65, 299 (1953).

103. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан. Высокомол. соед., 9Б, 583 (1967).
104. N. Muraeta, I. Atagi. J. Polymer Sci., B4, 115 (1966).
105. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев. Высокомол. соед., 9А, 658 (1967).
106. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изинев. Высокомол. соед., 7, 280 (1965).
107. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. ДАН СССР, 166, 356 (1966).
108. S. L. Madorsky. Thermal Degradation of organic Polymers. Interscience Publishers A. Division of John Wiley and Sons, Inc., New York — London — Sydney, 1964, p. 300.
109. S. L. Madorsky, S. Straus. J. Res. Nat. Bur. Stand., 63A, 261 (1959).
110. S. Straus, S. L. Madorsky. J. Res. Nat. Bur. Stand., 65A, 243 (1961).
111. J. K. Gillham, A. F. Lewis. J. Polymer Sci., C6, 125 (1964).
112. С. В. Виноградова, М. А. Андреева, В. Ф. Давыдова, В. В. Коршак. Пласт. массы, № 10, 3 (1965).
113. S. Igarashi, H. Kambe. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1455 (1964).
114. V. Jaacks. Makromol. Chem., 84, 250 (1965).
115. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. Л., ОНТИ—Химтеорет., 1935, стр. 237.
116. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский. ЖРФХО, 61, 2175 (1929).
117. N. Ioda, R. Nakanishi, M. Kurihara, J. Bamba, S. Tohyama, K. Ikeda. J. Polymer Sci., B4, 11 (1966).
118. T. Shono, M. Hachihama, K. Shinra. J. Polymer Sci., B5, 1001 (1967).
119. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова. J. Polymer Sci., A1, 6, 2715 (1968).
120. S. L. Madorsky. Thermal degradation of organic polymers. New York — London — Sydney, 1964, p. 208.
121. C. Murphy, C. Doyle. Appl. Polymer Symposia, N 2, 27 (1966).
122. Л. К. Соловьева, В. В. Коршак, И. В. Каменский, А. А. Аскадский. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 42, 110 (1963).
123. Л. К. Соловьева, В. В. Коршак, И. В. Каменский, О. Ф. Таурина. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 48, 214 (1965).
124. В. В. Коршак, И. В. Каменский, Л. К. Соловьева, С. И. Уткина. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 52, 199 (1967).
125. Л. К. Соловьева. Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
126. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. Высокомол. соед., 8, 1608 (1966).
127. С. В. Виноградова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, З. Я. Фомина. Высокомол. соед., 9А, 1797 (1967).
128. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Б. В. Локшин, В. В. Родэ. Высокомол. соед., 8, 2189 (1966).
129. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина. Высокомол. соед., 9А, 98 (1967).
130. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Авт. свид. 186131 (1965); Бюлл. изобр., № 18 (1966).
131. Д. Робертс, М. Касерио. Основы органической химии, т. 1. М., «Мир», 1968, стр. 222, 223.
132. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева. Высокомол. соед., 6, 745 (1964).
133. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Жунь-хан, Б. В. Локшин. Высокомол. соед., 9Б, 628 (1967).
134. В. В. Коршак, А. М. Полякова, О. В. Виноградова, К. А. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Н. Котова. Изв. АН СССР, Серия хим., 1968, 642.
135. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. ДАН СССР, 138, 1953 (1961).
136. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев. Высокомол. соед., 3, 1203 (1961).
137. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомол. соед., 2, 492 (1960).
138. B. P. Block, S. H. Rose, G. W. Schaumann, E. S. Roth, J. Simkin. J. Amer. Chem. Soc., 84, 3200 (1962).
139. B. P. Block, J. Simkin, L. R. Osone. J. Amer. Chem. Soc., 84, 1749 (1962).
140. H. E. Podall, T. L. Lapalucci. J. Polymer Sci., B1, 457 (1963).
141. С. В. Виноградова. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 59—94.
142. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965, стр. 103—109, 270—319.
143. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиницер. Высокомол. соед., 2, 498 (1960).
144. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина. Высокомол. соед., 2, 662 (1960).
145. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков. Высокомол. соед., 3, 1809 (1961); 4, 20 (1962).
146. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова. Высокомол. соед., 3, 1500 (1961).
147. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 9Б, 520 (1967).
148. M. Tessler. J. Polymer Sci., A1, 2521 (1966); Polymer Preprints, 8, 152 (1967).
149. I. Freeman, L. Frost, G. Bower, E. Taylor. SPE Trans., 5, N 2, 75 (1965).

150. S. S. Hirsch, M. R. Lilyquist. J. Appl. Polymer Sci., 11, 305 (1967).
151. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев. ДАН СССР, 149, 104 (1963).
152. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1828.
153. C. S. Marvel, D. J. Casey. J. Org. Chem., 24, 957 (1959).
154. J. K. Stille, E. Mainen. J. Polymer Sci., B4, 39 (1966).
155. S. Straus, L. Wall. J. Res. Nat. Bur. Stand., 60, 39 (1958).
156. S. Straus, L. Wall. J. Res. Nat. Bur. Stand., 63A, 269 (1959).
157. S. D. Bruck. Polymer, 6, 49 (1965).
158. I. F. Heacock, C. E. Berr. SPE Trans., 5, 105 (1965).
159. H. Staudinger, R. Signer. Lieb. Ann., 474, 196, 198 (1929).
160. Н. С. Еникиопян, С. А. Вольфсон. Химия и технология полиформальдегида. М., «Химия», 1968, стр. 104.
161. S. Jgarashi, I. Mita, H. Kambe. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1160 (1964).
162. К. А. Андрианов, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина. Высокомол. соед., 9А, 2030 (1969).
163. Г. П. Белоновская, С. Е. Бреслер, Б. А. Долгопоск, А. Т. Осминская, А. Г. Попов. ДАН СССР, 128, 1179 (1959).
164. Б. А. Долгопоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская. ДАН СССР, 120, 783 (1958).
165. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Голодова. ЖОХ, 29, 1853 (1959).
166. Б. А. Долгопоск, Е. И. Тинякова. Хим. пром., № 11, 52, 1961.
167. H. Nagy Kovacs, A. D. Delman, B. B. Simms. J. Polymer Sci., A1, 6, 2103 (1968).
168. I. E. Mulvaney, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 50, 541 (1961).
169. S. Nishizaki, A. Fukami. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 382 (1963).
170. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., «Наука», 1968, стр. 83—87.
171. S. Nishizaki, A. Fukami. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 68, 382, 574 (1965).
172. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова. ДАН СССР, 166, 91 (1965).
173. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников. ДАН СССР, 172, 1347 (1967).
174. R. A. Jewell. J. Appl. Polymer Sci., 12, 1137 (1968).
175. M. Okada, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A1, 1259 (1968).
176. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова. Химия гетероцикл. соед., 1967, 993.
177. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова. Высокомол. соед., 9Б, 736 (1967).
178. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Б. Н. Юдин. Изв. АН СССР, Серия хим., 1968, 1405.
179. Ю. П. Воробьев, В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. Г. Данилов. Высокомол. соед., 9А, 1763 (1967).
180. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев. Высокомол. соед., 7, 280 (1965).
181. V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. L. Rusanov. J. Polymer Sci., 1967C, N 16, 2635.
182. B. I. Liogonkii, A. N. Zelenetskii, A. A. Berlin. J. Polymer Sci., 1968C, N 22, 443.
183. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская. Высокомол. соед., 1, 489 (1959).
184. M. M. Sprung, F. O. Guenther. J. Polymer Sci., 28, 17 (1958).
185. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kieser. R. W. Krant Z. J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194 (1960).
186. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова. Высокомол. соед., 6, 1275, 1281 (1964).
187. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов. Высокомол. соед., 7, 1477 (1965).
188. W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Ricklesimer. J. Polymer Sci., 3A, 1443 (1965).
189. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Т. Саришвили, З. М. Фролова, Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина. Высокомол. соед., 10Б, 584 (1968).
190. В. А. Замятин. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 95—117.
191. Б. М. Михайлов. Химия бороводородов. М., «Наука», 1967.
192. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова. Высокомол. соед., 10Б, 101 (1968).
193. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина. Высокомол. соед., 9Б, 903 (1967).
194. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Высокомол. соед., 10Б, 95 (1968).
195. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, В. В. Курашев. Высокомол. соед., 7, 285 (1965).
196. J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 62, 59 (1962).
197. В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский. Усп. хим., 36, 2068 (1967).
198. C. W. Bunn. J. Polymer Sci., 16, 323 (1955).
199. O. B. Edgar, R. H. Hill. J. Polymer Sci., 8, 1 (1952).

200. G. A. Edwards, G. Goldfinger. J. Polymer Sci., 16, 589 (1955).
201. A. A. Berlin. J. Polymer Sci., 55, 621 (1961).
202. M. Jozefowicz, R. Buvet. C. r., 253, 1801 (1961).
203. P. Kovacic, F. W. Koch. J. Org. Chem., 28, 1864 (1963).
204. P. Kovacic, C. Wu. J. Polymer Sci., 47, 45 (1960).
205. P. Kovacic, Li-men Hsu. J. Polymer Sci., A1, 4, 5 (1966).
206. Chem. Week, 70, 92, 936 (1966).
207. F. Long, B. B. Milward, R. J. Roberts. Advanced Fibrous Reinforced Composites. North Hollywood, Calif., 1966, A/1.
208. C. S. Marvel, G. E. Hartzell. J. Amer. Chem. Soc., 81, 448 (1959).
209. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A1, 2057 (1963).
210. L. Mortillaro. Materie plast., 1967, 800, 851.
211. M. Bennett, N. B. Sunshine, G. F. Woods. J. Amer. Chem. Soc., 28, 2514 (1963).
212. N. B. Sunshine, G. F. Woods. J. Amer. Chem. Soc., 28, 2517 (1963).
213. N. Bilow, L. J. Miller. J. Macromol. Sci. (Chem.), A 1(1), 183 (1967).
214. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz. Advanced Fibrous Reinforced Composites. North Hollywood, Calif., 1965.
215. C. S. Marvel. Сб. «High temperature polymers». Ed. by Ch. Z. Segal., 1967, p. 7—28.
216. F. Dawans, R. Reichel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A2, 5011 (1964).
217. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A1, 1532 (1963).
218. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова. Авт. свид. 197162 (1965); Бюлл. изобр., № 12 (1967).
219. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский. Авт. свид. 171552; Бюлл. изобр., № 11 (1965).
220. R. L. van Deusen. J. Polymer Sci., B4, 211 (1966).
221. D. N. Hunter. Inorganic Polymers. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1963.
222. F. G. R. Gimblett. Inorganic Polymer Chemistry. London, Butterworths, 1963.
223. Неорганические полимеры под ред. В. И. Спицина и И. Д. Колли. М., ИЛ, 1961.
224. Ц. Каррол-Порчинский. Материалы будущего. М., «Химия», 1966.
225. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965.
226. J. R. van Wazer. Сб. «High temperature polymers». Ed. by Ch. Z. Segal., 1967.
227. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова. ДАН СССР, 177, 1348 (1967).
228. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава, И. С. Хитаршвили, П. Д. Цискаришвили. Сообщ. АН ГрузССР, 51, № 1, 95 (1968).
229. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, П. Д. Цискаришвили. Высокомол. соед., 8, 131 (1966).
230. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris. Makromol. Chem., 108, 18 (1967).
231. M. Okada, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A1, 1774 (1968).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После рассмотрения зависимостей, которые связывают строение различных типов полимеров с их устойчивостью к действию высоких температур, окислению кислородом и гидролизу под влиянием воды, мы остановимся на некоторых общих вопросах этой важной проблемы.

Среди ряда особенностей строения, имеющих общее значение и обеспечивающих высокую термостойкость полимеров, важнейшими являются следующие: высокая энергия межатомных связей и большая жесткость макромолекул, высокая энергия межмолекулярных связей, наличие прочных ароматических и гетероциклических группировок, а также гетероатомов (кремния, углерода, металлов и др.), наличие межмолекулярных связей, лестничных и иных сшитых структур.

Важный фактор, определяющий термостойкость полимеров, — высокая энергия связей между звеньями, а также внутри звена и с обрамляющими группами. Это затрудняет образование свободных радикалов как термическим, так и термоокислительным путем и препятствует протеканию цепных реакций термического и окислительного распада полимеров. Одним из эффективных путей получения термостойких соединений является введение ароматических карбо- и гетероциклов, а также карборановых и других устойчивых группировок и связей. При этом наблюдается повышение термостойкости, симбатное с возрастанием числа ароматических циклов в цепи. Переход к лестничным, паркетным и сшитым трехмерным структурам во всех случаях повышает термостойкость, что связано с уменьшением возможности образования летучих продуктов пиролиза.

Одним из возможных путей повышения термостойкости винильных, оксидных, силиконовых и других полимеров является уменьшение их способности к деполимеризации, что достигается введением больших концевых групп или сополимеризацией с мономерами, дающими устойчивые звенья, не способные к отщеплению в виде мономерных молекул.

Эффективным путем повышения термостойкости полимеров может быть повышение их температур плавления (размягчения) и стеклования, что позволит использовать «эффект клетки».

Важное направление повышения термостойкости — введение в состав полимера группировок, которые способны увеличивать стойкость полимера к окислению или пиролизу, как это имеет место в случае «самозащищающихся» полимеров. Такие группы препятствуют окислению или пиролизу путем связывания образующихся свободных радикалов и обрыва таким образом цепных процессов распада, что значительно повышает термостойкость полимеров. Иногда такие защищающие группы образуются в процессах химической перестройки полимера. Но обычно их

вводят в виде «внешних» добавок (стабилизаторы, антиоксиданты и т. п.), что является весьма распространенным технологическим приемом повышения стабильности полимеров при их переработке и эксплуатации.

Наряду с факторами, способствующими повышению термостойкости, необходимо отметить такие особенности строения, которые снижают устойчивость к термической и термоокислительной деструкции. Очень часто устранение их может дать значительное повышение устойчивости к нагреванию и окислению.

Прежде всего неблагоприятно влияет на термостойкость полимеров наличие в макромолекуле таких лабильно связанных групп и атомов, как атомы галоидов, гидроксильные, алкоксильные и ацильные группы, которые могут легко отщепляться в виде галоидоводорода, воды, спиртов или кислот уже при сравнительно низких температурах.

Наличие алкильных групп, особенно содержащих водород при третичном атоме углерода, а также аллильных и других ненасыщенных группировок облегчает процессы окисления и снижает устойчивость к термоокислительной деструкции.

Наличие аномальных группировок в полимерной цепи, а также разветвлений также обычно снижает термостойкость.

Неблагоприятным фактором является способность к деполимеризации. Введение в макромолекулы более длинных, трудноотщепляемых звеньев может улучшить термостойкость этих полимеров.

Наконец, укажем на то, что наличие в полимере различных посторонних примесей (минеральные соли, остатки перекисей и катализаторов) резко ускоряет деструктивные процессы и снижает термостойкость полимеров.

Подводя итог, следует сказать, что уже в настоящее время можно установить ряд закономерностей, связывающих строение полимеров с их теплостойкостью и термостойкостью, использование которых может помочь сознательно управлять синтезом полимеров.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ *

- Авилов В. А. 355(187), 386
 Адрова Н. А. 27(49), 28(49, 59), 30, 105, 106 (279), 128, 348, 349, 350 (170), 379 (172), 386
 Азаров В. Н. 29(58), 30
 Акимов Б. А. 113(231), 127
 Алексеева В. П. 123(276, 277), 128, 352(132), 385
 Алипов В. Р. 314(38), 383
 Алфей Т. 141(20), 202
 Андреев Д. Н. 99(193), 126, 355(183), 386
 Андреева И. В. 163(93), 203
 Андреева М. А. 371, 372(112), 385
 Андрианов К. А. 3(8), 29, 109, 111(218), 112(220, 223), 122(255), 126, 127, 153(57), 167(115), 202, 203, 219 (33), 247, 268 (145, 146), 283 (179), 287(145, 179), 288—290, 295(16), 352(87), 355(187, 228), 373(16), 381(162), 383—387
 Андрианова Г. П. 23(18), 30
 Анисимов К. Н. 121(272), 128, 363(134, 227), 386, 387
 Антонова-Антипова И. П. 148(21), 202
 Ануфриев Г. С. 215(40), 288
 Артемова В. С. 360, 361(137), 385
 Аскадский А. А. 15(12—14, 27, 28), 21(12, 27, 28), 22(14), 30, 47, 48(44), 79(139), 123, 125, 148 (42), 202, 316, 318(122), 385
 Аскаров М. А. 47 (42), 123
 Бабчинер Т. М. 118(254), 127, 360(143), 385
 Бажант Б. В. 109(219), 126
 Бакало Л. А. 63(90), 124
 Баскаков А. Н. 79(137), 125, 142(29), 202
 Баталова Л. Г. 23(41), 30
 Батурина Л. С. 113(262), 128, 356(189), 386
 Бекасова Н. И. 112(224, 225), 114(233—237, 263, 264), 115 (225, 265), 122(257), 126, 127, 355 (90), 356 (192—194), 384, 386
 Белоновская Г. П. 234, 235(68), 244(105), 288, 289, 373, 374 (163), 379(164), 386
 Беляков В. К. 247, 260, 261, 285 (133), 290, 325, 326, 366(53), 383
 Беляков В. М. 72(117, 118), 74(120), 125, 142(25), 202
 Берг Л. Г. 210, 221(3), 287
 Береза С. В. 79(141), 125
 Берестнева З. Я. 131(132), 204
 Беридзе Л. А. 79(129), 125, (148(36), 202
 Берлин А. А. 199(175), 204, 304(201), 333, 358(182), 386, 387
 Берлин А. М. 102(202), 105(202, 205), 126, 154, 156(72), 203, 327, 330(70), 334(218), 384, 387
 Бессонов М. И. 27(49), 28(49, 59), 30, 105, 106(279), 128, 348—350(170), 386
 Бильмейер Ф. 194, 195, 197 (162), 204
 Блюменфельд А. Б. 247, 278(163), 290
 Богданов М. Н. 92, 98(187), 126
 Бондаренко Е. М. 247, 262(115, 134, 175), 290, 304(82), 327(75, 82), 330, 332(75), 336(75, 83), 337(75), 338(75, 82), 339 (75), 384
 Борисов С. Н. 112(222), 126
 Бочвар Д. А. 304, 327(81), 336(81, 83), 384
 Бреслер С. Е. 234, 235(68), 288, 373, 374(163), 386
 Вада Г. 353(86), 384
 Валецкий П. М. 79(137, 138), 125, 142(29), 202
 Ван Жунь-хан 118, 120, 121(271), 128, 160, 161(87), 203, 360, 363 (103, 133), 364 (103), 384, 385
 Ваншейдт А. А. 61 (86), 124
 Вардания М. С. 63(84), 124
 Вартанян Л. С. 239, 245, 247(103), 289
 Васильев В. А. 162(88), 164, 166(101), 203, 360, 361(136, 147), 385
 Ващенко В. С. 23(34), 30
 Веденев В. И. 293, 294(12), 383
 Великовская К. А. 23(33), 30
 Верхотин М. А. 247, 268(146), 290
 Виноградов Г. В. 23(40), 30
 Виноградова О. В. 121(272), 128, 363(134), 385

* Цифры без скобок обозначают страницы, где даются ссылки на работы авторов, цифры в скобках — порядковые номера ссылок, цифры, выделенные курсивом, обозначают страницы литературы в конце соответствующих глав.

- Виноградова С. В. 8(4), 15(14, 27, 28), 21(27, 28), 22(14), 28(50—54, 56), 29, 30, 41(27), 45(101—102), 47(40, 41), 64(97, 101—107, 109), 65(97, 98, 101—107, 109), 66(112), 67(101—103, 105—107, 112), 72(117, 118), 74(103, 120), 76 (148), 78(133—136), 79(129, 134, 137—139, 141), 80(142), 82(145, 148), 99, 100(191), 109 (217), 116(247), 118(247, 253, 254), 123—128, 130(1), 133(19), 142(25—30), 143(27, 30), 148(10, 19, 21, 36, 42), 154(64, 66, 67, 70, 77), 155(66, 67, 70), 156(28), 157 (28, 70), 158(66), 162(88), 165(111), 170 (122), 172(122, 123), 173(122), 174(124), 193(66, 160, 161, 167), 194(160, 161), 195(77), 196(77, 164), 197(160), 201—204, 210(6), 220(30), 221(6, 30), 226(26), 247(127, 128, 134, 157, 164), 256(127, 128), 262(134), 279(128, 164), 281(128, 180), 287—290, 319(47), 320(48, 126—129), 321(49), 322(126—129), 323(49, 130), 325, 326(54), 329(67), 334(219), 346, 347(67), 355(228, 229), 360(135, 137, 141, 143, 147), 361(137, 147), 366 (105), 371, 372(112), 383—387
- Вишнякова Т. П. 122(275), 128
- Власова Е. С. 45 (101), 65(101, 107), 66(112), 67(101, 107, 112), 124, 165(111), 203
- Волков В. И. 361(145), 385
- Волкова Л. М. 153(57), 202
- Вольфсон С. А. 314(37), 374(37, 160), 375, 382(37), 383, 386
- Воробьев Ю. П. 312(179), 386
- Выгодский Я. С. 15, 21(27, 28), 28(50, 51), 30, 109(217), 126, 226(26), 247(157), 288, 290, 325, 326(54), 329(67), 334(219), 346, 347(67), 366(105), 384—386
- Гаврилина Р. С. 23(36), 30
- Гаврилов В. А. 23(33), 30
- Гейлорд Н. 146(37), 188(153), 204
- Гейфтер Е. Л. 115(241), 127
- Гвинберг Э. Г. 247, 279(165), 290
- Гладковский Г. А. 61(86), 124
- Голдинг Б. 169(116), 203
- Голдовский Е. А. 247, 283(148), 290
- Голодова К. Т. 163(90), 203, 379 (165), 386
- Голубев В. В. 170(120), 203
- Голубева И. А. 122(275), 128
- Гольдин Г. С. 113(262), 127, 356(189), 386
- Горбачёва В. О. 133, 137(8), 201
- Горохова Г. Е. 247, 283(148), 290
- Грасси Н. 210(8), 240(98), 287, 289
- Грибкова П. Н. 102, 105(202), 126, 154, 156(72), 203, 360, 361(136), 385
- Гурвич Л. В. 293, 294(12), 383
- Давыдов Б. Э. 102(199, 200), 126
- Давыдова В. Ф. 371, 372 (112), 385
- Давыдова С. Л. 247, 278(161), 290
- Данилов В. Г. 312(179), 323, 324(51), 383, 386
- Деборин М. Т. 79(138), 125
- Дегтева Т. Г. 247, 249(118), 289
- Демидова Т. В. 101(197), 126
- Долгоплоск Б. А. 112(221), 126, 163(90), 203, 230, 231(107), 234, 235(68), 240(107), 244(105, 107), 247, 283(148), 288—290, 373(163, 166), 374(163), 379 (164—166), 380(166), 386
- Дорошенко Ю. Е. 162, 165(89), 203, 227(182), 291, 309, 310(30), 327(60), 383, 384
- Драбкин И. А. 102(200), 126
- Дралюк Г. В. 247(167), 290
- Дулова В. Г. 122(255), 127
- Дьяченко А. В. 327, 330, 332, 336, 337, 339(75), 384
- Егорова Ю. В. 376(119), 385
- Епиколопан Н. С. 63(84), 124, 314(37), 374(37, 160), 375, 382(37), 383, 386
- Ерусалимский Б. Л. 244(105), 289, 379 (164), 386
- Жданов А. А. 122(255), 127, 247, 268(146), 290, 381(162), 386
- Жигач А. Ф. 112(227), 113(231, 262), 115 (227), 127, 356(189, 197), 386
- Журавлева И. В. 220, 221(30), 234(166), 247(127, 128, 166), 256(127, 128), 279, 281(128, 166), 288—290, 320(48), 323 (130), 383, 385
- Зайцев В. И. 15, 21(27), 30, 226(26), 247(157), 288, 290, 325, 326 (54) 366(105), 384, 385
- Замятина В. А. 112(224, 225, 226), 114 (233, 234, 235, 236, 264), 115(225, 226), 126, 127, 355(90, 190), 363(190), 384, 386
- Захаренко Н. В. 23(36), 30
- Зеленецкий А. Н. 333, 358(182), 386
- Зимакова Е. А. 118(248), 123(278), 127, 128
- Зубов В. П. 370(34), 383
- Ивамацу И. 353(86), 384
- Изыннеев А. А. 29(61), 30, 107(213, 214), 116(266, 267), 118(267), 126, 127, 327(44), 328, 339, 340(64), 356(92, 195), 357 (92), 366, 367(106), 376(151, 152), 383—386
- Исидзава И. 353(86), 384
- Искендеров М. А. 154, 155, 157(70), 203
- Кабанов В. А. 370(34), 383
- Кабачник М. И. 100, 117(243), 127
- Кавадзуки К. 353(86), 384
- Каган Е. Г. 247, 269(147), 290
- Каганова Е. Л. 247, 279(165), 290
- Каменский И. В. 316, 318(122—124), 385
- Канапец И. Ф. 23(41), 30
- Карапетьян С. С. 134(13), 202
- Каргин В. А. 8(5), 9(5, 6, 7), 13(47, 48), 23(7, 32, 40), 29, 30 131(132), 165(113), 203, 204, 244(109), 247, 278(161), 289, 290, 292(2), 370(34), 383
- Кармин А. В. 112(222), 126
- Карпов В. Л. 165(113), 203
- Карпова Г. В. 170(120), 203
- Карролл-Порчинский Ц. 27(30), 30
- Касаточкин В. И. 199(176), 204
- Кацарава З. Д. 28(60), 30
- Киссингер Х. Э. 23(43), 30, 221(49), 288
- Китайгородский А. И. 9(6), 29
- Клебанский А. Л. 61(77), 112(221), 124, 126
- Квунянц И. Л. 134(13), 202, 286(186), 290
- Коблянский Г. Г. 375, 381 (116), 385
- Ковалева К. А. 163(93) 203
- Коварская Б. М. 220(46), 247(163, 165, 167), 278(163), 279(165), 288, 290, 314(38), 383

- Козлов Л. В. 182(143), 185(143, 146), 204, 312, 313(31), 383
 Козлов П. В. 81, 82, 83(143), 125
 Колесников Г. С. 61(75, 76), 117(242), 124, 127
 Колобова Н. Е. 121(272), 128, 363(134, 227), 385, 387
 Колчина М. П. 325(52), 383
 Комарова Л. Г. 114(234, 237, 263, 264), 127, 356(192, 194), 386
 Комарова Л. И. 79(141), 125, 172(123), 204
 Кондратьев В. Н. 293, 294(12), 383
 Константинопольская М. Б. 131(132), 204
 Корчевей М. Г. 172(123), 174(124), 204
 Коршак В. В. 5, 7(1), 8(3, 4), 10, 11, 12(8), 15(14, 27, 28), 21(27, 28), 23(45), 28(50—56, 60), 29(58, 61—63), 29, 30, 31(1, 2, 3), 33, 34(3), 35(3, 12—19, 21), 36(12, 16, 21), 37(14, 16, 17, 21, 23—25), 40(24, 26), 41(27), 43(12, 17, 21, 31), 45(101, 102), 47(21, 40, 41), 53(45), 57(52), 61(67, 68, 75, 76, 80, 81), 62(67), 64(97, 101—109), 65(97, 98, 101—109), 66(112), 67(101, 103, 105—107, 112), 72(117—118), 74 (103, 119, 120), 76(148), 78(133—136), 79(129, 134, 137—139, 141), 80(142), 82(145—146, 148), 89(158, 169), 92(188), 93(178, 183), 99(188, 191—193), 100(188, 191, 195, 243), 102(202), 105(202, 205, 210), 107(212—214, 216), 108(216), 109(217), 110(80), 112(227), 113(262), 114(233, 237, 263, 264), 115 (227, 239, 265), 116 (246, 266, 267), 117(239, 243), 118(244, 246, 253, 254, 267, 271), 119(239, 251, 252), 120(251, 252, 271), 121(271—272), 123(276, 277), 123—128, 130(1), 133(19), 135, 140(18), 142(24—30), 143(27), 145(35), 148(10, 19, 21, 27, 36, 42), 154(64, 66, 67, 69, 70, 72, 74—77), 155(64, 66, 67, 69, 70), 156(28, 72, 74—76), 157(28, 70), 158(24, 66), 160, 161(82, 87), 162(82, 88), 164(18, 101), 165(111), 166(101), 170(120—122), 172(122, 123), 173(122), 174(124), 175, (126), 178(134—136), 180(138), 181(137, 138), 182(140, 143), 183(140, 142, 144), 184(144), 185(144—146), 193(66, 160, 161, 167), 194(160, 161), 195(77), 196(77, 163, 164, 166), 197 (160), 199(176), 201—204, 207(1), 210(2, 6), 220(30), 221 (6, 30), 223, 225(50), 226(26, 54), 227(54, 77, 182), 232(63), 234(67), 247(127, 128, 134, 157, 164, 168—171, 173, 175), 252 (2), 256(127, 128), 257(67), 262(134, 175), 279(128, 164), 281 (128, 180), 282 (168—171, 173), 284(181), 286(181, 184, 185, 188), 287—291, 292(3, 10), 293, 294(13), 304 (72, 81, 82), 309, 310(29, 30), 312(31, 179), 313(31), 316(122, 124), 318(122, 124), 319(47), 320(48, 126—129), 321(49), 322(126—129), 323(49, 51, 130), 324(51), 325, 326(54), 327(3, 10, 70, 75, 81, 82), 328(62, 63), 329(67), 330(70, 71, 72, 75), 332(75), 334(218, 219), 336(71, 75, 81, 83, 181), 337(71, 72, 75), 338(75, 82), 339(62, 63, 75), 340(62, 63, 84), 342(91), 346, 347(67), 348(176, 177), 352(132), 355(183, 228, 229), 356(92, 189, 192—195, 197), 357(92), 360(103, 133, 135—137, 142—144, 147), 361(136, 137, 145—147), 363(103, 133, 134, 227), 364(13, 103), 366 (105, 106), 367(71, 72, 107), 371, 372(112), 376(119, 151, 152), 378(91), 383—387
 Коршак Ю. В. 102(199, 200), 126
 Котова М. Н. 121(272), 128, 363(134), 386
 Котон М. М. 28(59), 30, 163(93), 203, 292, 327(4), 379(172), 383, 386
 Кочкин В. В. 23(33), 30
 Кравцов А. И. 23(35), 30
 Краснов Е. П. 247, 260, 261, 285(133), 290, 325, 326, 366(53), 385
 Краснянская Э. А. 93(183), 126, 196(166), 204
 Кренцель Б. А. 63(90), 102(199), 124, 126
 Кронгауз Е. С. 28(55), 30, 33, 34, 35(3), 102(202), 105(202, 205), 116(250), 119, 120(251), 123—128, 142(24), 154(72, 74), 156(28, 72, 74), 158(24), 202, 203, 234, 257(67), 247, 262(134, 175), 288, 290, 292(3), 304(72, 81, 82), 327(3, 70, 75, 81, 82), 330 (70—72, 75), 332(75), 334(218), 336(71, 75, 81, 83, 181), 337 (71, 72, 75), 338(75, 82), 339(75), 360, 361(136, 144), 367(71, 72, 107), 383—387
 Кропачева Е. Н. 163(90), 203, 379(165), 387
 Круковский С. П. 115(240), 118, 120, 121(271), 127, 128 160, 161(87), 203, 360, 363(103, 133), 364(103), 385
 Кувшинский Е. В. 23(34), 30
 Кудрявцев Г. И. 173(125), 204
 Кудрявцев Ю. П. 199(176), 204
 Кузьминский А. С. 247(118, 148), 249 (118), 283(148), 289, 290
 Кульчицкий В. И. 174(124), 204
 Кураков Г. А. 355(187), 386
 Курашев В. В. 29(61), 30, 100(195, 243), 107(213), 116(267), 117(243), 118(244, 267), 126, 127, 182, 185(143), 204, 328, 339, 340(63), 356(195), 376(151, 152), 384, 386, 387
 Курашева Н. А. 122(255), 127, 247, 268(146), 290
 Кухарская Э. В. 99(193), 126, 355(183), 386
 Лайус Л. А. 27, 28(49), 30, 105, 106(279), 128, 348, 349, 351 (170), 386
 Лебедев Н. Н. 61(68), 124
 Лебедев С. В. 375, 381(116), 385
 Левантовская И. И. 247 (167), 290
 Левин И. И. 282(176), 290
 Леононький Б. И. 333, 358(182), 386
 Логунова В. И. 247, 260, 261, 285(133), 290, 325, 326, 366(53), 383
 Локшин Б. В. 79(141), 125, 160, 161(87), 203, 304(72), 320, 322 (128), 330, 337(72), 360, 363(133), 367(72), 384, 385
 Лопатина Г. П. 118(244), 127
 Лунёва Л. К. 119, 120(251), 127
 Майзус З. К. 239, 245, 247(103), 271(103, 190), 289, 291
 Макаркин В. А. 183(142), 204
 Максимов А. Д. 327(44), 383
 Манделькern Л. 21(16), 24, 25(22), 30, 185(147), 204
 Манучарова И. Ф. 116(266), 127, 148(10), 201, 321, 323(49), 356, 357(92), 383, 384

- Марк Г. 146(37), 188(153), 204
 Марупов М. А. 244(109), 289
 Матвеева Н. Г. 37, 40(24), 89(169), 123, 126, 247, 282(170), 290
 Медведев В. А. 293, 294(12), 383
 Медведь Т. Я. 100, 117(243), 127
 Мелвил Г. 8(2), 29, 292(1), 383
 Мельникова Е. П. 61(86), 124
 Мжельский А. И. 15, 21(28), 30
 Миловская Е. Б. 244(105), 289, 379(164), 386
 МIRONENKO Т. И. 61(77), 124
 Михайлов Б. М. 355(191), 386
 Михайлов Н. В. 133, 137(8), 201
 Михайлова З. В. 247, 279(165), 290
 Мозгова К. К. 154, 156(76), 170(121), 203, 247, 282(168, 169), 290, 293, 294(13), 348(176, 177), 364(13), 376(119), 383, 385, 386
 Моисеев Б. М. 237(93), 289
 Морозова Д. Т. 118(253), 127, 361(146), 385
 Муромова Р. С. 101(197), 126
 Мягков В. А. 355(187), 386

 Нейман М. Б. 247(163, 167), 278(163), 290, 314(38), 383
 Немировская И. Б. 28(55), 30
 Неницеску К. Д. 53(46), 123, 130(3), 201
 Новиков С. Н. 247, 269(147), 290
 Новожилова А. В. 23(42), 30
 Нудельман Р. Э. 47(43), 123
 Ньюмен С. Б. 23(43), 30, 221(49), 288

 Овакимян Г. Б. 101(197), 126
 Орлов В. А. 247, 257 (129), 289
 Осьминская А. Т. 234, 235(68), 288, 373, 374(163), 386
 Оттен В. Ф. 163(90), 203, 379(165), 386

 Павлов А. И. 29(58), 30, 105(210), 126, 154, 156(75), 203, 329(65), 342, 378(91), 384
 Павлова С. А. 355(186), 386
 Панкратов В. А. 28(54), 30, 78(134, 135), 79(134), 80(142), 125, 133(19), 142, 143 (27), 148(10, 19, 27), 201, 202, 247, 256, 279, 281 (128), 289, 321, 323(49), 383
 Папава Г. Ш. 355(228, 229), 387
 Паписов И. М. 370(34), 383
 Папков В. С. 237(92), 289, 381(162), 386
 Пасынский А. Г. 98(185), 126
 Паушкин Я. М. 122(275), 128
 Пахомов В. И. 355(186), 386
 Перепёлкин А. Н. 81, 82, 83(143), 125
 Петров Г. С. 247, 249(120), 289
 Платэ Н. А. 247, 278(161), 290
 Позднякова О. Ф. 215(40), 288
 Полинг Л. 294, 295(15), 383
 Полякова А. М. 57(52), 121(272), 124, 128, 363 (134, 227), 385, 387
 Полякова Т. А. 247, 260, 261, 285 (133), 290, 325, 326, 366(53), 383
 Попов А. Г. 234, 235(68), 288, 373, 374(163), 386
 Праведников А. Н. 247, 269(147), 290, 379(173), 386
 Пригожина М. П. 115(265), 127, 356(193), 386
 Прохорова Л. К. 348, 349, 351(170), 379 (172), 386

 Ратнер С. Б. 23(42), 30
 Рафиков С. Р. 92, 99, 100(188), 114(236), 126, 127 170(120), 203 220, 221(30), 234(166), 247(127, 128, 146, 166, 171), 256(127, 128) 268(146), 279, 281 (128, 166), 282(171), 286(185), 288—291, 320(48, 127—129), 322(127—129), 323(130), 383—385
 Регель В. Р. 215(40), 288
 Роговин Э. А. 286 (186), 290
 Рогожин С. В. 361(145), 385
 Родионова Е. Ф. 117(242), 127
 Родэ В. В. 220, 221(30), 234(166), 247(115, 127, 128, 134, 146, 166, 175), 256(127, 128), 262(134, 175), 268(146), 279, 281 (128, 166), 288—290, 304(82), 320(48, 128), 322(128), 323(130), 327(75, 82), 330, 332(75), 336(75, 83), 337(75), 338(75, 82), 339(75), 383—385
 Розенштейн Л. Д. 102(200), 126
 Романова З. В. 154, 155(69), 181(137) 203, 204
 Рудаков А. П. 27(49), 28(49, 59), 30, 105, 106(279), 128, 348—350(170), 386
 Русанов А. Л. 28(55, 60), 30, 154(74), 156(74), 203, 247, 262(134, 175), 290, 304(72, 82, 327(81), 330(71, 72), 336(71, 83, 181), 337(71, 72), 338(82), 367(71, 72, 107), 384—386
 Рыжов Н. Г. 23(35), 30
 Рымашевская Ю. 286(186), 290

 Савинов В. М. 247, 260, 261, 285 (133), 290, 325, 326, 366(53), 383
 Салазкин С. Н. 15(14, 27), 21(27), 22(14), 28(53), 30, 78(136), 79 (129, 139, 141), 125, 148(36, 42), 202, 220, 221(30), 247, 256 (127), 288, 289, 320(48), 323(130), 383, 385
 Самойлов С. М. 131(132), 204
 Самсонова В. Г. 327(44), 383
 Сарипвили И. Г. 112(227), 113(231, 262), 115(227), 127, 356(189, 197), 386
 Седов Л. Н. 47(42), 123
 Седова И. М. 247, 249(118), 289
 Семенов Г. С. 23(35), 30
 Семенов Н. Н. 235, 240, 271(70), 288
 Сергеев В. А. 43(31), 61, 62(67), 123—124, 227(77), 289, 309, 310(29, 30), 312(31, 179), 313(31), 323, 324(51), 383, 386
 Сидорович А. В. 23(34), 30
 Силинг С. А. 170, 172, 173 (122), 204, 281(180), 290, 320, 322(126), 385
 Скибида И. П. 271(190), 291
 Скуратов С. М. 325(52), 383
 Сладков А. М. 119, 120(251), 127, 199(176), 204
 Словохотова Н. А. 244(109), 289
 Слонимский Г. Л. 9(6, 7), 13(47, 48), 15(12, 14, 27, 28), 21(12, 27, 28), 22(14), 23(7), 29, 30, 79(139), 125, 148(42), 202, 234(67), 237(92), 257(67), 288, 289, 381(162), 386
 Соболева Т. А. 74(119), 125
 Соболевский М. В. 112(227), 113(231, 262), 115(227), 127, 356 (189, 197), 386
 Соколов А. Д. 23(38), 30
 Соколов Л. Б. 247, 260, 261, 285(133), 290, 325, 326, 366(53), 385
 Соловьева Л. К. 43, 47, 48, 49(20), 123, 154, 155, 157(65), 202, 308(125), 316, 318(122—125), 385

Сосин С. Л. 61(80, 81), 123(276, 277), 124, 128, 145(35), 164, 166(101), 202, 203, 212, 215(41), 288, 351(132), 385
Станкевич И. В. 304, 327(81), 336(81,83), 384

Стрижкова А. С. 247, 279(165), 290
Суворов А. Л. 116, 122(249), 127
Сурикова М. А. 107(212), 127, 328, 339, 340(62), 384
Сучкова М. Д. 57(52), 124, 363(227), 387
Сущенцова Ф. Ф. 355(187), 387

Талмуд Б. А. 98(185), 126
Талмуд Д. Л. 98(185), 126
Тараканов О. Г. 247, 257(129), 289
Тарасов В. В. 164(104), 203
Таурина О. Ф. 316, 318(123), 385
Твердохлебова И. И. 355(186), 386
Телешов Э. Н. 379(173), 386
Тепляков М. М. 29(62, 63), 30, 107, 108 (216), 126, 226(40), 227(54, 173, 182), 247, 282(173), 288, 290, 291, 327(44), 340(84), 383, 384
Тинякова Е. И. 230, 231, 240, 244(107), 289, 373, 379, 380(166), 386
Топчиев А. В. 63(90), 102(199), 124, 126
Травникова А. П. 334(218), 387
Тугуши Д. С. 28(60), 30
Тур Д. Р. 28(56), 30

Уолкер Е. 191(157), 204
Уолл Л. А. 210, 221(7), 287
Уотерс У. 240(97), 289
Усенбаев К. 199(176), 204
Устинов С. 247, 249(120), 289
Уткина С. И. 316, 318(124), 385

Федотова О. Я. 47(42), 123
Федорова Л. С. 117(242), 127, 154, 156(76), 203, 348(176, 177), 386
Федорова Р. Д. 29(62, 63), 30, 107, 108 (216), 126, 226(40), 227(54, 173, 182), 247, 282(173), 288, 290, 291, 340(84), 384
Фихтенгольц В. С. 112(221, 222), 126
Фомина З. Я. 320, 322(127—129), 385
Фомина Л. П. 112(221), 126
Франкевич Е. Л. 293, 294(12), 383
Френкель М. Д. 23(42), 30
Фролова З. М. 113(262), 127, 356(189), 386
Фрунзе Т. М. 29(61), 30, 35(12, 14—19, 21), 36(12, 16, 21), 37(14, 16, 17, 21, 24, 25), 40(24), 41(27), 43(12, 17, 21), 47(21), 64, 65, 67, 74(103), 82(146), 89(158, 169), 93(178, 183), 99(191—193), 100(191, 195, 243), 107(212—214), 116(266, 267), 117(243), 118(244, 267), 123—128, 140(18), 142, 143(30), 154(66), 155(66,

69), 158(66), 164(18), 178(134—136), 180(138), 181(137, 138), 182 (143), 183 (142, 144), 185(143, 144, 146), 193(66), 196(163, 166), 202—204, 210(2), 247 (170), 252(2), 282(170), 286(184), 287, 290, 291, 328(62, 63), 355(183), 356(92, 195), 366, 367 (106), 376(151, 152), 384—386

Хаит Э. 286(186), 290
Хамидов Х. А. 247, 249(118), 289
Харламов В. В. 154, 155, 157(70), 202
Харчевникова А. В. 61(75), 124
Хитаришвили И. С. 355(228), 387
Хобин Т. П. 122(258), 127
Ху Чин-мей 100, 117(243), 127

Цейтлин Г. М. 29(58), 30, 105(210), 126, 154, 156 (75), 203 329(65), 341, 342, 378(91), 384
Цетлин Б. Л. 23(33), 30, 114(236), 127, 170(120), 203
Циперштейн М. А. 61(68), 124
Цискаришвили П. Д. 355(228, 229), 387

Челнокова Г. Н. 37(23), 123, 185(145), 204, 286(188), 290
Чернова Л. М. 23(40), 30
Чернышев Е. А. 112(222), 126
Чжао Сян-цзунь 170(120), 203
Чибисова Е. И. 247, 279(165), 290
Чикишев Ю. Т. 114(236), 127, 212, 215(41), 288
Чистякова М. В. 61(80), 124
Чурсина Л. М. 114(235), 127

Шадинг М. Н. 23(32), 30
Шварц Е. Ю. 112(221), 126
Шейна В. Е. 119, 120 (251, 252), 128, 360(144), 385
Штиков В. К. 227(77), 289, 309, 310(29), 383
Школина М. А. 185(145), 204, 247, 282 (168, 169), 286(188), 290, 291
Штаудингер Г. 247(156), 290, 381, 382 (115), 385

Эммануэль Н. М. 239, 245, 247 (103), 271(103, 190), 289, 291

Юдин Б. Н. 28(51), 30

Яковлева В. Н. 271(190), 291
Якубович А. Я. 134(13), 202
Якушкина С. Е. 112(220, 223), 126, 381 (162), 386
Ямпольская М. А. 247, 278(161), 290
Яновский Ю. Г. 23(40), 30

Abramo S. V. 346, 347(85), 384
Aélion R. 35, 47(9), 89, 93(154), 123, 125
Aftergut S. 121(273), 128
Aggarwal S. L. 43(30), 123, 151, 155(47), 202
Allcock H. R. 239(78), 289, 313, 369(33), 383
Allen S. J. 186(150), 204
Amagi I. 365(104), 385

Ambrose E. J. 89(152), 125
Anderson D. A. 237(80), 289
Anderson D. R. 350, 352(45), 383
Anderson H. C. 214(154), 215, 216(155), 237(85, 86), 247(154, 155), 289, 290, 317(43), 383
Arimoto F. S. 122(274), 128
Arond L. A. 146(38), 202

- Bacon R. C. 228, 247, 277 (160), 290
 Bailey W. J. 163(179), 204
 Baker W. O. 43(28), 89(149, 151), 93(180), 123—126, 300, 301(21), 383
 Bamba J. 351(117), 385
 Bamford C. H. 90(170, 171), 125
 Bamford W. R. 116(268), 127
 Banks R. E. 247, 248 (116), 289
 Barlow M. 13(10), 29, 197(169), 204
 Barnaebo A. E. 75—77(131), 125, 176, 177 (128), 204
 Barr D. A. 57(49) 123, 353(89), 384
 Batrolin M. 247, 269, 284(149), 290
 Bastien J. J. 151(49), 202
 Batzer H. 71(116), 124
 Baum G. A. 122(256), 127
 Bawn C. E. H. 27(29), 30, 190, 199(168), 204, 293, 294(11), 383
 Beachell H. C. 325(55), 384
 Beamman R. G. 14(11), 29, 44(33, 35), 45, 47(33), 65(99), 123, 124
 Bedon H. D. 89(160), 125
 Bekkedahl N. 22(17), 30
 Bell V. L. 331, 344(77), 345, 346(214), 384, 387
 Benevise J. P. 247(117), 289
 Bennett M. 58(56), 124, 304(211), 387
 Bent H. A. 165, 167(114), 203
 Berr C. E. 346, 347(85), 378, 379(158), 384, 386
 Bieron J. F. 247, 249(137), 290
 Biggs B. S. 89(167), 125
 Bilbo A. 59(11, 62), 123, 124
 Bilow N. 60(66), 124, 382(213), 387
 Birchall J. M. 247, 248(116), 287
 Bircumshaw L. L. 163(97), 203
 Birtwistle W. K. 76(130), 125
 Black W. B. 220(56), 288, 325, 327(59), 384
 Block B. P. 122(259), 127, 160(81, 83), 161(84), 203, 360(139), 363(138, 139), 385
 Bloomfield J. J. 116(238), 127, 356(196), 386
 Boehm H. P. 166(100), 203
 Bolz L. H. 143, 144(32), 202
 Bonnot J. 31(6), 123, 292(7), 383
 Bourell-Maladiere P. 89(156), 125
 Bower G. 376, 377(149), 385
 Boy R. E. 64(111), 124
 Boyd R. H. 26(21), 30
 Bradford J. L. 114(232), 127
 Bradt P. 59(65), 123
 Bram J. 235(72), 289
 Brauner G. M. 23(44), 30
 Brenner I. B. 316(42), 383
 Brenner S. A. 134, 136(12), 202
 Brenner W. 169(117), 203
 Brill R. 89(150), 91(177), 125—126
 Brown D. W. 153(53), 202, 232(62), 233(64), 288
 Brown G. P. 121(273), 128
 Brown J. F. 164(99), 203, 247, 269(150), 290, 355(185), 386
 Brown R. G. 143(34), 202
 Bruck S. D. 247, 264(140, 141), 290, 378, 379(157), 386
 Bruson S. 163(178), 203
 Brydson J. A. 118(245), 127
 Buerger M. J. 164(103), 203
 Bunn C. W. 24(24), 30, 67(113), 89(153, 166), 91(176), 124—126, 165(112), 191, 192(158), 199(174), 204, 304(198), 386
 Burrows R. C. 63(92), 124
 Busch H. 154, 155(68), 202
 Bushman C. J. 153(55), 202
 Buvet R. 304(202), 387
 Caldwell J. R. 82, 84, 87(144), 125, 146(39, 40, 41), 202
 Campbell T. 61(82), 82, 86(147), 124, 125, 147(43), 149(43, 46), 202
 Campbell H. N. 71(114), 124
 Cannepin A. 98(184), 126
 Cannon C. G. 91, 95(175), 125
 Caporiccio G. 57(53), 123
 Carlson J. M. 75(132), 125
 Carothers W. H. 165(110), 203, 247, 253 (122, 123, 124), 260(124), 289
 Carpenter A. S. 75(121), 124
 Carroll B. 237(79), 289
 Casey D. J. 377(153), 386
 Casey K. 151(48), 202
 Cassidy J. P. 61, 110(73), 124
 Cates D. 210(15, 16), 281(16), 287
 Cavender J. V. 153(55), 202
 Chalmers W. 235(71), 289
 Champetier G. 35, 47(9), 36(22), 89(154, 168), 92(22), 93(22, 154), 123—125
 Chandler L. B. 92, 98(186), 126
 Chapiro A. 165(1136), 203
 Charles A. 165(113a), 203
 Chen C. S. H. 13(11), 29, 224(53), 288
 Chiklis C. K. 214, 247, 257(132), 290
 Chiu I. 210(18), 215, 217(59), 222(39), 225(59), 283(178), 287, 288, 290, 300, 301, 369(22), 383
 Christensen R. G. 362(100), 384
 Clalsson S. 58(59), 123
 Clark J. E. 220(45), 288
 Coats A. W. 237(91), 289
 Coffey D. 186(149), 204
 Cogdell J. E. 62, 63(87), 124
 Cohen M. S. 113(230), 127, 357(93), 358(98), 384
 Cohen S. M. 160(183), 204
 Cole T. B. 333(188), 386
 Coleman D. 186(151), 204
 Conley R. T. 247, 249(135, 137), 290
 Considine W. J. 122(256), 127
 Cook J. G. 76(127), 125
 Cooper W. 21, 23(64), 30, 63(89), 124
 Corey R. B. 89(155), 125
 Coulson C. A. 89(157), 125
 Cox J. W. 212, 216 (28), 288
 Cox R. H. 64(111), 124
 Cramer, F. B. 44(35), 123
 Dainton F. S. 238(76), 289
 Dammont F. R. 61(78), 124
 Danusso F. 197(170), 198(171, 172), 204
 Dawans F. 105(211), 126, 163, 164(98), 203, 330(69), 334(69, 216), 340, 341(216), 344, 379(69), 384, 387
 Delman A. D. 217, 218(35), 288, 354(167), 386
 Denison R. 24(31), 30, 132(5), 201
 Desirani Y. 59(63), 123
 Deusen van, R. L. 335, 370(220), 387
 Dickson J. T. 46(127), 75(96), 76(127), 124—125, 154, 155(63), 202
 Doak R. W. 71(114), 124

- Dole M. 21(15), 24(25), 30
 Doubl I. 210(11), 287
 Doyle C. D. 210(19), 217(58), 225(52), 237(95), 246(113), 288, 289, 309(121), 385
 Drew H. D. K. 71(115), 124
 Durrell N. S. 56(48), 123

 Eareckson W. M. 157(78), 203
 Eaves D. E. 21, 23(64), 30, 63(89), 124
 Eby R. K. 143(32, 34), 144(32), 202
 Economy J. 163(179), 204
 Edgar O. B. 304(199), 386
 Edwards G. A. 304(200), 387
 Edwards W. M. 346, 347(85), 384
 Ehlers G. F. L. 353, 354(88), 384
 Ehrlich G. G. 166(107), 203
 Eirich F. K. 58(61), 124, 231(61), 288
 Elliott A. 89(152), 125
 Elston C. T. 151(48), 202
 Endres G. F. 58, 63(54), 123
 Endrey A. I. 346, 347(85), 384
 Erickson C. L. 154, 155(62), 202
 Erickson K. H. 89(167), 125
 Errede L. A. 61(72, 73, 74 79), 110(73, 79), 124
 Erdey I. 210, 211(10, 24), 287, 288
 Etienne Y. 149(45), 202
 Eustance J. W. 58, 63(54), 124, 164(99), 203, 247, 269(150), 290, 355(185), 386
 Evans R. D. 13, 23(18a), 30, 134(11), 176, 182, 183(130), 202, 204

 Fancher J. A. 63(94), 124, 134, 137(16), 202
 Faris B. E. 92, 98(186), 126
 Farthing A. C. 63(91), 124
 Faton J. G. 24(31), 30, 132(5), 201
 Faucker J. A. 61, 62(69), 124
 Fein M. M. 357(93), 384
 Fetters L. J. 294(14), 383
 Flory P. J. 13(18a), 23(18a, 19), 30, 44(37), 76(125), 89(160), 123, 125, 131(4), 134(11), 144(52), 145(50), 176(130), 182, 183(130), 186(148), 201, 202, 204
 Foldi V. S. 82, 86(147), 125, 147, 149(43), 202
 Ford R. W. 151(49), 202
 Fordham S. 116(268), 127
 Forster R. T. 107(215), 126
 Fox H. 247, 266(144), 290
 Fox T. G. 175(127), 204
 Frazer A. H. 210, 211, 215, 216(22), 288
 Freeman E. S. 237(79, 80), 289
 Freeman I. 376, 377(149), 385
 Frey D. A. 304(209), 387
 Frosh C. J. 89(167), 125
 Frost L. 376, 377 (149), 385
 Fukami A. 347(169), 354(171), 386
 Fuller C. S. 43(28), 89(149, 151), 93(180), 123, 125, 126, 154, 155 (62), 202
 Fuoss R. M. 237(82), 289

 Garrett R. K. 146(38), 202
 Gatti G. 132, 133(7), 201
 Gaube E. 43(29), 123
 Gaudemaris G. P. de 105(207), 126, 332(79), 335(230), 384, 387
 Gaylord N. G. 163(91), 203
 Geczy I. 44, 47(32), 123
 Gee G. 165(109), 203
 Gehm R. 58(58, 59), 124
 Gianotti G. 198(171, 172), 204
 Gilbert J. B. 300, 301, 303(20), 383

 Gillham J. K. 23(39), 30, 210(17), 213(21), 227(57), 287, 288, 302, 303, 319, 320, 323, 324(40), 371, 372(111), 383, 385
 Gokeen U. 210, 281(16), 287
 Goldberg E. P. 61(83), 124
 Golden I. N. 63(95), 124
 Golden J. H. 314, 315(36), 383
 Goldfarb O. J. 244(110), 289
 Goldfinger G. 304(200), 387
 Grams E. 43(29), 123
 Grassie N. 240(96), 289
 Gray A. P. 358(95), 384
 Green J. 113(230), 127, 357(93, 94), 358(94, 98), 359, 360(94), 384
 Gregorian R. 61(74), 124
 Glolles W. 247, 257, 258(131), 290
 Growe B. F. 63(92), 124
 Guenther F. O. 355(184), 386
 Guidard R. 247, 269, 284(149), 290
 Guyot A. 247(117, 149), 269, 284(149), 289, 290

 Haberland G. G. 186, 188(152), 204
 Hachihama M. 336, 338(118), 385
 Hale W. F. 75—77(131), 125, 176, 177(128), 204
 Hall H. K. 23(19), 30, 44(37), 123
 Hanby W. E. 90(170, 171), 125
 Happey F. 90(170, 171), 125
 Hardestry R. H. 62, 63(87), 124
 Harding J. H. 247, 282(162), 290
 Hart V. E. 232(62), 240(101), 288, 289, 300, 301, 302(23), 383
 Hartzell G. E. 304(208), 387
 Hasegawa M. 304(209), 387
 Haszeldine R. N. 57(49), 123, 247, 248(116), 289, 353(89), 384
 Haven A. C. 122(274), 128
 Haworth W. H. 71(115), 124
 Hay A. S. 58, 63(54), 124
 Hayes R. A. 44(38), 123
 Heacock I. F. 378, 379(158), 386
 Heller J. 13(10), 29, 197(169), 204
 Hellman M. 59(11, 62, 64), 123, 124, 153(53), 202
 Hendricks S. B. 164(103), 203
 Hergenrother P. M. 329, 331, 343, 372 (78), 384
 Hermes W. H. 163(179), 204
 Heuer W. 165(108), 203
 Heying T. L. 358(95), 384
 Hickam W. M. 247, 270(151), 290
 Hill E. 146(39, 40), 202
 Hill J. W. 63(93), 124, 155(110), 203, 247, 253(123), 289
 Hill R. 35, 43, 47(10), 65, 67(110), 99, 100(190), 123—126, 142, 143, 155, 165(22), 202, 304(199), 386
 Hirotaro K. 210(13), 287
 Hirsch S. S. 304(25), 383
 Hoeg D. F. 61(83), 124
 Hoffman R. 115(229), 127
 Hofmann U. 166(100), 203
 Holmes D. R. 89(166), 125
 Holovka J. M. 350, 352(45), 383
 Holsten I. R. 331(73), 384
 Holzmuller W. 190(156), 204
 Hopwood S. 61(74), 124
 Horovitz E. 210(23), 288, 362(100), 384
 Horovitz H. H. 225(51), 246(112), 288, 289
 Houtz R. C. 93(182), 126, 163(96), 203

- Hoyt J. 61(74), 124
 Hsu L. C. 304(205), 387
 Huff T. 153(55), 202
 Huggill H. P. W. 76(127), 125
 Huggins M. L. 89(159), 125
 Hunt C. F. 160(183), 204
 Hunter D. N. 364(221), 387

 Iennen J. J. 89(164), 125
 Igarashi S. 210, 213, 222(14), 287, 313, 314(35), 373(113), 374(35), 381, 382(161), 383, 385, 386
 Ikeda K. 154, 155, 156(59), 202, 351(117), 385
 Illers K. H. 178(133), 204
 Imai I. 329(68), 384
 Inoy I. 361, 362(99), 384
 Ioda N. 154, 156(59), 202, 328, 333(80), 351(117), 384, 385
 Ivin K. J. 238(76), 289
 Iwakura I. 329(68), 384
 Izard E. F. 75(122), 76(126), 93(179), 125—126, 142, 143, 181, 183(23), 202

 Jaacks V. 374, 375(114), 385
 Jackson J. B. 145, 155(50), 202
 Jackson W. J. 82, 84, 87(144), 125, 146(41), 202
 Jackson W. M. 247, 249(135), 290
 Jayarman H. 285(183), 291
 Jeffreys K. D. 220, 247, 249, 251(119), 289, 309(28), 383
 Jellinek H. H. G. 220(45, 47), 288
 Jenkins L. T. 247, 257, 281(130), 290
 Jewell R. A. 331(77, 174), 344(77), 384, 386
 Johns J. B. 247, 263(139), 290
 Jones J. I. 29(57), 30, 105, 106(208), 126, 154, 156(73), 203, 329(66), 384
 Jozefowicz M. 304(202), 387
 Justin J. 24(31), 30, 132(5), 201

 Kachi H. 220(47), 288
 Kambe H. 210, 213, 222(14), 287, 313, 314(35), 373(113), 374(35), 381, 382(161), 383, 385, 386
 Kamerbeek B. 247, 257, 258(131), 290
 Kanig G. 134, 136(12), 202
 Kass R. E. 160(183), 204
 Katchman A. 164(99), 203, 247, 269(150), 290, 355(185), 386
 Kaz D. 169(118), 203
 Ke B. 97, 98(261), 127, 136, 137(15), 144, 145, 186(51), 202, 221(44), 237(84), 283, 289
 Keefer E. H. 89(160), 125
 Kelly I. J. 217, 218(35), 288
 Kern W. 58(58, 59), 124, 199(177), 204
 Kershner L. 285(183), 291
 Kinoshita Y. 91, 95(172), 125
 Kipling I. I. 300, 301, 303(20), 383
 Kirk R. E. 163(94), 203
 Kiser K. M. 164(99), 203, 247, 269(150), 290, 355(185), 386
 Knoll N. 61(72), 124
 Kobayashi H. 247, 282(172), 290
 Koch F. W. 154, 155(60), 202, 304(203), 387
 Kockott D. 176(131), 204
 Koda K. 134(14), 202
 Kohl C. F. 360(97), 384
 Kores G. H. 247, 257, 258(131), 290
 Kossler I. 163(91), 203

 Kotloby A. F. 357(93), 384
 Kovacic P. 154, 155(60), 202, 304(203, 204, 205), 387
 Kovacs H. H. 354(157), 386
 Krantz K. W. 164(99), 203, 247, 269(150), 290, 355(185), 386
 Kurihara M. 154—156(59), 202, 328, 333(80), 351(117), 384, 385

 Lancaster J. M. 297, 304, 305, 306, 308, 366, 368, 369(24), 383
 Lapalucci T. Z. 120(270), 128, 161(85), 203, 363(140), 385
 Laubengayer A. W. 166(107), 203
 Lee H. T. 237(81, 87), 247(125, 126), 253(125), 255(126), 289
 Lefébre G. 31(6, 7), 58(60), 123, 124, 292(6), 383
 Levi D. W. 210(20), 237(20, 81, 87, 88), 244, 246(111), 283, 289
 Levine H. H. 329, 331, 343, 372(78), 384
 Lewis A. F. 213(21), 288, 371, 372(111), 385
 Lewis J. R. 93(181), 126
 Liliquist M. R. 304(25), 331(73), 383, 384
 Lipscomb W. N. 115(229), 127
 Lochte H. W. 247, 263(138), 290
 Loeffler M. H. 247, 270(151), 290
 Loosen K. 161(86), 203
 London F. 189(155), 204
 Long F. 304, 305(207), 387
 Lord E. W. 61(85), 124
 Loshaek S. 170, 172(119), 203
 Lowe A. R. 76(128), 125
 Lunk H. E. 305(19), 383
 Lusk D. I. 61(83), 124
 Lüssi H. 238, 239(75), 289
 Lyman D. J. 13(10), 29, 197(169), 204

 Macskasy H. 210, 211(24), 288
 Madorsky S. L. 210(5), 213(5, 153), 217, 219(31, 32), 233(64, 66), 235(66), 239(102), 240(99—101, 104), 241(99, 100), 242(102), 243(100, 106), 245(102), 247(153), 283(177), 287—290, 292(9), 296, 297(17), 299(17, 18), 300(17, 23), 301(23), 302(23, 32), 309(27), 313, 314(32), 368(17), 371(108—110), 373(120), 381(108), 383—385
 Magat E. E. 92, 98(186), 126
 Magat M. 165, 166, 182(141), 204
 Magill J. H. 13(65), 30, 132(6), 201
 Mainen E. 378(154), 386
 Mak H. D. 151(49), 202
 Mandelkern L. 23(19), 24(23, 31), 30, 44(37), 123, 132(5), 153(53), 201—202
 Mark H. F. 58(61), 124, 192, 193(159), 204, 232(61), 288
 Markey W. H. 247, 282(174), 290
 Markhart A. H. 160(183), 204
 Martin E. V. 154, 155(68), 203
 Martin K. V. 361, 362(101), 384
 Marvel C. S. 58, 61(55), 105 (203, 206, 211), 107(203, 215), 116(238), 124, 126, 127, 154, 155(71), 163(98), 164(98, 102), 203, 286(189), 291, 292(8), 304(8, 208, 209), 327(8), 328(61), 330(69), 333(175), 334(69, 216), 335(231), 339(61), 340, 341(61, 216, 217), 344(69), 354(168), 356(196), 377(153), 379(69, 175), 383—387
 Mason J. H. 75—77(131), 125

- Matreyek W. 247, 270(152), 290
Maurer J. J. 176, 177(129), 204
Mayes N. 113(230), 127, 357(93, 94), 358(94, 98), 359, 360(94), 384
Maynard J. T. 23(20), 30
Mayo F. 247, 271(158), 290
McCoubrey J. C. 199(173), 204
McDonald K. 61(82), 124
McElhill E. A. 247, 263(139), 290
McEnaney B. 300, 301, 303(20), 383
McIntyre D. 233(65), 288
NCNaulty B. I. 247, 282(162), 290
Mejzlik J. 314(39), 383
Merker R. L. 186, 188(152), 204
Merrill S. H. 133, 135, 137(9), 201
Metzger G. 225(51), 246(112), 288, 289
Meyer K. H. 130, 131(2), 201
Meyrick J. 61(85), 124
Meyrick T. I. 186(149), 204
Michel R. H. 102(201), 126
Mighton H. R. 13(18a), 30, 134(11), 176, 182, 183 (130), 202, 204
Miller L. J. 60(66), 124, 382(213), 387
Millward B. B. 304, 305(207), 387
Mita I. 313, 314, 374(35), 381, 382(161), 383, 386
Miyake A. 89(165), 91(174), 125, 126
Mochel W. E. 21(20), 30, 247, 282 (174), 290
Mohler F. L. 59(65), 124
Morgan L. B. 61(85), 124
Mortillaro L. 304(210), 315(41), 383, 387
Moshonas M. G. 56(48), 123
Mulvaney I. 105(206), 116(238), 126-127, 354(168), 356(196), 386
Murayama N. 365(104), 385
Murphy W. A. 102(201), 126, 220(36), 288
Murphy C. B. 210(19), 217(58), 288, 309 (121), 385
Nakagawa K. 215(42), 288
Nakanishi K. 154-156(59), 202, 351(117), 385
Naqvi S. 358, 359, 360(96), 384
Natta G. 132, 133(7), 201
Neill W. K. 212, 215(27), 288
Neuse C. W. 134(14), 202
Newkirk A. E. 237(94), 239
Newsome P. T. 154(58), 202
Nichel R. H. 220(36), 288
Nishizaki S. 347(169), 354(171), 386
Nissan A. N. 89(163), 125
Nowak P. 231(55), 288
Oakes W. G. 244(108), 289
O'Brien E. L. 357(93), 384
Ocada M. 333(175), 335(231), 379(175), 386, 387
Ochynski F. W. 29(57), 30, 105, 106(208), 126, 154, 156(73), 203, 329(66), 384
Ocone L. R. 160(83), 203, 360, 363(139), 385
Olivier K. L. 346, 347(85), 384
O'Mara J. H. 233(65), 288
Othmer D. E. 163(94), 203
Overberger C. G. 146(38), 202
Pac J. 314(39), 383
Packham D. J. 332(76), 384
Pal Y. 169(117), 203
Pape N. R. 89(149), 125
Papetti S. B. 358(95), 384
Parisot A. 89(161, 162), 125
Pasquon I. 132, 133(7), 201
Paterson A. R. 152, 153(56), 202
Paulik F. 210, 211(10, 24), 287, 288
Paulik I. 210, 211(10, 24), 287, 288
Pauling L. 89(155), 125
Penski E. C. 244(110), 289
Perros T. P. 210(23), 288, 362(100), 384
Perry D. D. 358, 259, 360(96), 384
Peters E. 59(64), 124
Petrie S. E. 133, 135, 137(9), 201
Petroopoulos J. C. 13(11), 29, 224(53), 288
Pezdirtz G. F. 345, 346(214), 387
Phibbs M. K. 151(48), 202
Phillips L. N. 61(70), 124
Picklesimer L. G. 333(188), 386
Pied J. Ph. 36, 92, 93(22), 123
Plunkett R. J. 57(51), 123
Podall H. E. 120(270), 128, 161(85), 203, 363(140), 385
Poland D. 143(33), 202
Pollack S. S. 13(65), 30, 132(6), 201
Preston J. 220(56), 288, 325, 327(59), 384
Pummer W. J. 59(11, 62, 64), 123, 124, 294(14), 383
Quinn F. A. 153(53), 202
Rabilloud G. 332(79), 335(230), 384, 387
Rackley F. A. 29(57), 30, 105, 106(208), 126, 154, 156(73), 203, 329(66), 332(76), 384
Rassweiler J. H. 164(102), 203
Redfern J. P. 237(91), 289
Reding F. P. 61, 62(69), 124
Reich L. 210(20), 237(20, 81, 87-90), 245, 246(111), 288, 289
Reichel R. 334, 340, 341 (216), 387
Reinking N. H. 75-77(131), 125, 176, 177(128), 204
Reith F. E. 92, 98(186), 126
Reynolds G. A. 75(132), 125
Reynolds R. J. W. 93(181), 126
Rice K. K. 235, 240(69), 288
Richards R. B. 244(108), 289
Richardson M. J. 145(50), 202
Rickling E. 231(55), 288
Rise F. O. 235, 240(69), 288
Ritchie R. D. 247, 251, 253(121), 289, 316, 319(46), 383
Roberts D. E. 153(53), 202
Roberts R. J. 304, 305(207), 387
Rose I. B. 149(44), 202
Rose S. H. 122(259), 127, 160(81), 203, 363(138), 385
Roth E. S. 122(259), 127, 160(81), 203, 363(138), 385
Rothe M. 136, 140 (17), 202
Rugg F. M. 228, 247, 277(160), 290
Ryoji N. 329(64), 384
Salzer I. O. 237(82), 289
Salysbury L. F. 92, 98(186), 126
Saraceno A. I. 161(184), 203
Sarasohn I. M. 210, 211, 215, 216(22), 288
Scala L. C. 247, 270(151), 290
Schaeffer B. 358(95), 384

- Schaeffer R. 115(228), 127
 Schafgausen 169(118), 203
 Schaumann C. W. 122(259), 127, 160(81), 203, 363(138), 385
 Schiller A. M. 13(11), 29, 224(53), 288
 Schmidt L. 166(100), 203
 Schnell H. 196(165), 204, 286(187), 291
 Schowen R. L. 285(183), 291
 Schulken R. M. 64(111), 124
 Schwarz A. 152, 153(54), 202
 Schweitzer O. 63(88), 124
 Schwenker R. F. 23(39), 30, 210(12, 17), 213(12), 227(57), 287, 288, 302, 303, 319, 320(40), 323(40, 50), 324(40), 383
 Scott M. J. 186, 188(152), 204
 Schwarz M. 154, 155(61), 202
 Sedlak V. A. 300, 301, 302(23), 383
 Seibel M. 58(58), 124
 Sheehan W. C. 333(188), 386
 Sheppard S. E. 154(58), 202
 Sherwood J. N. 300, 301, 303(20), 383
 Shetter J. A. 55(47), 123, 189(154), 204
 Shinra K. 336, 338(118), 385
 Shono T. 336, 338(118), 385
 Shulman G. P. 237, 238(136), 247(136, 138), 249, 250(136), 263 (136, 138), 264, 266, 267 (136), 290
 Sianesi D. 57(53), 124
 Sibilia J. P. 152, 153(56), 202
 Signer R. 381(159), 387
 Sillion B. J. 105(207), 126, 332(79), 335 (230), 384, 387
 Simha R. 233(64), 235(72), 288, 289
 Simkin J. 122(259), 127, 160(81, 83), 203, 360(139), 363(138), 139), 385
 Simms B. B. 217, 218(35), 288, 354(167), 386
 Sisko A. W. 97, 98(261), 127
 Slade P. E. 247, 257, 281(130), 290
 Smith D. A. 215(43), 288
 Smith D. J. 89(166), 125
 Smith I. D. 166(107), 203
 Smith I. I. 228, 247, 277(160), 290
 Smith J. O. 247, 263(139), 290
 Smith R. W. 220(56), 288, 325, 327(59), 384
 Son S. P. 325(55), 384
 Spanagel E. W. 247, 253, 260(124), 289
 Speck S. B. 99(194), 126
 Specker H. 362(102), 384
 Spliethoff W. S. 181(139), 204
 Sprung M. M. 355(184), 386
 Sroog C. E. 106(204), 126, 346, 347(85), 384
 Starkweather H. W. 26(21), 30
 Staudinger H. 63(88), 124, 163(178), 165 (108), 203, 204, 286(187), 291, 381(159), 386
 Stein A. A. 217, 218(35), 288
 Stille J. K. 45, 64 (100), 124, 212, 214(25), 288, 331(74), 378(154), 384, 386
 Stine G. R. 181(139), 204
 Stolka M. 163(91), 203
 Straus S. 217, 219(32), 233(64, 65), 240(100, 101, 104), 241 (100), 243(100, 106), 283 (177), 288—290, 299(18), 300, 301(23), 302(23, 32), 309(27), 313, 314(32), 371 (109, 110), 378(155, 156), 383—386
 Stuart J. M. 215(43), 288
 Sunshine N. B. 58(56, 57), 124, 304(211, 212), 387
 Sweeting O. J. 43(30), 123, 151, 155(47), 202
 Szwarc M. 61(71), 124
 Takahasi M. 169(118), 203
 Takashi K. 329(64), 384
 Taoka I. 329(68), 384
 Tarim S. 210(15), 287
 Taug W. K. 212, 215(27), 288
 Tayler F. M. 163(97), 203
 Taylor E. 376, 377(149), 385
 Taylor P. 247, 266(144), 290
 Techel J. 219, 221(34), 288
 Temin S. C. 44(34), 123
 Temple R. B. 89(152), 125
 Terenzi J. E. 91(173), 126
 Tessler M. M. 247, 265(142, 143), 290, 370, 379(148), 385
 Thompson D. 243(106), 289
 Tippetts E. A. 44(36), 123
 Tobolsky A. V. 169(118), 203
 Tohyama S. 154—156(59), 202, 351(117), 385
 Toland W. G. 76(124), 124
 Tolbert T. L. 220(56), 288, 325, 327(59), 384
 Trifan D. S. 91(173), 126
 Tryon M. 362(100), 384
 Tyler G. L. 99(189), 126 143(31), 202
 Ubbeloud A. R. 199(173), 204
 Uberreiter K. 134, 136(12), 202
 Uno K. 329(68), 384
 Valko E. I. 214, 247, 257 (132), 290
 Van der Wyk A. 130, 131(2), 201
 Vaughan G. 23(64), 30, 63(89), 124
 Vassallo D. A. 215(29), 288
 Vermes R. 169(117), 203
 Vesely K. 314(39), 383
 Vodehnal I. 163(91), 203
 Vogel H. 105, 106, 107(203), 126, 154, 155(71), 203, 286(189), 291, 328, 339(61), 340, 341(61, 217), 384, 387
 Vogt L. H. 164(99), 203, 247, 269(150), 290, 355(185), 386
 Vollmert B. 210, 228, 229, 275(60), 288
 Wagner R. I. 114(232), 127
 Walker E. E. 35, 43, 47(10), 65, 67(110), 99, 100(190), 123, 124, 126, 142, 143, 155, 165(22), 202
 Wall L. A. 59(64), 124, 232(62), 233(64), 235(72), 288, 289, 294(14), 378(155, 156), 383, 386
 Wallenberger F. T. 31, 60, 93(4), 123, 292 (5), 383
 Wafield R. W. 222(38), 288
 Watkins W. W. 93(182), 126
 Westmoreland G. 56(48), 123
 Whiffen D. H. 163(97), 203
 Whinfield I. R. 154, 155(63), 202
 Whitman R. D. 61, 62(69), 124
 Whittaker K. 99(189), 126, 143(31), 202
 Whitworth C. J. 45, 46, 47(39), 123
 Wiley R. H. 23(44), 30, 146(38), 202
 Wilfong R. E. 76(123), 124
 Williams J. L. 75(132), 125
 Williamson J. R. 212, 214(25), 288, 331(74), 384
 Williamson L. 243(106), 289
 Willis C. J. 57(49), 123
 Wiloth F. 71(116), 124
 Wilson H. S. 237(82), 289

Winslow F. H. 247, 270(152), 290, 300, 301(21), 383
 Wittbecker E. L. 93(182), 126, 181(139), 204
 Wood L. A., 22(17), 30
 Woods G. F. 58(56, 57), 124, 304(211, 212), 387
 Wright B. A. 212, 216(28), 288, 297, 304, 305, 306, 308, 366, 368, 369(24), 383
 Wright W. W. 212, 216(28), 288, 297, 304(24), 305(24, 26), 306(24), 307(26), 308, 366, 368, 369(24), 383
 Wu C. 304(204), 387
 Wunderlich B. 21(15), 30, 143(33), 202
 Wyman D. P. 13(65), 30, 132(6), 201
 Yager N. S. 300, 301(21), 383
 Youngman E. A. 305(19), 383
 Zambelli A. 132, 133(7), 201
 Zimmerman J. 44(36), 123
 Zintl E. 161(86), 203
 Zuccarello R. K. 210, 213(12), 287, 323(50), 383
 Zutty N. L. 45, 46, 47(39), 123

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ *

- Алюминия окись 27
 Амиды дикарбоновых кислот 133
n-Аминофенолформальдегидный полимер, деструкция 275, 313
 Анилинформальдегидный полимер, деструкция 273, 313
 Асбест 27
- Бакелит, деструкция 273, 275
 Блоксополимеры 185 сл.
 полиэтиленадипината и полиэтиленсеба-
 цината 187
 полиэтилентерефталата и полиэтиленок-
 сида 187
 пропилена и этилена 187
 силоксановые 188
- Бор 27
 Борорганические полимеры 112 сл.,
 355 сл.
- Валентные связи, типы 189
 Винильные полимеры 35
 Водородные связи 88—91, 129, 141, 190,
 191
 Волокна 13, 27, 173, 220, 376
 Вулканизация 169
 Выход мономера при деструкции 218
- Газовыделение, кинетика 250, 256, 257,
 262, 278, 280, 326
 Гетероцепная характеристика 35 сл., 208,
 209
 Гетероцепные полимеры 62 сл.
 Гетероциклические соединения 102—104
 Гетероциклоцепные полимеры 102 сл.
 Гибкость макромолекул 198 сл.
 Глифталевая смола, деструкция 272
 Графит 165, 370
 пиролитический, деструкция 345
 свойства 27, 166
 Гуттаперча 193, 299
 деструкция 213
 свойства 25, 191
- Дериватограф 210, 211
 2,6-Диаминопиридинформальдегидный
 полимер, деструкция 274, 313
 Дианформальдегидный полимер
 деструкция 310
 строение 312
 Дикарбоновые кислоты 133
 Дилатометрия 132
 4,4'-Диоксидифенилметанформальдегид-
 ный полимер
 деструкция 310
 строение 311
 4,4'-Диоксидифенилформальдегидный по-
 лимер
 деструкция 310
 строение 311
 Дипольное взаимодействие 190
 Дипольные моменты 52, 53
 Дисперсионные силы 190, 191
 Дифенилоксидные полимеры, предельные
 рабочие температуры 239
 Дифференциальный термический анализ
 23, 97, 132, 187, 209, 211, 213, 217,
 221 сл., 226, 227, 284, 303, 315, 320, 324,
 345, 372
 Дициандиамидформальдегидный полимер,
 деструкция 274, 313
- Жесткость относительная 227, 303, 315,
 320, 324
- Индуктивные силы 190
 Инкременты атомные 48
 Инфракрасные спектры 92, 277
- Калориметрия 132
 Карбамидный полимер, деструкция 273
 Карбин 138, 199
 Карборансодержащие полимеры 113,
 356 сл.
- Каучук
 бутил-, максимальная рабочая темпе-
 ратура 230

* В настоящем указателе большинство полимеров объединено по классам (полиамиды, полиарилаты, полиимиды и т. п.). Внутри классов полимеры расположены по названиям веществ, из которых они образованы, причем в большинстве случаев указаны кислоты, а не их производные. Для некоторых полимеров (помеченных знаком *) указаны не исходные продукты, а структурные единицы между гетероциклами, в этом случае (СО) означает сополимеры.

- натуральный 193, 299
 деструкция 213, 224, 272
 максимальная рабочая температура 230
 свойства 12, 14, 16, 22, 25, 191, 192
 полидиметилфенилсилоксановый 154
 с триазинowymi кольцами, максимальная рабочая температура 230
 хлорированный, деструкция 301
 Кетоны 132
 Коксовое число 272—275, 310
 Коллаген 25
 Конформация макромолекулы 82
 Координационные полимеры (полихелаты) 33, 34, 118 сл., 360 сл.
 амидов α -пиридинтиокарбоновых кислот 361, 362
бис-(4-ацетоацетилфенил)метана 361
бис-(8-гидроксн-5-хинолил)метана 118, 361
 деструкция 382
 4,4'-диацетоацетилдифенилоксида, деструкция 274
 2,8-диметилфеноксфосфиновой кислоты 363
 деструкция 364
 свойства 118, 161, 162, 364
 2,4-диметокси-1,5-димеркаптобензола 162, 361
 α , α' -диоксисебацнновой кислоты 361
 дитоллфосфиновой кислоты, деструкция 211
 дифенилмышьяковой кислоты 363, 364
 дифенилфосфиновой кислоты 363
 деструкция 364
 зависимость термостойкости от атомного номера металла 362
 свойства 118, 120, 121, 160, 161, 364
 имидазола 121
 терефталидиацетофенона 119, 120
 4,4'-*бис*-тиошкколинамидодибензофенона, деструкция 217
n-толуолсульфокислоты 121, 363
 хинизарина 118
 деструкция 361
 α -Крезолфталеинформальдегидный полимер, деструкция 310
 Кремнийорганические полимеры 109 сл., 350 сл.
 лестничные 355
 Кремния
 двуокись 27
 карбид 27
 нитрид 27
 Кристаллизация 21, 23
 Кристалличность 152
 Лестничные полимеры 35, 137, 139, 162 сл., 200, 201, 355
 деструкция 265, 266
 Линейно-разветвленные полимеры 137, 138
 Линейно-цепные полимеры 35
 Линейные полимеры 137, 138
 Масс-спектроскопия 215
 Масс-спектрометрический термический анализ 238, 250, 263, 267
 Межмолекулярное взаимодействие 82, 189 сл.
 Меламинформальдегидный полимер, деструкция 274, 313
 Металлсодержащие полимеры 116 сл.
 Механического затухания показатель 227, 303, 315, 320, 324
 Модуль
 сдвига 170
 упругости (Юнга) 26, 27
 эластичности 169
 Молекулярная конформация, схема 96
 Молекулярный вес 129 сл.
 изменение при деструкции 232 сл., 258
 Монокарбоновые кислоты 133
 Мочевинформальдегидный полимер, деструкция 313
 Мышьяксодержащие полимеры 122
 Надмолекулярные структуры 131
 α -Нафтолфталеинформальдегидный полимер, деструкция 310
 Неорганические полимеры 364
 Новолак, деструкция 273—275
 Область работоспособности полимеров 15, 22
 Оловосодержащие полимеры 122
 Ориентационные силы 191
 Паркетные полимеры 138, 165
 Пентон 63, 294
 «Перегретые» полимеры 380
 Период идентичности 94, 95
 Пирроны 27, 33—35, 138, 201, 299, 379
 3,3,4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и тетраминов, деструкция 331, 344
 3,3'--диамнобензидина и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, деструкция 331, 344
 пиромеллитового ангидрида
 деструкция 345
 свойства 105
 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 1,2,4,5-тетрааминобензола, деструкция 335, 370
 пиромеллитового ангидрида и 3,3'-диаминобензидина, деструкция 345
 1,2,4,5-тетрааминобензола
 деструкция 330, 344, 345
 свойства 163
 тетрааминов 105
 3,3,4,4'-тетрааминодифенилоксида, деструкция 344, 345
 1,4,5,8-тетрааминонафталина, деструкция 334, 344
 1,2,4,5-тетрааминобензола и 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, деструкция 335, 370
 пиромеллитового ангидрида
 деструкция 330, 344, 345
 свойства 105
 3,3,4,4'-тетрааминобензофенона и 3,3,4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, деструкция 331, 344
 3,3,4,4'-тетрааминодифенилоксида и пиромеллитового ангидрида, деструкция 344, 345
 1,4,5,8-тетрааминонафталина и пиромеллитового ангидрида, деструкция 334, 344

- Пленки 13, 27, 168, 277
Плоскостные полимеры 137
Плотность 93, 94, 130, 137, 144, 152, 173
Полиазины 102
Полиазопорфины 166
Полиазопорфиринаты меди 166
Полиакриламид, деструкция 303
Полиакрилаты 34, 48, 52, 54
Полиакриловая кислота 16, 54
Полиакрилонитрил 52, 143
деструкция 207, 213, 224, 240, 273, 303, 372, 374
свойства 14, 16, 25, 54, 192, 207
Полиалкиленсиланы 111
Полиаллилхлортитаноцен, деструкция 274
Полиалюмодиметилсилоксан 268, 269
Полиалюмосилоксаны 287
Полиамидоаминокислота пиромеллитового ангидрида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, деструкция 345
Полиамидоимид 229
Полиамидополиуретаны смешанные 181
Полиамидозфиры 75
Полиамиды 34, 88 сл., 143, 182, 183, 196, 208, 231
адипиновой кислоты и гексаметилендиамина
деструкция 224, 227, 234, 257—260, 272, 324
длительная термостойкость 229
свойства 12, 14, 17, 25, 27, 36, 89, 191, 192, 229
диаминов
инфракрасные спектры 92
свойства 18, 19, 37, 38, 45, 97, 98, 100, 143, 155, 180
метилендиамина 98
2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилендиамина 101
азелаиновой кислоты и гексаметилендиамина 99
декаметилендиамина 25
диаминов 37, 38
метилендиамина 98
пиперазина, деструкция 272
n-аминобензойной кислоты, *n*-фенилендиамина и терефталевой кислоты 325
деструкция 220, 327
ω-аминогептадекановой кислоты 191
ω-аминододекановой кислоты
деструкция 324
свойства 14, 18
ω-аминокаприловой кислоты 14, 36, 38
ω-аминокаприновой кислоты 14, 36, 38
ω-аминокапроновой кислоты (см. Полиамиды, ε-капролактама)
ω-аминокарбоновых кислот 95, 97, 191
ω-аминомаргариновой кислоты 37
ω-аминопеларгоновой кислоты 14, 36, 37, 92
ω-аминотиокапроновой кислоты 99
ω-аминотридекановой кислоты 14
ω-аминоундекановой кислоты 93
метилированные 92
свойства 12, 14, 20, 26, 37
ω-аминоэнантовой кислоты (см. Полиамиды ω-энантолактама)
анилинфталейна и дикарбоновых кислот 16
изофталевой кислоты
деструкция 326, 366
область работоспособности 22
терефталевой кислоты, деструкция 226, 326, 366
бензолдикарбоновых кислот и фенилендиаминов
деструкция 261, 326
термостойкость относительная 325
4,4'-(2,2-бутилиден)добензойной кислоты и диаминов 15, 224
гексадекандикарбоновой кислоты и пентаметилендиамина 38
гексаметилендиамина и адипиновой кислоты
деструкция 224, 227, 234, 257—260, 324
длительная термостойкость 229
инфракрасные спектры 92
свойства 12, 14, 27, 191, 192
4,4'-(2,2-бутилиден)добензойной кислоты 15, 224
дикарбоновых кислот
деструкция 272, 273
свойства 12, 17, 25, 36—38, 45, 89, 97, 99, 100, 117, 143, 155, 158, 179, 180
перфторадипиновой кислоты 101
себаценовой кислоты
влияние *N*-алкилирования 94
свойства 12, 191
гептаметилендиамина и адипиновой кислоты 97
дикарбоновых кислот
инфракрасные спектры 92
свойства 38
декаметилендиамина и дикарбоновых кислот 25, 37, 97, 99
себаценовой кислоты 89
деструкция, механизм 282—286
4,4'-диаминодиацетилдифенилоксида и терефталевой кислоты, деструкция 338
диаминодипропана-9,9-флуорена и дикарбоновых кислот 17, 21, 45
n,n'-диаминодифенилметана и дикарбоновых кислот, влияние метилирования 93, 94
3,3'-диаминодифенилметилфосфиноксида и дикарбоновых кислот 100, 117
γ, γ'-диаминопропокси-1,2-этана и дикарбоновых кислот 38
1,3-диаминоциклогексана и адипиновой кислоты 155
N,N'-диметилгексаметилендиамина и адипиновой кислоты 100
3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 158
3,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 158
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и анилинфталейна 16
гексаметилендиамина 158
2,2'-дифенилметилфосфиноксиддикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 100, 117
3,3'-дифенилметилфосфиноксиддикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 100
4,4'-дифенилметилфосфиноксиддикарбоновой кислоты и

- гексаметилендиамин, деструкция 273
 диаминов 100, 117
 дифеновой кислоты и гексаметилендиамина 17
 диаминов 45
 додекаметилендиамина и дикарбоновых кислот 37
 додекановой кислоты и нонаметилендиамина 38
 4,4'-(2,2-изопропилиден)дианилина и 4,4'-(2,2-бутиленден)дибензойной кислоты, деструкция 224
 изофталевой кислоты и анилинфталейна деструкция 326
 область работоспособности 22
 гексаметилендиамина 158
 диаминов деструкция 272, 366
 свойства 16—18, 45
 м-фенилендиамина, деструкция 261, 274
 п-фенилендиамина, деструкция 261
 имида анилинфталейна и дикарбоновых кислот, деструкция 366
 ε-капролактама 89, 134, 140
 деструкция 207, 219, 224, 234, 259, 272, 324
 механизм 260, 281, 282
 свойства 12, 14, 18, 25, 36, 38, 90, 99, 136, 207, 324
 N-карбангидридов лейцина и аланина 90, 91
 бис-(карбокситриметилен)сульфида и гексаметилендиамина 99
 бис-(карбоксиэтилен)сульфида и гексаметилендиамина 99
 карборансодержащие 299
 кремнийсодержащие 99, 355
 п-ксилилендиамина и дикарбоновых кислот 97
 перфторадипиновой кислоты 101
 3-метиладипиновой кислоты и гексаметилендиамина 100, 143
 N-метилгексаметилендиамина и адипиновой кислоты 100
 3-метилгексаметилендиамина и адипиновой кислоты 100, 143
 метилендиамина и дикарбоновых кислот 98
 метилтерефталевой кислоты и гексаметилендиамина 100, 143
 нонаметилендиамина и дикарбоновых кислот 37
 октадекановой кислоты и пентаметилендиамина 38
 октаметилендиамина и дикарбоновых кислот 37, 97
 перфторадипиновой кислоты 101
 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторгексаметилендиамина и дикарбоновых кислот 101
 относительная стойкость к гидролизу 286
 пентаметилендиамина и дикарбоновых кислот 37, 97
 пимелиновой кислоты 99
 перфторадипиновой кислоты и диаминов 101
 пимелиновой кислоты и гептаметилендиамина, инфракрасные спектры 92
 диаминов 37, 38
 пентаметилендиамина 99
 пиперазина и 4,4'-(2,2-бутиленден)дибензойной кислоты, свойства 15, 224
 дикарбоновых кислот, свойства 19, 20, 45, 272
 себаценовой кислоты 13, 14, 25
 пиперидона, деструкция 324
 3-пропоксигексаметилендиамина и щавелевой кислоты 100
 смешанные 179—181
 тройные 183, 184
 пробковой кислоты и диаминов 37
 себаценовой кислоты и гексаметилендиамина влияние N-алкилирования 94
 свойства 12, 36, 191
 диаминов, свойства 17, 19, 21, 25, 37, 45, 89, 97—99
 метилендиамина 98
 пиперазина 14
 терефталевой кислоты и анилинфталейна, свойства 16, 226, 326
 гексаметилендиамина 99, 143, 155, 158
 4,4'-диаминоацетилдифенилоксида, деструкция 338
 диаминов, свойства 91, 93, 100, 366
 4,4'-диаминодифенилметилфосфиноксида 100, 117
 м-фенилендиамина, деструкция 261, 274
 п-фенилендиамина, деструкция 261
 тетрадекановой кислоты и пентаметилендиамина 38
 тетраметилендиамина и 4,4'-(2,2-бутиленден)дибензойной кислоты 15
 дикарбоновых кислот 37, 97
 изофталевой кислоты, свойства 38, 272
 тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина, свойства 38, 272
 тиодипропионовой кислоты и гексаметилендиамина 38
 тиосебаценовой кислоты и декаметилендиамина 99
 тиотерефталевой кислоты и гексаметилендиамина 99
 тридекандикарбоновой кислоты и диаминов 37, 38
 триметилендиамина и 4,4'-(2,2-бутиленден)дибензойной кислоты 15
 4,4'-трифенилфосфиноксиддикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 100, 117
 триэтилендиоксиддикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 99
 ундекаметилендиамина и себаценовой кислоты 38
 ундекандикарбоновой кислоты и диаминов 37, 38
 м-фенилендиамина и дикарбоновых кислот 18
 изофталевой кислоты, деструкция 261, 274
 терефталевой кислоты, деструкция 261, 274

- o*-фенилендиамин и фталевой кислоты, деструкция 324
n-фенилендиамина и перфторадипиновой кислоты 101
 фенилендиаминов и бензолдикарбоновых кислот
 деструкция 261, 326, 366
 термостойкость относительная 325
n-фенилендипропионовой кислоты и гексаметилендиамина 99
 2,2'-*n*-фенилен-бис[4-изобутил-5-(4H)-оксазолона] и гексаметилендиамина 185
 9,9-флуорендикарбоновой кислоты и диаминов 17, 20, 45
 фосфорсодержащие 100, 116, 117
 фталевой кислоты и гексаметилендиамина 158
 o-фенилендиамина, деструкция 324
 фторсодержащие 101
 щавелевой кислоты и декаметилендиамина 37
 диаминов 100
 ω-энантолактама, свойства 12, 14, 21, 36, 37, 324
 сополимеры 179
 этилендиамина и
 4,4'-(2,2-бутилен)добензойной кислоты 15
 себаценовой кислоты 37, 89
n-этиленметоксibenзолдикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 99, 143
 янтарной кислоты и метилендиамина 98
 Поли-4-амино-1,2,4-триазолы 286
 смешанные, тройные 184
 Полиамины 101
 Полпангидриды 36, 39, 41 сл.
 азелаиновой кислоты 40
 додекадикарбоновой кислоты 40
 пимелиновой кислоты 40
 пробковой 40
 себаценовой кислоты 40
 тетрадекадикарбоновой кислоты 40
 тридекадикарбоновой кислоты 40
 ундекадикарбоновой кислоты 40
 Полиантраценбензилметил 61
 Поли-1,10-антриленэтилен, деструкция 306
 Полиарилаты 33, 34, 47, 48, 63, 64, 76, 82, 146, 154, 196
 4,4'-(2,2-бутилен)добензойной кислоты и диана, деструкция 224
 гексафтордиана и
 дикарбоновых кислот, деструкция 321
 терефталевой кислоты 80, 134, 136
 гидрохинона и
 дикарбоновых кислот 78, 155
 терефталевой кислоты 77, 28
 3,3'-диаллилдиана и терефталевой кислоты 79, 80
 диана и
 4,4'-(2,2-бутилен)добензойной кислоты, деструкция 224
 дикарбоновых кислот, свойства 78, 273
 изофталевой кислоты 320
 деструкция 221
 область работоспособности 22
 терефталевой кислоты 77, 80
 деструкция 207, 224, 321, 323
 свойства 142, 207
 3,3'-диметилдиана и терефталевой кислоты 17, 79, 80
 1,4-диоксиантрахинона и терефталевой кислоты 148
 4,4'-диоксидифенила-10,10-антрона и дикарбоновых кислот 147, 148
 терефталевой кислоты, свойства 79, 322
 2,7-диокси-9,9-дифенилксантена и терефталевой кислоты 148
 4,4'-диоксидифенилметана и терефталевой кислоты, свойства 78, 148, 321, 323
 4,4'-диоксидифенил-9,9-флуорена и дикарбоновых кислот 28, 78, 148
 терефталевой кислоты, деструкция 214, 256, 280, 321, 323
 1,5-диоксианфталина и терефталевой кислоты 155
 4,4'-диокситетрафенилметана и терефталевой кислоты, свойства 79, 143, 148, 321
 4,4'-диокситрифенилметана и терефталевой кислоты, свойства 78, 148, 321
 4,4'-диокситрифенилметилметана и терефталевой кислоты, свойства 79, 148, 321
 4,4'-диокситрифенилтрифторметилметана и терефталевой кислоты, деструкция 321
 4,4'-дифенил-2,2-гексафторпропандикарбоновой кислоты и *бис*-фенолов 321, 322
 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и *бис*-фенолов 78, 80
 фенолфталеина
 область работоспособности 22
 свойства 20
 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина 20
 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина 20, 79, 148
 изофталевой кислоты и
 бис-фенолов
 деструкция 273, 274
 область работоспособности 22
 свойства 78
 диана 320
 деструкция 221
 фенолфталеина 320
 деструкция 221
 область работоспособности 15, 22
 свойства 20
 структурированный 170—174
 имида фенолфталеина и терефталевой кислоты 79
 ненасыщенные, структурированные 172, 174
n-оксibenзойной кислоты 76
 резорцина и дикарбоновых кислот 78
 самозащищающиеся 320, 322, 323
 серусодержащие 322
 силоксановые блоксополимеры 355
 структурированный 371
 деструкция 372
 терефталевой кислоты и
 бис-фенолов 77, 79, 80
 деструкция 207, 224, 273, 274, 321—323
 свойства 17, 20, 28, 78, 79, 142, 143, 148, 155

- гексафтордиана 134, 136
 гидрохинона 28, 77
 4,4'-диоксидифенилметана 77
 4,4'-диоксидифенил-9,9-флуорена, деструкция 214, 256, 280
 фенолфталеина 320
 деструкция 221, 255
 область работоспособности 22
 термостойкость, зависимость от содержания углерода 308
 числа бензольных колец в звене 308
 фенолфталеина и
 дикарбоновых кислот 146, 147
 деструкция 274
 область работоспособности 22
 свойства 20, 78, 79
 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты 148
 изофталеовой кислоты 320
 деструкция 221
 область работоспособности 15, 22
 структурированный 170, 172—174
 терефталеовой кислоты 320
 деструкция 207, 221, 224, 255, 321, 323
 свойства 28, 207
 фосфорсодержащие 322, 323
 Полиацен 58, 59
 Полиацетали 34
 Полибензоборимидазол *n*-фенилендиборной кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, деструкция 357
 Полибензоборимидазолины 116
 Полибензил 61
 деструкция 218, 240, 241, 245, 284, 298
 Полибензилиденбензоат 145
 Полибензилиденовый спирт 145
 Полибензимидазолы 29, 33, 34, 286, 299, 327, 379
 адипиновой кислоты и тетрааминов, свойства 106, 340
 деструкция 238, 341, 345
 3,3'-диаминобензидина и
 адипиновой кислоты, деструкция 340
 дикарбоновых кислот, свойства 106, 107, 379
 4,4'-дифенилметилфосфиноксиддикарбоновой кислоты 118
 изофталеовой кислоты 339
 деструкция 224, 263, 264, 328, 340, 359
 карборансодержащие 358, 359
 получение 376, 377
 карборандикарбоновой кислоты, деструкция 359, 360
 кремнийсодержащих дикарбоновых кислот 354
 терефталеовой кислоты, свойства 29, 105, 155, 208, 328
 фталеовой кислоты, деструкция 341
 3,3'-диамино-2,2'-диметилбензидина и
 изофталеовой кислоты 107
 терефталеовой кислоты 29
 3,3'-диамино-4,4'-диметилдиамино-5,5'-диметилдифенила и дикарбоновых кислот 108
 3,3'-диамино-4,4'-диметилдиамино-2,2'-диметилдифенилметана и дикарбоновых кислот 226
 3,3'-диамино-4,4'-диметилдиамино-5,5'-диметилдифенилметана и дикарбоновых кислот 108
 3,3'-диамино-4,4'-диметилдиаминодифенилметана и
 дикарбоновых кислот, свойства 108, 226
 изофталеовой кислоты, свойства 29, 340
 1,5-диамино-2,4-дифенилдиаминобензола и фталеовой кислоты, деструкция 341
 4,4'-дифенилметилфосфиноксиддикарбоновой кислоты и
 3,3'-диаминобензидина 118
 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, деструкция 357
 4,4'-дифенилксиддикарбоновой кислоты и
 3,3'-диаминобензидина, деструкция 379
 тетрааминов 107, 108
 4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина, деструкция 379
 изофталеовой кислоты и
 3,3'-диаминобензидина
 деструкция 224, 263, 264, 359
 карборансодержащие 358, 359
 3,3'-диамино-4,4'-диметилдиаминодифенилметана 29
 тетрааминов, свойства 107, 108, 26, 328, 339, 340
 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, деструкция 366
 карборандикарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина 359, 360
 терефталеовой кислоты и
 3,3'-диаминобензидина, 208
 тетрааминов, свойства 29, 105—108, 155, 226, 328
 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, деструкция 366
 1,2,4,5-тетрааминобензола и дикарбоновых кислот, свойства 105—107, 328, 340
 терефталеовой кислоты 155
 3,3',4,4'-тетраамино-2,2'-диметилдифенилметана и дикарбоновых кислот 107, 108
 3,3',4,4'-тетраамино-5,5'-диметилдифенилметана и изофталеовой кислоты, деструкция 340
 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и
 дикарбоновых кислот 107
 4,4'-дифенилметилфосфиноксиддикарбоновой кислоты, деструкция 357
 изофталеовой кислоты, деструкция 328, 340, 366
 терефталеовой кислоты, деструкция 366
 n-фенилендиборной кислоты, деструкция 357
 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и
 изофталеовой кислоты 328, 339
 терефталеовой кислоты 107
 4,4'-тетрафенилсиландикарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина 354
n-фенилендиборной кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана, деструкция 357
 фталеовой кислоты и тетрааминов, деструкция 341

- щавелевой кислоты и 1,2,4,5-тетрааминобензола 105
- Полибензоилбензимидазолы (см. Пирроны)
- Полибензоксазины 156
- Полибензоксазолы 327, 341, 378
- 3,3'-диаминодиа́на и изофталевой кислоты, деструкция 329, 342
- терефталевой кислоты 105
- 3,3'-диамино-5,5'-диметилдiana и изофталевой кислоты, деструкция 342
- 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана и изофталевой кислоты, деструкция 342
- 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилоксида и терефталевой кислоты 156
- 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенил-9,9-флуорена и изофталевой кислоты, деструкция 263, 342
- 3,3'-диамино-4,4'-диокситетрафенилметана и изофталевой кислоты, деструкция 342
- 3,3'-диамино-4,4'-диокситрифенилметилметана и изофталевой кислоты, деструкция 342
- 3,3'-диоксибензидина и изофталевой кислоты, деструкция 329, 343
- изофталевой кислоты и диаминобисфенолов, деструкция 329, 342
- 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенил-9,9-флуорена, деструкция, механизм 263
- 3,3'-диоксибензидина, деструкция 343
- терефталевой кислоты и 3,3'-диаминодiana 105
- 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилоксида 156
- Полибензотиазин, деструкция 335
- Полибензотиазолы 327
- деструкция 341
- 3,3'-дифенилбензидина и изофталевой кислоты, деструкция 329
- терефталевой кислоты 105
- Полибразолы 115, 356
- свойства 114
- Полибразоцины 115, 356
- свойства 114
- Полибутадиен
- деструкция 224, 298, 374, 380
- свойства 192, 380
- Полибутадиены, алкилзамещенные 146
- Полибутен-1 14, 16, 146
- Полибутилакрилат 54
- Полибутилен, деструкция 303
- Полибутиленгликоль 134
- Полибутиленоксид, свойства 16, 63, 134
- Полибутилметакрилат 16, 55
- Поливинилацетат
- деструкция 207, 240, 247, 300
- свойства 12, 16, 54, 142, 192, 207
- Поливинилбромид 16, 46
- Поливинилбутираль 12, 16
- Поливинилдиметоксифосфиноксид 117
- Поливинилены 199
- Поливинилиденфторид
- деструкция 213, 241, 247, 301—303, 372
- свойства 14, 46, 55
- Поливинилиденхлорид 52, 294
- деструкция 240, 301, 365
- свойства 12, 16, 46, 55, 191, 192
- Поливинилизобутиловый эфир 16
- Поли-N-винилкарбазол 52
- свойства 14, 17, 54
- Поли-1-винилнафталин 188
- Поливиниловые эфиры 33, 34
- Поливиниловый спирт 294
- дегидратация 300
- деструкция 207, 224, 227, 247, 272, 301
- свойства 12, 14, 17, 54, 133, 192, 199, 207, 227
- Поли-N-винилпирролидон
- деструкция 303
- свойства 17
- Поливинилферроцен 122
- Поливинилфторид 52, 294
- деструкция 207, 224, 241, 247, 298, 301
- свойства 17, 25, 46, 54, 207
- Поливинилхлорид 52, 294
- дегидрохлорирование 300
- деструкция 207, 224, 240, 247, 248, 273, 301, 303, 345, 365
- свойства 12, 17, 46, 54, 142, 191, 192, 207
- хлорированный, деструкция 301
- Поливинилциклотексан
- деструкция 241
- свойства 14, 17, 54
- Поливинилэтиловый эфир, деструкция 301
- Поли-бис-(галоидметил)оксэтаны 147, 149
- Полигексаметилендиметакриламид 170
- Полигексаметиленоксид 63
- Полигексен-1, 146
- Полигетероарилены 327, 378, 379
- Полигидразиды 101
- дегидратация 215
- изофталевой кислоты, деструкция 216
- себаценовой кислоты, деструкция 272
- смешанные
- адипиновой и терефталевой кислот, деструкция 273
- 1,2-бис-(карбоксиметил)карборана и дикарбоновых кислот 113
- Полигидразины 101
- Полигидразоны 102
- Полидейтеростирол, деструкция 232, 241, 242, 245, 297—299
- Полидекаметилендисульфид 17
- Полидекаметиленоксид 63
- Полидекаметилентетрасульфид 17
- Полидиазапирен анилинфалеина, деструкция 334
- Полидибензилстаннаноксид 122
- Поли-*n*-2,6-дибромфениленоксид, деструкция 315
- Полидивинилбензол, деструкция 298, 371
- Полидиизопропилбензол, деструкция 272
- Поли-4,4'-диметил-6,6'-бихинолил-4,4'-дифениленоксид, деструкция 334
- Поли-3,3-диметилбутен-1, 146
- Поли-4,4-диметилгексен-1 146
- Поли-4,4-диметилпентен-1 146
- Полидиметилполифенилсилоксан, деструкция 219
- Поли-3,3-диметилпропилен 17, 46
- Полидиметилсилоксан 283, 381
- деструкция 208, 353, 266—268, 382
- разветвленный 153
- регулярноспитый 167

свойства 14, 17, 112, 208
 Поли-2,4-диметилстирол 188
 Поли-2,5-диметилстирол 188
 Поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид
 деструкция 207, 212, 224, 315
 длительная термостойкость 228, 229
 свойства 14, 17, 63, 207, 229
 Поли-(2,5-диметокси-*n*-ксилилен), деструкция 298, 306, 307, 368
 Полидисульфиды 191
 Поли-*n,n'*-дифениленметил, деструкция 306, 307
 Поли-*n,n'*-дифенилен-N,N'-оксамид, деструкция 306, 308
 Полидифениленоксид 63
 Поли-4,4'-дифенилен-N,N'-тиомочевина, деструкция 307, 308
 Поли-4,4'-дифениленфениларсин, 122
 Полидифенилсилилен 352
 деструкция 214
 Полидифенилстанныоксид 122
 Поли-1,2-дифторэтилен 56
 Поли-*n*-2,6-дихлорфениленоксид, деструкция 315
 Полидихлорфосфонитрил 118
 Полидициан 163
 Полидиэтилполифенилсилоксан, деструкция 219
 Полидиэтилсилоксан 112
 Полидодецен-1,146
 Полидодецилметакрилат 18
 Полидуриленметил 61
 Полиизоборнилакрилат 54
 Полиизоборнилметакрилат 56
 Полиизобутилен
 деструкция 233, 241—243, 297, 299, 303, 368
 максимальная рабочая температура 230
 свойства 12, 18, 46, 55, 136, 191, 192
 Полиизобутилметакрилат 56
 Полиизодуриленметил 61
 Полиизоиндолхинолазолиндион пиромеллитового ангидрида и 2,5-диаминотерефталамида, деструкция 335
 1,4-*транс*-Полиизопрен (см. Гуттаперча)
 1,4-*цис*-Полиизопрен (см. Каучук натуральный)
 Полиизопрен синтетический
 деструкция 213, 245, 297, 380
 свойства 380
 Полиизопренилтиофен, деструкция 272
 Полиизопропилакрилат 54
 Полиизопропилкетон, деструкция 273
 Полиизопропилметакрилат 55
 Полиимид
 деструкция 222, 345
 предельная рабочая температура 229
 Полиимид *SP*, деструкция 284
 Полиимидазолы 27
 Полиимидазопирролоны (см. Пирроны)
 Полиимиды 27, 29, 327, 348, 379
 бензидина и
 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 28
 тетракарбоновых кислот 110
 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, деструкция 349, 350
 3,3'-диамино-4,4'-дифенилдиаминодифенила и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 28

4,4'-диаминодифенилдисульфида и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, деструкция 349, 350
 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона и
 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты 110
 тетракарбоновых кислот, свойства 14, 349, 350
 4,4'-диаминодифенилоксида и
 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты, область работоспособности 22
 тетракарбоновых кислот
 деструкция 349, 350
 свойства 110
 4,4'-диаминодифенилсульфида и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 110
 4,4'-диаминодифенилсульфона и
 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 110
 тетракарбоновых кислот, деструкция 349, 350
 4,4'-диамино-9,9-дифенилфлуорена и
 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 18
 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминов свойства 14, 18, 20, 28, 110, 349, 350
 4,4'-диаминодифенилоксида, область работоспособности 22
 3,3',4,4'-дифенилсульфонтетракарбоновой кислоты и диаминов, деструкция 349, 350
 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и
 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона, деструкция 349, 350
 диаминов 110
 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира гидрохинона и диаминов, деструкция 349—350
 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона 14
m-фенилендиамина и
 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 14, 20
 тетракарбоновых кислот, деструкция 349, 350
n-фенилендиамина и 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты 110
 цикlopентадиентетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида, деструкция 350
 Полиинден 14, 18
 Полииндиго, деструкция 333
 Поликарбонаты 34, 80 сл., 134, 137, 146, 196
 бисфенолов с норборненовыми циклами
 получение 82
 свойства 84, 85, 87
 диана 320
 деструкция 207, 221, 224, 254
 длительная термостойкость 229
 область работоспособности 22
 свойства 12, 14, 18, 81, 83, 85, 87, 207, 229
 энергии связей 255
 3,3'-диметилдиана 81, 83

- 4,4'-диокси-3-3'-диметилдифенил-1,1-циклогексана 81, 83
 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенилметана 81, 83
 4,4'-диокси-2,2'-диметилтрифенилметана 81, 83
 4,4'-диоксидифенил-2,2-бутана 81, 83
 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексана 81, 83, 85, 87
 4,4'-диоксидифенилциклогексилметана 85, 87
 4,4'-диоксидифенил-1,1-циклопентана 81, 83
 4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-1,1-циклогексана 82, 83
 4,4'-диокситрифенилметана 81, 83, 87
 3,3'-дихлордиана 81, 83
 3,3'-дихлор-5,5'-диметилдиана 82, 83
 предельные рабочие температуры 229
 3,3',5,5'-тетрабромидиана 82, 83
 3,3',5,5'-тетрахлордиана 82, 83
 Поликарборанбензимидазолы 360
 Поликарборанметилакрилат 113
 Поликарбораноксадиазолы 115, 358
 свойства 113
 Поликарборансилоксаны 356—359
 Поли-*m*-ксилилен, свойства 61, 305
 Поли-*o*-ксилилен 61
 Поли-*n*-ксилилен
 деструкция 218, 240, 241, 245, 273, 284, 298, 305—307, 368, 380
 длительная термостойкость 229
 свойства 61, 155, 218, 229, 380
 Поли-*n*-ксилилиден 61
 Полимеры
 диана и 2,6-*бис*-(оксиметил)-*n*-крезола, деструкция 310
 N,N-диметиламинометилферроцена и ферроцена 134, 136
 4,4'-диоксидифенилметана и 2,6-*бис*-(оксиметил)-*n*-крезола, деструкция 310
 4,4'-диоксифениленоксидов и формальдегида 312
 дифенилоксида и 2,7-флуорендисульфонила хлорида, деструкция 306, 308
 метилдианацетата 164
 недокси углерода 166
 нитрила ферроценкарбоновой кислоты 122
 2,6-*бис*-(оксиметил)-*n*-крезола и диана, деструкция 310
 4,4'-диоксидифенилметана, деструкция 310
 пиромеллитнитрила и *m*-фенилендиамин, деструкция 332
 трехокси сурьмы 164
 трехсернистой сурьмы 164
 1,3,5-триакрилилгексагидро-*s*-триазина деструкция 372
m-фенилендиамин и пиромеллитнитрила, деструкция 332
 ферроцена и
 N,N-диметиламинометрилферроцена 134, 136
 формальдегида 134, 136
 2,7-флуорендисульфонила хлорида и дифенилоксида, деструкция 306, 308
 формальдегида и
 бисфенолов 312
 деструкция 310
 строение 311, 312
 ферроцена 134, 136
 Полиметакриламид, деструкция 273
 Полиметакрилаты 55, 56
 Полиметакрилонитрил
 деструкция 240
 свойства 55
 Полиметаллосилоксаны 111, 287
 Полиметилакрилат
 деструкция 241, 242, 245, 297, 299, 368
 свойства 19, 54, 142
 Поли-3-метилбутен-1 146
 Поли-4-метилгексен-1 146
 Поли-5-метилгексен-1 146
 Полиметилен 52, 62, 131, 132, 141, 153, 155, 381
 деструкция 213, 233, 242, 245, 284, 298, 303, 314, 368, 372
 разветвленный 144, 145
 свойства 61, 191, 192
 Поли(метилендифениленоксид) 315
 Полиметиленоксид 133, 135
 Полиметилметакрилат 381
 деструкция 207, 216, 218, 224, 227, 233, 241, 242, 245, 297, 299, 303, 319, 345, 368
 область работоспособности 22
 свойства 12, 14, 19, 55, 188, 189, 207, 208
 стереорегулярный 55, 189
 Поли-4-метилпентен-1 146
 Полиметилпропилсилоксан 112
 Поли- α -метилстирол
 деструкция 218, 241, 242, 245, 297, 299, 303, 368
 свойства 19, 46, 55, 218
 Поли-*m*-метилстирол
 деструкция 241, 242, 245, 297, 299
 свойства 19
 Поли-*o*-метилстирол 19, 188
 Поли-*n*-метилстирол 19
 Полиметилфенилсилоксан 112
 Полиметил- α -цианакрилат 19, 55, 56
 Поли[(*o*-метокси)-*m*-ксилилиден] 61
 Полиморфизм 197, 198
 Полимочевины 39, 41
 гексаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата 40
 гексаметилендиизоцианата и диаминов 40
 декаметилендиамин и гексаметилендиизоцианата 40
 октаметилендиамин и гексаметилендиизоцианата 40
 свойства 42, 43
 Полинафтилен 58, 59
 Поли-2,7-нафтиленкарбонил, деструкция 307, 308
 Поли-2,7-нафтиленэтилен, деструкция 306
 Полинониметакрилат 19
 Поли-1,2,4-оксадиазолы* 327, 336
n,n-дифениленоксид
 деструкция 337, 367
 механизм 262
m-фенилен, деструкция 337
n-фенилен, деструкция 337
 Поли-1,3,4-оксадиазолы* 27, 101, 115, 327, 326
 1,2-диметиленкарборан (CO) 113
n,n'-дифенилен 28

- n,n'*-дифениленоксид, деструкция 330, 337, 367
- n,n'*-дифениленоксид (CO), деструкция 367
- дифениленпиромеллитимид деструкция, свойства 208
- дифениленфталейн 28
- тетраметилен (CO) 1,2-диметиленкарборан 113
- m*-фенилен
- деструкция 216, 224, 262, 330, 337, 339
- свойства 156
- m*-фенилен (CO)
- n,n'*-дифениленоксид, деструкция 367
- n*-фенилен, деструкция 343
- n*-фенилен
- деструкция 208, 330, 337—339
- свойства 208
- n*-фенилен (CO) *n,n'*-дифениленоксид, деструкция 367
- этилен (CO) 1,2-диметиленкарборан 113
- Поли-1,3-оксазол*
- n*-фенилен (CO) *n,n'*-фениленоксид, деструкция 338
- Полиоксиды 191
- Полиоксизафиров 75
- гидрохинона и глицерина 77
- глицерина и бисфенолов 77
- диана и глицерина 77
- 4,4'-диоксидифенилизопропилметана и глицерина 77
- 4,4'-диоксидифенилметана и глицерина 77
- 2,4'-(4,4'-диоксидифенил)-2-метилпентана и глицерина 77
- диоксидифенилсульфона и глицерина 77
- 4,4'-диокситрифенилметилметана и глицерина 77
- 3,3'-дихлордиана 77
- 3,3',5,5'-тетрахлордиана и глицерина 77
- циклоалифатических бис-фенолов и глицерина 77
- эпихлоргидрина и бис-фенолов 176, 177
- Полиоктадецен-1 146
- Поли- α -олефины 24, 95
- схема строения 189
- Полиорганосилоксаны 373
- Полипентафторстирол, деструкция 245, 298
- Полипентен-1 146
- Полиперфторалкоксиакрилаты, максимальная рабочая температура 230
- Полиперфторбутадиен 57
- Полиперфторгептен, деструкция 297, 368
- Полиперфторпропилен
- деструкция 297, 301, 368
- свойства 57
- Поли-*n*-перфторфенилен 59
- Полипиразолы 33, 34, 102, 327, 336
- 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и 4,4'-дигидразодифенила, деструкция 332, 336
- n*-бис-дiazоксилола и *n*-диэтивилбензола
- деструкция 330
- свойства 105
- 4,4'-дигидразодифенила и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида, деструкция 332, 336
- 1,1,3,3-тетраацетилпропана, деструкция 336
- тетраацетилэтана, деструкция 332, 339
- n*-диэтивилбензола и *n*-бис-дiazоксилола, деструкция 330
- 1,1,3,3-тетраацетилпропана и 4,4'-дигидразодифенила, деструкция 336
- тетраацетилэтана и 4,4'-дигидразодифенила, деструкция 332, 339
- Полипиридины, получение 378
- Полипиромеллитимиды 33, 34, 157, 208, 348
- анилинфталейна
- деструкция 329, 346
- область работоспособности 22
- свойства 18, 28
- бензидина
- деструкция 346, 347
- свойства 27, 29, 110, 156
- гексаметилендиамина, деструкция 347
- диаминогексаметилдисилоксана 354
- 4,4'-диаминодифенилдиметилметана, деструкция 347
- 4,4'-диаминодифенилметана, деструкция 346, 347
- 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона
- деструкция 349, 350
- область работоспособности 22
- свойства 110
- 4,4'-диамино-2,5-дифенилоксиадиазола
- деструкция 208
- свойства 18, 208
- 4,4'-диаминодифенилоксида
- деструкция 208, 212, 224, 305, 329, 345, 347, 349, 350
- механизм 265, 378
- длительная термостойкость 228, 229
- область работоспособности 22
- свойства 18, 27, 28, 105, 106, 110, 156, 208, 229
- 4,4'-диаминодифенилсульфида 18
- 4,4'-диаминодифенилсульфона, деструкция 347
- 4,4'-диамино-9,9-дифенилфлуорена
- деструкция 346
- область работоспособности 22
- свойства 18, 28
- 4,4'-диаминодифенилэтана, деструкция 347
- дигидразидов дикарбоновых кислот, перегруппировка 348, 350
- дигидразинов, перегруппировка 348, 350
- 3,3'-диметилбензидина, деструкция 347
- 4,4'-диметилгептаметилендиамина 17
- 3,3'-диоксидбензидина 29
- 3-метилгептаметилендиамина 19
- нонаметилендиамина 19, 106
- m*-фенилендиамина, деструкция 346, 347
- n*-фенилендиамина
- деструкция 347
- свойства 105
- Полипропилен 51, 145
- атактический 137
- свойства 136
- фенилированный, деструкция 278

- деструкция 213, 224, 241, 242, 243, 245, 272, 298, 301, 314, 368
 механизм 278
 изотактический 132, 133
 деструкция 207, 278
 свойства 12, 14, 20, 23, 135, 188, 207
 фенилированный, деструкция 278
 свойства 25, 46, 54, 133, 142, 146, 188
 Полипропиленгликоль 134
 Полипропиленоксид
 атактический, деструкция 242, 245, 297, 314
 деструкция 297, 368
 изотактический
 деструкция 242, 245, 297, 314
 свойства 63, 188
 свойства 20, 63, 134, 188
 Полисплазаны 112
 Полисиланы 111
 окисление 212
 Полисилоксаны 33, 34, 111, 239, 283, 352, 369
 деструкция 353, 354
 длительная термостойкость 229
 свойства 112, 229
 Полисилфенилены 111
 Полиспироацетали 160
 Полиспирооксэтаны 147, 149, 150
 Полиспирты 34
 Полистирол 51, 141, 145
 атактический 24
 свойства 12, 188
 гидрированный, деструкция 242, 245, 298, 299
 деструкция 207, 218, 224, 227, 232, 241, 242, 245, 272, 284, 298, 299, 303, 368, 371, 374
 изотактический 12, 14, 25, 188
 свойства 20, 46, 47, 54, 142, 192, 207, 218
 схема расположения боковых групп 147
 Полисульфид кремния 161
 Полисульфиды 183, 191
 Полисульфон диана и дифенилсульфона
 длительная термостойкость 229
 свойства 229
 Политетрагидрофуран 63, 63
 Политетразадиборины 356
 свойства 115
 Политетразапирен *
 2,7-нафтилен, деструкция 341
 м-фенилен, деструкция 341
 п-фенилен, деструкция 334, 341
 Поли-(2,3,5,6-тетраметил-п-ксилилен),
 деструкция 297, 307, 368
 Политетраметилсилфенилен 112
 Поли-п-тетраметилфениленметиле, де-
 струкция 306, 307
 Политетрафторэтилен 24, 27, 143, 294
 деструкция 207, 213, 214, 216, 218, 219, 224, 227, 241, 242, 245, 246, 272, 278, 284, 298, 301—303, 307, 315, 345, 368, 372, 380
 механизм 248
 свойства 12, 20, 25, 26, 57, 192, 197, 207, 218, 229, 380
 Поли-п-тетрахлорфениленоксид, деструк-
 ция 315
 Политиадиазол *
 п,п'-дифениленоксид, деструкция 337
 м-фенилен, деструкция 337
 п-фенилен,
 деструкция 330, 337, 339
 свойства 105
 Политиазол * п-фенилен (CO) nn'-дифе-
 ниленоксид, деструкция 333
 Полититанодиметилсилоксан 268, 269
 Поли-п-толуилен 58, 59
 Политриазины 350
 бензонитрила и
 4,4'-дициандифенила, деструкция 351
 терефталонитрила, деструкция 351
 4,4'-дициандифенила, деструкция 351
 4,4'-дициандифенилметана, деструкция 351
 4,4'-дициандифенилоксида, деструкция 351
 терефталонитрила, деструкция 351
 цианурхлорида и
 бензидина, деструкция 352
 4,4'-диаминодифенилметана, дест-
 рукция 352
 4,4'-диаминодифенилоксида, дест-
 рукция 362
 п-фенилендиамина, деструкция 352
 Поли-1,2,3-триазол 327, 339
 Политривинилбензол, деструкция 213, 371, 372
 Политриметиленоксид 63
 Политрифторстирол, деструкция 241, 242, 245, 284, 297
 Политрифторхлорэтилен
 деструкция 219, 241, 242, 245, 248, 298, 302
 свойства 25, 57
 Политрифторэтилен
 деструкция 241, 247, 298, 301
 свойства 57
 Полиуглеводороды 34
 фторпроизводные 34
 хлорпроизводные 34
 Полиуретан А
 деструкция 272
 свойства 12, 14, 20
 Полиуретаны 14, 34, 36, 39, 41 сл., 91, 95, 97, 191, 325
 гексаметиленгликоля и
 гексаметилендиизоцианата, инфра-
 красные спектры 92
 диизоцианатов 40
 гексаметилендиизоцианата и
 гликолей, инфракрасные спектры 92
 тетраметиленгликоля 40
 декаметиленгликоля и тетраметиленди-
 изоцианата 40
 деструкция, механизм 256, 257
 диизоцианотитаноцена и диэтиленгли-
 коля, деструкция 275
 октаметиленгликоля и гексаметилен-
 диизоцианата, инфракрасные спек-
 тры 92
 октаметилендиизоцианата и гликолей 40
 шпигты, предельные рабочие темпера-
 туры 229
 тетраметиленгликоля и диизоцианатов 40
 тетраметилендиизоцианата и гликолей 40
 Поли-3-фенилбутен-1 146
 Полифенилен 33, 34, 57 сл., 137, 200, 299

- деструкция 305, 380, 382
 свойства 60, 380
 Поли-*m*-фенилен 58, 138, 139, 304
 деструкция 306, 307, 366
 свойства 59
 Поли-*o*-фенилен 58, 138, 139, 304
 свойства 59
 Поли-*n*-фенилен 58, 138
 деструкция 207, 240, 275, 296, 304, 306, 307, 309, 366
 свойства 59, 61, 155, 207
 Полифениленалкиленсиланы 111
 Полифениленамины 88
 Поли-*n*-фениленимин, деструкция 306, 308
 Поли-*n*-фениленкарбонил, деструкция 306, 308
 Поли-*n*-фениленкарбонилнафтиленкарбонил, деструкция 308
 Поли-*n*-фениленкарбонилфлуоренилкарбонил, деструкция 306, 308
 Поли-*n*-фениленмышьяковая кислота 122
 Полифениленовая цепь 141
 Поли-*n*-фениленоксид
 деструкция 315
 свойства 63
 Полифениленоксиды 314
 предельные рабочие температуры 229
 Полифениленсиланы 111
 Поли-*n*-фенилентетраметилэтилен (поли-*n*-диизопропилбензол) 61
 Поли-*n*-фениленэтилен-*n*-фениленоксид, деструкция 306, 308
 Поли-*n*-фениленэтилен-*n*-фениленсульфон, деструкция 306, 308
 Полифенилсесквиоксан 138, 164
 Полифенилсилоксан 283
 деструкция 219, 353
 механизм 269, 270
 Полифенилсилсесквиоксаны 111
 Поли-1-фенил-1,3,4-триазолы *
m-фенилен, деструкция 331, 339
n-фенилен, деструкция 338, 339
 Полиферроценилен 123
 Полиформальдегид 190, 239, 269, 374
 ацетилованный, деструкция 314, 382
 деструкция 207, 222, 242, 314, 382
 механизм 279, 313
 свойства 12, 25, 26, 63, 207
 Полифосфазены 239, 369
 Полифосфинобораны 116
 Полифосфонитрилы 116
 Полифталоцианин меди 164
 Полифторалкилсилоксаны 353
 Полифторолефины, деструкция, механизм 247, 248
 Полихелаты (см. Координационные полимеры)
 Полихиназолиндион
 3,3'-бензидиндикарбоновой кислоты и диизоцианатов, деструкция 351
n-фенилендиизоцианата, деструкция 333
 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 3,3'-бензидиндикарбоновой кислоты, деструкция 351
 1,5-нафтоилендиизоцианата и 3,3'-бензидиндикарбоновой кислоты, деструкция 351
 3,5-толуилендиизоцианата и 3,3'-бензидиндикарбоновой кислоты, деструкция 351
n-фенилендиизоцианата и 3,3'-бензидиндикарбоновой кислоты, деструкция 333, 351
 Полихиназолон пиромеллитового ангидрида и диамида 4,4'-диамино-3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты, деструкция 332
 Полихиноксалинобензодиизооксазин 333, 379
 Полихиноксалинобензодитиазин 333, 379
 Полихиноксалины 299
n-диглиоксалилбензола и 3,3'-диаминобензидина
 деструкция 214, 331, 343
 свойства 105
 4,4'-диглиоксалилдифенилоксида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, деструкция 343
 2,5-диокси-*n*-бензохинона и 1,2,4,5-тетрааминобензола, получение 378
 4,4'-оксидбензила и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, деструкция 331, 343
 Полихлоропрен
 максимальная рабочая температура 230
 свойства 12, 21, 25, 192
 Поли-4-хлорперфторгептадиен-1,6, деструкция 298
 Поли-*n*-хлорстирол 21
 Поли(хлорфениленэтил), деструкция 273
 Полицианакрилаты 56
 Полициклогексилакрилат 54
 Полициклогексилметакрилат 56
 Полиэлементоорганосилоксаны 167
 Полиэпихлоргидрин 63
 Полиэтилакрилат
 деструкция, механизм 246
 свойства 54
 Полиэтилен 51, 52, 56, 57, 59, 131, 132, 141, 145, 165—167, 190, 197, 381
 высокой плотности
 деструкция 208, 222, 241, 369
 свойства 12, 14, 151, 207
 фенилированный, деструкция 278
 деструкция 211, 213, 218, 224, 242—245, 272, 276, 277, 296, 298, 299, 301, 314, 345, 368, 372
 механизм 243, 244, 247, 276
 низкой плотности
 деструкция 211, 241, 278, 369
 свойства 12, 14, 151, 168
 фенилированный, деструкция 278
 свойства 21, 22, 25, 26, 46, 54, 142, 146, 151, 152, 188, 218
 структурированный 165—167
 деструкция 272, 298, 372
 свойства 168
 хлорсульфурованный, максимальная рабочая температура 230
 Полиэтиленамины 88
 Полиэтиленоксид
 деструкция 242, 245, 314
 свойства 12, 25, 63, 135
 Полиэтилентерефталат 134, 143, 154
 деструкция 207, 212, 219, 224, 245, 273, 320
 механизм 253
 длительная термостойкость 229
 свойства 12, 14, 21, 25, 74, 76, 85, 137, 155, 158, 171, 191, 192, 207, 229, 320

- структурированный 174
схема строения 195
Полиэтилметакрилат 21, 55
Полиэтил- α -цианакрилат 21, 56
Полиэфиримид 229
Полиэфируретаны, максимальная рабочая температура 230
Полиэфиры 33, 34, 36, 39, 41 сл., 62 сл., 89, 95, 134, 143, 170, 182, 183, 194—196
адипиновой кислоты и
гексаметиленгликоля 67, 89
гексафторпентаметиленгликоля, деструкция 302
гидрохинона 155
гликолей, свойства 41, 64, 65, 66, 69, 71, 113
декаметиленгликоля 25
диана 80
этиленгликоля
деструкция 272
свойства 14, 21, 74, 142, 191, 192
азелаиновой кислоты и гликолей, свойства 25, 41, 64, 66, 69, 71
ароматических дикарбоновых кислот и гликолей 73
4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и гликолей 119
1,3-бутиленгликоля и
дикарбоновых кислот, свойства 64, 67, 70, 71, 72
терефталевой кислоты 142
4,4'-(2,2-бутилен)дibenзойной кислоты и гликолей 15
4,4'-(1,4-бутилен)дibenзойной кислоты и этиленгликоля 74, 76
винных кислот и декаметиленгликоля 71, 73
гексаметиленгликоля и
адипиновой кислоты 67
дикарбоновых кислот, свойства 41, 64—68, 71, 72, 74, 89, 119
терефталевой кислоты 25
гексафторпентаметиленгликоля и адипиновой кислоты, деструкция 302
гидрохинона и
дикарбоновых кислот 155
фосфиновых кислот 182
глутаровой кислоты и гликолей, свойства 41, 64, 66, 67, 69, 71
декаметиленгликоля и
дикарбоновых кислот, свойства 25, 41, 64, 66—68, 71, 72, 119, 182
себаценовой кислоты, свойства 89
деструкция, механизм 278, 286, 287
диана и дикарбоновых кислот 80
 α,α' -дibuтилсебаценовой кислоты и гексаметиленгликоля 71
дигликолевой кислоты и гликолей 64, 69, 71, 72
2,2-диметилпропандиола-1,3 и дикарбоновых кислот 64
 α,β -диметоксijантарных кислот и тетраметиленгликоля 71, 73
4,4'-дифенилвинилдикарбоновой кислоты и этиленгликоля 76
3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты и гликолей 72, 73
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и гликолей 72—74, 191
этиленгликоля 76, 155
4,4'-дифенилдиуксусной кислоты и этиленгликоля 76
4,4'-дифенилметандикарбоновой кислоты и гликолей 74, 194
этиленгликоля 142
4,4'-дифенилметилметандикарбоновой кислоты и этиленгликоля 142
4,4'-дифенилметилфосфиноксидикарбоновой кислоты и этиленгликоля 117
4,4'-дифенилсульфондикарбоновой кислоты и этиленгликоля 76
дифеновой кислоты и гликолей 72, 73
диэтиленгликоля и дикарбоновых кислот, свойства 64, 69—70, 74
2,2-диэтилтриметиленгликоля и терефталевой кислоты 142
изофталевого кислоты и
гликолей 72, 73, 142
тетраметиленгликоля 25
этиленгликоля
свойства 158
схема строения 195
N,N'-бис-(4-карбоксифенил)этилендиамин и этиленгликоля 76
S,S'-бис-(4-карбоксифенил)этилендигола и этиленгликоля 76
бис-(*n*-карбоксифенокси)алканов и гликолей 75
бис-(*n*-карбоксифенокси)этана и гликолей 75
этиленгликоля 76
кремнийсодержащие 355
m-ксилиленгликоля и дикарбоновых кислот
свойства 194
схема строения 195
n-ксилиленгликоля и
дикарбоновых кислот 194
n-фенилендиуксусной кислоты 191
янтарной кислоты, схема строения 195
малонового кислоты и гликолей, свойства 64, 66, 67, 69, 71
3-метиладипиновой кислоты и гликолей, свойства 64, 67, 70, 142
2,7-нафталиндикарбоновой кислоты и этиленгликоля 76
ненасыщенные
гидрохинона и фумаровой кислоты, деструкция 319
неопентилгликоля и фумаровой кислоты, деструкция 319
сополимеры с метилметакрилатом, деструкция 319
фумаровой кислоты и
гликолей, деструкция 319
этиленгликоля, деструкция, механизм 251, 252
этиленгликоля и фумаровой кислоты, деструкция 319
механизм 251, 252
нонаметиленгликоля и азелаиновой кислоты 25
 ω -оксикарбоновых кислот 191
1,2-бис-(оксиметил) карборана и дикарбоновых кислот 113
n-(2-оксijтил)бензойной кислоты 76
бис-(оксijтил-1-карборанилметилового) эфира и адипиновой кислоты 13
пентаметиленгликоля и

4,4'-(2,2-бутилен)дибензойной кислоты 15
 дикарбоновых кислот, свойства 64—66, 69, 71, 72, 119
 янтарной кислоты, схема строения 195
 перфторадипиновой кислоты и диана 80
 1,2-бис-(оксиметил)карборана 113
 перфторсебаценовой кислоты и диана 80
 пимелиновой кислоты и гликолей, свойства 41, 64, 66, 69, 71
 пробковой кислоты и гликолей, свойства 41, 64, 66, 69, 71
 пропиленгликоля и дикарбоновых кислот, свойства 64, 67, 70, 72, 142
 себаценовой кислоты и гидрохинона 155
 гликолей, свойства 25, 41, 64, 66, 69, 71, 74, 89
 диана 80
 1,2-бис-(оксиметил)карборана 113
 этиленгликоля
 деструкция 272
 свойства 12, 21, 67
 структурированный, деструкция 272
 смешанные 182
 сульфонилдивалериановой кислоты и гликолей 64, 69, 72
 схема строения полимерных цепей 195
 терефталевой кислоты и гликолей 143
 предельные рабочие температуры 229
 свойства 25, 65, 72, 73, 91, 142, 182, 191
 1,2-бис-(оксиметил)карборана 113
 тетраметилгликоля и 4,4'-(2,2-бутилен)дибензойной кислоты 15
 дикарбоновых кислот, свойства 25, 64, 66—68, 71, 72, 119
 тиодивалериановой кислоты и гликолей 64, 69, 72
 2,3,4-триметил-*l*-арабовой кислоты 71, 73
 триметилгликоля и 4,4'-(2,2-бутилен)дибензойной кислоты 15
 дикарбоновых кислот, свойства 64—66, 71, 72
 терефталевой кислоты 142
 4,4'-трифенилфосфиноксид дикарбоновой кислоты и гликолей 119
 этиленгликоля 117
 триэтиленгликоля и дикарбоновых кислот, свойства 64, 70—72
n-фенилендиуксусной кислоты и гликолей 194
n-скилиленгликоля 191
 этиленгликоля
 свойства 74, 76
 схема строения 195
 фосфиновых кислот и гидрохинона 182
 фосфорсодержащие 116
 простые 117
 сложные 119
 фталевой кислоты и

гликолей 72, 73
 этиленгликоля
 свойства 158
 схема строения 195
 щавелевой кислоты и гликолей, свойства 64, 66, 67, 69, 71
 эйкозаметиленгликоля и дикарбоновых кислот, свойства 41, 64, 66, 68, 71, 72, 119
 этиленгликоля и 4,4'-(2,2-бутилен)дибензойной кислоты 15
 дикарбоновых кислот 170
 деструкция 272
 свойства 14, 21, 25, 64, 66, 67, 68, 71, 72, 74, 76, 117, 119, 142, 155, 158, 171, 182, 191, 192
 схема строения 195
 себаценовой кислоты
 свойства 67, 89
 структурированный, деструкция 272
 янтарной кислоты 34, 136, 319
 4,4'-(1,2-этилен)дибензойной кислоты и гликолей 74
 этиленгликоля 76
 янтарной кислоты и гликолей
 свойства 64, 66, 67, 69, 71
 схема строения 195
 этиленгликоля 134, 136, 319
 Порфириновые полимеры 370
 Прочность 26, 27, 173, 220
 Радиусы атомов и групп 52, 53
 Разложение при определенной температуре 223—225, 313, 379
 Растворимость 27 сл., 135, 183, 184
 Селен 21
 Сера 21
 Силиконовые полимеры, деструкция 238, 267
 Силоксановые полимеры, предельные рабочие температуры 229
 Сополимеры 129, 175
 акриловой кислоты и стирола 178
 акрилонитрила и
 бутадиена
 деструкция 374
 максимальная рабочая температура 230
 бутилакрилата, максимальная рабочая температура 230
 винилиденхлорида, деструкция 273
 винильных соединений 178
 бутадиена и
 акрилонитрила
 деструкция 374
 максимальная рабочая температура 230
 октафторциклогексана-1,3, деструкция 302
 стирола
 максимальная рабочая температура 230
 деструкция 272, 298, 374
 бутилакрилата и акрилонитрила, максимальная рабочая температура 230
 винилацетата и
 винильных соединений 178

- этилена, деструкция 217
- винилиденфторида и перфторпропилена
 - деструкция 227, 302
 - делительная термостойкость 229
 - свойства 229
- трифторхлорэтилена, деструкция 227, 250, 284, 302
- механизм 248, 249
- винилиденхлорида и акрилонитрила, деструкция 273
- винилхлорида 176
- деструкция 273
- свойства 177
- метилакрилата 178
- винилпропионата и этилена 178
- винилхлорида и винилиденхлорида 176
- деструкция 273
- свойства 177
- винильных соединений 178
- гексафторпропилена и тетрафторэтилена 143, 144
- гексена-1 и пропилена 153
- децена-1 и пропилена 153
- диаграмма изменения состава 175
- дивинилбензола и стирола
 - деструкция 371
 - свойства 165
- этилстирола, деструкция, механизм 270, 271
- 2,2-диметилпропандиол-1,2-диметакрилата и метилметакрилата 170—172
- диэтиленгликоль диметакрилата и метилметакрилата 170—172
- ε-капролактама и пиперидона, деструкция 324
- карборанисилоксановые, деструкция 218
- м-ксилилена и п-ксилилена, деструкция 205
- метакриловой кислоты и метилметакрилата, деструкция 233, 234
- метилакрилата и винильных соединений 178
- метилметакриламида и метилметакрилата, деструкция 374
- метилметакрилата и диметакрилатов 170—172
- метакриловой кислоты, деструкция 233, 274
- метилметакриламида, деструкция 374
- метилолметакриламида, деструкция 374
- ненасыщенных полиэфиров, деструкция 319
- тетраэтиленгликольдиметакрилата 169
- цитраконамида, деструкция 374
- метилолметакриламида и метилметакрилата, деструкция 374
- октафторциклогексана-1,3 и бутадиена, деструкция 302
- перфторпропилена и винилиденфторида
 - деструкция 227, 302
 - длительная термостойкость 229
 - свойства 229
- тетрафторэтилена, деструкция 302
- пиперидона и ε-капролактама, деструкция 324
- привитые 375, 376
- пропилена и гексена-1 153
- децена-1 153
- этилена 143
- максимальная рабочая температура 230
- свойства 178
- расчет температур плавления 176
- стеклования 175, 176
- сильфениленсилоксановые 375
- стирола и бутадиена
 - деструкция 272, 298, 374
 - максимальная рабочая температура 230
- винильных соединений 178
- дивинилбензола
 - деструкция 371
 - свойства 165
- тетраэтиленгликольдиметакрилата 169, 170
- тривинилбензола, деструкция 371
- тетрафторэтилена и перфторпропилена
 - деструкция 302
 - свойства 144
- трифторнитрозометана
 - деструкция 302
 - максимальная рабочая температура 230
- тетраэтиленгликольдиметакрилата и метилметакрилата 169
- стирола 169, 170
- тривинилбензола и стирола, деструкция 371
- трифторнитрозометана и тетрафторэтилена
 - деструкция 302
 - максимальная рабочая температура 230
- трифторэтилена, деструкция 302
- трифторхлорэтилена и винилиденфторида, деструкция 227, 250, 284, 302
- механизм 248, 249
- трифторэтилена и трифторнитрозометана, деструкция 302
- формальдегида 374, 375
- фторолефинов
 - деструкция 302
 - максимальная рабочая температура 230
- цитраконамида и метилметакрилата, деструкция 374
- 2-этил-2-бутилпропандиол-1,3-диметакрилата и метилметакрилата 170—172
- этилена и винилацетата, деструкция 217
- винильных соединений 178
- α-олефинов 151
- пропилена 143, 176
- максимальная рабочая температура 230
- свойства 177
- этиленгликольдиметакрилата и метилметакрилата 170—172
- этилстирола и дивинилбензола, деструкция, механизм 270, 271

Спирановые полимеры 139, 162, 200
Спирты 133
Стабилизаторы 247
Стекло натриевое 27
Стереорегулярность цепи 188, 189
Стереорегулярные полимеры 52, 145, 146
Структурирование 129, 165, 231
Структуры
 ангулярноконденсированные 139
 лестничные 370
 линейноконденсированные 139
 паркетные 370
 пространственные 86
 разветвленные 140
 спирановые 160 сл., 370
 трехмерные 140, 370

Твердость 152

Температура

 кипения 46, 103, 104
 кристаллизации 198
 критическая 239
 липкости 11, 12
 начала пластичности 11, 12
 начала разложения 207, 208, 223—225, 321, 322, 328—335, 346, 366
 нулевой прочности 15
 плавления 8, 10 сл., 23 сл., 34 сл., 55, 59, 62, 64, 65, 71, 75, 76, 89, 91—94, 97, 98, 101, 103, 104, 130 сл., 144, 146, 149—151, 155, 156, 158, 160—164, 177, 182, 187—189, 191, 194, 198, 209, 380
 зависимость от
 гетероцепной характеристики 35 сл., 209
 молекулярного веса 129 сл.
 числа метиленовых групп и ароматических колец в звене 47
 энергии когезии 47
 равновесная 15, 185
 пластического течения (теплостойкость) 10
 полураспада 217, 218, 223—225, 297, 298, 306, 307, 366, 368, 371
 потери веса 223—225, 310, 321, 322
 разложения 10, 11, 135, 225, 361, 377, 380
 интегральная процедурная 225, 227
 размягчения 10—12, 14, 34 сл., 52, 54, 57, 60, 61, 63 сл., 78, 79, 94, 98—100, 105—108, 110, 113 сл., 133, 136, 148, 150, 151, 154, 163, 164, 166, 173, 179—182, 184, 187, 188, 192, 207, 208, 218, 229, 306, 307, 380
 стеклования 8, 10—14, 16—18, 46, 54—56, 64, 65, 81, 82, 84, 85, 87, 92, 112, 136, 137, 144, 165, 171, 172, 177—179, 182, 187, 189, 207, 208
 зависимость от
 состава сополимеров 175 сл.
 строения звена 47
 теплоты парообразования модельных соединений 46, 47
 хрупкости 10—12
Температуростойкость 15
Теплоемкость 15, 23
Теплостойкость 9 сл., 31, сл., 84, 85
 влияние
 боковых групп 141 сл.
 разветвлений 150 сл.

 циклов в макромолекуле 154 сл.
 зависимость от
 числа бензольных колец 48, 49
 строения звена полимера 50 сл.
 по ASTM 11
 по Вика 10—12
 по Мартенсу 10—12
Теплота парообразования 46, 47
Термическая деструкция 205, 206, 217
 выход мономера 241, 242
 кинетика 236—239
 механизм 235, 236, 240, 244
 общие закономерности 231 сл.
Термический анализ методом конденсированных частиц 217, 309
Термический гидролиз 284 сл.
Термовесы 210, 211
Термоволометрический анализ 220—221, 261
Термогравиметрический анализ
 динамический 209 сл., 223, 225—227, 239, 284, 296, 301, 303—305, 309, 310, 314—317, 320, 323, 324, 326, 327, 336—345, 347, 352—354, 357—359, 362, 364—366, 369, 370
 расчет энергии активации 245, 246
 дифференциальный 209, 211, 213, 215, 225—227, 276, 314, 317, 358, 372
 изотермический 209, 213, 216 сл., 225, 239, 257, 262, 266, 278, 280, 299, 301—303, 305, 307—309, 315, 339, 343, 351, 353, 360, 371, 372, 374
Термодинамические характеристики 23 сл.
Термомеханические кривые 83, 118, 168, 171, 174, 226
Термомеханический метод 22, 23
Термомеханический торсионный метод 227
Термомеханограмметрический анализ 226, 227
Термоокислительная деструкция 205, 209, 217, 222, 271, 275 сл.
Термостойкость 9 сл., 205
 длительная 228 сл.
 зависимость от
 гетероцепной характеристики 209
 химического строения 292 сл.
 органических соединений 377, 380
Термохимическая деструкция 205, 206
Тиокол
 максимальная рабочая температура 230
 свойства 21
Титансодержащие полимеры 122
Тремолит 164
Трехмерные полимеры 137, 138, 165 сл.
 схема строения 168

Удельная теплота плавления 25

Удлинение 168, 173

Упаковка макромолекул 189 сл.

Фактор

 совместимости 194—196
 четности 65, 67, 69, 95, 98, 130
м-Фенилендиаминформальдегидный полимер, деструкция 274, 313
Фенолформальдегидный полимер, деструкция 225, 238, 245, 250, 309, 310
 механизм 249, 251

- Фенолфталеинформальдегидный полимер, деструкция 225, 310
 Фенопласты 220, 309
 Ферроценсодержащие полимеры 122, 123
 Флуоресцеинформальдегидный полимер, деструкция 310
 Форма макромолекулы 129, 140
 Фосфорсодержащие полимеры 115 сл., 360
 Фриса перегруппировка 322
 Фторсиликоны, деструкция 216
 Фторэластомеры, предельные рабочие температуры 229
 Фуксинформальдегидный полимер, деструкция 275, 313
- Хроматография 215
- Целлюлоза
 ацетил-14, 16, 192
 влияние огнестойких пропиток 212, 215
 деструкция 207, 215, 224, 240, 245
 нитро- 16
 свойства 192, 207
 триацетил-
 деструкция 227, 245
 свойства 227
 трикарпилат 25
 тринитрат 25
 триэфиры 154, 182, 183
- Циклополимеры
 акрилонитрила 163
 акролеина 163
 бутадиена 163
 глиоксаля 163
 изопрена 163
 пентадиена 163
- Циклосополимер бензохинона и 2-винил-
 бутадиена 163
- Циклоцепные полимеры 33, 137, 138
- Циркония окись 27
- Черный орлон 27, 200
- Шелк натуральный 89
 схема водородных связей 90
 фиброин 192
- Эбонит 21, 169
 Эластичность вынужденная 152
 Электроотрицательность элементов 295
 Электротермический анализ 209, 222, 223
 Элементоорганические полимеры 109 сл.
 Энергетический барьер 199
- Энергия
 активации
 вязкого течения 196
 деструкции 218, 222, 238, 239, 241, 244, 261
 расчет 237, 238, 244—246
 когезии 47, 191, 192
 связи 89, 189, 255, 293, 294
- Энтальпия
 плавления 23 сл.
 полимеризации 238
- Энтропия
 плавления 23 сл.
 полимеризации 238
- Эпоксидные полимеры 48, 315, 316, 319
 деструкция 219, 225, 227, 316, 317
 диглицидилдиана, деструкция 221, 273, 317
 диглицидиловых эфиров бисфенолов
 деструкция 318
 свойства 49, 159
 диглицидилрезорцина, деструкция 317
 предельная рабочая температура 229
 тетраглицидилового эфира 2,2,4,4-тетрафенилолпентана, деструкция 317
- Эфиры
 простые 132
 сложные 132
- Эффект клетки 244, 379

ОГЛАВЛЕНИЕ

П р е д и с л о в и е	5
Введение	7
Теплостойкость и термостойкость полимеров	9
Температурные характеристики теплостойкости и термостойкости полимеров	10
Термодинамические характеристики теплостойких полимеров . .	23
Прочность термостойких полимеров	26
Растворимость термостойких полимеров	27
Л и т е р а т у р а	29

1. ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Г л а в а 1. Зависимость теплостойкости от строения звена . . .	33
Теплостойкость отдельных групп полимеров	33
Некоторые количественные зависимости теплостойкости полимера от строения звена	35
О связи между строением звена и теплостойкостью полимера . .	50
Некоторые особенности строения звена, влияющие на теплостойкость	51
Карбоцепные полимеры	52
Полиметилены	52
Полифенилены	57
Гетероцепные полимеры	62
Полиэфирь	62
Гетероцепные полимеры, содержащие азот	88
Полиамиды	88
Полигидразины и полигидразиды	101
Полиазины, полигидразоны и другие соединения с группой — С = N—	102
Гетероциклоцепные полимеры (гетероцепные полимеры с гетероциклами в цепи)	102
Гетероцепные элементоорганические полимеры	109
Кремнийорганические полимеры	109
Борорганические полимеры	112
Фосфорсодержащие полимеры	115
Металлсодержащие полимеры	116
Л и т е р а т у р а	123

Г л а в а 2. Зависимость теплостойкости полимеров от строения макромолекулы	129
Зависимость температуры плавления от молекулярного веса полимера	129
Зависимость теплостойкости полимеров от формы макромолекулы	137
Влияние боковых групп на теплостойкость полимера . . .	141
Влияние разветвлений в макромолекуле на теплостойкость полимера	150
Влияние циклов в макромолекуле на теплостойкость полимеров	154

Спирановые полимеры	162
Лестничные полимеры	162
Паркетные полимеры	165
Пространственно-структурированные полимеры (трехмеры) . . .	165
Регулярность построения макромолекул	174
Блоксополимеры	185
Стереорегулярность цепи	188
Межмолекулярные силы и упаковка макромолекул	189
Полиморфизм полимеров	197
Гибкость макромолекул	198
Л и т е р а т у р а	201

II. ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Г л а в а 3. Термическая и термохимическая деструкция полимеров	206
Понятие о термостойкости полимеров	206
Соотношение между теплостойкостью и термостойкостью	206
С п о с о б ы о п р е д е л е н и я т е р м о с т о й к о с т и	209
Динамический термогравиметрический анализ	210
Изотермический термогравиметрический анализ	217
Термоволюметрический анализ	220
Дифференциальный термический анализ	221
Способы выражения термостойкости полимеров	223
Длительная термостойкость	228
Общие закономерности термического распада полимеров . . .	231
Изменение молекулярного веса полимеров в процессе термической деструкции	232
Механизм и кинетика термического распада полимеров . . .	235
Химические превращения в процессе термического распада полимеров	239
Термоокислительный распад полимеров	271
Термический гидролиз полимеров	284
Л и т е р а т у р а	287
Г л а в а 4. Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения	292
Прочность связей между атомами макромолекулы	293
Зависимость термостойкости от строения звена макромолекулы .	295
Зависимость термостойкости от строения макромолекулы . . .	364
Зависимость термостойкости от регулярности строения макромолекулы	365
Влияние изомерии замещения в ароматическом ядре	365
Влияние боковых групп и разветвлений	367
Зависимость термостойкости от степени структурирования полимеров	370
Термостойкость сополимеров	373
Химическая дефектность макромолекулярной структуры	376
Зависимость термостойкости от температуры стеклования или температуры плавления полимеров	379
Влияние некоторых других факторов на термостойкость полимеров	381
Л и т е р а т у р а	383
З а к л ю ч е н и е	388
А в т о р с к и й у к а з а т е л ь	390
П р е д м е т н ы й у к а з а т е л ь	401

БАСИЛИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ КОРШАК

**ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ
И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИМЕРОВ**

Утверждено к печати

*Ордена **Ленина***

*Институтом элементоорганических соединений
Академии наук СССР*

Редактор *Л. К. Лунева*

Художник *А. А. Люминарский*

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Сдано в набор 15/XII 1969 г.

Подписано к печати 19/VI 1970 г.

Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 2.

Усл. печ. л. 36,75. Уч.-изд. л. 35,8

Тираж 3000 экз. Т-10018. Тип. вак. № 144

Цена 2 р. 35 коп.

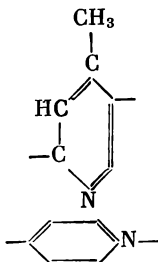
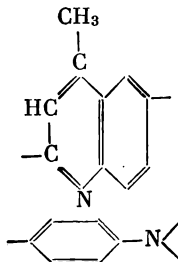
Издательство «Наука»

Москва К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»

Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

гр.	Строка	Напечатано	Должно быть
12	9 сн.	112	—112
12	10 сн.	—46	46
25	Табл. 6 7 сн.	239 2000 19,2 3,90 1,95	230 7600 33 15,1 1,9
109	19 сн.	как мы видели по данным	которые приведены в
251	Схема 1 сн.	$-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$	$-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$
262	6 сн.	рис. 201	рис. 202
313	Табл. 113	дициандиамид	дициандиамид
322	Табл. 116 1 сн.	— —	420 480
334	Табл. 117 1 сн.		
334	Табл. 117 2 сн.	