678.019
Ф-56

А. Г. Фрейзер

Высокотермостойкие полимеры

A. H. FRAZER

HIGH TEMPERATURE RESISTANT POLYMERS

E. I. du Pont de Nemours & Company
Pioneering Research Laboratory
Wilmington, Delaware

INTERSIENCE PUBLISHERS,
A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS
NEW YORK LONDON SYDNEY

А. Г. ФРЕЙЗЕР

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
И. Е. Кардаша и В. М. Чередниченко

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
А. Н. Праведникова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1971

УДК [678.6+678.84.86] : 678.01 : 536.495
Ф. 86

Фрейзер А. Г. **Высокотермостойкие полимеры.**

В монографии рассмотрены последние достижения в области синтеза новых термостойких, главным образом циклоцепных, полимеров и сделана попытка установить связь между строением и термической стабильностью отдельных классов полимеров этого типа. Приводятся краткие эксплуатационные характеристики некоторых полимерных материалов, содержащих ароматические и гетероциклические группировки в основной цепи и указываются их области применения. Отдельная глава посвящена синтезу неорганических полимеров.

Книга предназначена для специалистов, работающих в области синтеза новых термостойких полимеров, а также для студентов и аспирантов.

В книге содержится 167 рисунков, 95 таблиц и 730 библиографических ссылок.

2-5-3
112-71

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 9

Глава I. Термостойкость полимеров 11

Термическая стойкость 11
Обратимые изменения свойств 13
Температура стеклования 13
Температура плавления 16
Изменение свойств полимеров при температуре ниже температуры плавления 17
Необратимые изменения свойств (разложение) 21
Факторы, определяющие стойкость 21
Реакции разложения 23
Изменение свойств при разложении 27
Определение термической стойкости 27
Методы определения теплостойкости 28
Тензиметрический метод 30
Дифференциальный термический анализ 30
Метод закручивания шнура 31
Термогравиметрический анализ 32
Методы, характеризующие поведение полимера в условиях эксплуатации 33
Структура и термостойкость 36
Литература 38

Глава II. Ароматические полимеры 42

Поли-*n*-фенилены 42
Получение 42
Свойства 46
Полиметиленфенилены (полибензилы) 51
Поли-*n*-ксилилены 55
Получение 55
Свойства 58
Полиалкиленфенилены 67

Поли-*n*-ксилилидены 68
Полицианотерефталидины 70
Прочие ароматические полимеры 71
Литература 73

Глава III. **Ароматические полимеры с функциональными группами в цепи** 76

Ароматические полиамиды 76
Ароматические полиамиды на основе низших первичных и вторичных алифатических диаминов и вторичных циклоалифатических диаминов 77
Ароматические полигидразиды 83
Полиамиды на основе первичных ароматических диаминов и ароматических дикарбоновых кислот 87
Ароматические полиангидриды 94
Ароматические поликарбонаты 96
Сложные ароматические полиэфиры 102
Простые ароматические полиэфиры (полифениленоксиды) 110
Ароматические полисульфиды (полифениленсульфиды) 118
Ароматические полисульфонаты и ароматические сульфонамиды . . . 122
Ароматические полисульфоны (полифениленсульфоны) 124
Ароматические полимочевины и ароматические полиуретаны 126
Литература 126

Глава IV. **Ароматические полимеры, содержащие гетероциклы** 132

Полибензимидазолы 132
Полибензоксазолы 144
Полибензотиазолы 147
Ароматические полиимиды 151
Ароматические полиоксадиазолы 166
Ароматические поли-1,2,4-оксадиазолы 166
Ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы 168
Ароматические полипиразолы 177
Полихиноксалины 181
Ароматические поли-1,3,4-тиадиазолы 183
Ароматические политиазолы 185
Ароматические политетраазопирены 188
Ароматические поли-4-фенил-1,2,4-триазолы 190
Полихиназолиндионы и полибензоксазиноны 192
Литература 195

Глава V. **Неорганические полимеры** 198

Борсодержащие полимеры 199
Полимеры боразенов 199
Полимеры боразинов 199
Полимеры боразинов (конденсированные системы) 200

Полимерные борсодержащие комплексы 200
Полимеры, содержащие в основной цепи только бор и азот 201
Полимеры, содержащие в основной цепи помимо бора и азота другие элементы (кроме углерода) 202
Полимеры, содержащие в основной цепи бор, азот и углерод 203
Полимерные производные изоцианатов 204
Полимеры, содержащие бор, кислород и углерод в основной цепи . . 204
Полимеры из *n*-винилфенилборной кислоты 205
Полимеры, содержащие связи бор—фосфор 206
Фосфорсодержащие полимеры 207
Фосфор-азотные полимеры 207
Фосфориламиды и их производные 209
Фосфиновые кислоты, их амиды и другие производные 210
Кремнийсодержащие полимеры 212
Полисилоксаны 212
Полиметаллосилоксаны 215
Другие металлоорганические полимеры 222
Полимеры, содержащие алюминий и кислород 222
Полимеры, содержащие алюминий и азот 223
Полигерманоксаны 223
Полимеры, содержащие олово и кислород 223
Карбоцепные полимеры, содержащие в цепи элементы IV группы . 225
Карбоцепные полимеры, содержащие в цепи мышьяк 228
Хелатные полимеры 228
Присоединение лигандов к ионам металлов 228
Синтез полимеров в присутствии металлов 233
Введение ионов металлов в заранее приготовленный полимер . . 235
Получение полимеров из хелатов, содержащих функциональные группы 237
Ферроцены 239
Литература 241

Глава VI. **Лестничные полимеры** 246

Пиролизованные полиакрилонитрил и полиметакрилонитрил 248
Полифенилсилсесквиоксаны 249
Циклизованный поли-3,4-изопрен 250
Циклизованные полибутадиен, полиизопрен и полихлоропрен 250
Лестничные полимеры винилизоцианата 252
Полихинонэфиры, полихинонтиоэфиры и полихинонимины 252
Лестничные полихиноксалины 253
Полидиоксины 255
Лестничные полимеры из винилбутадиена и циклических бис-диенофилов 255
Лестничные полимеры на основе 4,4-диметил-гептадиен-1,6-диона-2,5 . 256
Полиимидазопирролоны 257
Полибензимидазобензофенантролины 259
Литература 260

Глава VII. **Применение термостойких полимеров** 262

Клеи 262
Покрытия 264
Слоистые пластики (стеклопластики) 266
Волокна 269
Пленки 276
Полимерная бумага 278
Литьевые смолы 286

Литература 288

Предметный указатель 290

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель настоящей книги, как и предыдущих томов данной серии, состоит в том, чтобы дать обзор одной из актуальных областей химии высокомолекулярных соединений — термостойких полимеров. Стимулом для интенсивных исследований в этой области в течение последних нескольких лет явилась настоятельная потребность в полимерах специального назначения, применяемых в тех случаях, когда требуется высокая термостойкость. В книге рассматриваются вопросы, связанные с использованием этих полимеров.

Изложение построено так, что в начале дано определение термина «термостойкость» и рассмотрены методы оценки этого показателя. Конкретные полимерные системы изложены в порядке, близком к хронологическому, т. е. описаны, во-первых, полимеры, полученные в результате модификации уже известных полимеров путем изменения их структуры, и, во-вторых, новые полимеры, синтезированные для создания материалов с повышенной термостойкостью.

Как и любая книга такого типа, монография не претендует на полный охват литературы. Однако, насколько известно автору, большинство новейших публикаций по этому вопросу нашли в ней свое отражение.

В книге отсутствует сколько-нибудь подробное и конкретное обсуждение природы, механизма, кинетики или состава продуктов разложения отдельных полимеров. Однако это не результат недосмотра автора, а скорее отражение ограниченности наших знаний в данной области, что в свою очередь должно стимулировать изучение и анализ факторов, определяющих высокую термическую устойчивость полимеров.

Как уже неоднократно отмечалось, ни одна книга такого типа, как эта, не может быть написана без содействия и помощи многих лиц. На этот раз я хочу поблагодарить Управление отдела текстильных волокон за разрешение написать эту книгу, выразить мою признательность Илье Заразону, Джону Шевгену, Ральфу Бимену, Уилфреду Суини, Полю Моргану, Фреду Кноблоху, Ро Бламу и Юджину Магату за критический просмотр всей рукописи или ее отдельных частей и поблагодарить за ценные замечания и советы сотрудников компании «Дюпон».

Выражаю признательность также сотрудникам секретариата, в частности Элен Фалмер, Дорис Спрингфильд, Терезе Монел, Арлен Чичони, Лючие Примальди, Одри Джонсон, Морин Фицхарис и Эвелин Уайтсайд, а также сотрудникам библиотеки Элен Роули, Рашель Морисон, Линде Рингер и Джоан Джермак.

Наконец, я особенно благодарю Уолтера Холли, чья неутомимая преданность и помощь сделали возможным написание этой книги.

А. Г. Фрейзер

Апрель 1968 г.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Почти все полимеры, которые представляют интерес как товарные продукты, т. е. пригодны для переработки в пленки, волокна и другие изделия, сравнительно низкоплавки, а их стабильность выше температуры плавления невелика. Даже те полимеры, которые в настоящее время применяются при температуре до 250° С, непригодны для эксплуатации при более высоких температурах вследствие протекания в них процессов разложения.

Авиационная, космическая и другие области техники все сильнее нуждаются в материалах, выдерживающих длительное воздействие температуры выше 300° С и относительно кратковременные воздействия значительно более высоких температур [1–3]. Особенно острой стала потребность в высокотермостойких материалах, используемых для электрической и тепловой изоляции, прокладок, сальников, гибких трубопроводов и т. д. Поскольку эти материалы применяются для изготовления изделий как гражданского, так и военного назначения, на промышленных предприятиях и в лабораториях военных организаций проводятся интенсивные исследования в данной области. В последние несколько лет были достигнуты существенные успехи и созданы надежные научные основы модификации свойств органических, элементоорганических и неорганических полимеров. Эти полимеры обладают значительно более высокой термостойкостью, чем обычные многотоннажные полимеры.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Термин «термостойкость» применительно к полимерным материалам часто неправильно употребляется, а еще чаще неправильно истолковывается. В большинстве случаев термостойкость материала характеризуют некоторой температурой, не указывая метода и продолжительности испытания и природы окружающей газовой среды. Одна из главных причин путаницы в определении термической стойкости состоит в том, что ухудшение свойств

происходит в результате протекания двух существенно различных процессов, причем оба они зависят от температуры.

Первый из них — это обратимый процесс, который приводит к «размягчению» материала при повышении температуры. Протекание этого процесса зависит только от температуры. Но, хотя степень обратимого изменения данного свойства определяется только температурой, на результаты, получаемые при изучении этого свойства, может влиять и временной фактор, вследствие того, что поведение полимерных материалов имеет релаксационную природу. Это наблюдается тогда, когда определяют две физические константы — температуру стеклования и температуру плавления, характеризующие термопластические и до некоторой степени термореактивные материалы.

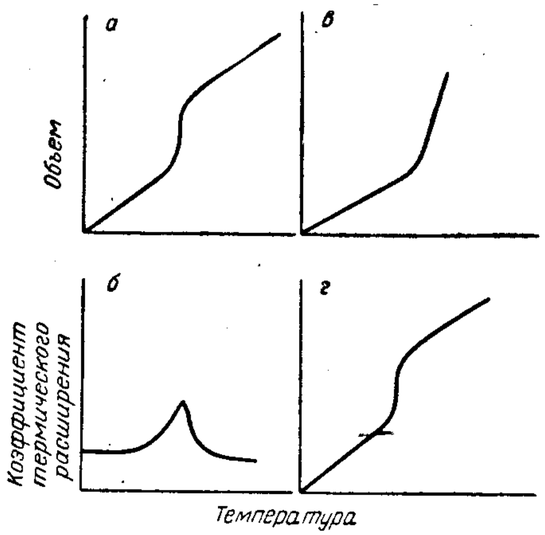


Рис. 1. Фазовый переход первого рода (*а*, *б*) и переход второго рода (*в*, *г*).

Второй процесс представляет собой необратимое разложение вещества под действием тепла. Этот процесс зависит от температуры и времени. Но на его протекание влияют и другие факторы, например природа окружающей среды. Разложение в инертной атмосфере или в вакууме может существенно отличаться от разложения на воздухе или в кислороде. Имеет свои особенности и разложение в замкнутой системе, из которой продукты разложения не выводятся, поскольку они могут влиять на ход реакции.

Большинство термопластов разлагается в значительной степени и с заметной скоростью только при температуре выше температуры плавления. Хотя термический распад этих материалов был предметом обширных исследований, полученные результаты редко находят применение в обычной практике, поскольку полимеры плавятся еще до начала разложения. Однако термическое разложение термореактивных материалов, т. е. разложение, протекающее ниже температуры плавления, следует принимать во внимание в тех случаях, когда эти материалы предназначаются для использования при повышенных температурах в течение продолжительного времени.

Следует иметь в виду, что реакции разложения могут протекать в процессе определения изменения обратимых свойств. Поэтому время выдержки материала при повышенной температуре испытания должно быть по возможности минимальным. Влияние разложения на свойства пластиков будет рассмотрено ниже.

Тип реакции разложения существенно влияет на направление изменения свойств полимера. Например, разрыв цепей понижает предел прочности при растяжении и изгибе, тогда как образование поперечных связей в определенных пределах повышает прочность и делает материал нерастворимым и неплавким.

ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ

При нагревании или охлаждении полимера в зависимости от того, является он кристаллическим или аморфным, характер изменения многих свойств при изменении температуры различен. В кристаллическом теле при определенной температуре наблюдается резкое изменение некоторого свойства (рис. 1, *а*, *б*), тогда как в аморфном теле при некоторой температуре происходит изменение температурного коэффициента данного свойства (см. рис. 1, *в*, *г*).

Первый тип превращения — это фазовый переход первого рода; типичным его примером является переход в точке плавления кристаллической фазы. Точка перехода является определенной в термодинамическом смысле, хотя на ее положение могут влиять внешние силы, например давление [4]. Переход, при котором происходит изменение температурного коэффициента данного свойства, называется переходом второго рода. Переходы второго рода типичны для высокополимеров, особенно для таких, которые содержат большие аморфные области.

Наряду с изменением свойств, происходящим при температурах переходов, наблюдается и непрерывное изменение свойств во всем температурном интервале. Повышение температуры вызывает усиление колебаний молекул и сегментов цепей. Это движение нарушает и ослабляет силы когезии. Ослабление когезии проявляется в размягчении материала и, естественно, сказывается на других физических, оптических, механических и электрических свойствах.

Температура стеклования

Из нескольких возможных в полимерных веществах переходов второго рода наиболее изучен переход при температуре стеклования ($T_с$). Эта температура находится значительно ниже температуры плавления ($T_{пл}$) кристаллической фазы (области размягчения вещества), и ее можно рассматривать как «внутреннюю» температуру плавления [5]. Бимен [6] установил эмпирическое соотношение между $T_с$ и $T_{пл}$:

$$T_с/T_{пл}\ (°K) = 0{,}58 - 0{,}78$$

Исключение составляют полимеры с высокой степенью кристаллличности (например, полиэтилен и поливинилиденфторид).

При температуре стеклования вещество переходит из каучукоподобного (высокоэластического) состояния в стеклообразное. Общепринято, что при температуре стеклования броуновское движе-

ние сегментов цепи полностью прекращается. Однако атомные группировки меньшего размера и отдельные атомы сохраняют подвижность при более низких температурах [7–14]. Методом ЯМР обнаружены переходы в области температур 77—300° К [14].

Температура стеклования — это скорее кинетическое понятие, а не характеристика какого-то равновесного процесса [15]. Она зависит от масштаба времени, принятого в данном опыте [16, 17], величины приложенной силы [17], молекулярного веса и содержания пластификаторов [18–26], а также от частоты сетки [61, 87].

Сравнение температур стеклования различных полимерных веществ [18, 24] позволяет определить, как влияет структура макромолекул на подвижность участков цепей. Следовательно, температура стеклования может быть использована для оценки жесткости полимерных молекул. Подвижные группы в полимерной цепи, дающие возможность сегментам цепи вращаться свободно (например, атомы кислорода), понижают температуру стеклования, жесткие группировки (такие, как парафениленовые) ее повышают [27]. Возрастание сил когезии между цепями также повышает температуру стеклования. Ориентация и наличие кристаллических областей заметно влияют на стеклование, а влияние стереорегулярности, по-видимому, незначительно [28]. Полярные группы и группы, создающие стерические препятствия, повышают температуру стеклования, а алифатические боковые цепи понижают ее [29].

Для определения температуры стеклования полимеров применяются разные методы. Полученные результаты не всегда хорошо согласуются между собой, но обычно находятся в одном и том же интервале температур. Методы измерения очень чувствительны к разным видам движения макромолекул. Особенно это касается диэлектрических и механических потерь [30]. Разные времена релаксации и исключительно сильная зависимость диэлектрических потерь от наличия диполей свидетельствуют, по-видимому, о различном механизме колебательных процессов.

Чаще всего для определения температуры стеклования измеряют термическое расширение или удельный объем с помощью дилатометров [18, 31–34, 36]. Деннис [36, 37] применил прибор для измерения расширения, построенный по дифференциальной схеме в сочетании с самописцем; он регистрирует изменение объема образца в зависимости от температуры. На рис. 2 показана кривая, полученная для невулканизованного полибутадиена. Иенсен [38] измерял удлинение пленок и температурную зависимость этой величины. Другие механические методы измерения основаны на использовании пенетрометров [27, 39], крутильных приборов [28, 40], вибрирующих стержней [28, 41] и измерителей ползучести при переменной температуре [28]. Используются также измерения теплоемкости, теплопроводности [42], показателя преломления [23, 43–45]. Для определения температуры стеклования и температуры плавления порошкообразного полиэтилентерефталата [52] (рис. 3) был с успехом использован метод дифференциального термического анализа (см. стр. 30). По-

высив чувствительность дифференциальных термопар, Кивни и Эберлин [53] смогли обнаружить изменения температуры в 0,01° С и точно определяли температуры стеклования поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, поливинилиденхлорида и полиакрилонитрила.

Метод ядерного магнитного резонанса [46–51] особенно пригоден для обнаружения переходов ниже температуры стеклования.

Температуру стеклования часто отождествляют с температурой хрупкости, при которой вещество разрушается, если его подвергнуть быстрому нагружению при охлаждении. Хотя для полимеров высокого молекулярного веса значения температур стеклования и хрупкости очень близки, определение температуры хрупкости — это эмпирическая проба, поэтому результаты могут изменяться в зависимости от условий испытания [54].

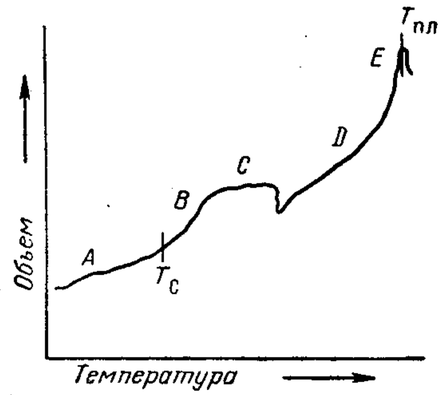


Рис. 2. Зависимость объема невулканизованного полибутадиена от температуры [37]:
A — стеклообразное состояние; *B* — расстеклованный каучук; *C* — область кристаллизации; *D* — закристаллизованный каучук; *E* — область плавления.

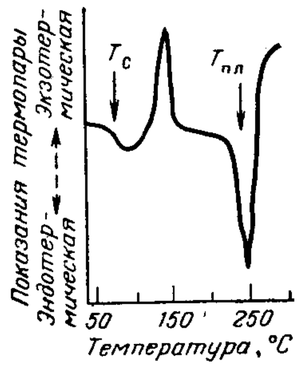


Рис. 3. Кривая дифференциального термического анализа полиэтилентерефталата [52].

Ниже приведены температуры стеклования и плавления некоторых кристаллизующихся полимеров [4]:

	T_c, °С	$T_{пл}$, °С		T_c, °С	$T_{пл}$, °С
Полипропилен	−18	165	Полиизопропилакрилат изотактический	−11	162
Полибутен-1	−25	120	Поликарбонат на основе бисфенола А	150	265
Полипентен-1	−24	70	Политетрафторэтилен	−150, 127	327
Поли-3-метилбутен-1	50	300	Полиэтилен линейный	−85, −30	137
Поли-4-метилпентен-1	29	240	Политрифторхлорэтилен	50	220
Полистирол	90	230	Полиформальдегид	−76, −73	179
Поливинилциклогексан	90	372	*транс*-Полиизопрен	−67	62
Полиаллилбензол	70	185	*цис*-Полиизопрен	−75	30
Полиметилметакрилат изотактический	45	160	*цис*-Полибутадиен	−108	2
Полиметилизопропенилкетон	114	240	*транс*-1,4-Полибутадиен	−14	145
			Полидиметилсилоксан	−123	−80

Температура плавления

Механизм плавления полимеров рассматривают обычно как фазовый переход первого рода. Несмотря на то, что у высококристаллических полимеров, таких, как полиэтилен, поливинилиденхлорид, полиамиды, эфиры целлюлозы и политетрафторэтилен, наблюдаются резко выраженные температуры плавления [54], некоторые авторы [55] считают, что при фазовом переходе первого рода сосуществуют несколько фаз, и что частично закристаллизованный высокополимер следует рассматривать как гомогенную, а не как двухфазную систему [56]. В работе Мюнстера [57] приведены веские доводы в пользу того, что плавление и кристаллизация высокополимеров могут быть представлены как переход второго рода. То обстоятельство, что ни один длинноцепной полимер не является полностью закристаллизованным, неизбежно приводит к выводу о существовании не температуры плавления, а интервала плавления. Ширина этого интервала зависит от степени кристалличности, длины цепи и метода измерения. Как было показано рентгенографическим методом, даже внутри кристаллических областей их размеры при плавлении уменьшаются неодинаково, некоторые части этих областей расплавляются значительно раньше других [58].

По-видимому, температура плавления высокополимера, определяемая различными методами, которые указаны ниже, представляет собой верхний предел интервала плавления, и в этом смысле определяется довольно легко:

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

где ΔH — энтальпия плавления; ΔS — энтропия плавления [59].

Можно принять, что энтальпия равна теплоте плавления, а энтропия связана с упорядоченностью молекул, симметрией и гибкостью цепей.

Некоторые структурные факторы смещают температуру плавления в том же направлении, в каком они смещают температуру стеклования. Например, повышенная гибкость понижает и температуру плавления и температуру стеклования. Считается, что более высокая температура плавления политетрафторэтилена по сравнению с полиэтиленом обусловлена большей жесткостью его цепи вследствие того, что потенциальный барьер свободного вращения более высок в цепи, состоящей из звеньев CF_2. Алифатические сложные полиэфиры плавятся при более низкой температуре, чем полиэтилен; это объясняется тем, что атом кислорода, введенный в цепь, придает ей гибкость. Включение в цепь бензольных колец увеличивает жесткость полимера и его тенденцию к кристаллизации, повышает температуру плавления [60].

Другие факторы оказывают противоположное влияние на температуру плавления и стеклования. Так, объемистые боковые группы и разветвления понижают температуру плавления и повышают температуру стеклования. Симметрия увеличивает склонность к кристаллизации и поэтому повышает температуру плавления полимеров. Полярные группы, усиливающие притяжение между цепями (когезию), также повышают температуру плавления. Образование водородных связей изменяет температуру плавления в том же направлении.

Характер влияния молекулярного веса на температуру плавления важно знать для того, чтобы предсказать поведение нового, впервые синтезированного полимера в процессе размягчения по температуре плавления низкомолекулярного модельного соединения. Температура плавления сначала повышается с ростом молекулярного веса, а затем асимптотически приближается к предельному значению [61]. Бильмейер [62] выражает это эмпирическим уравнением

$$\frac{1}{T_{пл}} = \frac{a+b}{x}$$

где x — длина цепи.

Таким образом, выше некоторого предела температура плавления лишь слабо зависит от молекулярного веса [63].

Процесс плавления сопровождается значительными изменениями ряда свойств. Измерение этих свойств может быть использовано для определения температуры плавления. Эдгар, Хилл и Иллери [60, 64] применяли пенетрометр для определения температур плавления полиэтилентерефталатов, полиэтиленсебацинатов и полиэтиленадипинатов. Можно использовать также и другие механические свойства, например модуль Юнга и вязкость. Скотт [52] определил температуру плавления полиэтилентерефталата методом дифференциального термического анализа (см. рис. 3). Применялись также оптические методы, например измерение температурной зависимости величины двулучепреломления [65]. Есть еще один метод, заключающийся в снятии кривых нагревания и охлаждения (температура образца как функция времени) [66]. Когда расплав полимера охлаждают медленно, экзотермический эффект кристаллизации замедляет охлаждение образца. Хотя обычно на кривых охлаждения обнаруживается точка плавления, кривые нагревания чаще показывают существование интервала плавления. Гистерезис обеих кривых приводит к различию температур плавления и замерзания, которое составляет для большинства полимеров около 12° С; это различие удается уменьшить или устранить далеко не во всех случаях, даже если проводить нагревание и охлаждение очень медленно [67]. Измерения удельной теплоемкости показывают значительный скачок в точке плавления.

Изменение свойств полимеров при температуре ниже температуры плавления

Свойства полимерных веществ ниже температуры плавления определяют возможность их практического применения. В то время, как о свойствах полимеров при комнатной температуре имеется

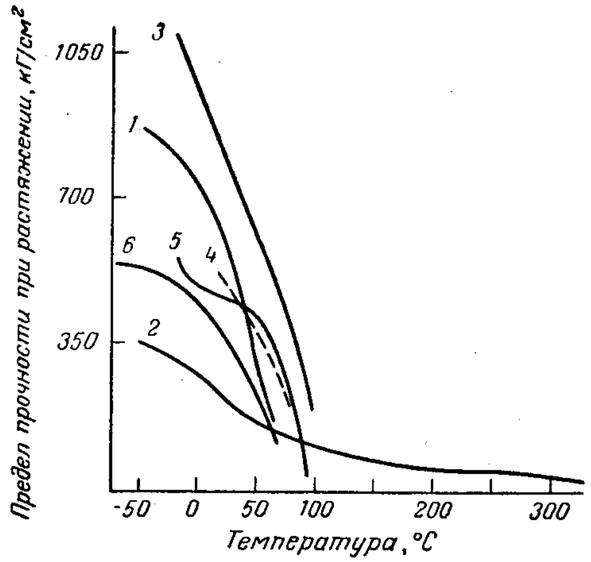


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении от температуры:
1 — акриловый пластик; *2* — политетрафторэтилен; *3* — поливинилформаль; *4* — поливинилхлорид; *5* — полистирол; *6* — ацетат целлюлозы[68].

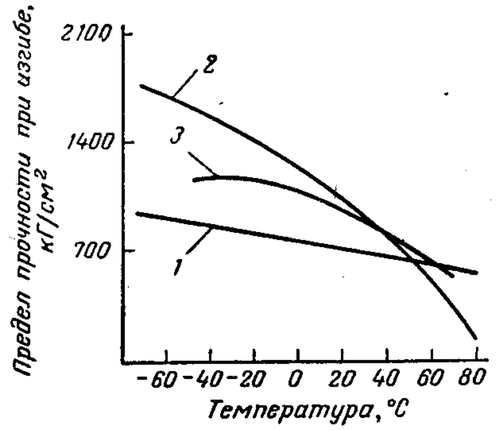


Рис. 5. Зависимость предела прочности при изгибе от температуры:
1 — фенолоформальдегидная смола; *2* — полиакрилат; *3* — полистирол [68а].

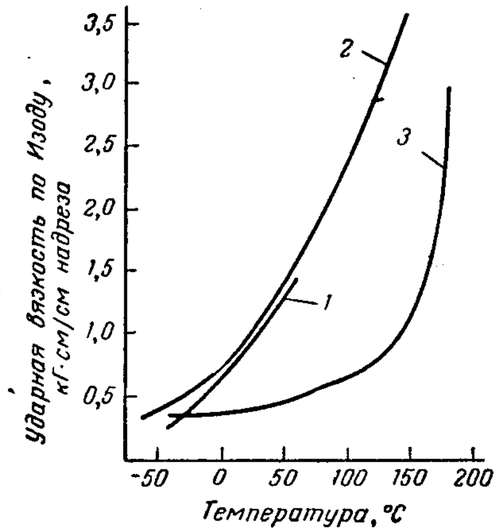


Рис. 6. Зависимость ударной вязкости по Изоду от температуры:
1 — полистирол; *2* — этилцеллюлоза; *3* — полиамид [68а].

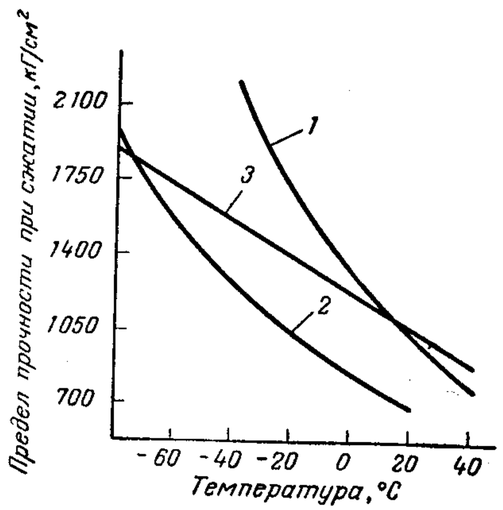


Рис. 7. Зависимость предела прочности при сжатии от температуры:
1 — полиметилметакрилат; *2* — поливинилхлорид; *3* — полистирол [68а].

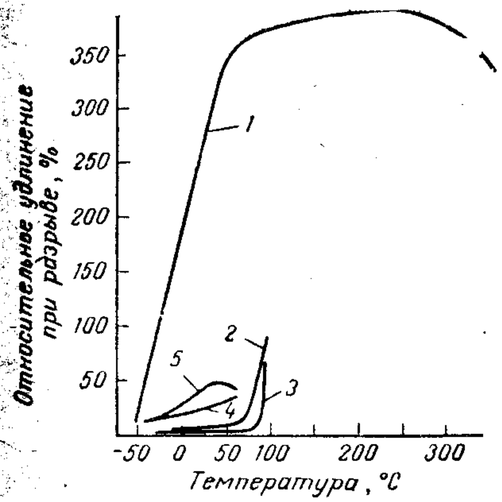


Рис. 8. Зависимость относительного удлинения при разрыве от температуры:
1 — политетрафторэтилен; *2* — поливинилформаль; *3* — полистирол; *4* — ацетат целлюлозы; *5* — нитрат целлюлозы [68а].

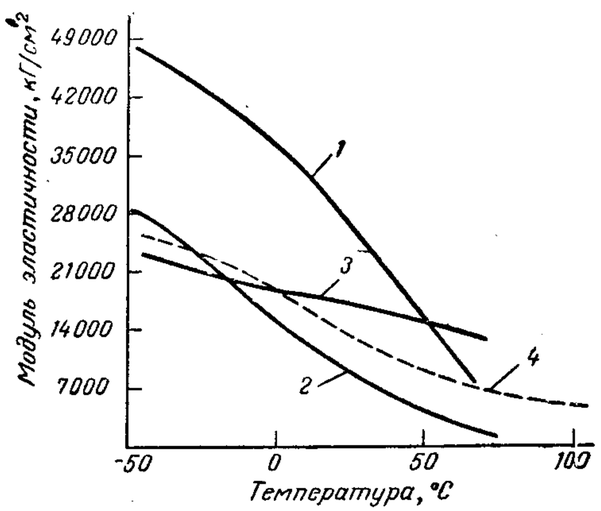


Рис. 9. Зависимость модуля эластичности от температуры:
1 — полиакрилат; *2* — полиэтилен; *3* — ацетат целлюлозы; *4* — полиамид [68а].

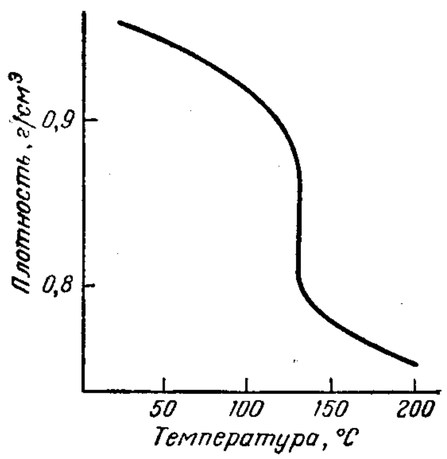


Рис. 10. Зависимость плотности полиэтилена от температуры [68а].

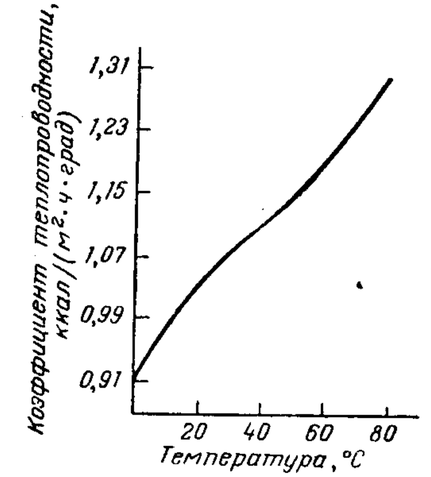


Рис. 11. Зависимость коэффициента теплопроводности пенополиуретана от температуры [68а].

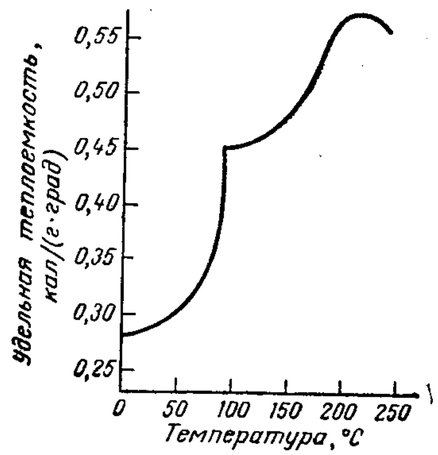


Рис. 12. Зависимость удельной теплоемкости полистирола от температуры [68а].

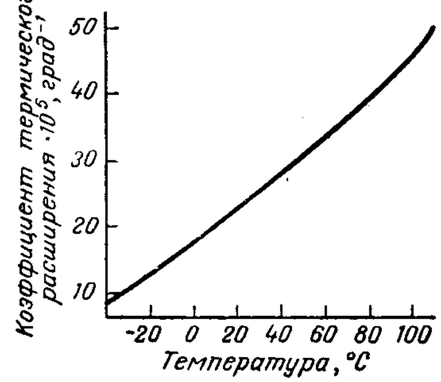


Рис. 13. Зависимость коэффициента термического расширения полиэтилена от температуры [68б].

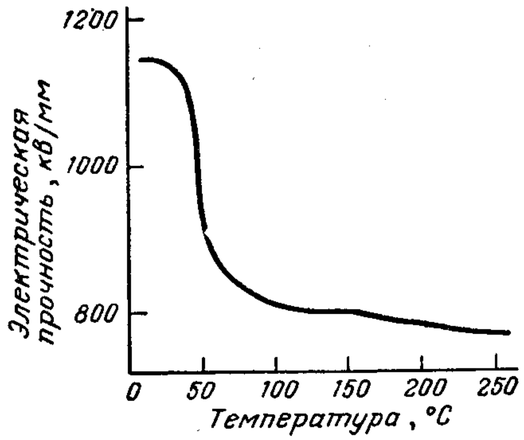


Рис. 14. Зависимость диэлектрической прочности политетрафторэтилена от температуры [68а] (толщина пленки 0,125 *мм*; диаметр электродов 6,35 *мм*).

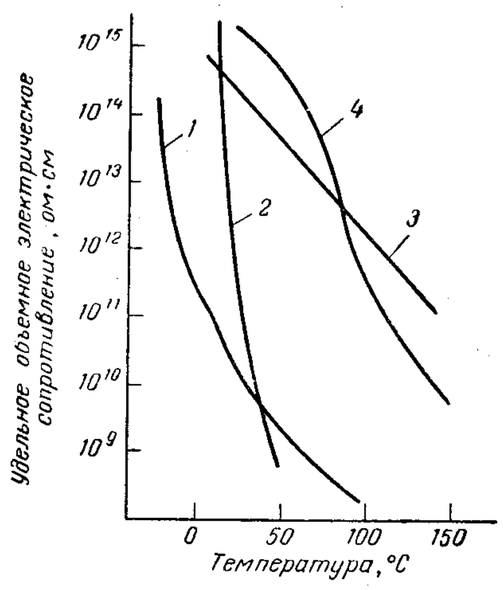


Рис. 15. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры:

1 — полиуретан; *2* — полиамид; *3* — триацетат целлюлозы; *4* — полиэфирная смола [68а].

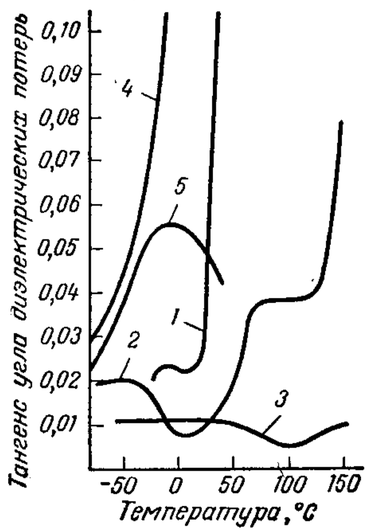


Рис. 16. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры при 800 *гц*:

1 — полиамид; *2* — полиэфирная смола; *3* — триацетат целлюлозы; *4* — полиметилметакрилат; *5* — поливинилхлорид [68б].

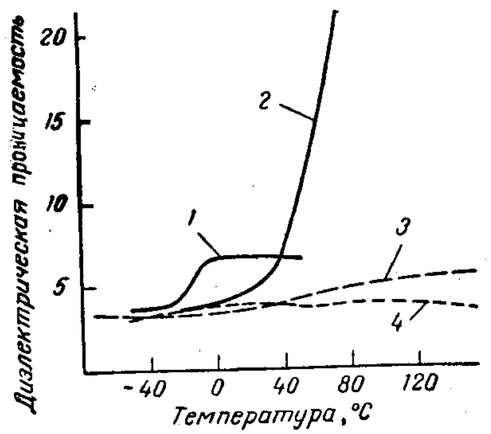


Рис. 17. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры:

1 — полиуретан; *2* — полиамид; *3* — полиэфирная смола; *4* — триацетат целлюлозы [68б].

очень много информации, сведений о температурной зависимости свойств различных полимеров в литературе значительно меньше, к тому же часто данные нельзя сравнивать из-за различий в условиях испытания.

На рис. 4-17 показано, как изменяются показатели некоторых свойств пластмасс при изменении температуры. Эти рисунки дают общую картину направления и тенденции изменений свойств и их масштаб. Абсолютные значения могут изменяться в зависимости от метода и условий испытания и от конкретной рецептуры материала.

НЕОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ (РАЗЛОЖЕНИЕ)

Факторы, определяющие стойкость

Прочность химической связи определяет верхний предел колебательной энергии, которой может обладать молекула, сохраняя связь ненарушенной. Поскольку колебательная энергия при нагревании возрастает, термостойкость связана с величиной энергии диссоциации различных связей. Величины энергии диссоциации связи между атомами двух элементов можно определить непосредственно, измеряя энергию диссоциации на атомы или теплоту образования из элементов. Однако чаще эти величины вычисляют из известных значений энергии диссоциации, исходя из постулата об аддитивности энергий нормальных ковалентных связей [69]. Так как ковалентная связь A—B по характеру подобна связям A—A и B—B, то можно ожидать, что значение энергии связи A—B будет лежать в промежутке между величинами энергий связей A—A и B—B. Среднеарифметическое двух энергий связи D(A—A) и D(B—B) будет равно

$$D(\mathrm{A}-\mathrm{B}) = \frac{1}{2}[D(\mathrm{A}-\mathrm{A}) + D(\mathrm{B}-\mathrm{B})]$$

а среднегеометрическое

$$D(\mathrm{A}-\mathrm{B}) = [D(\mathrm{A}-\mathrm{A}) \cdot D(\mathrm{B}-\mathrm{B})]^{1/2}$$

Использование среднегеометрического значения дает более удовлетворительные результаты, чем среднеарифметического [69].

Установлено, что теплоты образования простых органических соединений можно вычислить, суммируя величины энергии связей. Почти для всех молекул эти вычисленные значения согласуются с экспериментальными с точностью до нескольких килокалорий на 1 моль.

Существуют значительные разногласия между различными авторами по вопросу об абсолютных значениях энергий связей. Так, приведенные в литературе величины энергий некоторых характерных

связей колеблются в следующих пределах (в *ккал/моль*):

C—C	74—124	C—H	83—121
C=C	100—145	C—F	94—119
C—N	49—82	N—N	20—37
C=N	94—138		

Однако может быть установлен общий порядок расположения различных связей по стойкости.

Хотя наибольший вклад в устойчивость соединения вносят энергии главных (валентных) связей, полимеры могут приобретать дополнительную прочность и стойкость в результате образования вторичных или ван-дер-ваальсовых связей. Величины энергии вторичных связей определяют когезию — силу притяжения между цепными молекулами. Они в свою очередь влияют на величину температуры стеклования и температуры плавления, а в некоторой мере и на устойчивость к термическому разложению. Прочность вторичных связей зависит от средней длины цепи, полярности, симметрии и степени ориентации [54]. Вторичные связи могут возникать вследствие притяжения между разноименными диполями (дипольный эффект достигает 8,7 *ккал/моль*), взаимодействия постоянного диполя с наведенным (индуктивный эффект, достигает 0,5 *ккал/моль*), периодического смещения ядер и электронов во время колебаний, что порождает силы притяжения (дисперсионный эффект, величина порядка 2—6 *ккал/моль*). Наконец, образование водородных связей — притяжение атома водорода с довольно большой силой к двум атомам (преимущественно F, O, N) — создает силы порядка 6—10 *ккал/моль* и может рассматриваться как возникновение сильной вторичной или слабой первичной связи.

Еще один фактор, который может способствовать образованию сильной связи и таким образом повышать устойчивость по отношению к распаду, — это резонансная стабилизация некоторых циклических структур, таких, как бензол, пиридин, хинолин и т. д. Энергия резонанса этих систем составляет величину порядка 40—70 *ккал/моль*. Измерения, проведенные тензиметрическим методом, показали, что эти циклические структуры действительно очень устойчивы: они не разлагаются в заметной степени до 600—650° С [70]. Поперечные и кратные связи в полимере также уменьшают глубину его разложения или по крайней мере замедляют разложение. Перегруппировка с образованием более устойчивых структур — это еще один механизм повышения стойкости по отношению к разложению. С другой стороны, возникновение стерических затруднений понижает стойкость.

К сожалению, такие нарушения регулярности структуры, как разветвления, свободные концы цепей, примеси, перекисные группы, атомы водорода, в положениях, из которых они могут быть легко удалены, — в общем, так называемые слабые звенья — приводят в большинстве случаев к реакциям распада. Энергия, которая необходима для разрыва такого слабого звена, зачастую значительно меньше энергии разрыва соответствующей основной связи.

Другой параметр, который следует рассмотреть, — это тип реакции, которая происходит после разрыва связи. Если энергия активации следующей стадии реакции высока, то может произойти рекомбинация, а не развитие реакций, приводящих к разрыву связей. Поэтому прочность связи является очень важным моментом при синтезе полимеров, обладающих высокой термостойкостью, но, как было показано выше, следует принимать во внимание и другие факторы.

Реакции разложения

Направления протекания реакций пиролитического разложения органических полимеров настолько разнообразны и сложны, что делать какие-либо обобщения на этот счет практически не имеет смысла. Обычно рассматривают два механизма деструкции: распад макромолекул по закону случая и их деполимеризацию. При этом предполагается, что если существует возможность для резонансной стабилизации промежуточных продуктов распада, то деполимеризация цепей более вероятна. Обширные исследования Мадорского, Уолла и их сотрудников также привели к интересным выводам относительно реакций разложения каучуков, галогенсодержащих полимеров, структурированных полимеров и полиамидов. Изолированные аллильные группы, разветвления и галогенсодержащие или кислородсодержащие соединения распадаются легче, чем углеводороды с ароматическими группами. Нестойкость таких соединений объясняется образованием в процессе распада продуктов, содержащих пятичленные или шестичленные циклы, отщеплением атома водорода, обусловленным электроотрицательностью соседних с ним атомов или групп, или резонансной стабилизацией за счет расположенных по соседству групп. Замещение подвижных атомов водорода на более устойчивые атомы и группы (например, фтор, метильная, фенильная группа) открывает весьма эффективные пути повышения пиролитической стабильности. Реакции, которые приводят к образованию сопряженных двойных связей в цепи (например, конденсация нитрильных групп в полиакрилонитриле или отщепление галоидоводородов от галогенированных полимеров), также повышают устойчивость полимеров. Кроме того, полимерные вещества могут разлагаться, отщепляя боковые группы, структурироваться, особенно под влиянием кислорода, или претерпевать перегруппировки с образованием более или менее стабильных структур по сравнению с исходным веществом.

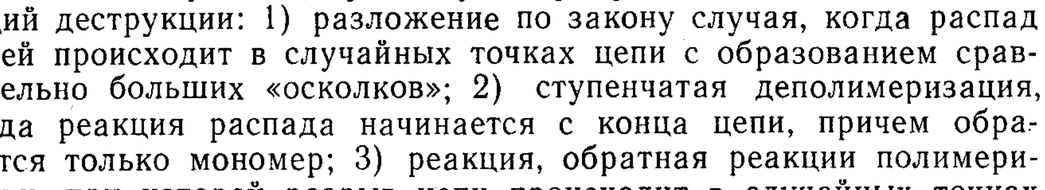
Согласно представлениям Уинслоу с сотр. [71], пиролиз полимера состоит из двух конкурирующих процессов: реакций разложения, приводящих к образованию низкомолекулярных и газообразных продуктов, и реакций рекомбинации, приводящих к образованию

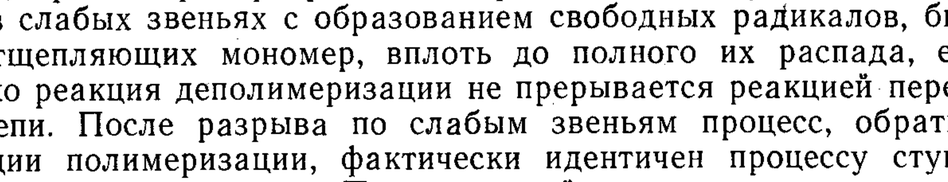
полимерных веществ с высоким содержанием углерода. В то время как реакции первого типа протекают при сравнительно низких температурах — до 500° С, образование высокомолекулярных полимерных углеродистых веществ из продуктов разложения происходит при температурах от 600 до 1000° С.

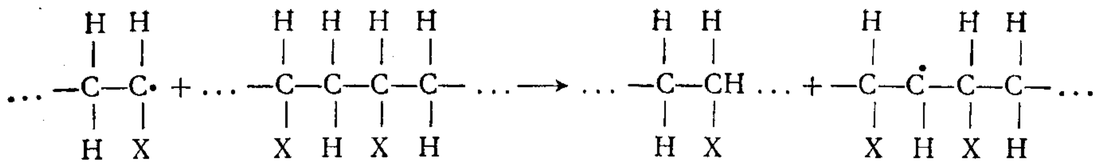
Подробно изучены реакции распада виниловых полимеров, а вот об очень сложном механизме реакций рекомбинации, приводящих к образованию полимерных углеродистых веществ и графитоподобных структур, известно мало.

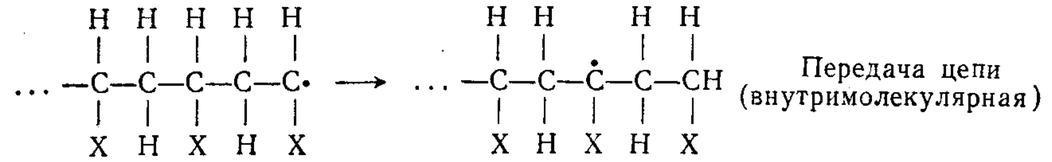
Согласно Грасси[72], существуют три различных механизма реакций деструкции: 1) разложение по закону случая, когда распад цепей происходит в случайных точках цепи с образованием сравнительно больших «осколков»; 2) ступенчатая деполимеризация, когда реакция распада начинается с конца цепи, причем образуется только мономер; 3) реакция, обратная реакции полимеризации, при которой разрыв цепи происходит в случайных точках или в слабых звеньях с образованием свободных радикалов, быстро отщепляющих мономер, вплоть до полного их распада, если только реакция деполимеризации не прерывается реакцией передачи цепи. После разрыва по слабым звеньям процесс, обратный реакции полимеризации, фактически идентичен процессу ступенчатой деполимеризации. По временной зависимости молекулярного веса остатка и количества образовавшегося мономера можно определить, какой именно из процессов преобладает. При разложении по закону случая молекулярный вес существенно уменьшается еще до появления сколько-нибудь заметного количества мономера. При ступенчатой деполимеризации уменьшение молекулярного веса пропорционально образованию мономера, либо молекулярный вес вообще не изменяется в заметной степени. Это зависит от того (см. стр. 27), больше или меньше скорость реакции инициирования по сравнению со скоростью реакции развития цепи. В процессе разложения, обратном процессу полимеризации, мономер образуется без существенного уменьшения молекулярного веса остатка.

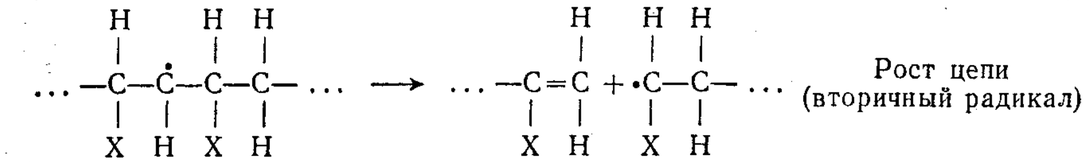
Многие полимеры, полученные полимеризацией (например, виниловые), по-видимому, разлагаются по реакции, обратной реакции полимеризации. Механизм такой реакции приведен ниже:

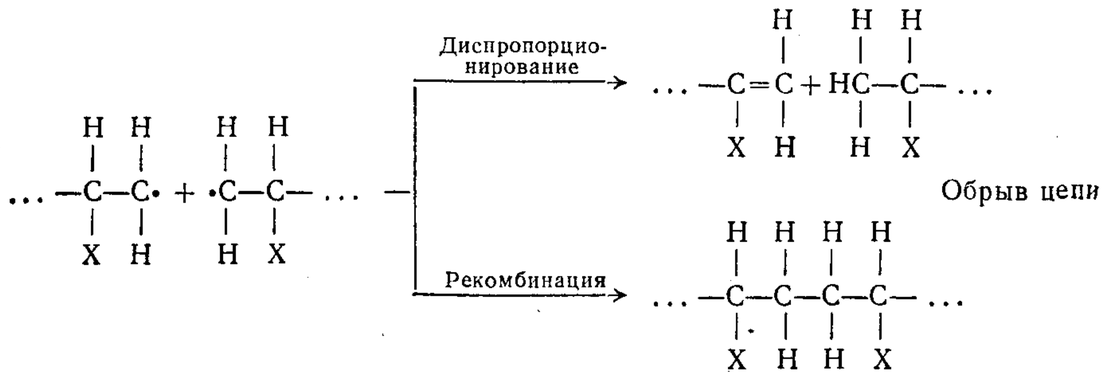












Реакция передачи цепи играет гораздо более важную роль в процессах разложения, чем в процессах полимеризации. Это связано с тем, что процессы разложения протекают при более высоких температурах, что благоприятствует реакциям передачи. Так как реакции передачи цепи приводят к образованию немономерных продуктов, они уменьшают выход мономеров[73, 74]. Атомы водорода и хлора, стоящие у третичных атомов углерода, легко отщепляются при реакции передачи цепи. Четвертичные и третичные атомы углерода более чувствительны к процессу разложения, чем вторичные. Однако они не содержат атомов водорода, способных вступать в реакцию передачи. Полимеры, содержащие четвертичные атомы углерода, при разложении дают, как правило, больший выход мономера, по сравнению с полимерами с третичными атомами углерода. Из полиметилметакрилата образуется больше мономера, чем из полиметилакрилата, а из полиметакрилонитрила больше, чем из полиакрилонитрила.

Полимеры, полученные поликонденсацией (например, полиэфиры, полиáмиды), разлагаются по закону случая. Однако при этом редко образуются продукты, которые можно действительно считать мономерами. Механизм протекающих при этом процессов

настолько сложен, что те обобщения, какие были предложены для виниловых полимеров, здесь невозможны.

Тем не менее скорость реакции разложения равна

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

где C — концентрация вещества, претерпевающего превращение; k — константа скорости; n — порядок реакции.

Показано[75], что независимо от порядка реакции функция концентрации имеет вид:

$$f(C) = -kt$$

Если можно найти свойство P, которое пропорционально концентрации компонента, претерпевающего разложение, то

$$P = f_0(C)$$

Из приведенных уравнений находим:

$$f_0'(P) = -kt$$

Поэтому, если функцию свойства $f_0'(P)$, определенного при постоянной температуре в течение некоторого отрезка времени, нанести

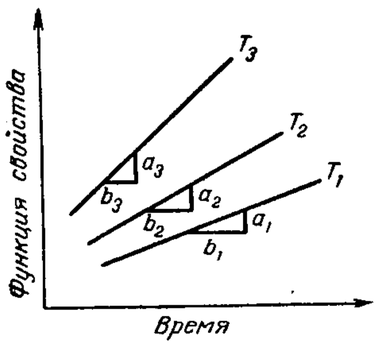


Рис. 18. Расчет константы скорости реакции.

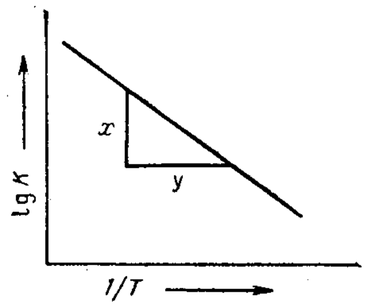


Рис. 19. Расчет энергии активации.

на график как функцию времени для нескольких температур, то величины констант скорости реакций разложения при этих температурах будут равны (рис. 18):

$$k = \frac{a}{b}$$

Важнейший фактор, определяющий скорость процесса разложения, — это энергия активации, т. е. энергия, необходимая молекуле для того, чтобы перейти в активированное состояние, отвечающее диссоциации[76]. Энергию активации процесса можно вычислить по уравнению Аррениуса. Согласно этому уравнению

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\lg k = \lg A - \frac{E \lg e}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

где A — постоянная, называемая предэкспоненциальным множителем; E — энергия активации данной реакции разложения; T — абсолютная температура.

Множитель $E \lg e/R$ представляет собой тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg k - \frac{1}{T}$ (рис. 19).

Однако вычисленные таким способом величины энергии активации обычно не поддаются истолкованию, так как часто неизвестна основная реакция, приводящая к разложению. Кроме того, некоторые реакции могут протекать параллельно или последовательно с различными скоростями, накладываясь друг на друга. Во многих случаях можно говорить только о среднем значении энергии активации, которое имеет смысл только в ограниченном интервале температур.

Изменение свойств при разложении

Характер многих обратимых изменений свойств полимеров в зависимости от температуры можно предсказать. Он зависит главным образом от гибкости молекулярных цепей, которая в свою очередь возрастает при повышении температуры.

Положение значительно осложняется, если при разложении происходит разрыв цепи и сшивание. При этом свойства полимера ухудшаются. Так, в процессе разложения натурального каучука, например при его старении на воздухе, разрыв молекулярных цепей приводит к размягчению материала, а сшивание вызывает хрупкость и увеличивает (в узких пределах) механическую прочность. При испытании механических свойств во времени при постоянной или при повышающейся температуре может оказаться, что прочность полимера сначала уменьшается из-за разрыва молекулярных цепей, затем вновь увеличивается вследствие образования связей между обрывками цепей и, наконец, вновь снижается в результате полного разложения или перегруппировок. Длительный пиролиз при высокой температуре может привести к обугливанию, которое, по-видимому, влечет за собой возрастание величины диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости и уменьшение электрической прочности. Обычно так и происходит. Однако в полисилоксанах при тепловом старении наблюдается уменьшение величины диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости, возможно, вследствие улетучивания органической части и приближения структуры полимера к структуре двуокиси кремния.

Вот почему предсказание хода изменений свойств полимера при старении является трудной задачей, за исключением тех случаев, когда известно поведение аналогичных веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

Термическую стойкость вещества можно оценить либо температурой, либо температурно-временным пределом его применения. В зависимости от конкретных условий используют нижний или

верхний температурный предел. При температурах, при которых в течение сколько угодно долгого времени не происходит заметное разложение полимера, допустимый температурный предел использования материала определяется изменением его свойств. Однако, если материал предназначен для работы в таком интервале температур, в котором происходит разложение, следует указать температурно-временной предел. Например, в зависимости от условий применения термическая стойкость полистирола может изменяться от 70 до 110° С. В этом случае термостойкость определяется не разложением полимера, а температурой его размягчения. С другой стороны, термостойкость полисилоксана может равняться 1000 *ч* при 250° С или 10 годам при 180° С. По прошествии этого времени полимер становится хрупким, в нем появляются трещины.

Известны ускоренные методы испытания, в которых изменение некоторого свойства можно наблюдать при повышении температуры с постоянной скоростью. Широко применяются методы, основанные на наблюдении за размягчением полимера. Для измерения и регистрации глубины разложения вещества применяют методы дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА), закручивания шнура, а также тензиметрический.

Так как термостойкость полимерного материала зависит в конечном счете от конкретных условий эксплуатации, были разработаны соответствующие методы испытания. Хотя во многих случаях целесообразность применения каждого метода определяется несколькими показателями, наиболее важными являются данные об изменении во времени физических, механических и электрических свойств при различных температурах.

Методы определения теплостойкости

В этой главе уже упоминались методы определения температур стеклования и плавления, т. е. таких характерных температур, при которых происходит обратимое изменение свойств. Обычные методы определения температуры плавления органических веществ (визуальное наблюдение образца в капилляре или в блоке по Фишер — Джонсу) применимы и к полимерам, если только из них можно соответствующим образом приготовить образцы. В практическом отношении очень важен метод определения температуры хрупкости — величины, связанной с температурой стеклования.

Было разработано большое число методик для определения предела применимости полимера, обусловленного его размягчением. Хотя некоторые из этих методик позволяют определять температуру текучести, большинство их предназначается для нахождения температурного предела структурной устойчивости, который лежит ниже (а иногда значительно ниже) температуры плавления полимера. Далее описаны наиболее важные методики.

Метод кольца и шара принадлежит к первой из упомянутых выше групп методов. Согласно стандарту ASTM Spec E 28-51 T [77], на образец в форме диска, установленный в горизонтально расположенном кольце, помещают стальной шар, под тяжестью которого образец прогибается на 2,54 *см*. Испытание проводят при постоянной скорости нагревания в водяной или глицериновой бане.

Температура прогиба под нагрузкой — метод (ASTM D 648-56), который относится ко второй группе [78а] и используется для определения температуры изменения формы образца. Испытуемый образец в виде полоски толщиной 1,27 *см* помещают на две опоры, расположенные на расстоянии 10,16 *см* друг от друга, и нагружают по центру так, чтобы получить напряжение изгиба до 18,56 *кГ/см²*. Нагруженный образец помещают в масляную баню и нагревают со скоростью 2 *град/мин*. Температуру, при которой изгиб образца достигает 0,0254 *см*, принимают за температуру прогиба. Ниже приведены значения температур прогиба для нескольких распространенных полимеров, измеренные описанным выше методом:

	T, °C
Полиэтилен (3,48 *кГ/см²*)	41—82
Полистирол	66—113
Поливинилацетат	38
Поливинилхлорид (жесткий)	54—74
Поливинилиденхлорид	54—66
Полиметилметакрилат	66—99
Ацетат целлюлозы (3,48 *кГ/см²*)	43—99
Полиэфиры отвержденные (наполненные)	116—>204
Полиэпоксиды отвержденные	46—288
Феноло-формальдегидная смола	116—127

Метод Мартенса — другой широко распространенный метод определения деформационной теплостойкости (DIN 53458 и 53462) [79]. Образец полимера в виде стержня располагают вертикально и закрепляют нижний конец. К верхнему концу прикладывают нагрузку так, чтобы изгибающее напряжение было 50 *кГ/см²*. Образец нагревают со скоростью 50 *град/ч*, и отмечают температуру, при которой изгиб достигает 6,1 *мм*.

Теплостойкость по Вика (ASTM 1525-85 T) [78а] определяют на образцах, шириной не менее 1,9 *см*, и толщиной не менее 0,32 *см*. В образец вдавливают иглу, кончик которой срезан так, что площадь поверхности плоского среза равна 1 *мм²*. Нагрузка на иглу равна 1000 *Г*. Образец нагревают со скоростью 50 *град/ч*. Глубину вдавливания иглы регистрируют с помощью индикатора. За температуру размягчения принимают ту температуру, при которой индикатор сместится на 1 *мм*. Метод Вика обладает тем преимуществом, что позволяет испытывать образцы любой формы.

По другому варианту этого метода (VDE 0302) [79] применяют груз 5 *кГ*. Но даже при такой нагрузке игла не проникает во многие термореактивные полимеры, особенно в слоистые пластики, так как разрушение материала происходит раньше, чем его размягчение.

Поэтому по видоизмененному методу Вика[80] применяют нагрузку 5 *кГ* и фиксируют температуру, соответствующую вдавливанию иглы в образец на 0,25 *мм*.

Значения температур прогиба, определяемые по ASTM, для ненаполненных термопластов лежат в интервале 40—110° С и повышаются до 290° С для ненаполненных реактопластов, например фенольных, полиэфирных и эпоксидных смол. Температуры размягчения, найденные по методу Вика, обычно выше примерно на 40° С. Значительные различия температур, определенных этими двумя методами, наблюдаются для некоторых упругих полимеров, например для полиамидов.

Тензиметрический метод

Тензиметрический метод состоит в том, что вещество нагревают в запаянной системе под вакуумом и измеряют давление образующихся паров. Если материал испаряется без разложения, прибор можно использовать для определения температурной зависимости величины давления пара. За разложением полимера можно следить по изменению давления при постоянной температуре. Температуру, при которой впервые обнаруживаются заметные признаки разложения, т. е. температура, при которой давление пара возрастает со временем, можно использовать в качестве критерия устойчивости вещества. Однако значительно легче измерять не температуру начала разложения, а температуру, при которой достигается некоторая определенная скорость повышения давления, например 1% в 1 *ч*[18].

Тензиметрический метод очень эффективен для определения термостойкости низкомолекулярных веществ. С его помощью можно испытывать простые модельные органические соединения и полученные сведения использовать для оценки порядка величины термостойкости полимера, содержащего звенья аналогичного строения. Таким образом, тензиметрический метод можно применять для определения направлений создания новых полимеров. Следует иметь в виду, что критерий термостойкости выбирается в данном случае произвольно. Метод основан на предположении о том, что скорость образования газообразных продуктов прямо пропорциональна скорости разложения вещества. Однако это не всегда так. Тензиметрический метод позволяет определять (по порядку величины) стойкость органических соединений и, что более важно, устанавливать их относительную устойчивость. Например, при использовании этого критерия было установлено[70], что термостойкость бензола, дифенила, нафталина и дифенилового эфира лежит в интервале температур 540—600° С.

Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) — это метод обнаружения превращений в веществе, которые связаны с поглощением или выделением тепла, или, более точно, метод обнаружения эндотермических или экзотермических процессов, происходящих при нагревании вещества с постоянной скоростью.

Образец материала, часто разбавленный инертным веществом, например окисью алюминия, нагревают в печи. Рядом помещают эталонный образец инертного вещества. Температуру повышают с постоянной скоростью. Разность температур между исследуемым и эталонным образцами, измеряют с помощью дифференциальной термопары. На основании полученных данных строят график зависимости этой разности как функцию температуры. Полученные кривые имеют экзотермические и эндотермические пики (рис. 20)[81].

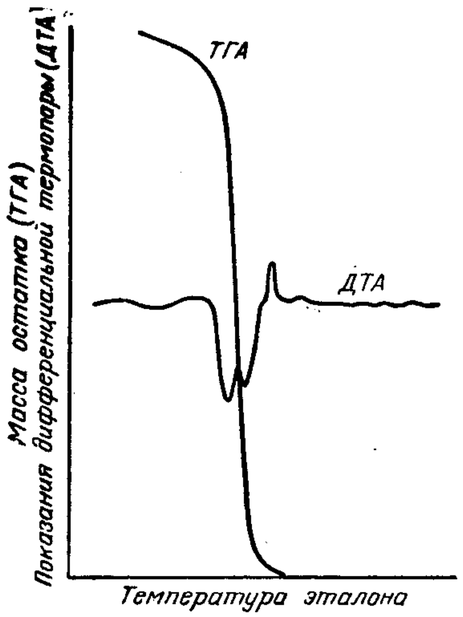


Рис. 20. Кривые термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического (ДТА) анализа полиметилметакрилата[81].

Этот метод широко используется для изучения неорганических веществ. В ряде случаев его с успехом применяют для определения температуры стеклования и плавления. При помощи ДТА обнаруживают эндотермические и экзотермические процессы, происходящие при разложении соединений[81, 82]. На чувствительность метода и воспроизводимость результатов сильно влияют такие факторы, как скорость нагревания, разбавление образца, конструкция ампулы и другие.

Метод закручивания шнура

Метод закручивания шнура — это динамический метод исследования механических свойств полимеров[83–87]. Образцы для испытания готовят нанесением полимера на инертный материал (шнур). Изменения динамических механических характеристик с температурой (или других переменных) связаны с изменениями, происходящими в самом полимере. В противоположность классическим методам механической динамической спектроскопии, в которых используются образцы строго определенной формы и размеров, этот метод дает возможность исследовать любой полимер (или иное соединение), нанесенный на шнур или синтезированный на нем. В некоторых случаях его можно использовать для определения температур переходов первого и второго рода, а также переходов, связанных с разложением. Наибольший эффект этот метод может дать в сочетании с методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии.

Термогравиметрический анализ

Определение величины потери массы материала как меры глубины его разложения является наиболее простым и эффективным методом и широко используется. Часто измерения по этому методу (ТГА) проводят в обычных лабораторных печах на воздухе при температуре и продолжительности испытания, определяемых спецификой применения данного конкретного материала. Иногда используют значительно более высокие температуры старения и, экстраполируя полученные результаты, прогнозируют долговечность полимера при более низких температурах.

Обычно в качестве критерия принимают величину потери массы и стабильность материала оценивают по времени, необходимому для достижения этой величины либо при постоянной температуре, либо при температуре, при которой она достигается за определенный промежуток времени. Некоторое определенное значение скорости разложения или ее резкое возрастание также могут служить показателем начала разрушения материала, так как значения скоростей разложения многих соединений резко изменяются в определенных интервалах температур [88, 89]. Эти величины скоростей можно найти по графику зависимости потери массы от температуры старения (см., например, рис. 20); «перегиб» кривых указывает на резкое возрастание скорости разложения.

Чтобы получить экспериментальные данные для построения кривых зависимости потери массы от температуры старения, удобно использовать термовесы. На термовесах можно непрерывно фиксировать массу образца при его нагревании с заданной скоростью на воздухе, в газовой среде заданного состава или в вакууме. Существуют термовесы пружинного [88] и коромыслового типов [90–92]. Изменение массы регистрируется фотографически либо при помощи следящего устройства или дифференциального преобразователя. Получаемая запись представляет собой зависимость остаточной массы от температуры воздуха (газа) в непосредственной близости от образца. Эмпирически установлено [95], что термогравиметрические кривые, построенные по данным, полученным при скорости нагревания 150 *град/ч*, приблизительно соответствуют кривым, построенным по данным опытов по изотермическому старению в течение 10—60 *мин*. Это означает, что после установления определенной температуры в термовесах потеря массы образца оказывается такой же, как и в том случае, если образец выдерживают только при этой температуре в течение 10—60 *мин*.

Кривая зависимости потери массы от температуры представляет значительный интерес сама по себе. Тем не менее были предприняты попытки количественной оценки термостойкости по этой кривой. В качестве предельной температуры, характеризующей термическую стойкость, можно использовать такую, при которой разлагается основная масса полимера (если такая температура существует), или при которой скорость разложения (потеря массы) имеет определенную величину, например 10% в 1 *ч*. При интегрировании площади под кривой потери массы получается некая величина, которую можно использовать как основу для количественного сравнения нескольких материалов. Дойл [94] предложил использовать для оценки термостойкости «интегральную температуру разложения», которую определяют по площади под термогравиметрической кривой и по массе остатка при 900° С. Дифференцированием кривых потери массы по температуре получают кривые, на которых обнаруживается один или несколько пиков, отвечающих температурам наиболее быстрого разложения.

Термогравиметрический анализ является простым, быстрым и высоковоспроизводимым методом определения термостойкости полимеров вплоть до температур, значительно превышающих 1000° С [82, 95]. С помощью этого метода Элерс [96] изучил более 450 полимеров, использовав для их оценки относительную термостойкость.

Относительная термостойкость, т. е. величина потери массы, в основном характеризует термостойкость продуктов реакции, а не исходного вещества.

Однако, по мнению Блумфильда [97], величина потери массы сама по себе не имеет значения, если неизвестен механизм разложения полимера. Так, полидиметилсилоксан можно полностью разложить на двуокись кремния и другие продукты, а потеря массы при этом составит только 20%.

Очевидно, что термогравиметрический анализ полимера должен быть дополнен другими методами, поскольку ни один из них, взятый в отдельности, не в состоянии отразить все переходы и превращения, происходящие в полимерном материале. Кроме того, чувствительность метода по отношению к изменению некоторого свойства зависит и от метода, и от характера изменения свойства. Таким образом, наиболее эффективный путь установления относительной термостойкости полимеров — это комплексное применение нескольких методов и в первую очередь дифференциального термического анализа, термогравиметрии и метода закручивания шнура.

Методы, характеризующие поведение полимера в условиях эксплуатации

Температурные или температурно-временные пределы не являются однозначными даже для хорошо изученных полимеров. Это объясняется тем, что и комплекс необходимых свойств, и значение каждого из этих свойств всегда определяются условиями применения полимера. Для определения термостойкости в данных конкретных условиях чаще всего проводят две серии измерений физических, механических и электрических свойств. Первая из них охватывает изменения свойств, зависящие лишь от температуры (обратимые изменения); вторая — изменения свойств, зависящие и от температуры, и от времени (необратимые изменения). На осно-

вании практического опыта критерии термостойкости устанавливают в виде предельных значений свойств. Температурные и температурно-временные пределы определяют в соответствии с этими критериями.

При проведении испытаний образцы часто разрушаются, а в ходе повторных испытаний при нескольких температурах они подвергаются старению, которое не контролируется. Поэтому в большинстве случаев при каждой температуре испытания следует проводить с новым образцом. Если материал испытывается при температуре, превышающей комнатную, то перед испытанием образец необходимо поместить в печь для доведения его до постоянной температуры. Обычно для установления постоянной температуры образца и проведения измерения достаточно получаса. Часто определяют значения данного свойства в некотором интервале температур и полученные результаты наносят на график (рис. 21, *а*).

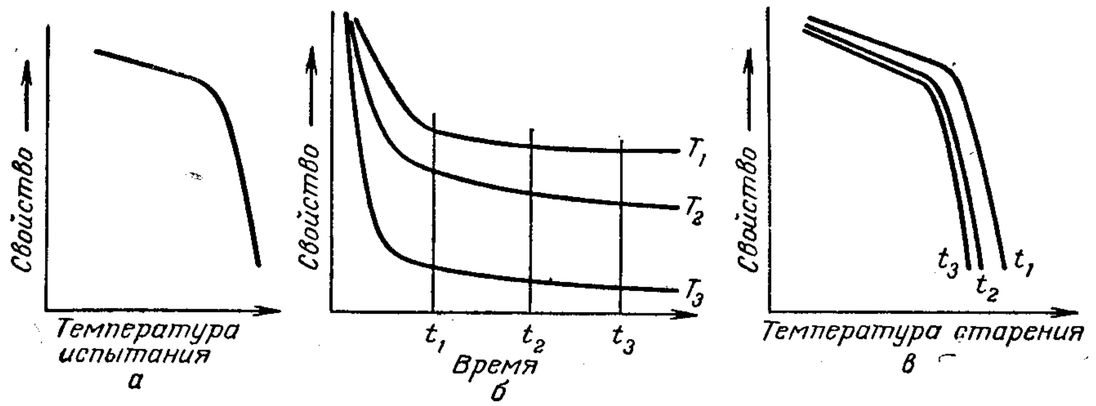


Рис. 21. Зависимость некоторого свойства полимера от температуры испытания (*а*), времени (*б*), температуры старения (*в*).

Влияние старения определяют несколькими путями. Его можно проводить при одной или нескольких температурах в обычных лабораторных печах. Образцы, подвергнутые старению, в свою очередь можно испытывать при комнатной температуре, при одной или нескольких более высоких температурах или в интервале температур. Очень часто в качестве температуры испытания выбирают температуру, при которой проводилось старение. График зависимости данного свойства, измеренного при определенной температуре, от времени при различных температурах старения (T_1, T_2, T_3) показан на рис. 21, *б*. Полученные по этому графику значения данного свойства при различных временах старения (t_1, t_2, t_3), можно использовать для построения графика зависимости этого свойства от температуры старения (рис. 21, *в*). Для выявления истинного хода кривой можно совместить данные при нескольких температурах старения на одной обобщенной кривой [98].

В случае применения полимера в каких-то конкретных условиях выбирают определенные параметры, характеризующие физические, химические, механические и электрические свойства, которые используются при измерении термостойкости полимерных материалов как температурно-временной функции. Рассмотрим результаты этих испытаний несколько подробнее.

При испытании клеев обычно измеряют предел прочности при сдвиге клеевого соединения, выполненного внахлестку, до и после старения в заданном интервале температур [99, 100]. При этом высокое значение предела прочности при сдвиге в данном температурном интервале должно быть не только в начале опыта, но и сохраняться после длительной выдержки при повышенной температуре.

При испытании покрытий, например лаков и эмалей, наносимых на провода, широко используют измерение показателей прочностных и электрических свойств в заданном интервале температур до и после длительной выдержки при повышенной температуре [101, 102]. Электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, прочность на истирание, устойчивость к порезам также должны сохраняться неизменными.

При испытании слоистых пластиков чаще всего определяют начальное значение показателя прочности при изгибе и электрические свойства до и после теплового старения [101, 102]. Материал должен обладать хорошей прочностью при растяжении и сопротивлением расслаиванию. Эти свойства, а также такие характеристики, как электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и удельное объемное электрическое сопротивление, должны сохраняться при повышенной температуре, даже после длительной выдержки при высокой температуре.

В случае волокон обычно измеряют показатели прочностных свойств в заданном интервале температур до и после теплового старения [103, 104]. Наиболее важные требования, предъявляемые к волокну, — это сохранение первоначальных значений прочности, удлинения и начального модуля как в прямом волокне, так и в петле при повышенных температурах, даже после длительного воздействия высокой температуры.

Большое практическое значение для полимерной пленки имеют показатели механических и электрических свойств в заданном интервале температур до и после выдержки при повышенной температуре [101, 105, 106]. После теплового старения даже при повышенной температуре пленка должна сохранять начальные значения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, модуля упругости, сминаемости, а также таких электрических свойств, как диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное объемное электрическое сопротивление и электрическая прочность.

При испытании бумаги чаще всего определяют показатели ее механических и электрических свойств в заданном интервале температур до и после теплового старения [103, 104]. При этом бумага должна сохранять (даже при повышенной температуре после длительного высокотемпературного старения) высокие значения

предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, раздира, надрыва, а также электрических характеристик.

После того, как было установлено, что глубина разложения является функцией времени и температуры, стало возможным оценить вероятную долговечность полимера при относительно более низких температурах на основании данных о высокотемпературном старении. Выразим функцию свойства $f(P)$ как

$$f(P) = kt$$

где k — константа скорости; t — время.

Если в качестве критерия разрушения принять определенный показатель, характеризующий то или иное свойство, например 50% от исходного значения прочности при изгибе, то $f(P)$ можно считать постоянной величиной, а время, необходимое для достижения этого значения, заменит константу скорости k в уравнении Аррениуса:

$$\frac{f(P)}{t} = Ae^{-E/RT} \quad \lg \frac{fP}{t} = \lg A - E \lg \frac{e}{RT}$$

Следовательно, если по абсциссе отложить величины обратной температуры (°К), а по ординате — значения логарифмов времен, необходимых для достижения предельного значения данного свойства, то экспериментальные точки должны лечь на прямую линию. Экстраполяция прямой к более низкой температуре дает приближенную оценку вероятной долговечности полимера при этой температуре (рис. 22).

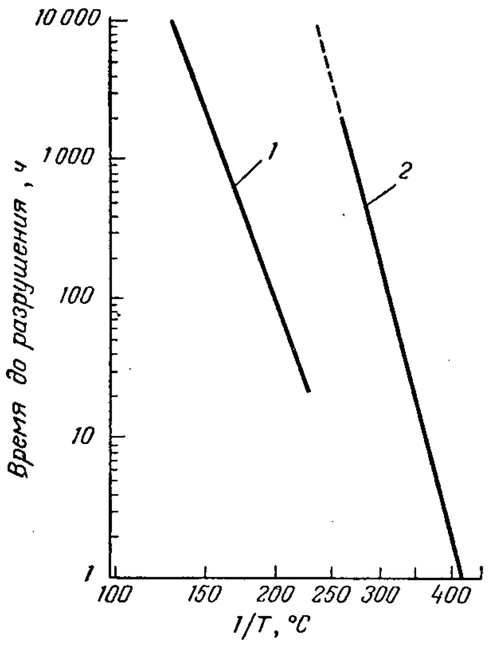


Рис. 22. Зависимость ожидаемой долговечности от температуры (в качестве критерия разрушения принято уменьшение начальной электрической прочности нагретого образца на 50% при испытании на воздухе в течение 1 *мин*) [107]:

1 — крафт-бумага, пропитанная фенольной смолой; *2* — асбест, пропитанный кремнийорганической смолой.

Этот экспоненциальный закон показывает (хотя и не очень точно), что при более высоких температурах их колебания значительно сильнее влияют на величину константы скорости и вероятной долговечности, чем при более низких температурах. Именно так и есть на самом деле. Уравнение Аррениуса широко используется для оценки долговечности изоляционных материалов для электрических машин и трансформаторов.

СТРУКТУРА И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

Интенсивные исследования, начатые в последние несколько лет с целью создания полимерных материалов, способных выдерживать длительное воздействие повышенных температур, развиваются по следующим трем направлениям:

1) улучшение свойств существующих полимеров путем структурной модификации;

2) создание новых органических полимеров, специально предназначенных для использования при повышенных температурах;

3) синтез принципиально новых классов неорганических и элементоорганических полимеров, которые должны обладать повышенной термостойкостью.

Первое из названных направлений включает такую модификацию гибкоцепных полимеров, которая позволяет повысить температурный предел эксплуатации полимера. Так, синтезируют полиамиды, сложные полиэфиры и другие полимеры, в которых карбоциклические группировки, например *п*-фениленовые звенья, чередуются с амидными, эфирными, сульфидными, сложноэфирными и другими гибкими звеньями. Температуру эксплуатации этих полимеров удается повысить до 400° С и более. Модификацией жесткоцепных, непригодных к переработке полимеров получают материалы, лишенные этого недостатка. Например, поли-*п*-фенилены модифицируют введением в цепь одиночных метиленовых групп или коротких полиметиленовых цепочек, после чего они поддаются переработке.

Второе направление является наиболее плодотворным. Оно привело к созданию нового класса органических полимеров с жесткими цепями. Жесткость цепи полимера достигалась введением устойчивых ароматических карбо- или гетероциклических группировок. Обычно для синтеза ароматических полимеров с гетероциклами в цепи используют двухстадийный процесс, в котором сначала получают растворимый высокомолекулярный форполимер, а затем проводят реакцию циклизации, приводящую к образованию устойчивых жестких цепей.

Третье направление — синтез неорганических и элементоорганических полимеров — было стимулировано успехами, достигнутыми в области синтеза кремнийорганических полимеров. Развитию этого направления способствует то, что прочность многих связей больше прочности связи углерод — углерод. Усилия исследователей были направлены на синтез стабильных неорганических полимеров с линейными цепями, содержащих такие типичные повторяющиеся связи, как кремний — азот, бор — азот и фосфор — азот. Кроме того, подробно изучены элементоорганические полимеры, состоящие из неорганических цепей, обрамленных органическими заместителями, как, например, кремнийорганические полимеры. Органические группы могут входить и в основную цепь. Были синтезированы полимеры, в которых атомы кремния в силоксаноподобных звеньях заменены на атомы алюминия, титана, олова и бора. Полимеризацией бифункциональных или тетрафункциональных соединений с солями соответствующих металлов, а также взаимодействием органических высокополимеров, содержащих определенные функциональные группы, с солями металлов были получены хелаты.

Особый тип полимеров представляют собой органические и неорганические жесткоцепные лестничные полимеры. Эти полимеры построены из двух полимерных цепей, связанных химическими связями. Они обладают повышенной термостойкостью, так как полимерные цепи не разрушаются при разрыве одиночной связи.

В настоящей книге эти последние достижения детально рассмотрены. Описаны получение и свойства перечисленных выше полимерных соединений. Поскольку окончательное заключение о термостойкости любого полимера может быть дано только на основании опыта, последняя глава посвящена испытаниям этих новых полимеров в условиях практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bartholomew R., Eykamp G. R., Gibbs W. E., Rub. Chem. Technol., **32**, 1587 (1959).
2. Jaffe L. D., Chem. Eng. Progr. Symp., **59** (40), 81 (1963).
3. Ross J. H., Textile Res. J., **32**, 768 (1962).
4a. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 468.
4b. Boyer R. F., Rubb. Chem. Technol., **36**, 1303 (1963).
4c. Burck S. D., J. Polymer Sci., **B4**, 933 (1966).
4d. Krause S., Gormby J. J., Roman N., Shetter J. A., Watanabe W. H., J. Polymer Sci., **A3**, 3573 (1965).
4e. Krause S., Roman N., J. Polymer Sci., **A3**, 1631 (1965).
4f. Eisenberg A., Farb H., Cool L. G., J. Polymer Sci., A-2, **4**, 855 (1966).
4g. Dudek T. J., Lohr J. J., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2489 (1965).
4h. Temin S. C., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 471 (1965).
5. Ueberreiter K., Angew. Chem., **53**, 247 (1940).
6. Beaman R. G., J. Polymer Sci., **9**, 470 (1952).
7. Miller R. L., Polymer, **1**, 135 (1960).
8. Nishioka A., Koike Y., Owaki M., Nataba T., Kato Y., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 416 (1960).
9. Powles J. G., J. Polymer Sci., **22**, 79 (1956).
10. Sauer J. A., Wall R. A., Fushchillo N., Woodward A. E., J. Appl. Phys., **29**, 1385 (1958).
11. Sinnot K. M., J. Polymer Sci., **42**, 3 (1960).
12. Slichter W. P., Mandell E. R., J. Appl. Phys., **30**, 1473 (1959).
13. Slichter W. P., Mandell E. R., J. Appl. Phys., **29**, 1438 (1958).
14. Woodward A. E., Paper presented at the ACS Meeting, Chicago, September, 1961.
15. Spencer R. S., Boyer R. F., J. Appl. Phys., **17**, 398 (1946).
16. Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, Издатинлит, 1958.
17. Boyer R. F., Spencer R. S., J. Appl. Phys., **16**, 594 (1945).
18. Fox T. G., Flory P. J., J. Appl. Phys., **21**, 581 (1950).
19. Jenckel E., Ueberreiter K., Z. Phys. Chem., **A182**, 361 (1938).
20. Merz E. H., Nielsen L. E., Buchdahl R., Ind. Eng. Chem., **43**, 1936 (1951).
21. Ueberreiter K., Z. Phys. Chem., **B45**, 25 (1950).
22. Ueberreiter K., Z. Phys. Chem., **B45**, 361 (1940).
23. Wiley R. H., Brauer G. M., J. Polymer Sci., **3**, 647 (1948).
24. Wiley R. H., Brauer G. M., J. Polymer Sci., **11**, 221 (1953).
25. Wiley R. H., Brauer G. M., Bennett A. R., J. Polymer Sci., **5**, 609 (1950).
26a. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 630; Faucher J. A., J. Polymer Sci., **B3**, 143 (1965).

27. Edgar O. B., J. Chem. Soc., **1952**, 2638.
28. Newman S., Cox W. P., J. Polymer Sci., **46**, 29 (1960).
29. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 654, 643.
30. Aloiso C. J., Matsurka S., Maxwell B., J. Polymer Sci., A-2, **4**, 113 (1966).
31. Bekkendahl N., J. Res. Nat. Bur. Stand., **3**, 411 (1934).
32. Boyer R. F., Spencer R. S., J. Appl. Phys., **15**, 398 (1944).
33. Ferry J. D., Parks G. S., J. Chem. Phys., **4**, 70 (1936).
34. Mandelkern L., Martin G. M., Quinn F. A. Jr., Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 123 (1956).
35. Wiley F. E., Ind. Eng. Chem., **34**, 1052 (1942).
36. Dannis M. L., J. Appl. Polymer Sci., **1**, 121 (1959).
37. Dannis M. L., J. Appl. Polymer Sci., **4**, 249 (1960).
38. Jensen P. W., J. Polymer Sci., **28**, 635 (1958).
39. Rybnikar F., J. Polymer Sci., **28**, 633 (1958).
40. Nielsen L. E., Pollard R. E., McIntyre E., J. Polymer Sci., **5**, 661 (1951).
41. Baccaredda M., Butta E., J. Polymer Sci., **22**, 217 (1956).
42. Ueberreiter K., Nems S., Koll.-Z., **123**, 92 (1951).
43. Wiley R. H., J. Polymer Sci., **2**, 10 (1947).
44. Wiley R. H., Brauer G. M., J. Polymer Sci., **3**, 455 (1948).
45. Wiley R. H., Brauer G. M., J. Polymer Sci., **3**, 704 (1948).
46. Huggins C. M., Carpenter D. R., WADD Techn. Rept., 61—225, Aeronautical Systems Division, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1961.
47. Odajima A., Sohma J., Koike M., J. Phys. Soc. Japan, **12**, 272 (1957).
48. Powles J. G., Polymer, **1**, 219 (1960).
49. Sauer J. A., Woodward A. E., Rev. Mod. Phys., **32**, 88 (1960).
50. Slichter W. P., Fortschr. Hochpolymer. Forsch., **1**, 35 (1958).
51a. Woodward A. E., Sauer J. R., Odajima A., Bull. Am. Phys. Soc., **6**, 133 (1961).
51b. Ito K., Yamashita Y., J. Polymer Sci., **B3**, 625 (1965).
51c. Abe Y., Tasumi M., Shimanouchi T., Satok S., Chujo R., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 1413 (1966).
52. Scott N. D., Polymer, **1**, 114 (1960).
53. Kearney J. J., Eberlin E. C., J. Appl. Polymer Sci., **3**, 47 (1960).
54. Schmidt A. X., Marlies C. A., Principles of High Polymer Theory and Practice, N. Y., McGraw-Hill Book Company, Inc., 1948, p. 182.
55. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 557.
56. Jenckel E., Kunststoffe, **43**, 454 (1953).
57. Muenster A., Z. Physik. Chem., **1**, 259 (1954).
58. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 454.
59. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 579.
60. Edgar O. B., Ellery E., J. Chem. Soc., 2633 (1952).
61. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 586.
62. Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, Издатинлит, 1958.
63. Mark H. F., ASTM Bull., № 245, 31, April (1960).
64. Edgar O. B., Hill R., J. Polymer Sci., **3**, 1 (1952).
65. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 44.
66. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Springer, Berlin, 1955, S. 579.
67. Jensen P. W., J. Polymer Sci., **28**, 635 (1958).
68a. Technical Data on Plastics, Manufacturing Chemists Association, Inc., Washington, D. C., 1957.

68b. Nason H. K., Carsivell T. S., Adams C. H., Mod. Plastics, **29**, № 4, 127 (1951).
69. Паулинг Л., Природа химической связи, Издатинлит, 1947.
70. Dale J. W., John J. B., McElhill E. A., Smith J. O., WADC Tech. Rept. 59—95, Aeronautical Systems Division, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1959.
71. Winslow F. H., Baker W. O., Pope N. R., Matreyek K. W., J. Polymer Sci., **16**, 101 (1955).
72. Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, Издатинлит, 1959.
73. Achhammer B. D., Tyron M., Kline G. M., Mod. Plastics, **36**, 4, 131 (1959).
74. Wall L. A., Plorin R. E., J. Res. Natl. Bur. Std., **60**, 455 (1958).
75. Dakin T. W., AiEE Trans., **67**, 113 (1948).
76. Schmidt A. X., Marlies C. A., Principles of High Polymer Theory and Practice, N. Y., McGraw-Hill Book Company, Inc., 1948, p. 54.
77. Lever A. E., Rhys J., The Properties and Testing of Plastic Materials, Chemical Publishing Co., N. Y., 1958.
78a. ASTM Standards on Plastics, Philadelphia, Pa. American Society for Testing Materials, 1959.
78b. Modern Plastics Encyclopedia, Plastics Properties Chart, N. Y., Plastic Corp., 1965.
79. DIN Tacshenbuch 21, Kunststoff., Berlin, Beuth Vertrieb GmbH, 1955.
80. Ehlers G., ASTM Bull., **236**, 54 (1959).
81. Doyle C. D., WADD Tech. Rept. 60—283, Aeronautical Systems Division, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1960.
82a. Smothers W. J., Chiang Y., Differential Thermal Analysis, Chemical Publishing Co., N. Y., 1958.
82b. Ки Б., Ке В., Новые методы исследования полимеров, Изд. «Мир», 1969.
82c. Wendlant W. W., Thermal Methods of Analysis, Chemical Analysis, Vol. 19, Interscience, N. Y., 1965.
82d. Stade P. E. Jr., Jenkins L. T., Thermal Analysis, Dekker, N. Y., 1966.
82e. Matlack J. D., Metzger A. P., J. Polymer Sci., **B4**, 875 (1966).
82f. Reich L., J. Appl. Polymer Sci., **10**, 465, 813, 1033, 1801 (1966).
82g. Perkins R. M., Drake G. L., Reeves W. A., J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1041 (1966).
82h. Still R. H., Keattch C. J., J. Appl. Polymer Sci., **10**, 193 (1966).
83. Lewis A. F., Gillham J. K., J. Appl. Polymer Sci., **6**, 422 (1962).
84. Lewis A. F., Gillham J. K., J. Appl. Polymer Sci., **7**, 685 (1963).
85. Gillham J. K., Lewis A. F., Nature, **195**, 1199 (1962).
86. Gillham J. K., Lewis A. F., J. Appl. Polymer Sci., **7**, 2293 (1963).
87a. Gillham J. K., Lewis A. F., Science, **139**, 494 (1963).
87b. Adicoff A., Yukelson A. A., J. Appl. Polymer Sci., **10**, 159 (1966).
88. Ehlers G., Elektrotechn.-Z., **75**, 469 (1954).
89. Sieffert L. E., Schoenborn E. M., Ind. Eng. Chem., **42**, 496 (1959).
90. Cooke, Troughton, Simms, Inc. «Instructions for the Assembly and Use of the Chevenard Thermobalance».
91. Duval C., Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, N. Y., 1953.
92. Simons E. L., Newkirk A. E., Aliferis J., Anal. Chem., **59**, 48 (1957).
93. Ehlers E., WADD Tech. Rept. 620261, Aeronautical Systems Division, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1961.
94. Doyle C. D., Anal. Chem., **33**, 77 (1961).
95a. Mitchell J., Rolthoff I. M., Weissberger A., Organic Analysis, Vol. 4, Interscience, N. Y., 1960.
95b. Reich L., Lee J. T., Levi D. W., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 351 (1965).
95c. Reich L., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3033 (1965).
96. Ehlers G., Paper presented at Twelfth Canadian High Polymer Forum, May, 1964.
97. Blomfield P. R., Thermal Degradation of Polymers, SCI Monograph № 13, Society of Chemical Industry, 1961, p. 89.
98. Doyle C. D., Mod. Plast., **34** (11), 141 (1957).
99. Levine H. H., J. Appl. Polymer Sci., **6**, 184 (1962).
100. Mater. Design Eng., **57**, 92 (1963).
101. Frost L. W., Bower G. M., Annual Report, 1962, Conf. Elec. Insul., NAS-NRD, 1963, p. 45.
102. Freeman J. H., Traymor E. J., Miglarese J., Lunn R. H., SPE Trans., **2**, 216 (1962).
103. McCune L. K., Textile Res. J., **32**, 762 (1962).
104. Clay W. R., EIEET-136-12, Conf. Elec. Insul., Washington, February, 1962.
105. Stewart H. C., Whitman L. C., Scheidler A. L., Power Apparatus and Systems, № 5, 267 (1953).
106. Amborski L. E., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **4**, № 1, 175 (1963).
107. Abramo S. V., Berr C. E., Edwards W. M., Endrey A. L., Oliver K. L., Sroog C. S., J. Polymer Sci., **A3**, 1373 (1965).

ГЛАВА II

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

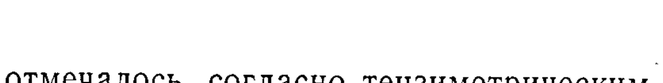
Как уже отмечалось, согласно тензиметрическим данным, циклические структуры с резонансной стабилизацией устойчивы при температурах выше 600° С [1]. Так, количество продуктов пиролиза при 400° С в случае *n*-терфенила составляет только 3% [2, 3]. Поскольку температуры плавления *n*-фениленов очень высоки (*n*-кватерфенил плавится при 320° С, *n*-квинквифенил — при 395° С, *n*-сесквифенил — при 475° С), было высказано предположение, что высокомолекулярные поли-*n*-фенилены должны быть стабильными вплоть до 800—900° С [2–4].

В данной главе рассмотрены поли-*n*-фенилен и его производные общей формулы AR—R, где R — углеводородный радикал, например метилен. Основное внимание уделено получению и свойствам этих полимеров, а также сравнительной характеристике их термостойкости.

ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНЫ

Получение

Первое сообщение о синтезе поли-*n*-фенилена с молекулярным весом более 1000 и о свойствах этого полимера было опубликовано Гольдфингером с сотр. [5–7]. Используя реакцию Вюрца — Фиттига, эти исследователи при обработке 1,4-дихлорбензола металлическим натрием или жидким сплавом калия с натрием в диоксане получили растворимую в бензоле фракцию, которая не плавилась вплоть до 550° С:

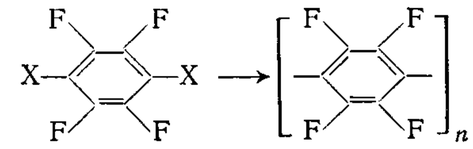


(1)

Криоскопические измерения и анализ на хлор показали, что средняя степень полимеризации полученного соединения приблизительно равна 34; это отвечает молекулярному весу от 2200 до 2800.

Таким же образом, действуя на 1,4-дибром- или 1,4-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензол медью при 200—250° С, Хеллман с сотр.

получили полиперфтор-*n*-фенилен [8, 9]:

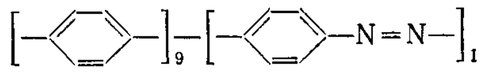


(2)

где X = Br или I.

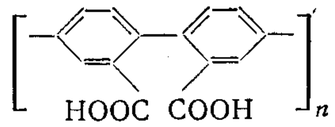
Время реакции составляло до 80 *ч*. Анализ на содержание брома или соответственно иода показал, что нерастворимая часть продукта реакции, которая не плавилась при 555° С, имеет среднюю степень полимеризации 4—5, т. е. молекулярный вес около 850.

При реакции солей 4,4′-бифенилил-бис-диазония или их производных с солями одновалентной меди были получены полиароматические соединения, аналогичные упомянутым выше [10, 11]. Из бисдиазониевой соли бензидина был синтезирован неплавкий красновато-коричневый продукт, содержащий азот (**1**):



1

Разложением 4,4′-бис-диазониевой соли бензидин-2,2′-дикарбоновой кислоты получен полимер (**2**):



2

Этот полимер представляет собой неплавкий красновато-коричневый порошок, растворимый в N,N-диметилформамиде. Нагревание при 330° С в течение 1,5 *ч* приводит к потере 33% массы и образованию нерастворимого продукта, который, по-видимому, является поли-*n*-фениленом.

Полифенилены образуются также при протекании таких реакций как:

а) взаимодействие *n*-дибромбензола с активированной медью при нагревании [12];

б) каталитическое гидрирование дибромбензола в присутствии метанола [13];

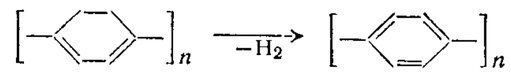
в) взаимодействие бензола и дифенила в присутствии серы при 650—950° С [14];

г) взаимодействие дилитийбензола с галогенидами тяжелых металлов [15, 16];

д) электролиз фенилмагнийбромида [17].

Одним из наиболее удачных методов синтеза поли-*n*-фениленов является дегидрирование полициклогексадиенов, получаемых

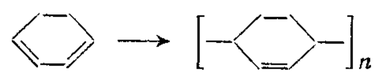
полимеризацией циклогексадиена-1,3:



(3)

Нагреванием циклогексадиена-1,3 в запаянной ампуле Гофман и Дамм впервые получили полимер [18]. После этого во многих работах появились сведения о полимеризации — циклогексадиена-1,3 в присутствии перекисей [19–23], окиси диизобутилена [24], фосфорного ангидрида [25], хлористого алюминия [26] и динитрила азо-бис-изомасляной кислоты [27]. Однако только Марвелу и Хартцелу удалось синтезировать высокомолекулярный полимер циклогексадиена-1,3 [28].

Для получения линейных полимеров с повторяющимися циклогексеновыми звеньями эти исследователи проводили полимеризацию циклогексадиена-1,3 в *н*-гептане или циклогексане под действием катализатора Циглера на основе триизобутилалюминия и четыреххлористого титана при температуре 25° С или ниже:



(4)

Эти полимеры представляли собой аморфные воскообразные порошки, плавящиеся при 170—180° С, с логарифмической вязкостью растворов от 0,11 до 0,16, что соответствует молекулярному весу от 5000 до 10 000.

В последующих работах полимеризацию циклогексадиена-1,3 изучали в присутствии четыреххлористого титана [29, 30], трехфтористого бора [31], металлического алюминия с производными титана [32], хлористого алюминия в бензоле [32], а также в канальных комплексах с тиомочевиной под действием излучения высокой энергии [33]. Наибольшее (до настоящего времени) значение молекулярного веса поли-циклогексадиена-1,3, рассчитанное по данным о логарифмической вязкости, приведено в работе Доуэнса [34]. Проводя реакцию в некомплексующих малополярных растворителях (*н*-гептан, циклогексан, бензол) в присутствии бутиллития, ему удалось получить полимер циклогексадиен-1,3 с логарифмической вязкостью до 0,35 при больших скоростях превращения (рис. 1 и 2). Было установлено, что молекулярный вес этого полимера изменяется обратно пропорционально концентрации *н*-бутиллития, и что полученный полимер монодисперсен.

Превращение полициклогексадиена в поли-*п*-фенилен различными методами было осуществлено несколькими исследователями [28, 34, 35]. Для дегидрирования полициклогексадиена были использованы палладий, хлоранил, сера, N-бромсукцинимид. Бромированием или хлорированием с последующим дегидрогалогенированием также можно получить полифенилен, однако наилучшие результаты были получены при применении хлоранила [28]. Нерастворимый рыжевато-коричневый полимер с выходом 60% был

получен при обработке полициклогексадиена хлоранилом в кипящем ксилоле в течение 48 *ч*. Анализ показал наличие в продуктах реакции 8,9% хлора, что можно объяснить неполным удалением тетрахлор-*п*-гидрохинона. В таком случае содержание этой примеси в смеси продуктов реакции составляет 15,6%. Этот загрязненный и неполностью ароматизированный полимер нагревали в течение 5 *ч* при 450° С. В результате был получен черный порошок, не содержащий хлора. Анализ порошка показал, что он отвечает эмпирической формуле поли-*п*-фенилена (содержание углерода примерно на 10% выше рассчитанного).

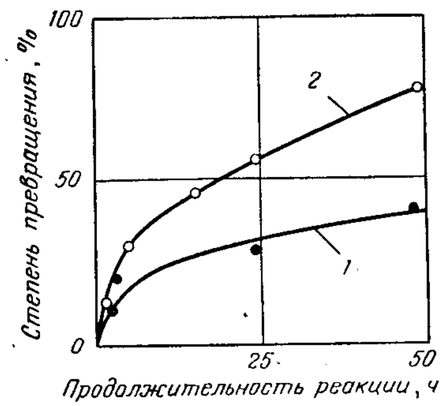


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации циклогексадиена-1,3 в присутствии *н*-бутиллития [34] (растворитель *н*-гептан; температура 30° С): *1* — $17{,}6 \cdot 10^{-2}$ мол. % LiC_4H_9; *2* — $59 \cdot 10^{-2}$ мол. % LiC_4H_9.

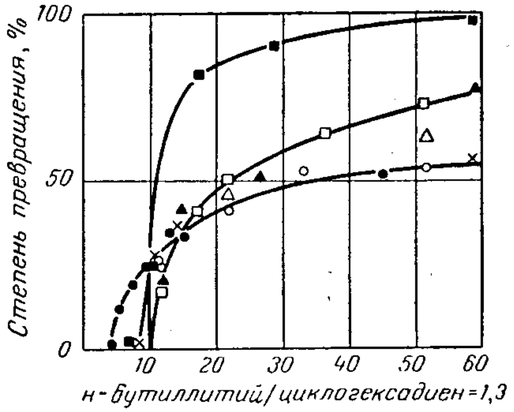
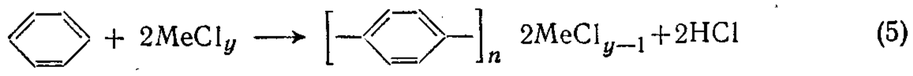


Рис. 2. Влияние концентрации инициатора (*н*-бутиллития) на глубину полимеризации циклогексадиена-1,3 в различных растворителях (продолжительность реакции 48 *ч*):
● — без растворителя; × — в диоксане; ○ — в тетрагидрофуране; △ — в диэтиловом эфире; ▲ — в *н*-гептане; □ — в циклогексане; ■ — в бензоле.

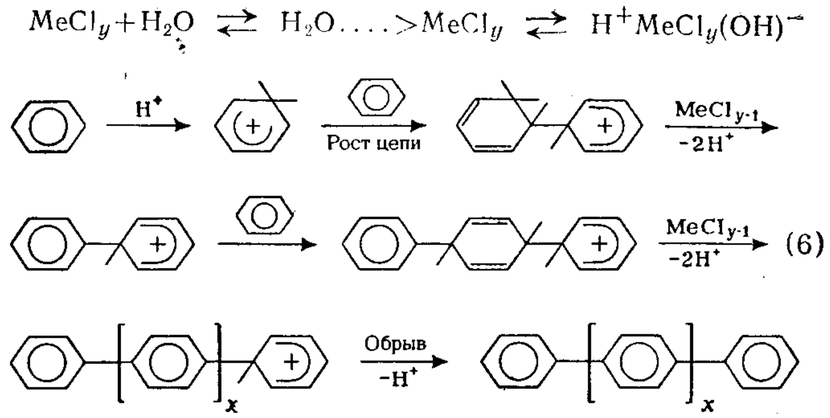
Сообщения о синтезе поли-*п*-фенилена полимеризацией бензола появились лишь в самое последнее время. Ковачич с сотр. обнаружили [36, 39], что бензол легко полимеризуется под влиянием системы, состоящей из катализатора (льюисовской кислоты) и сокатализатора — окисляющего агента. Например, в присутствии пары хлористый алюминий — хлористая медь (II) бензол легко превращается в полимер — твердое вещество коричневого цвета с выходом около 60% в очень мягких условиях (15 *мин* при 35—50° С).



(5)

Было высказано предположение, что последовательность элементарных стадий реакции отвечает механизму окислительного сочетания. Стадия инициирования включает образование сигма-комплекса (бензолониевый ион), который затем вступает в реакцию

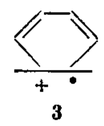
роста цепи:



(6)

Важно отметить, что если катионная полимеризация олефинов может протекать при —100° С в течение нескольких секунд, полимеризация бензола со сколько-нибудь заметной скоростью происходит при температурах, близких к комнатной.

Относительно кислот Льюиса — хлорного железа [38] и пятихлористого молибдена [39] — была высказана гипотеза, согласно которой обе эти соли могут выступать и как катализаторы, и как окислители. Для проверки этой гипотезы изучалась реакция дегидрирования циклогексадиена-1,4 хлорным железом. Было найдено, что эта реакция протекает гладко с образованием бензола. Другая гипотеза относительно природы инициирующих частиц исходит из предположения об одноэлектронном восстановлении хлорида металла с образованием карбониевого ион-радикала (3)



3

Свойства

Несмотря на то, что упомянутые выше исследователи, синтезировали по всей вероятности поли-*n*-фенилен, их полимеры заметно различаются по ряду свойств. Так, поли-*n*-фенилен, полученный по реакции Вюрца, совсем не похож на полимер, полученный дегидрированием полимера циклогексадиена-1,3 или полимеризацией бензола.

Продукт, синтезированный по реакции Вюрца, был единственным поли-*n*-фениленом, который растворялся в бензоле, и единственным продуктом, для которого было выполнено прямое определение молекулярного веса. Поскольку молекулярные веса были равны около 2700—2800, напрашивается вывод, что другие поли-*n*-фенилены должны иметь более высокий молекулярный вес или что продукт реакции Вюрца может содержать и иные группировки, помимо пара-замещенных фениленовых групп.

Поли-*n*-фенилены, полученные другими рассмотренными выше методами, представляют собой кристаллические порошки от темно-коричневого до черного цвета, не плавящиеся вплоть до 530° С. Они не растворимы в таких типичных растворителях полимеров, как N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, кипящий дифенил и горячий *n*-терфенил, однако медленно растворяются, вероятно, вследствие химической реакции, в горячей серной кислоте и в дымящей азотной кислоте. Инфракрасные спектры поглощения поли-*n*-фениленов, полученных из полимера циклогексадиена-1,3, а также полимеризацией бензола, были сходны со спектрами *n*-терфенила и *n*-кватерфенила [28]. Полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям ароматического кольца (3035 $см^{-1}$) и скелетным колебаниям связи C=C (1603, 1575 и 1486 $см^{-1}$), расположены почти при тех же волновых числах, которые наблюдаются в упомянутых выше *n*-фениленах. Полосы при 1006 $см^{-1}$, характерные для замещения в пара-положение в ароматическом кольце, также совпадают. Наиболее интенсивной полосой поглощения в инфракрасных спектрах поли-*n*-фениленов, полученных из полициклогексадиенов, является полоса при 811 $см^{-1}$, которая может быть приписана *n*-фениленовому замещению. В спектре поли-*n*-фенилена, полученного полимеризацией бензола, эта полоса расположена при 805—807 $см^{-1}$. Было высказано предположение [37], что, поскольку при увеличении молекулярного веса в ряду *n*-фениленов эта полоса поглощения сдвигается в сторону больших длин волн (*n*-терфенил — 837 $см^{-1}$; *n*-кватерфенил — 826 $см^{-1}$; *n*-квинквифенил — 818 $см^{-1}$), то поли-*n*-фенилены, полученные полимеризацией бензола, имеют более высокий молекулярный вес, чем поли-*n*-фенилены, полученные из полигексадиена.

Полоса поглощения при 695 $см^{-1}$ в спектрах поли-*n*-фенилена отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям пяти смежных связей углерод — водород. Наличие в спектре этой полосы, отвечающей монозамещенному ароматическому циклу, можно объяснить тем, что она относится к концевым группам полифениленовой молекулы.

Полифенилены, полученные из полициклогексадиена, дают в спектрах полосы поглощения при 885 и 760 $см^{-1}$ (частоты, характерные для орто-замещенных ароматических соединений). Они могли появиться вследствие полимеризации циклогексадиена в положение-1,2 [34]. Эти полосы поглощения, указывающие на замещение в орто-положение, не наблюдались в спектрах полифениленов, полученных полимеризацией бензола.

В ультрафиолетовых спектрах циклогексановых растворов низкомолекулярных полифениленов [34], синтезированных или из полимера циклогексадиена-1,3, или из бензола, наблюдаются либо две полосы поглощения, расположенные при 273 и 286 *ммк*, либо одна более интенсивная полоса, максимум которой находится около 300 *ммк*. Эти наблюдения находятся в согласии с результатами измерений, выполненных для сравнения с *n*-терфенилом (максимум поглощения 276 *ммк*) и *n*-кватерфенилом (максимум при 235 *ммк*). Они также подтверждают гипотезу, согласно которой

частота полосы поглощения в ультрафиолетовом свете претерпевает смещение в зависимости от числа фенильных колец [40].

Рентгенографическое исследование показало, что полифенилены высококристалличны. На их рентгенограммах наблюдаются рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 4,6; 4,4; 3,25 Å, причем d_{hkl} наиболее интенсивного рефлекса очень близко совпадает с протяженностью фенильного звена (4,4—4,5 Å). Рентгенограммы поли-*n*-фениленов [40] обнаруживают большое сходство с рентгенограммами *n*-терфенила, причем значения величины d_{hkl} в *n*-терфениле равны 12,6; 6,5; 4,5; 3,78; 3,14; 2,97; 2,34 Å, а в *n*-кватерфениле — 8,85; 5,99; 4,61; 4,4; 3,86; 3,20 и 2,38 Å.

Наиболее важным свойством этих поли-*n*-фениленов является термостойкость. Поли-*n*-фенилен, полученный из дихлорбензола и не плавящийся до 550° С, отщепляет водород при 500° С [4]. Термостойкость полифениленов, синтезированных из солей бифенилилбис-диазония, была оценена по результатам измерений потери массы при повышенных температурах. Для полимера, полученного из бензидина и содержащего около 2,5% остаточных связей —N=N—, потеря массы после нагревания в течение 1,5 *ч* при 300° С составила 3,9%, при 350° С за то же время — 17%, а при 400° С наступало интенсивное разложение. Для полимера из бензидин-3,3′-дикарбоновой кислоты, содержащего около 1,5% остаточных связей —N=N—, потеря массы после нагревания в течение 1 *ч* при 450° С была равна 28—42%. После прогрева в течение 1,5 *ч* при этой температуре дальнейшее нагревание не приводило к потере массы [10, 11].

Точно так же по измерениям потери массы при повышенных температурах, была охарактеризована термостойкость полифениленов, полученных полимеризацией бензола [36—39] и дегидрированием полимера циклогексадиена-1,3 [28]. Для поли-*n*-фенилена, синтезированного полимеризацией бензола, потеря массы после 30-минутной выдержки на воздухе при 350° С составила 0,5%, при 400° С — около 1,0%, при 450° С — 16%, при 500° С — 55%; полное улетучивание произошло за то же время при 550° С [35]. Полифенилен, полученный из полимера циклогексадиена-1,3, обладает примерно такой же термостойкостью; кроме того, он выдерживает без каких-либо изменений свойств нагревание в течение 72 *ч* при 230—240° С [28].

При термическом разложении поли-*n*-фенилена в вакууме при 750—800° С основным продуктом является бензол, кроме того, часть вещества возгоняется, а часть образует твердый остаток. Было показано, что сублимат представляет собой смесь, состоящую из дифенила и низкомолекулярных *n*-полифенилов — *n*-терфенила, *n*-кватерфенила и *n*-квинквифенила. Никаких продуктов, помимо поли-*n*-фенилов, найдено не было. По данным ИК-спектров, твердый остаток представляет собой, вероятно, графит [37].

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов поли-*n*-фениленов, полученных из полициклогексадиена и бензола, проводили

на воздухе и в азоте. На кривой ТГА полимера, полученного из полимера циклогексадиена-1,3 при нагревании в азоте, начальный излом обнаруживается при 550° С, а 86% начальной массы образца сохраняются вплоть до 817° С. Для того же полимера при нагревании на воздухе излом кривой ТГА начинается примерно

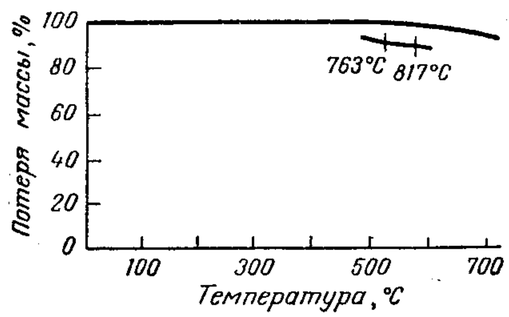


Рис. 3. Термогравиметрический анализ поли-*n*-фенилена, полученного из полимера циклогексадиена-1,3, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

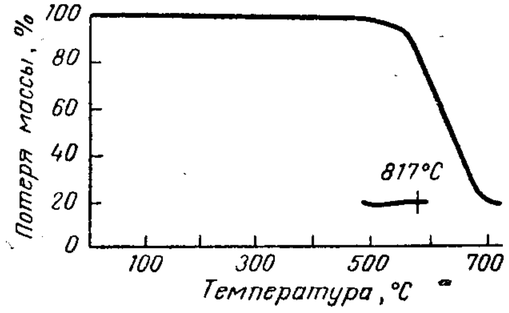


Рис. 4. Термогравиметрический анализ поли-*n*-фенилена, полученного из полимера циклогексадиена-1,3, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

при температуре на 100° ниже (462° С); крутое падение этой кривой продолжается до 703° С; при 812° С сохраняется только 10% первоначальной массы. Кривая ТГА, снятая в азоте для образца

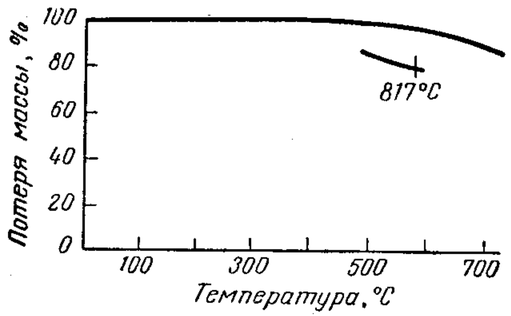


Рис. 5. Термогравиметрический анализ поли-*n*-фенилена, полученного полимеризацией бензола, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

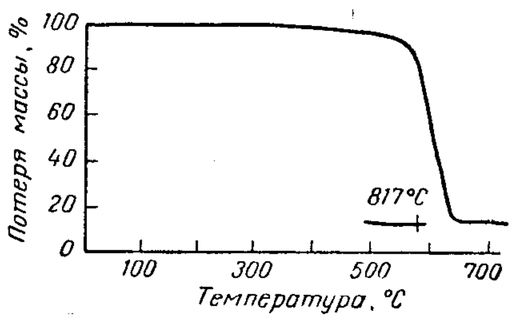


Рис. 6. Термогравиметрический анализ поли-*n*-фенилена, полученного полимеризацией бензола, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

поли-*n*-фенилена, синтезированного из бензола, совершенно аналогична кривой для образца из поли-циклогексадиена-1,3. Начальный излом появляется при 555° С, и даже при 817° С сохраняется 91% первоначальной массы. Кривая ТГА, снятая для этого полимера на воздухе, также аналогична кривой для описанного выше полимера. Начальный излом наблюдается при 508° С, при 817° С сохраняется только 4% первоначальной массы полимера (рис. 3—6).

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) этих двух разновидностей поли-*n*-фенилена, так же, как и в случае ТГА, совершенно аналогичны. При нагревании этих полимеров со скоростью 10° С в минуту ни у одного из них, как показывают термограммы, не было обнаружено никаких переходов первого

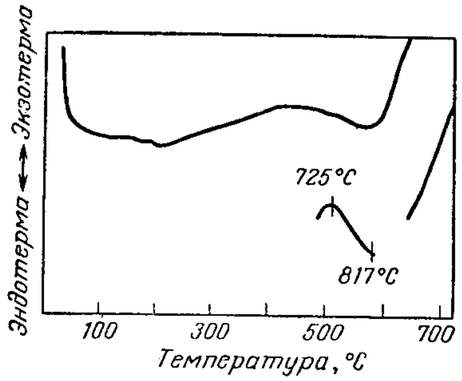


Рис. 7. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-фенилена, полученного из полициклогексадиена-1,3, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

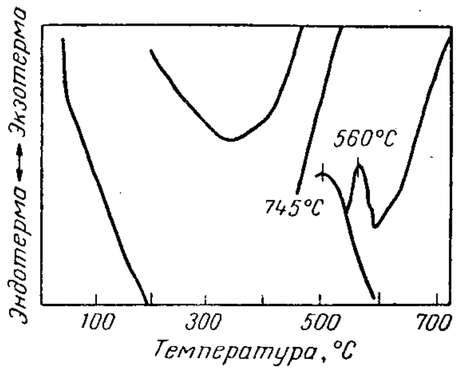


Рис. 8. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-фенилена, полученного из полициклогексадиена-1,3, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

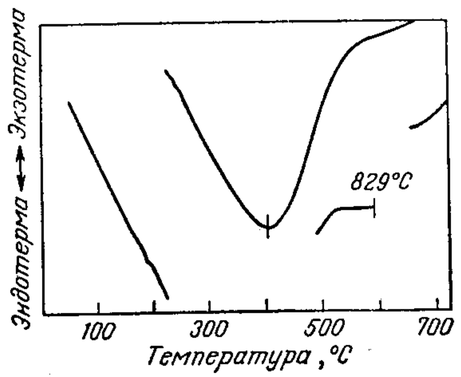


Рис. 9. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-фенилена, полученного полимеризацией бензола, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

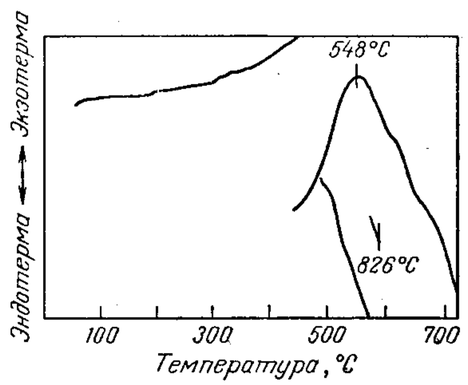


Рис. 10. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-фенилена, полученного полимеризацией бензола, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

или второго рода, ни в азоте, ни на воздухе, вплоть до температуры 825° С. Для поли-*n*-фенилена, полученного из полимера циклогексадиена-1, 3, при проведении опыта в азоте наблюдался экзотермический пик при 725° С, а на воздухе — экзотермические пики при 560 и 745° С. Полимер, полученный из бензола вел себя аналогичным образом: в азоте наблюдался экзотермический пик при 743° С, а на воздухе — экзотермические пики при 548 и 743° С (рис. 7—10).

Согласно опубликованным данным [9], полиперфтор-*n*-фенилены выдерживают нагревание в течение 1 *ч* в вакууме при 500° С без

каких-либо структурных изменений. Наблюдается лишь некоторое потемнение образцов. Однако правильную оценку термостойкости этих фторированных поли-*n*-фениленов дать нельзя, во-первых, из-за трудности их обработки и, во-вторых, из-за того, что сведения о них очень ограничены.

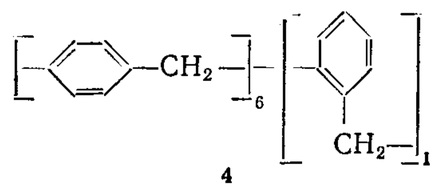
Хлорсодержащие полифенилены, полученные полимеризацией соответствующих производных бензола, обладают значительно меньшей термостойкостью, чем незамещенные поли-*n*-фенилены. В то время, как незамещенные поли-*n*-фенилены не обнаруживают сколько-нибудь значительной потери массы вплоть до 450—500° С, хлорсодержащие полимеры теряют при этих температурах более 50% начальной массы [39].

Технология производства изделий из поли-*n*-фениленов окончательно не разработана. Это связано с высокими температурами плавления полимеров, а также с отсутствием подходящих растворителей и пластификаторов. Кроме того, нет подробных сведений об испытаниях полифениленов в изделиях при повышенных температурах. Очевидно, для окончательной оценки термостойкости поли-*n*-фениленов необходимо располагать данными этих испытаний.

ПОЛИМЕТИЛЕНФЕНИЛЕНЫ (ПОЛИБЕНЗИЛЫ)

Поли-*n*-фенилен представляет собой жесткую линейную молекулу, и изделия, отформованные из этого полимера, вероятно, являются чрезвычайно хрупкими и почти неспособными к деформации, поскольку эту молекулярную цепь нельзя ни согнуть, ни скрутить. Введение в полимерную цепь между фениленовыми группами метиленовых групп или их производных должно привести к получению более гибких полимеров, легче поддающихся переработке. Первыми членами такого гомологического ряда являются полиметиленфенилены.

Синтез полиметиленфениленов, или полибензилов, изучен довольно подробно. Ингольд и Ингольд [41] описали получение фтористого бензила. Под действием каталитических количеств концентрированной серной кислоты или фтористого водорода он полимеризуется с огромной скоростью, образуя стеклообразное твердое вещество $(C_7H_6)_n$. Изучая полимеризацию бензилового спирта и бензилгалогенидов, Шринер и Бергер [42] установили, что полимеризация этих бензильных производных протекает по механизму реакции Фриделя — Крафтса, в результате которой образуются преимущественно линейные пара-замещенные полимеры аналогичного строения. Отношение количеств пара- и орто-связей в полимере равно приблизительно 6 : 1. Полимер имеет, по-видимому, следующее строение:



4

Можно было бы ожидать, что такой полимер будет высокоплавким кристаллическим веществом с более высокой термостойкостью, чем поли-*n*-ксилилены (см. стр. 55), поскольку он не содержит относительно слабых дибензильных связей.

Хаас с сотр. установили[43], что полимер, полученный из фтористого бензила с каталитическим количеством концентрированной серной кислоты, размягчается при 75—80° С и полностью расплавляется при 95° С.

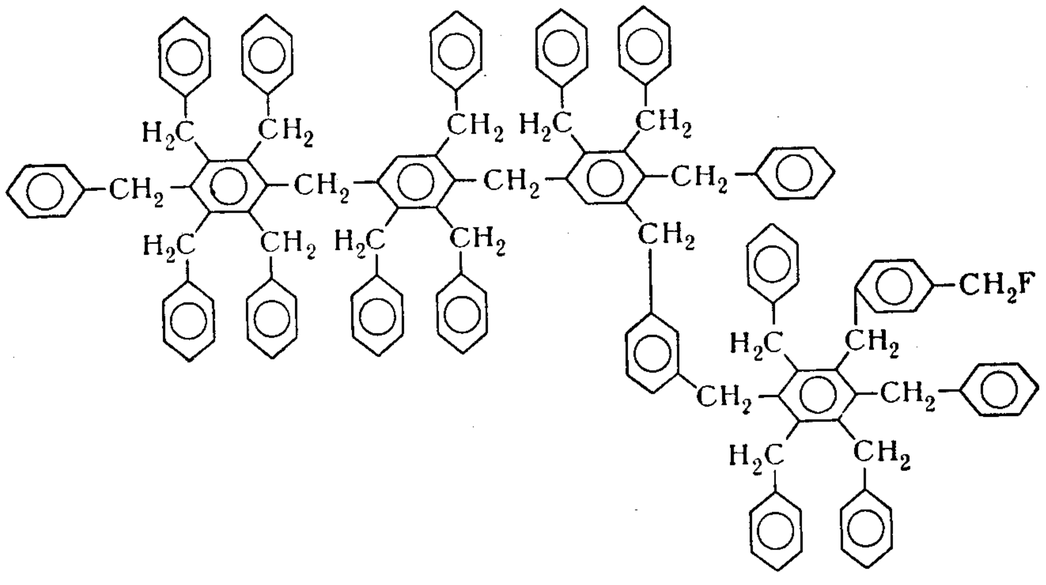
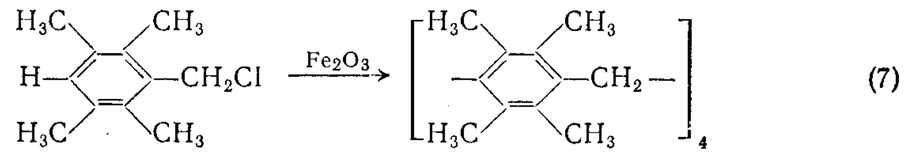


Рис. 11. Структура полибензила[42].

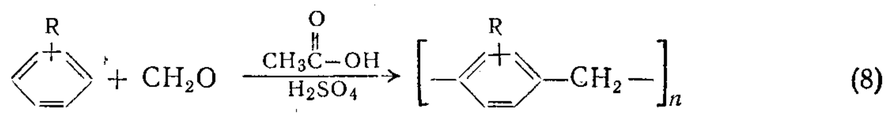
Рентгенографические измерения показали, что он аморфен. Полимер растворим в таких растворителях, как бензол, диоксан, четыреххлористый углерод, хлороформ; нерастворим в ацетоне, метаноле и петролейном эфире. Полимер[43], образующийся при действии серной кислоты на бензиловый спирт, также растворим в диоксане и размягчается между 75 и 80° С. Наконец, полимеры, которые были получены из *n*-изопропилбензилхлорида, *n*-метоксибензилхлорида, *n*-метилбензилхлорида и *n*-метилбензилбромида, имеют такую же растворимость и размягчаются в температурном интервале 75—80° С. На основании данных, полученных при изучении инфракрасных спектров, а также результатов исследования процессов термической и термоокислительной деструкции, Хаас и его сотр.[43] пришли к выводу, что строение полибензилов лучше всего представить в виде сильно разветвленной молекулярной цепи, в которой, однако, разветвления расположены в определенном порядке. В нее входят два типа ароматических циклов: во-первых, небольшое число высокозамещенных циклов, во-вторых, значительно большее число монозамещенных циклов, существующих в виде бензильных подвесков (см. рис. 11).

Те же авторы получили полимер, который, несомненно, имеет строение линейного полиметиленфенилена. Этот полимер был получен полимеризацией хлористого метилдурола. При нагревании хлористого метилдурола в присутствии следов окиси железа при 100° С выделилось небольшое количество хлористого водорода и вещество затвердело. Полученное твердое вещество плавилось при 260—280° С и имело следующее строение:



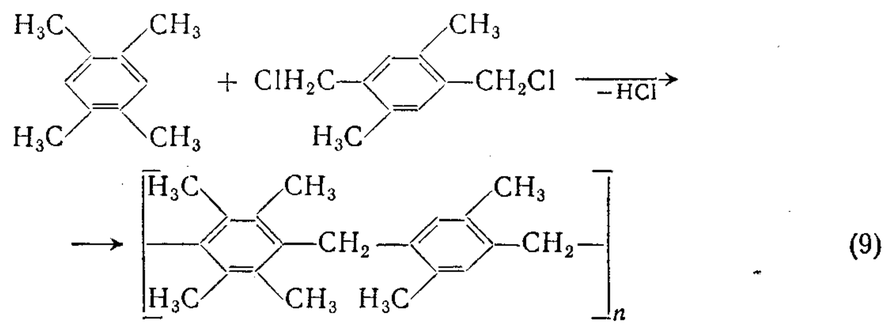
(7)

О получении полиметиленариленов сообщили Ваншейдт с сотр. В первой их работе[44] было показано, что нагревание ароматических углеводородов (*n*-ксилол, дурол и изодурол) с формальдегидом в безводной уксусной кислоте, содержащей серную кислоту, приводит к образованию кристаллических полимеров, которые растворяются с трудом и плавятся при высокой температуре. Свойства этих полимеров позволяют предположить, что их цепи состоят из одинаковых регулярно повторяющихся звеньев:



(8)

В следующей работе[45] Ваншейдт с сотр. использовали для получения аналогичных ароматических полимеров бис-ацетокси- и бис-хлорметильные производные. Данные о свойствах этих полимеров приведены в табл. 1. Кроме того, они получили регулярные сополимерные метиленарилены общей формулы $(ACH_2—BCH_2)_x$, цепи которых построены из чередующихся ароматических звеньев А и В. Так, конденсация дурола с бис-хлорметилксилолом приводит к образованию строго регулярного сополимера:



(9)

Данные о полученных сополимерных полиметиленариленах приведены в табл. 2.

Можно было бы ожидать, что такой полимер будет высокоплавким кристаллическим веществом с более высокой термостойкостью, чем поли-*n*-ксилилены (см. стр. 55), поскольку он не содержит относительно слабых дибензильных связей.

Хаас с сотр. установили[43], что полимер, полученный из фтористого бензила с каталитическим количеством концентрированной серной кислоты, размягчается при 75—80° С и полностью расплавляется при 95° С.

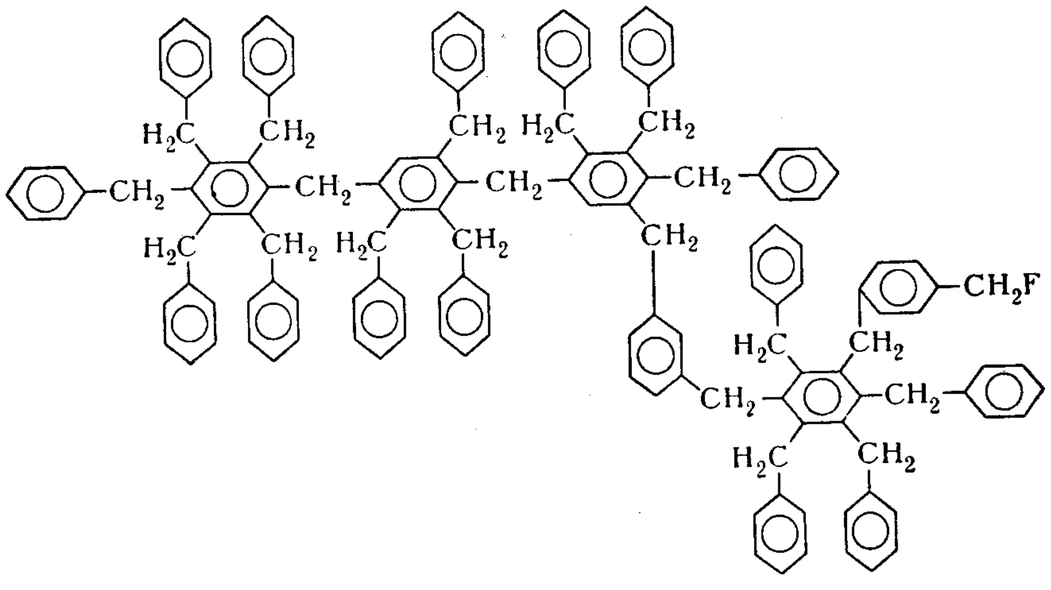
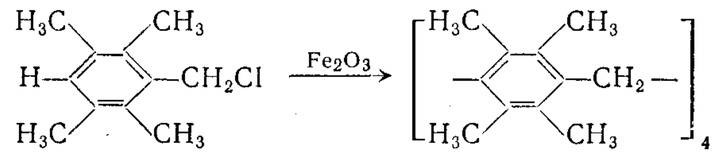


Рис. 11. Структура полибензила[43].

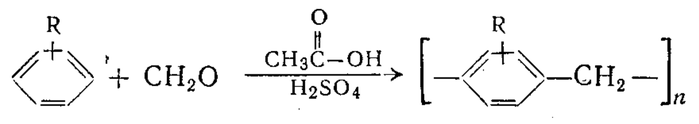
Рентгенографические измерения показали, что он аморфен. Полимер растворим в таких растворителях, как бензол, диоксан, четыреххлористый углерод, хлороформ; нерастворим в ацетоне, метаноле и петролейном эфире. Полимер[43], образующийся при действии серной кислоты на бензиловый спирт, также растворим в диоксане и размягчается между 75 и 80° С. Наконец, полимеры, которые были получены из *n*-изопропилбензилхлорида, *n*-метоксибензилхлорида, *n*-метилбензилхлорида и *n*-метилбензилбромида, имеют такую же растворимость и размягчаются в температурном интервале 75—80° С. На основании данных, полученных при изучении инфракрасных спектров, а также результатов исследования процессов термической и термоокислительной деструкции, Хаас и его сотр.[43] пришли к выводу, что строение полибензилов лучше всего представить в виде сильно разветвленной молекулярной цепи, в которой, однако, разветвления расположены в определенном порядке. В нее входят два типа ароматических циклов: во-первых, небольшое число высокозамещенных циклов, во-вторых, значительно большее число монозамещенных циклов, существующих в виде бензильных подвесков (см. рис. 11).

Те же авторы получили полимер, который, несомненно, имеет строение линейного полиметиленфенилена. Этот полимер был получен полимеризацией хлористого метилдурола. При нагревании хлористого метилдурола в присутствии следов окиси железа при 100° С выделилось небольшое количество хлористого водорода и вещество затвердело. Полученное твердое вещество плавилось при 260—280° С и имело следующее строение:



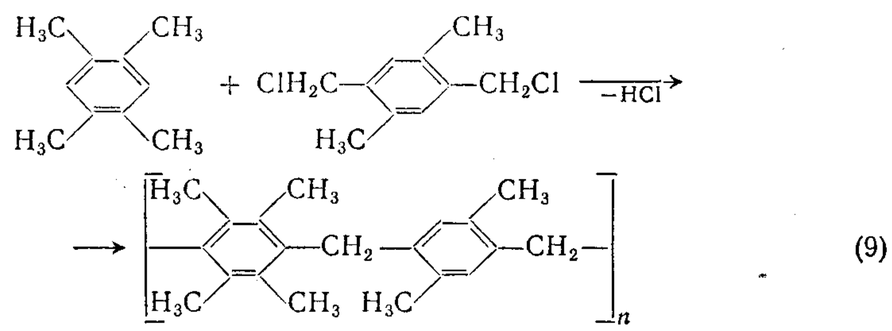
(7)

О получении полиметиленариленов сообщили Ваншейдт с сотр. В первой их работе[44] было показано, что нагревание ароматических углеводородов (*n*-ксилол, дурол и изодурол) с формальдегидом в безводной уксусной кислоте, содержащей серную кислоту, приводит к образованию кристаллических полимеров, которые растворяются с трудом и плавятся при высокой температуре. Свойства этих полимеров позволяют предположить, что их цепи состоят из одинаковых регулярно повторяющихся звеньев:



(8)

В следующей работе[45] Ваншейдт с сотр. использовали для получения аналогичных ароматических полимеров бис-ацетокси- и бис-хлорметильные производные. Данные о свойствах этих полимеров приведены в табл. 1. Кроме того, они получили регулярные сополимерные метиленарилены общей формулы $(ACH_2—BCH_2)_x$, цепи которых построены из чередующихся ароматических звеньев A и B. Так, конденсация дурола с бис-хлорметилксилолом приводит к образованию строго регулярного сополимера:



(9)

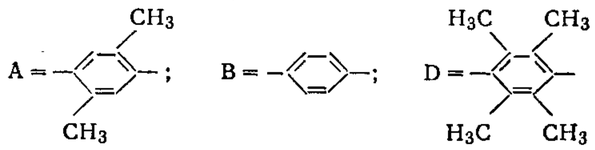
Данные о полученных сополимерных полиметиленариленах приведены в табл. 2.

Таблица 1. **Состав и свойства полиариленметиленов, полученных поликонденсацией *n*-ксилола и дурола с их бис-ацетокси- и бис-хлорметильными производными**[45]

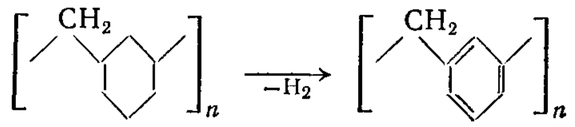
Углеводород	Второй компонент	Продукты полимеризации: выход, %	$T_{пл.}$, °С	функциональные группы	число групп, %	растворители	Примечания
n-Ксилол	Параформ	98	245—265	CH_3COO	1,7	Анизол	Рентгенограммы идентичны
	бис-Ацетоксиметил-*n*-ксилол	90		CH_3COO	2,1	Выше 130 °С	
	бис-Хлорметил-*n*-ксилол	74	240—245	Cl	1,4	Выше 130 °С	
Дурол	Параформ	96	340—350	CH_3COO	2,8	Дифенилметан	То же
	бис-Ацетоксиметилдурол	88	315—325	CH_3COO	2,7	Выше 200 °С	
	бис-Хлорметилдурол	79	310—325		2,0	Выше 200 °С	

Таблица 2. **Свойства полиариленметиленов, полученных поликонденсацией *n*-ксилола и дурола с бис-хлорметильными производными других углеводородов**[45]

Углеводород	бис-Хлорметильное производное	Строение полимера *	Выход, %	$T_{пл.}$, °С	Содержание хлора, %	Растворители	Кристалличность
n-Ксилол	*n*-Ксилола	$(-ACH_2-)_n$	74	240—245	1,4	Анизол (130 °С)	+
	Дурола	$(-ACH_2OCH_2-)_n$	65	280—285	6,3	Анизол (130 °С)	+
			80	255—275	2,3	Анизол (130 °С)	+
Дурол	Дурола	$(-DCH_2-)_n$	79	310—325	2,0	Дифенилметан	+
	n-Ксилола	$(-DCH_2ACH_2-)_n$	80	310—325	1,5	> 200 °С	+
	Бензола	$(-DCH_2BCH_2-)_n$	75	305—310	1,1	< 200 °С	+

* 

Был изучен и другой путь получения полиметиленфениленов — дегидрированием полиметиленциклогексанов[46]:



(10)

Эти производные циклогексана получены чередующейся межмолекулярной внутримолекулярной полимеризацией гексадиена-1,6.

Полиметиленфенилен синтезирован каталитическим дегидрированием на палладии и платине, а также химическим дегидрированием под действием перхлората калия. В последнем случае получено вещество, растворимое в бензоле. В инфракрасном спектре этого полимера найдены полосы, отвечающие ароматической связи С—Н (3040 $см^{-1}$), связи С=С в ароматических соединениях (1607 и 1505 $см^{-1}$) и замещению в мета-положение в ароматическом ядре (815 и 748 $см^{-1}$). Ультрафиолетовый спектр раствора полимера в этиловом спирте, как и ожидалось, показал наличие максимума поглощения в области 225 *ммк*. Этот полимер был синтезирован в небольшом количестве, и поэтому не был охарактеризован подробнее.

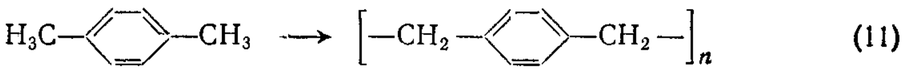
Таким образом, несмотря на многочисленные попытки, полиметиленфенилены пока не удалось получить в виде высокомолекулярных полимеров, поэтому оценка их термостойкости пока не представляется возможной.

ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНЫ

Следующий член гомологического ряда полимеров, содержащих метиленовые и фениленовые группировки, — это поликсилилены, в которых две метиленовые группы расположены между фениленовыми циклами. Получены с достаточно высоким молекулярным весом и охарактеризованы все возможные изомерные формы поликсилиленов. Однако поскольку поли-*о*-ксилилен имеет температуру плавления 110° С[47], а поли-*м*-ксилилен размягчается при температуре около 60° С[48], то только пара-изомер, т. е. поли-*n*-ксилилен, плавящийся выше 400° С, представляет интерес как термостойкий полимер.

Получение

Впервые поли-*n*-ксилилен с достаточно высоким молекулярным весом был синтезирован Шварцем[49] пиролизом *n*-ксилола:



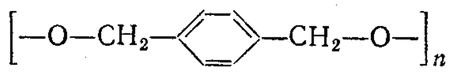
(11)

Немного позже полимеры аналогичного строения были получены при 700—1000° С и пониженном давлении (1—5 *мм рт. ст.*) пиролизом соответствующих замещенных ароматических мономеров, например 1,2,4-триметилбензола, 1,4-диметилнафталина, 2,5-диметилпиразина, 5,8-диметилхинолина. Кроме того, были синтезированы сополимеры *n*-ксилилена с такими сомономерами, как малеиновый ангидрид, хлоропрен, *n*-хлорксилол и псевдокумол[50—56].

Недавно Эрреде с сотр.[57—60] пиролизом при 1000° С и давлении ниже 10 *мм рт. ст.* удалось получить псевдобирадикал —

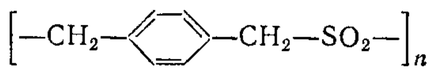
n-ксилилен и уловить его в растворителе, охлажденном до —78° С. При этой температуре время уменьшения концентрации радикалов наполовину равно 22 *ч*, а при —36° С *n*-ксилилен стабилен лишь в течение 12 *мин*. Полимеризация этого радикала приводит к образованию полимера с молекулярным весом более 200 000.

Использование этих долгоживущих радикалов, растворенных в гексане при —78° С, позволило Эрреде синтезировать сополимеры *n*-ксилилена с различными веществами. Так, был получен сополимер с кислородом — полимерная перекись (**5**), которая разлагалась со взрывом при 100° С:



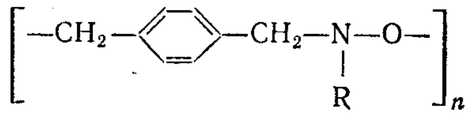
5

Сополимер с двуокисью серы — нерастворимый полисульфон (**6**), который, плавясь при 200° С и 500 *ат*, образует полупрозрачные пленки:



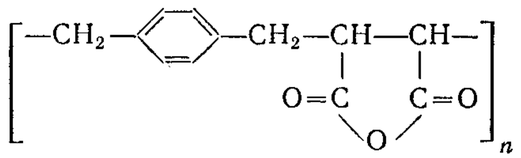
6

При сополимеризации с различными нитрозосоединениями (нитрозобензол, *n*-нитрозо-N, N-диметиланилин, α-нитрозо-β-нафтол) образуются растворимые сополимеры (**7**), которые плавятся или размягчаются при 200° С:



7

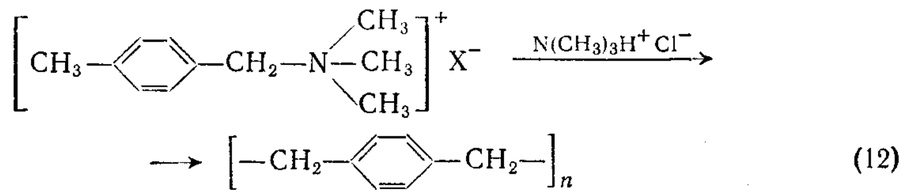
С такими виниловыми мономерами, как малеиновый ангидрид, диэтилмалеинат, диэтилфумарат, акрилонитрил, бутилакрилат и стирол, образуются чередующиеся сополимеры (**8**):



8

Поли-*n*-ксилилены были получены по реакции Вюрца с бис-хлорметильными производными ароматических углеводородов [61—64] расщеплением по Гофману солей *n*-метилбензилтриметиламмония [65], гидрированием поли-*n*-ксилилидена и его аналогов [66], дегидрогалогенированием или восстановлением ароматических соединений, содержащих галоид в пара-положении [67] и полимеризацией *n*-ксилилена [67]. Из всех этих реакций наибольший интерес пред-

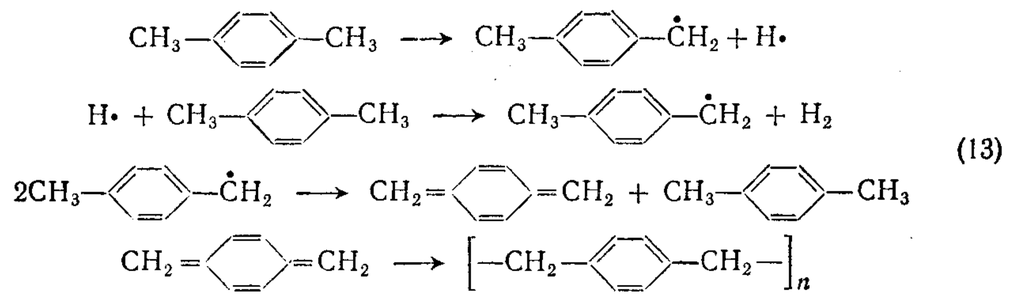
ставляет расщепление по Гофману, так как получаемый при этом полимер обладает очень большой растворимостью:



(12)

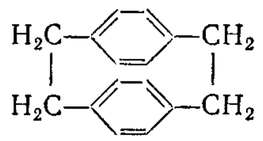
Если медленно добавлять 50%-ный водный раствор бромистого или хлористого *n*-метилбензилтриметиламмония к кипящему 50%-ному раствору едкого натра и энергично перемешивать смесь [65], то образуется полимер, логарифмическая вязкость которого достигает 2.

Механизм реакций, протекающих при синтезе поли-*n*-ксилиленов, не изучен. Исключением является, по-видимому, пиролиз. Шварц [49] высказал предположение, что полимер получается в результате протекания ряда газофазных реакций, в ходе которых сначала вследствие термического разложения связей С—Н в *n*-ксилоле образуются *n*-ксилильные радикалы, диспропорционирующие при соударениях с образованием *n*-ксилола и *n*-ксилилена и затем полимеризующиеся:



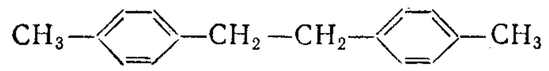
(13)

В дополнение к кинетическим данным Шварца Фартинг и Браун [61, 68] при тщательном изучении побочных продуктов пиролиза *n*-ксилола показали, что в них содержится *n*-ксилилен и циклический димер *n*-ксилилена (**9**):



9

Строгие доказательства протекания реакции диспропорционирования *n*-ксилильных радикалов были представлены Шефгеном [69], исследовавшим пиролиз линейного димера *n*-ксилилена (**10**):



10

В своих опытах он получил эквивалентные количества *n*-ксилола и поли-*n*-ксилилена. Образование *n*-ксилола — это убедительное подтверждение механизма диспропорционирования.

Расчеты Каульсона [70] и Сыркина с сотр. [71] показывают, что разность энергий синглетного и триплетного состояний в *n*-ксилилене составляет всего лишь приблизительно 12 *ккал*. Вычисленное значение энергии резонанса *n*-ксилилена составляет 38 *ккал/моль*. Это указывает на то, что при комнатной температуре практически все молекулы этого соединения *n*-ксилилена находятся в хиноидной форме. Таким образом, можно ожидать, что *n*-ксилилен является промежуточным соединением даже в реакциях, протекающих в условиях, когда пиролиз невозможен, например в реакции расщепления по Гофману.

Свойства

Поли-*n*-ксилилен, полученный пиролизом *n*-ксилола, представляет собой нерастворимое кристаллическое соединение, которое не плавится до 425° С и образует оптически анизотропные пленки [72]. Поли-*n*-ксилилен состоит, по-видимому, из линейных звеньев (**11**).

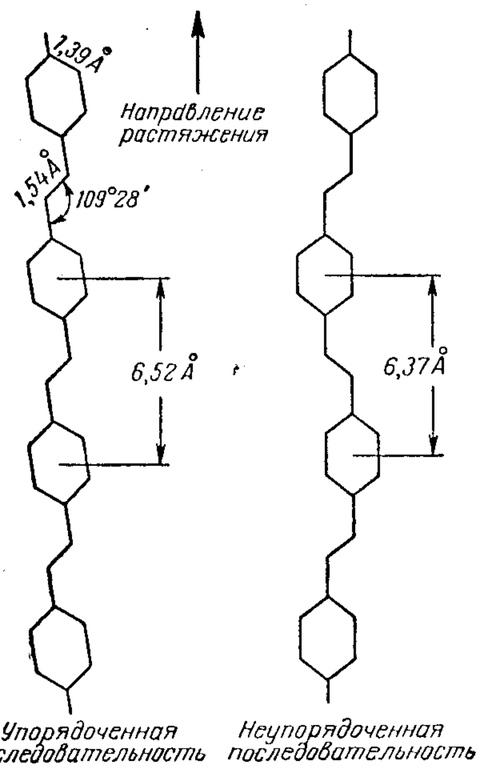


Рис. 12. Структурное звено поли-*n*-ксилилена [53].

$$\left[-CH_2-C_6H_4-CH_2-\right]_n$$

11

Это подтверждается тем, что окисление полимера хромовой кислотой дает терефталевую кислоту с выходом 99%. Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры также подтверждают это строение [63], а рентгенограммы показывают высокую степень кристалличности, что исключает наличие сколько-нибудь значительного числа нерегулярных разветвлений. Рентгенограммы ориентированных волокон [53] говорят о том, что период идентичности соответствует одному *n*-ксилиленовому звену в упорядоченной последовательности (рис. 12).

На основании детального изучения кристаллической структуры поли-*n*-ксилилена было показано, что существуют две его модификации, названные соответственно α- и β-формами [63]. Конфигурация α-формы, по-видимому, аналогична конфигурации молекулы 4,4′-диметилдибензила, т. е. бензольные кольца в одной и той же

молекуле уложены параллельно друг другу; однако они не находятся в одной плоскости, а расположены ступенчато. С другой стороны, в β-форме бензольные кольца расположены и параллельно, и копланарно, как в молекуле дифенила. При нагревании (преимущественно вблизи температуры плавления) α-форма превращается в β-форму. Это доказывает, что обе модификации являются полиморфными [73].

Более 250 веществ, представляющих все классы химических соединений, было испытано в качестве растворителей для этих полимеров [56]. Наилучшими растворителями оказались хлорированные дифенилы, из которых наиболее подходящим — aroclor 1248 *. Но даже в этих специально подобранных растворителях полимер не растворяется при температуре ниже 300° С. Вязкость разбавленных растворов поли-*n*-ксилилена измерялась при высокой температуре (302° С). Было найдено, что все «растворимые» полимеры, т. е. вещества, которые можно перевести в раствор при этой температуре в течение менее 5 *мин,* имеют низкую логарифмическую вязкость [56]. Однако по мере того как скорость растворения полимера уменьшается, вязкость возрастает. Результаты измерения

Таблица 3. **Вязкость растворов поли-*n*-ксилилена** [56]

Способ получения полимера	Время до растворения, *мин*	Условия пиролиза			Концентрация, *г*/100 *см*³	$\ln \eta/c$
		температура, °С	давление, *мм рт. ст.*	время контакта, *сек*		
Пиролиз	40	—	—	—	0,768	0,27
	25	—	—	—	0,673	0,325
	6	815	7,8	1,8	0,504	0,153 *
Реакция ** Вюрца	10 (При 259 °С)	—	—	—	0,838	0,095
Реакция *** Вюрца	11 (При 259 °С)	—	—	—	0,865	0,15
Пиролиз	5	900	4,5	<0,1	0,261	0,35
Пиролиз ****	30	—	—	—	0,618	0,73

* При 150 °С перед растворением полимер способен к вытяжке.

** Реагенты: раствор натрийнафталина в диметиловом эфире этиленгликоля и хлористый *n*-хлорметилбензил. Температура опыта −30 °С. Температура плавления полимера при быстром нагревании 390−400 °С. Деструкция при 259 °С протекает очень медленно. Вычислено для C_8H_8: С−92; Н−7, 7; найдено: С−90, Н−7,8; Cl − отсутствует.

*** Температура опыта −60 °С. Остальные условия — см. сноску **. Вязкость измерена при 259 °С (более растворимый полимер).

**** После 5 *мин* получался набухший гель. После 30 *мин* он полностью растворялся, раствор из бесцветного превращался в янтарно-желтый.

вязкости поли-*n*-ксилиленов приведены в табл. 3. Эти данные показывают, что молекулярный вес некоторых образцов равен по меньшей мере 20 000.

* Торговая марка хлорированного ароматического углеводорода компании «Monsanto».

Поли-*n*-ксилилены, синтезированные по реакции Вюрца или по реакции расщепления по Гофману, значительно более растворимы, чем полимеры, полученные пиролизом *n*-ксилола. Продукт реакции Вюрца, плавящийся при 395—405° С, растворим в дифениле, α-бромнафталине и бензилбензоате. Измерения вязкости растворов этих полимеров показывают, что их молекулярный вес ниже, чем у полимеров, полученных пиролизом *n*-ксилола (см. табл. 3). Поли-*n*-ксилилен, полученный по реакции расщепления по Гофману, образует при 300° С высоковязкие растворы в таких растворителях, как aroclor 1248 и бензилбензоат; при содержании 20 вес. % полимера логарифмическая вязкость этих полимеров составляет 1,0—2,0 [69].

В табл. 4 и 5 приведены данные о некоторых свойствах полимерных углеводородов этого типа [53, 56].

Таблица 4. **Характеристика поли-*n*-ксилилена**[53, 56]

Характеристика	
Внешний вид	Прозрачные, совершенно бесцветные пленки, при хранении постепенно становятся молочно-белыми
Запах	Полимер практически не имеет запаха после удаления пластифицирующих примесей экстракцией
Способность к волокнообразованию	Волокна плохого качества; получаются с большим трудом
Способность к вытяжке	Полимер легко вытягивается в 3—8 раз при температурах от 25 до 250° С
Упругость	Полимер достаточно упругий сразу по получении, становится хрупким и ломким при хранении, если не подвергнут ориентации посредством вытяжки
Растворимость	Растворим лишь в немногих растворителях; температура кипения выше 300° С
Воспламеняемость	Горит энергично, подобно *n*-ксилолу и сходным углеводородам
Кристалличность	Ни в одном случае, даже при —190° С, не был получен истинно аморфный полимер Поли-*n*-ксилилен имеет две различных кристаллических модификации: низкотемпературную — если полимер получен при 0° С и ниже, и высокотемпературную — если полимер получен при 75° С и выше. При комнатной температуре, получается смесь двух модификаций. Низкотемпературную модификацию можно необратимо перевести в высокотемпературную нагреванием до 225° С или до более высокой температуры
Двулучепреломление	Прозрачные пленки характеризуются одноосным отрицательным двулучепреломлением

Несмотря на то, что поли-*n*-ксилилен плавится при высокой температуре и не поддается переработке обычными методами, из него удалось изготовить пленки и волокна [53, 56]. Пленки были получены двумя способами: осаждением полимера непосредственно в приборе для пиролиза и выделением полимера в виде дисперсии

Таблица 5. **Физические свойства поли-*n*-ксилилена**[53, 56]

Температура плавления кристаллитов, °С	375—425
Температура текучести, °С	Около 400
Температура стеклования *, °С	Около 55 °С
Влагопоглощение (макс.), %	1
Логарифмическая вязкость (при 302° С) в растворителе aroclor 1248	
начальная	0,2—0,7
через 2 *ч*	0,14
Плотность, *г/см*³	1,14
Тангенс угла диэлектрических потерь (при 1000 *гц*) **	0,00078—0,0017
Диэлектрическая проницаемость (при 1000 *гц*)	3,30—4,10 ***
Удельное объемное электрическое сопротивление (при 1000 *гц*), *ом · см*	(>1,5—1,9) 10^{18}

* Метод J. W. Ballou, J. C. Smith, J. Appl. Phys., 20, 493 (1949).

** По электрическим свойствам поли-*n*-ксилилен несколько уступает полиэтилену, политетрафторэтилену и слюде, находится на одном уровне с полиэтилентерефталатом и намного превосходит большинство других полимеров.

*** Значения диэлектрической проницаемости немного выше, чем ожидалось. Вероятно, это обусловлено загрязнением поверхности пленок.

из растворителя aroclor 1248 с последующим горячим прессованием. Пленки можно подвергать ориентации вытяжкой. При этом получается высокоориентированный материал [53, 56], некоторые типичные свойства которого приведены ниже:

Прочность на разрыв, *г/денье*	3,5
Удлинение, %	9
Начальный модуль, *г/денье*	36
Коэффициент податливости **	0,05
Упругое восстановление, % ***	
для 1	54
3	50
5	54

* Шестикратная вытяжка при 235—250 °С; термическая усадка в кипящей воде в течение 30 *мин*; дальнейшая усадка не происходит.

** R. M. Hoffman, L. F. Beste, Text. Res. J., 20,441 (1950).

*** Вычислено по величине площади под кривой растяжение — удлинение (удлинения соответственно 1,3 и 5%).

Хотя концентрированная серная кислота не оказывает заметного воздействия на полимер даже при 150° С [74], в присутствии следов ионов серебра легко протекает реакция сульфирования, причем в продукте реакции на каждое бензольное кольцо приходится одна сульфогруппа [53, 54, 56]. Интересно, что сульфированный продукт способен к 100-кратному набуханию в воде и 400-кратному набуханию в разбавленном водном растворе щелочи (при этом не растворяется) [54]. Это набухание не изотропно: сульфированная пленка увеличивается в размерах в длину и в ширину, а толщина остается прежней.

Аналогичным образом полимер можно прохлорировать, обрабатывая его хлористым сульфурилом при облучении

ультрафиолетовым светом [53]. Хлорирование идет главным образом по этиленовым группам. Хлорированный полимер растворим в низкокипящих растворителях, при его набухании проявляется анизотропия. При обработке концентрированной азотной кислотой при 50° С полимер нитруется [56] с образованием полидинитро-*n*-ксилилена — взрывчатого вещества, сочетающего высокую чувствительность тетранитрата пентаэритрита с мощностью тринитротолуола. Кипячение с 5 н. азотной кислотой не вызывает каких-либо заметных изменений [63]. Однако полимер легко окисляется при кипячении с окисью хрома в уксусной кислоте [63]. Точно так же полимер полностью окисляется кислородом воздуха при высокой температуре; будучи подожжен, он быстро сгорает [56].

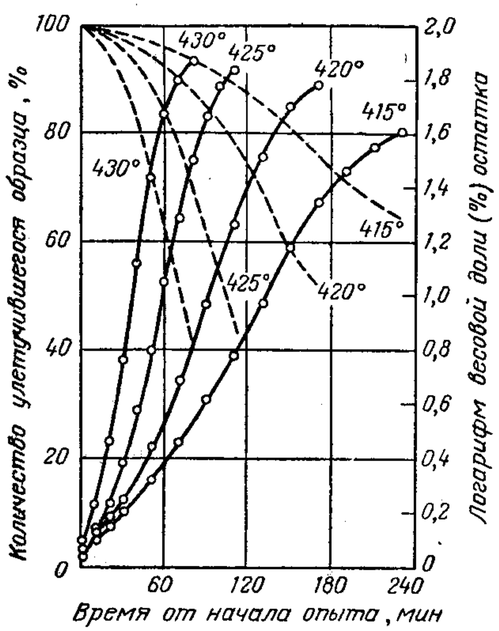


Рис. 13. Термическое разложение поли-*n*-ксилилена [75].
Сплошные кривые — потеря массы образца полимера в зависимости от времени реакции; пунктирные кривые — логарифм весовой доли остатка (%) полимера в зависимости от времени реакции.

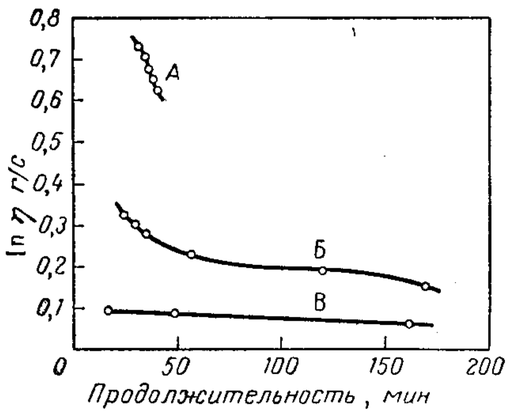


Рис. 14. Термическое разложение поли-*n*-ксилилена в растворителе aroclor 1248:
А и Б — полимер, полученный пиролизом при 302° С; В — полимер, полученный по реакции Вюрца при 259° С [56].

Термостойкость поли-*n*-ксилилена была предметом обширных исследований. При плавлении поли-*n*-ксилилена, даже в вакууме, происходит его глубокое разложение [54]. При повторном плавлении полимер плавится при более низкой температуре, а после длительного выдерживания расплава в вакууме при 520° С полимер приобретает способность полностью растворяться в кипящем бензоле и сублимироваться. Разложение поли-*n*-ксилилена изучали в вакууме [75] и в растворах [75, 76]. Мадорский и Штраус [75] установили, что при температурах от 415 до 430° С зависимость величины потери массы полимера от времени описывается уравнением первого порядка вплоть до 60—80%-ной степени разложения; при этом энергия активации равна 76 *ккал/моль* (рис. 13). В летучих продуктах реакции разложения были идентифицированы бензол, толуол, *n*-ксилол, *n*-метилстирол и *n*-этилтолуол. Расчетное количество мономера, который мог присутствовать в смеси, не превышало

10%. Хаас с сотр. [54] изучали разложение поли-*n*-ксилилена при 302° С в растворителе aroclor 1248 и установили, что разложение полимера происходит даже при этой температуре (рис. 14).

Шефген [76] сопоставил термостойкость поли-*n*-ксилилена, синтезированного по реакции Гофмана, с термостойкостью полимера, полученного пиролизом *n*-ксилола. Растворы полимера выдерживали при 285, 304 и 321° С и следили за уменьшением логарифмической вязкости полимера. Было установлено, что его разложение описывается уравнением реакции первого порядка, протекающей с разрывом связи по закону случая. Энергия активации равна 58 *ккал/моль*. Сопоставление величин константы скорости реакции показало, что полимер, синтезированный по реакции Гофмана, на порядок стабильнее полимера, полученного пиролизом (табл. 6).

Таблица 6. **Скорость разложения поли-*n*-ксилилена [76]**

Полимеры 1 и 2 получены пиролизом *n*-ксилола, полимер 3 получен по реакции Гофмана. Растворители: А — aroclor 1248; Б — бензилбензоат

Полимер	Растворитель	Концентрация полимера, *г*/100 *мл*	Температура, °С	Время растворения, *мин*	η_0	$M_0 10^{-3}$	$k_{нач} \cdot 10^8$ *сек*$^{-1}$	$k \cdot 10^8$ *сек*$^{-1}$
1	А	0,673	304,6	25	0,32	9 8	—	330
2	А	0,618	304,6	32	0,73	28	—	165
3	Б	0,845	304,6	6	0,82	34	12	7,3
3	А	0,708	305,6	3,5	0,81	34	16	7,7
3	А	0,734	305,6	3,5	0,84	35	20	7,8
3[а]	А	0,718	305,9	3,5	0,90	37	14	4,7
3[б]	А	0,720	305,9	3	0,88	36	8,5	3,02
3[в]	А	0,688	305,8	3	0,88	36	42	4,9
3[г]	А	0,692	306,3	3	0,75	30	31	8,2
3[д]	А	0,714	305,9	3	0,82	33	21	6,0
3	А	0,722	285,2	10	0,97	42	8,8	0,75
3[а]	А	0,712	285,6	6	0,93	39	12	0,74
3[а]	А	0,715	321,5	3	0,84	35	—	17,5
3[в]	А	0,669	321	4	0,78	32	—	11,0

[а] Тщательно вакуумированный образец.
[б] Добавлено около 50% антрацена в расчете на полимер.
[в] Добавлено 53% дилаурилдисульфида в расчете на полимер.
[г] Добавлено 68% лаурилмеркаптана в расчете на полимер.
[д] Добавлено 48% гидрохинона в расчете на полимер.

Термогравиметрический анализ образцов поли-*n*-ксилилена, полученных различными методами (пиролизом *n*-ксилола; по реакции Вюрца, взаимодействием α,α'-дихлор-*n*-ксилола с металлическим натрием; по реакции Гофмана, разложением хлористого *n*-метилбензилтриметиламмония) проводили на воздухе и в атмосфере азота. Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) показаны на рис. 15—20; результаты анализа приведены в табл. 7.

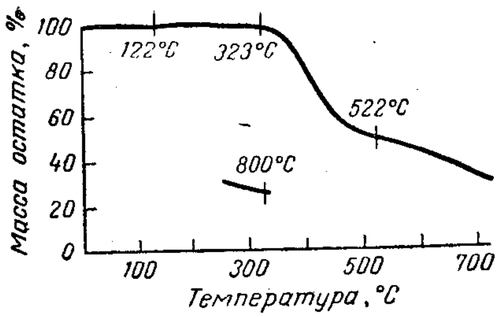


Рис. 15. Термогравиметрический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного пиролизом, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

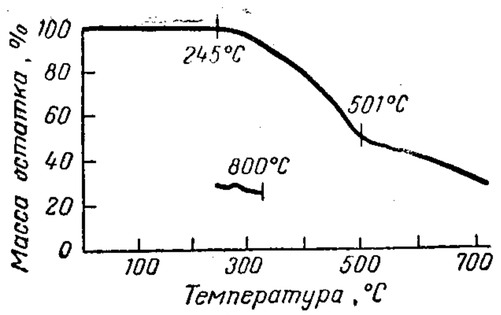


Рис. 16. Термогравиметрический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Вюрца, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

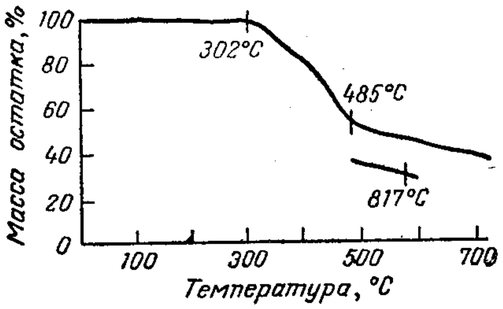


Рис. 17. Термогравиметрический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Гофмана, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

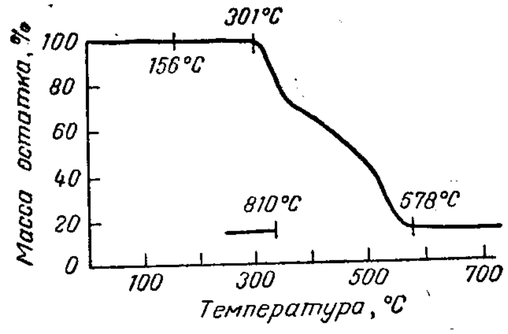


Рис. 18. Термогравиметрический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного пиролизом, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

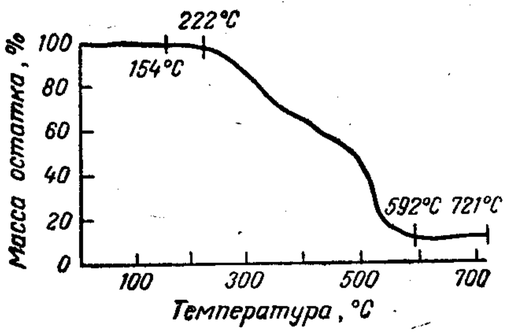


Рис. 19. Термогравиметрический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Вюрца, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

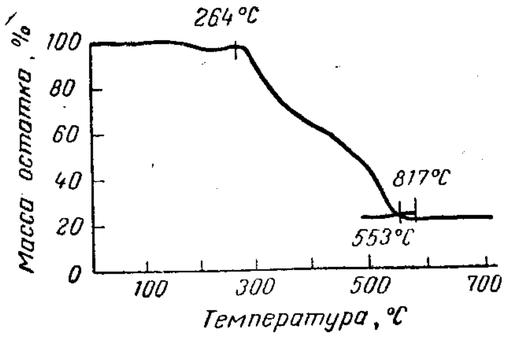


Рис. 20. Термогравиметрический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Гофмана, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

Таблица 7. Данные термогравиметрического анализа поли-*n*-ксилилена

Метод получения полимера	Первый изгиб кривой ТГА, °С	Достижение стационарного состояния, °С	Потеря массы, %
Анализ в атмосфере азота			
Пиролиз *n*-ксилола	323	522	84
Реакция Вюрца	245	501	81
Реакция Гофмана (низкие температуры	302	485	85
Анализ на воздухе			
Пиролиз *n*-ксилола	301	577	96
Реакция Вюрца	222	592	100
Реакция Гофмана (низкие температуры	264	553	93

Анализ этих кривых и данных табл. 7 говорит о том, что для полимера, полученного пиролизом, и полимера, полученного по реакции Гофмана, они совершенно аналогичны. Начальный излом кривой ТГА для продукта реакции Вюрца на 50—75° С ниже. Сходная картина наблюдается и в опытах, проведенных на воздухе. Хотя в этом случае поведение пиролизного полимера отличается от поведения полимера, полученного по реакции Гофмана, начальный излом кривых ТГА и здесь расположен на 40—80° С выше, чем на кривых ТГА продукта реакции Вюрца. По всей вероятности, меньшую стабильность продукта реакции Вюрца можно объяснить тем, что полимер имеет более низкий молекулярный вес, а следовательно, более высокую концентрацию концевых групп и дефектов цепи, инициирующих распад.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) этих трех полимеров также проводили на воздухе и в атмосфере азота. Кривые ДТА показаны на рис. 21—26, данные о положении эндотермических пиков этих кривых приведены в табл. 8. Очевидно, что продукт пиролиза *n*-ксилола сильно отличается и от полимера, синтезированного по реакции Вюрца, и от полимера, синтезированного по реакции Гофмана. Для полимера, полученного пиролизом *n*-ксилола, при нагревании со скоростью 10 *град/мин* вплоть до 400° С эндотермических пиков не обнаруживается. Эндотермические переходы при 414 и 480° С отвечают соответственно плавлению и разложению полимера.

На кривых ДТА полимеров, полученных как по реакции Вюрца, так и по реакции Гофмана, имеются эндотермические пики при 233—238° С. Эти общие для обоих полимеров пики отражают протекание переходов второго рода, поэтому их вполне можно считать признаком полиморфных превращений. Возможно, что эти эндотермические пики отвечают превращению α-формы поли-*n*-ксилилена в β-форму. При испытании в атмосфере азота на

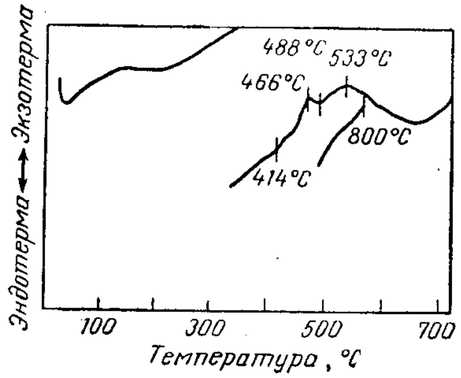


Рис. 21. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного пиролизом, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

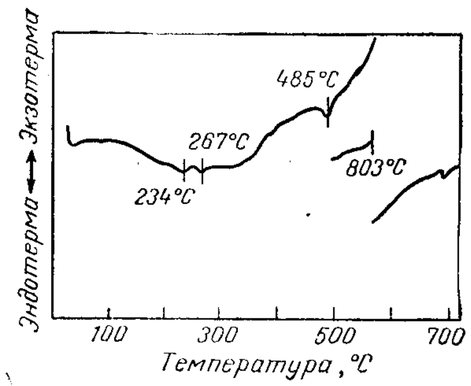


Рис. 22. Дифференциальный термический анализ, поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Вюрца, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

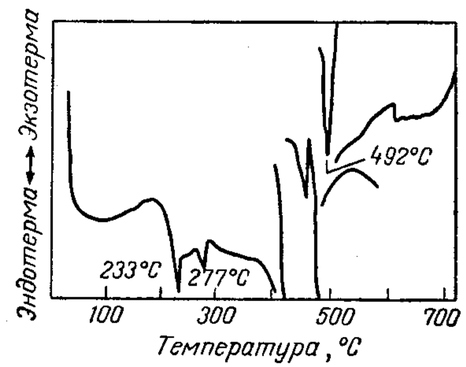


Рис. 23. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Гофмана, в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

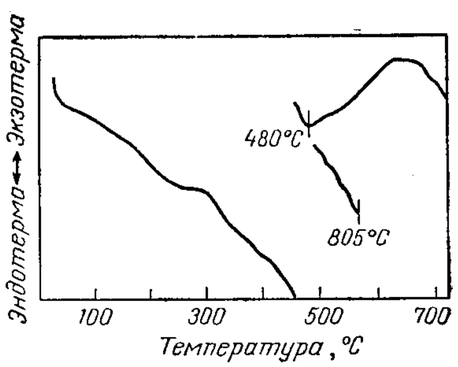


Рис. 24. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного пиролизом, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

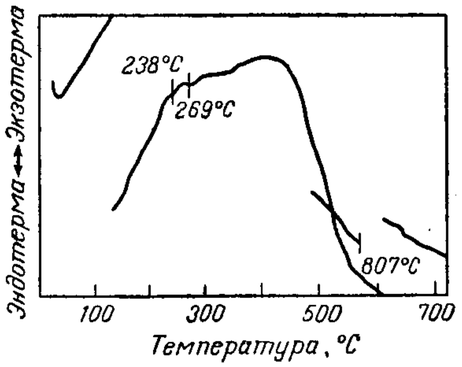


Рис. 25. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Вюрца, на воздухе. Скорость нагреваниия 10 *град/мин*.

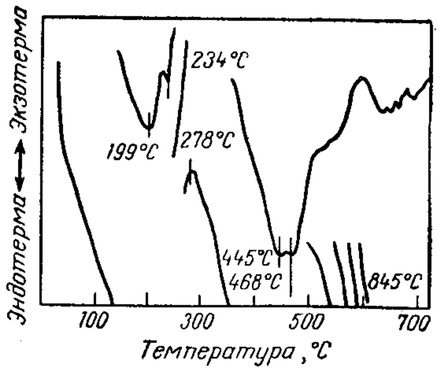


Рис. 26. Дифференциальный термический анализ поли-*n*-ксилилена, полученного по реакции Гофмана, на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

Таблица 8. **Данные дифференциального термического анализа поли-*n*-ксилиленов**

Реакция синтеза полимеров	Положение эндотермических пиков, °C
Анализ в атмосфере азота	
Пиролиз	414, 487
Реакция Вюрца	234, 267, 485
Реакция Гофмана (низкие температуры)	233, 277, 426, 462
Анализ на воздухе	
Пиролиз	480
Реакция Вюрца	238, 269
Реакция Гофмана (низкие тепературы)	199, 234 445, 468

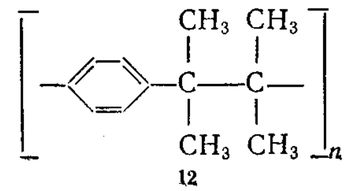
кривых ДТА поли-*n*-ксилиленов, полученных и по реакции Вюрца, и по реакции Гофмана, выше 400° С обнаруживаются пики, соответствующие плавлению и разложению полимеров.

Нагревание поли-*n*-ксилилена на воздухе в течение 5 *ч* при 300° С приводило к потере массы на 6,25% [56]; ориентированная пленка после нагревания на воздухе при 105° С в течение 2,5 суток теряла 5% массы и становилась хрупкой [56]. Даже те пленки из поли-*n*-ксилилена, которые были подвергнуты вытяжке при относительно низкой температуре (260° С), утрачивали растворимость. Повторная вытяжка при этой температуре приводила к тому, что пленки быстро становились хрупкими [56].

Таким образом, независимо от того, по какому показателю оценивается термостойкость полимера, поли-*n*-ксилилен оказывается значительно менее стабильным, чем поли-*n*-фенилен. Хотя поли-*n*-ксилилены и обладают значительно лучшей способностью к переработке (что позволяет получать из них ориентированные пленки и волокна), относительно слабые дибензильные звенья в цепи ограничивают применение их при высоких температурах.

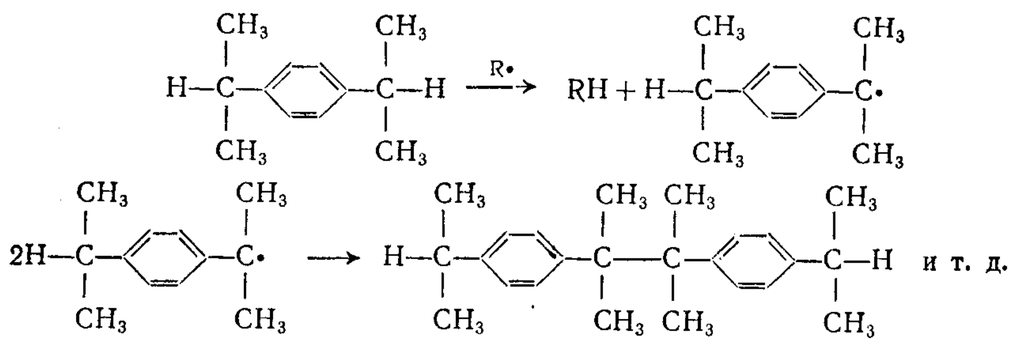
Полиалкиленфенилены

Полиалкиленфенилены являются производными поли-*n*-ксилилена и содержат в цепи между фениленовыми кольцами по две алкиленовых группы. Коршак с сотр. получили такие полимеры по реакции полирекомбинации [77]. Для этого проводили реакцию взаимодействия ароматического углеводорода, например *n*-диизопропилбензола, с перекисью, например *трет*-бутилперекисью, при 170—200° С. Образовавшийся полимер **(12)**



12

оказался труднорастворимым кристаллическим веществом с температурой плавления около 300° С. Было высказано предположение, что полимер получается в результате многоступенчатой рекомбинации вторичных радикалов (в данном случае — углеводородных радикалов):

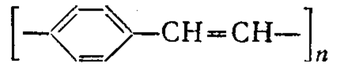


(14)

Хотя для этого полимера были определены лишь немногие характеристики, можно предположить, что он еще менее термостабилен, чем поли-*n*-ксилилены, поскольку имеет относительно низкую температуру плавления, а алкиленовые группы термически менее стабильны, чем метиленовые.

Поли-*n*-ксилилидены

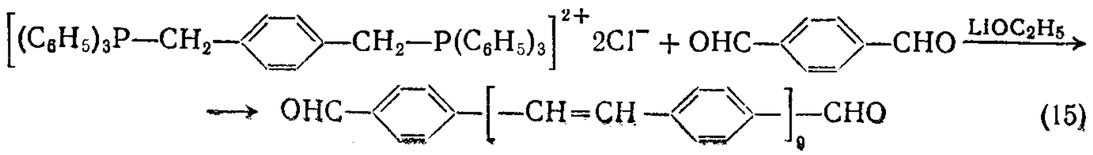
Следующий класс полимеров, которые можно рассматривать как производные поли-*n*-ксилилена, — это поли-*n*-ксилилидены **(13)**:



13

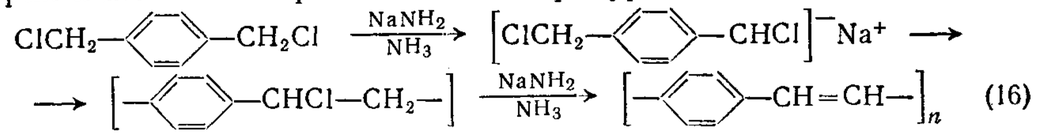
Полимеры интересны не только благодаря высокой термической стойкости вследствие наличия сопряженных двойных связей в их основной цепи, но и потому, что обладают ценными электрическими и оптическими свойствами.

Несмотря на то что не раз сообщалось об успешном синтезе поли-*n*-ксилилидена, ни разу в этих случаях не был получен высокомолекулярный полимер. Кемпбелл и Мак-Дональд[79], а также А. А. Ваншейдт и М. Г. Краковян[80] получили декамеры *n*-ксилилидена по реакции Виттига. При взаимодействии хлористого би-(трифенилфосфоний)-*n*-ксилилидена с терефталевым альдегидом в присутствии этилата лития они получили поли-*n*-ксилилиден с температурой плавления выше 400° С:



(15)

Хег с сотр.[66] получили полимер, в котором преобладает структура *n*-ксилилидена, по реакции α,α′-дихлор-*n*-ксилола с амидом натрия и аммиаком при низкой температуре:



(16)

Поли-*n*-ксилилиден, полученный как первым, так и вторым методом, представляет собой твердое вещество желтого цвета с

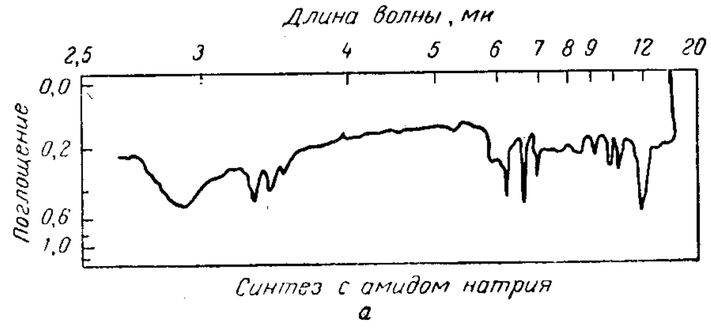
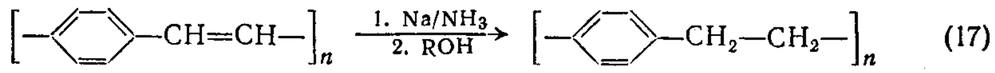


Рис. 27. Инфракрасные спектры поглощения (таблетки с KBr):
а — поли-*n*-ксилилидиен (олигомер), полученный при взаимодействии амида натрия с α, α′-дихлор-*n*-ксилолом; *б* — поли-*n*-ксилилен, полученный восстановлением полимера *а* системой натрий — аммиак — спирт[66].

температурой плавления выше 400° С. Полимер не растворяется даже в таких растворителях, как кипящий aroclor 1248 и бензилбензоат, которые являются наилучшими растворителями для линейного поли-*n*-ксилилена. Главная отличительная особенность инфракрасного спектра поли-*n*-ксилилидена — это наличие в спектре полос поглощения при 825 $см^{-1}$ — пара-дизамещенное бензольное кольцо и при 960 $см^{-1}$ — транс-этиленовая двойная связь (рис. 27). На основании данных элементарного анализа, определения содержания двойных связей посредством бромирования и анализа концевых групп было показано, что продукты, полученные обоими методами, представляют собой декамеры *n*-ксилилидена.

Еще одним доказательством того, что полимер имеет структуру поли-*n*-ксилилидена, является восстановление полимера натрием и спиртом в жидком аммиаке (система натрийнафталин —

спирт тоже восстанавливает полимер, однако при этом остается некоторое количество двойных связей) и превращение его в белый порошок, который, как было показано, идентичен поли-*n*-ксилилену (рис. 27):



(17)

На кривой термогравиметрического анализа поли-*n*-ксилилидена, проведенного в атмосфере азота, обнаруживается значительный излом несколько выше 400° С, причем 55% вещества сохраняется и при 900° С. При проведении анализа на воздухе кривая ТГА претерпевает резкий излом при 400° С, после чего наблюдается быстрое и непрерывное уменьшение массы образца, которое достигает 100% при температуре около 525° С. Следует также отметить, что этот ароматический полимер, в основной цепи которого содержатся сопряженные двойные связи, обладает низкой фотопроводимостью [66].

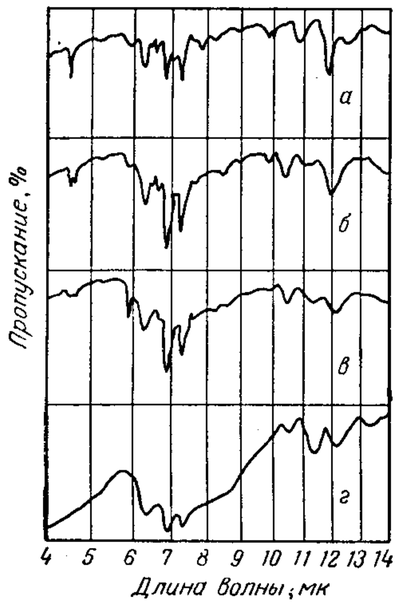
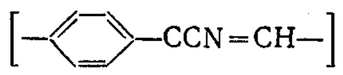


Рис. 28. Инфракрасные спектры образцов полицианотерефталидина [81]:

а — исходный полимер; *б* — полимер после пиролиза при 450° С; *в* — полимер после пиролиза при 500° С; *г* — полимер после пиролиза при 550° С.

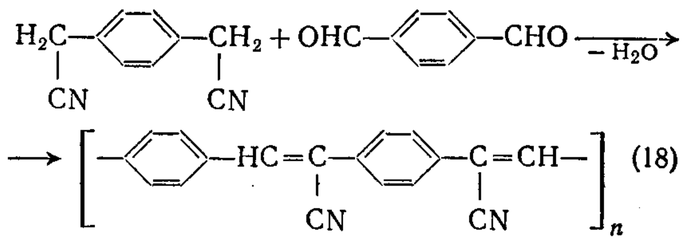
Полицианотерефталидины

Полицианотерефталидины (**14**) — еще один класс полимеров, которые можно рассматривать как производные поли-*n*-ксилилена, содержащие функциональные группы:



14

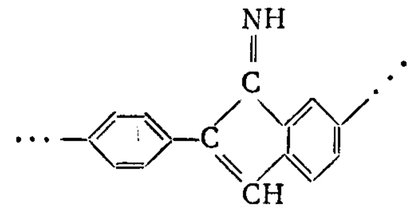
Эти интересные полимеры были получены поликонденсацией α,α′-дициано-*n*-ксилола с терефталевым альдегидом:



(18)

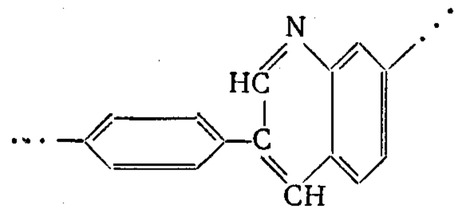
Полицианотерефталидин — нерастворимое, не поддающееся переработке вещество, которое не проявляет никаких признаков размягчения или плавления. Если нагревать полимер до 500° С в течение 50 *мин*, он теряет 15% массы, а если повторно нагревать его при 500° С в течение 100 *мин*, потеря массы составляет 25%. Инфракрасные спектры прогретого и непрогретого полимеров совершенно различны (рис. 28). При нагревании постепенно исчезают полосы поглощения, отвечающие двойным связям и нитрильным

группам. Это дает основание предположить, что происходит циклизация и образуются иминоинденовые и хинолиновые группировки:



иминоинденовые группировки

(19)

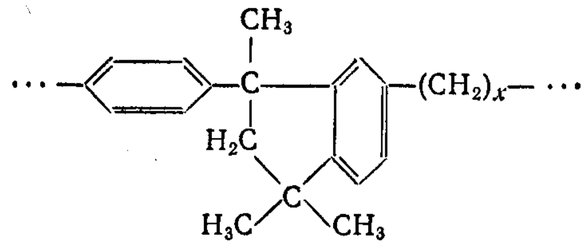


хинолиновые группировки

Все эти полимеры показали после прогрева повышенную стабильность. Действительно, они потеряли только 2% массы после выдержки в течение 30 *мин* при 500° С. К сожалению, из-за неперерабатываемости этих полимеров очень трудно что-либо сказать о величине их молекулярного веса и сделать правильные выводы из данных о потере массы.

ПРОЧИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

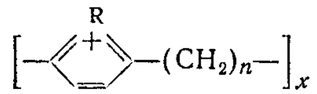
Несмотря на то что было получено большое число полимеров, содержащих ароматические циклы, соединенных алкиленовыми мостиками, лишь немногие из этих полимеров обладают достаточно высокой стабильностью, чтобы оправдать интерес к ним. При миграционной полимеризации диизопропенилдифенилметана и диизопропенилдифенилэтана в присутствии кислот Льюиса Митин и Глухов [82] получили насыщенные линейные полимеры следующего строения (**15**):



15

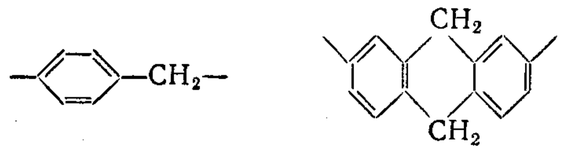
Это строение было подтверждено при изучении их инфракрасных спектров. Поскольку полимеры имеют низкие температуры

плавления (при $n = 1$ $T_{пл} = 170°$ С, при $n = 2$ $T_{пл} = 130°$ С), они не представляют значительного интереса как термостойкие полимеры, хотя и обладают высокой устойчивостью по отношению к окислительным и термическим воздействиям [82]. Как уже было указано выше, полимеры, в которых метиленовые группы чередуются с фениленовыми, можно получить путем поликонденсации различных ароматических углеводородов с дигалогенпроизводными алифатического ряда в присутствии хлористого алюминия или его других галоидных солей [83, 84]. Такие полимеры (**16**) общей формулы



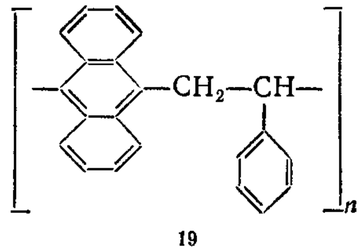
16

не представляют большого интереса, если $n > 2$, поскольку их температуры плавления лежат ниже 400° С. Кроме того, Коршак и Колесников [85–87] установили, что поликонденсация ароматических углеводородов с хлористым метиленом приводит к образованию полимеров, цепи которых состоят из звеньев (**17**) и (**18**):



17 **18**

Температура плавления этих полимеров равна 380—400° С. К сожалению, метиленовые мостики являются местами окислительной атаки, поэтому полимеры показывают термическую стабильность такую же, как и поли-*n*-ксилилен (или даже несколько ниже). Сходная полимерная ароматическая структура (**19**) была получена сополимеризацией антрацена со стиролом [88]:



19

Было показано, что этот сополимер теряет 10% массы при прогреве при 300° С в течение 4 *ч*. При более высоких температурах полимер быстро распадается и окисляется. Аналогичным образом было установлено [89], что полимер аценафтилена с молекулярным весом более 200 000 обладает очень высокой термической стойкостью до 300° С, а при более высоких температурах быстро разлагается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dale J. W., John J. B., McElhill E. A., Smith J. O., WADC Tech. Rept. 59—55, Aeronautical Systems Division, Wright-Patterson AFB, Ohio, 1959.
2. Clar E., Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2nd. ed., Springer, Berlin, 1952.
3. Bennett M., Sunshine N. B., Woods G. F., J. Am. Chem. Soc., **28**, 2514 (1963).
4. Sunshine N. B., Woods G. P., J. Am. Chem. Soc., **28**, 2517 (1963).
5. Goldfinger G., J. Polymer Sci., **4**, 93 (1949).
6. Edwards G. A., Goldfinger G., J. Polymer Sci., **6**, 125 (1951).
7. Edwards G. A., Goldfinger G., J. Polymer Sci., **16**, 589 (1955).
8. Hellmann M., Bilbo A. J., Pummer W. J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3650 (1955).
9. Chemical Age (London), **81**, 659 (1959).
10. Парини В. П., Берлин А. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1958**, 1499.
11. Берлин А. А., Парини В. П., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1958**, 1674.
12. Берлин А. А., J. Polymer Sci., **55**, 621 (1961).
13. Busch M., Weber W., J. Prakt. Chem., **146**, 1 (1936).
14. Пат. США 1976468 (1934).
15. Witting G., Bickelhaupt F., Ber., **91**, 883 (1958).
16. Богомольный В. Я., Долгоплоск Б. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1961**, 1912.
17. Evans W. V., Pearson R., Braithwaite D., J. Am. Chem. Soc., **63**, 2574 (1941).
18. Hoffman F., Damm P., Mitt. Schles. Kohlenforsch. Inst. Kaiser—Wilhelm Ges., **2**, 97 (1925).
19. Stuchlen H., Thayer H., Willis P., J. Am. Chem. Soc., **62**, 171 (1940).
20. Шантарович П. С., Шляпникова И. А., Высокомол. соед., **2**, 1171 (1960).
21. Шантарович П. С., Шляпникова И. А., Высокомол. соед., **3**, 1364 (1961).
22. Наумова С. Ф., Цикало Л. Г., Высокомол. соед., **3**, 1031 (1961).
23. Ерофеев Б. В., Наумова С. Ф., Цикало Л. Г., Физ.-орг. хим. (БССР), 9, **71** (1961).
24. Houtz R. C., Adkins H., J. Am. Chem. Soc., **55**, 1609 (1933).
25. Truffault R., Bull. Soc. Chim. France, **1**, 391 (1934).
26. Зелинский Н. Д., Денисенко Я. И., Эвентова М. С., Хромов С. И., Синтетич. каучук, **4**, 11 (1933).
27. Ziegler K., Brennst. Chem., **30**, 181 (1949).
28a. Marvel C. S., Hartzell G. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 448 (1959).
28b. Marvel C. S., Cassidy P. E., Ray S., J. Polymer Sci., **A**, 1553 (1965).
29. Ерофеев Б. В., Наумова С. Ф., Цикало Л. Г., ДАН БССР, **3**, 95 (1959).
30. Ерофеев Б. В., Наумова С. Ф., Максимова Т. Р., Физ-орган. хим., (БССР), **9**, 80 (1961).
31. Топчиев А. В., Паушкин Я. М., Курашев М. В., Полак Л. С., Тверская Л. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1960**, № 6, 1065.
32. Пат. ФРГ 1097982 (1961).
33. Brown J. F., White D. M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5671 (1960).
34. Dawans F., Lefebvre G., J. Polymer Sci., **A2**, 3277 (1964).
35. Frey D. A., Hasegawa M., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A1**, 2057 (1963).
36. Kovacic P., Kyriakis A., Tetrahedron Letters, **1962**, 467.
37. Kovacic P., Kyriakis A., J. Am. Chem. Soc., **85**, 454 (1963).
38. Kovacic P., Koch F. W., J. Org. Chem., **28**, 1864 (1963).
39a. Kovacic P., Lange R. M., J. Org. Chem., **28**, 968 (1963).
39b. Kovacic P., Marchionna V. J., Kovacic J. P., J. Polymer Sci., **A3**, 4297 (1965).

39c. Kovacic P., Hsu L. C., J. Polymer Sci., **A1, 4,** 5 (1966).
39d. Kovacic P., Hopper R., J. Polymer Sci., **A1, 4,** 1445 (1966).
40a. Gillam A. E., Hey F. H., J. Chem. Soc., **1939,** 1170.
40b. Sarasohn I. M., частное сообщение.
41. Ingold C. K., Ingold E. H., J. Chem. Soc., **1928,** 2249.
42. Shriner R. L., Berger L., J. Org. Chem., **6,** 305 (1941).
43a. Haas H. C., Livingston D. I., Saunders M., J. Polymer Sci., **15,** 503 (1955).
43b. Overhults W. C., Ketley A. D., Makromol. Chem., **95,** 143 (1966).
44. Ваншейдт А. А., Мельникова Е. П., Гладковский Г. А., Высокомол. соед., **4,** 1178 (1962).
45. Ваншейдт А. А., Мельникова Е. П., Гладковский Г. А., Высокомол. соед., **4,** 1303 (1962).
46. Marvel C. S., Stille J. K., J. Am. Chem. Soc., **80,** 1740 (1958).
47. Errede L. A., J. Polymer Sci., **69,** 253 (1961).
48. Dammont F. R., J. Polymer Sci., **B1,** 339 (1963).
49. Szwarc M., Disc. Faraday Soc., **2,** 46 (1947).
50. Szwarc M., J. Chem. Phys., **16,** 128 (1948).
51. Szwarc M., J. Polymer Sci., **6,** 319 (1951).
52. Szwarc M., Shaw A., J. Am. Chem. Soc., **73,** 1379 (1951).
53. Kaufman M. H., Mark H. F., Mesrobian R. B., J. Polymer Sci., **13,** 3 (1954).
54. Corley R. S., Haas H. C., Kane M. W., Livingstone D. I., J. Polymer Sci., **13,** 137 (1954).
55. Auspos L. A., Hall L. A., Hubbard J. K., Kirk W., Schaefgen J. R., Speck S. B., J. Polymer Sci., **15,** 19 (1955).
56. Hoffman R. M., Beste L. F., Textile Res. J., **20,** 441 (1950).
57. Errede L. A., Landrum B. F., J. Am. Chem. Soc., **79,** 4952 (1957).
58. Errede L. A., Hopwood S. L., J. Am. Chem. Soc., **79,** 6507 (1957).
59. Errede L. A., Hout J. M., J. Am. Chem. Soc., **82,** 436 (1960).
60. Errede L. A., Cregorian R. S., Hout J. M., J. Am. Chem. Soc., **82,** 5218 (1960).
61. Farthing A. C., Brown C. J., Nature, **164,** 915 (1949).
62. Cram D. J., Steinberg H., J. Am. Chem. Soc., **73,** 5691 (1951).
63. Farthing A. C., Brown C. J., J. Chem. Soc., **1953,** 3270.
64. Ваншейдт А. А., Мельникова Е. П., Кухарева Л. В., Краковян М. Г., ЖПХ, **31,** 1898 (1958).
65. Англ. пат. 807196 (1959).
66. Hoeg D. F., Lusk D. I., Goldberg E. P., J. Polymer Sci., **B2,** 697 (1964).
67a. Пат. США 2863571 (1958).
67b. Gilch H. G., Polymer Sci., A-1, **4,** 438, 1351 (1966).
67c. Gilch H. G., Wheelwright W. L., J. Polymer Sci., A-1, **4,** 1337 (1966).
67d. Gorham W. F., J. Polymer Sci., A-1, **4,** 3027 (1966).
68. Brown C. J., J. Chem. Soc., **1953,** 3265.
69. Schaefgen J. R., J. Polymer Sci., **15,** 230 (1955).
70. Coulson C. A., Craig D. P., Maccoli A., Pullman A., Disc. Faraday Soc., **2,** 36 (1947).
71. Намиот С., Дяткина М. Е., Сыркин Я. К., ДАН СССР, **48,** 233 (1945).
72. Koton M., J. Polymer Sci., **52,** 97 (1961).
73. Errede L. A., Szwarc M., Quart. Rev. (London), **12,** 320 (1958).
74. Daudel E., Disc. Faraday Soc., **2,** 69 (1947).
75. Madorsky J. L., Straus S., J. Res. Nat. Bur. Stand., **55,** 223 (1955).
76. Schaefgen J. R., J. Polymer Sci., **41,** 133 (1959).
77. Коршак В. В., Сосин С. Л., Кистякова М. В., Высокомол. соед., **1,** 937 (1959).
78. Ehlers G., Paper presented at Twelfth Canadian High Polymer Forum, May, 1964.
79. Campbell T. W., McDonald R. N., J. Am. Chem. Soc., **82,** 4669 (1960).
80. Ваншейдт А. А., Краковян М. Г., Высокомол. соед., **5,** 805 (1963).
81. Lentz R. W., Handlovits C. E., J. Org. Chem., **25,** 813 (1960).
82. Митин Ю. В., Глухов Н. А., ДАН СССР, **115,** 97 (1957).
83. Колесников Г. С., Коршак В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1955,** 1100.
84. Nicolesen L., Ioba M., Ind. Plastiques Mod. (Paris), **10,** 46 (1958).
85. Колесников Г. С., Коршак В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1955,** 172, 359, 1090, 1095.
86. Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В., Федорова Л. С., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1957,** 375, 1478.
87. Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **1958,** 353.
88. Imoto M., Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, **17,** 579 (1959).
89. Имото М., Химия и технология полимеров, **1960,** 67.

ГЛАВА III

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ЦЕПИ

Хотя экспериментальные данные, рассмотренные в гл. II, свидетельствуют о том, что поли-*n*-фенилен действительно является очень стабильным полимером, полная и всесторонняя оценка его термостойкости в практических условиях невозможна из-за его неплавкости и неспособности к переработке. Были предприняты попытки улучшить перерабатываемость полимера при одновременном сохранении высокой термостойкости путем введения метиленовых групп между фениленовыми циклами. Это привело к получению полимеров, в которых улучшение перерабатываемости, к сожалению, сопровождалось понижением термостойкости. Для синтеза полимеров, сочетающих способность перерабатываться в изделия с термической стойкостью не ниже, чем у поли-*n*-фенилена, в молекулярные цепи между фениленовыми звеньями вводили группировки, содержащие гетероатомы:

В результате было получено и тщательно исследовано большое число термостойких полимеров, которые можно назвать фенилен-R-полимерами.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ

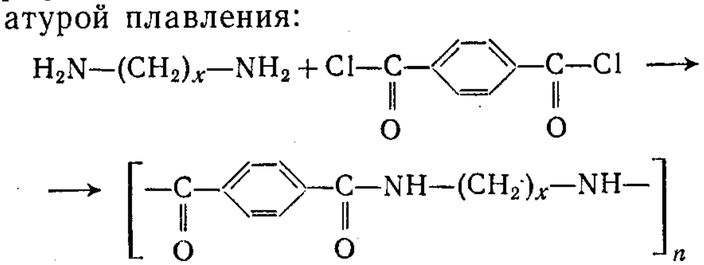
Синтез ароматических полиамидов, особенно полиамидов на основе низших алифатических первичных и вторичных диаминов, циклоалифатических вторичных диаминов, ароматических полигидразидов и ароматических диаминов сопряжен с большими трудностями. Кроме того, получаемые полимеры не поддаются переработке. Были предприняты многочисленные попытки синтеза этих полимеров обычным методом поликонденсации в расплаве [1–9].

Начало большого успеха в области получения высокоплавких полимеров было положено изящной работой Уитбекера, Моргана и их сотр. (1959 г.), которые использовали метод низкотемпературной поликонденсации [10–28]. В настоящей книге методы получения этих полимеров подробно не рассматриваются, поскольку этот вопрос с исчерпывающей полнотой освещен в литературе. Основное внимание в этом разделе уделено свойствам полимеров.

Ароматические полиамиды на основе низших первичных и вторичных алифатических диаминов и вторичных циклоалифатических диаминов

В литературе описаны многочисленные попытки получения ароматических полиамидов на основе низших алифатических первичных и вторичных диаминов, а также вторичных циклоалифатических диаминов обычным методом поликонденсации в расплаве. Так, Акийоши, Хашимото и Таками [1] проводили реакцию алифатических первичных диаминов с диметилтерефталатом, но им не удалось получить высокомолекулярные продукты, кроме тех случаев, когда в качестве реагентов использовались диамины со сравнительно длинной углеводородной цепью — октаметилендиамин и декаметилендиамин. Аналогичные результаты были получены Томасом [2], а также Эдгаром и Хиллом [3]. Во всех упомянутых выше случаях при поликонденсации в расплаве получались низкомолекулярные сильно деструктированные продукты.

Политерефталамиды с молекулярным весом около 30000 были получены поликонденсацией на границе раздела фаз [13, 15] и поликонденсацией в растворе [24, 27]. Шашуа и Ирексон [15] на основе низших алифатических первичных и вторичных аминов и дихлорангидрида терефталевой кислоты синтезировали полиамиды с высокой температурой плавления:



(1)

где $x = 2 - 7$.

Как показано в табл. 1, этим исследователям удалось синтезировать полимеры с температурой плавления (по данным дифференциального термического анализа) 340° С и выше на основе низших диаминов до гептаметилендиамина включительно. На основе N-замещенного диамина — N,N′-диметилэтилендиамина — получили полимер с температурой плавления кристаллитов 379° С. Были получены также полиамиды на основе соответствующих N-замещенных вторичных диаминов. На рис. 1 сопоставлены температуры плавления полиамидов, полученных на основе N-замещенных диаминов, и полиамидов на основе незамещенных диаминов. Четно-нечетное чередование температур плавления, общеизвестное в ряду алифатических полиамидов [28, 29], наглядно

Таблица 1. **Полиамиды на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и низших алифатических диаминов** [15]

Диамин	η, *дл/г* *	$T_{пл.\ кр}$ °C **	$T_{пл}$, °C ***
1,2-Этилендиамин	1,00	455	>400
N,N′-Диметил-1,2-этилендиамин	0,33	379	~ 370
Триметилендиамин	1,70	399	>400
Тетраметилендиамин	1,30	436	>400
Пентаметилендиамин	2,00	353	~ 360
Гексаметилендиамин	0,9	371	~ 370
Гептаметилендиамин	0,6	341	~ 350

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

** $T_{пл.\ кр}$ — температура плавления кристаллитов; измерена методом ДТА в атмосфере азота; скорость нагревания 3 *град/мин*.

*** $T_{пл}$ — температура плавления полимера [см. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956)].

проявляется и в рассматриваемом здесь ряду смешанных алифатических и ароматических полиамидов, и в ряду полиамидов на основе N-замещенных диаминов. Помимо того, что эти политерефталамиды имеют довольно высокие температуры плавления, они растворяются только в таких сильных кислотах, как серная и трифторуксусная. Таким образом, их свойства определяются высокой концентрацией в полимерной цепи сильнополярных связей и жесткостью *п*-фениленовых звеньев. Переход к полностью N-алкилированным диаминам проявляется не только в заметном снижении температуры плавления, но и в поведении полимера по отношению к растворителям, поскольку образование водородных связей в такой системе становится невозможным.

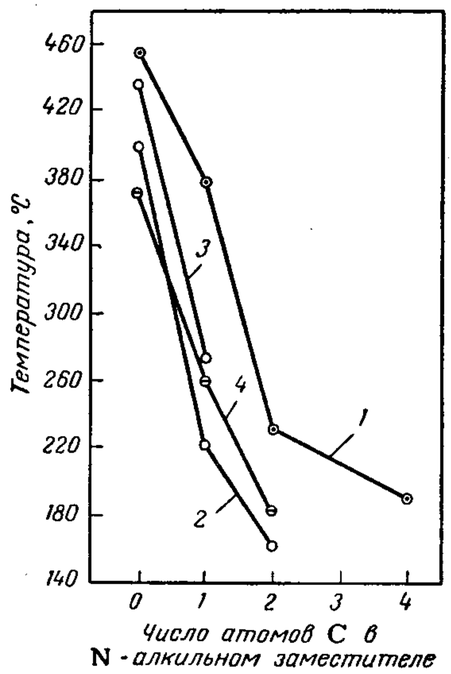
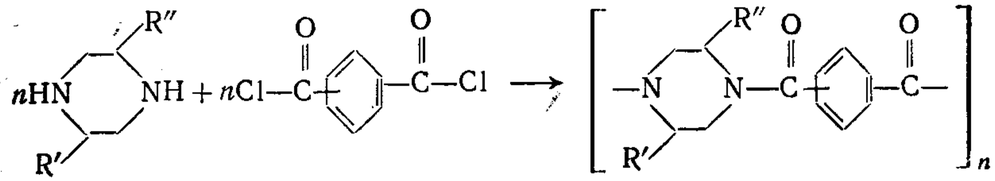


Рис. 1. Влияние длины *н*-алкильной цепи на температуру плавления политерефталамидов [15]:

1 — полиэтилентерефталамиды; *2* — полипропилентерефталамиды; *3* — политетраметилентерефталамиды; *4* — полигексаметилентерефталамиды.

Методами поликонденсации в растворе [25, 27] и поликонденсации на границе раздела фаз [14] многие авторы синтезировали ароматические полиамиды на основе циклоалифатических вторичных диаминов, например пиперазина и его С-метилированных производных. Как видно из табл. 2, эти полиамиды имеют очень высокие температуры плавления. В отличие от первичных диаминов, пиперазин и его производные образуют высокомолекулярные полиамиды даже с фталевой кислотой. Реакция дихлорангидридов двухосновных кислот с диаминами при комнатной температуре также приводит к образованию высокомолекулярных полимеров, способных образовывать пленки и волокна:



(2)

где $R' = R'' = H$; $R' = CH_3$; $R'' = H$; $R' = R'' = CH_3$

Одна из интересных особенностей полифталамидов состоит в том, что в отличие от полимеров на основе изофталевой и терефталевой кислот полиамид из фталевой кислоты и *транс*-2,5-диметилпиперазина плавится при более высокой температуре, чем соответствующий полиамид на основе незамещенного пиперазина. Возможно, это объясняется тем, что торможение свободного вращения в полимере, содержащем боковые метильные группы, значительно сильнее, чем в незамещенном пиперазиновом полимере.

Другое интересное свойство фталамидов состоит в том, что температуры плавления полиамидов на основе фталевой кислоты, 2-метилпиперазина и 2,5-диметилпиперазина выше, чем у

Таблица 2. **Полифталамиды** [14, 25–27]

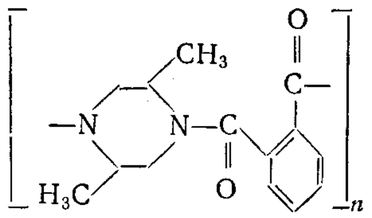
Двухосновная кислота	Диамин	$[\eta]$, * *дл/г*	$T_{пл.\ кр}$, ** °С	$T_{пл}$ ***, °С
Фталевая	Пиперазин	1,5	325	330
	2-Метилпиперазин	1,07	350	350
	транс-2,5-Диметилпиперазин	1,06	>350	360
Изофталевая	Пиперазин	0,62	340	340
	2-Метилпиперазин	0,53	280	285
	транс-2,5-Диметилпиперазин	0,72	315	315
Терефталевая	Пиперазин	1,35	350	>400
	2-Метилпиперазин	1,92	350	>375
	транс-2,5-Диметилпиперазин	2,20	350	>400
	цис-2,5-Диметилпиперазин	0,80	—	335
	цис-2,6-Диметилпиперазин	1,09	—	>400
	2,2,5,5-Тетраметилпиперазин	0,98	—	>400
	α-2,3,5,6-Тетраметилпиперазин	0,33	—	>400
	β-2,3,5,6-Тетраметилпиперазин	0,18	—	345
2-Хлортерефталевая	*транс*-2,5-Диметилпиперазин	0,74	—	>400

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

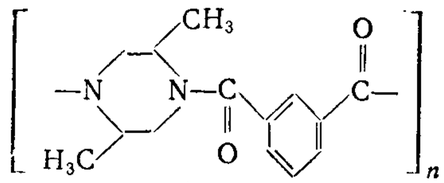
** $T_{пл.\ кр}$ — температура плавления кристаллитов; измерена методом ДТА в атмосфере азота; скорость нагревания 3 *град/мин*.

*** $T_{пл}$ — температура плавления полимера [см. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956)].

соответствующих полиизофталамидов. Сравнение структурных моделей поли-1,4-фталоил-*транс*-2,5-диметилпиперазина (**1**) и поли-1,4-изофталоил-*транс*-2,5-диметилпиперазина (**2**) показывает, что в



1



2

первом случае цепь можно больше спрямить и поэтому лучше упаковать, чем во втором. Это обстоятельство, а также тот факт, что свободное вращение звеньев цепи заторможено из-за наличия боковых метильных групп в пиперазиновом кольце, вероятно, объясняет, почему фталамиды плавятся при более высокой температуре, чем соответствующие изофталамиды.

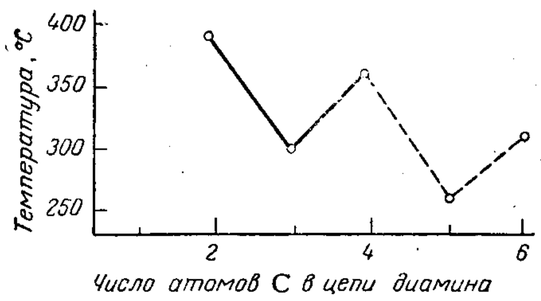
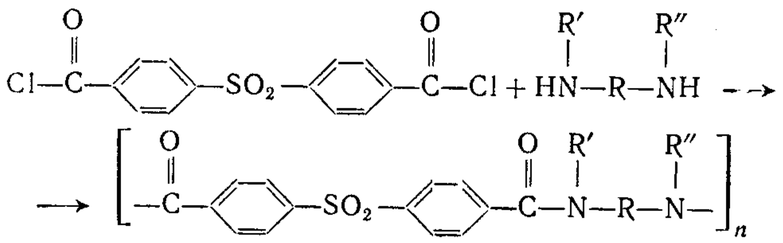


Рис. 2. Влияние длины цепи на температуру плавления полиамидов на основе 4,4′-сульфонилдибензойной кислоты [16].

Интересным классом ароматических полиамидов являются производные 4,4′-сульфонилдибензойной кислоты и низших алифатических диаминов или вторичных циклоалифатических диаминов. Стефенс [16] синтезировал полиамиды на основе дихлорангидрида 4,4′-сульфонилдибензойной кислоты методом поликонденсации на границе раздела фаз:



(3)

Как видно из данных табл. 3, эти полимеры плавятся при температурах, несколько более низких, чем соответствующие терефталамиды. Возможно, это обусловлено большей жесткостью *n*-фениленовой группировки по сравнению с бифенилсульфоновой. Температуры плавления этих полимеров, особенно полимеров, полученных на основе низших алифатических диаминов, проявляют обычное четно-нечетное чередование, обнаруженное ранее у всех полностью алифатических полиамидов, а также у смешанных алифатических и ароматических и у N-замещенных алифатических и ароматических полиамидов (рис. 2). Из табл. 3 видно также, что

Таблица 3. Полиамиды на основе 4,4′-сульфонилдибензойной кислоты [16]

Диамин	$\eta_{лог}$, *дл/г* *	$T_{пл}$, °C **
1,2-Этилендиамин	0,45	380
1,2-Пропилендиамин	0,38	335
Тетраметилендиамин	0,63	358
Пиперазин	1,28	380
2-Метилпиперазин	1,43	350
транс-2,5-Диметилпиперазин	2,62	350
Гексаметилендиамин	1,28	310

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci, **21**, 223, (1956).

полиамиды, полученные на основе диаминов, содержащих циклические структуры, имеют более высокие температуры плавления по сравнению с полиамидами на основе диаминов с открытой цепью при том же числе углеродных атомов в молекуле. Это могло бы наблюдаться и в ряду соответствующих терефталамидов,

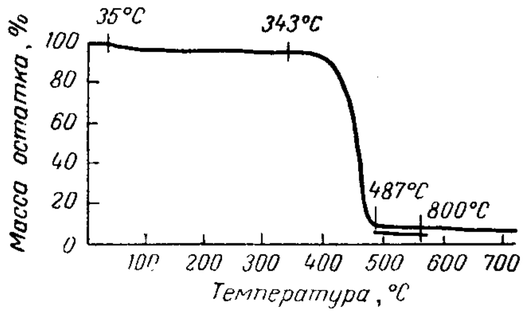


Рис. 3. Кривая ТГА в атмосфере азота для полиамида на основе тетраметилендиамина и терефталевой кислоты. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

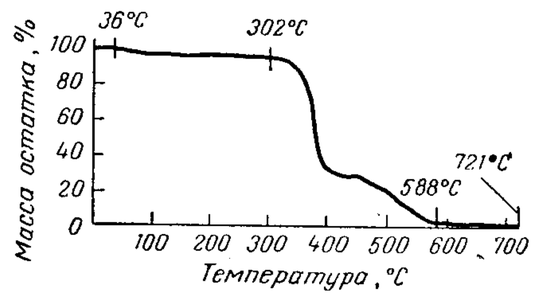


Рис. 4. Кривая ТГА на воздухе для полиамида на основе тетраметилендиамина и терефталевой кислоты. Скорость нагревания 10 *град/мин*.

однако разложение полимеров наступает раньше, чем достигается истинная температура плавления. Можно, по-видимому, считать, что по крайней мере для полиамидов с сульфоновыми группами энтропийная составляющая свободной энергии процесса плавления, величина которой определяется наличием циклических групп в молекулярной цепи, оказывает большее влияние на температуру плавления, чем потеря возможности образования водородных связей, обусловленная использованием при синтезе вторичных диаминов.

Данные дифференциального термического анализа и термогравиметрического анализа полиамида, полученного из тетраметилендиамина и терефталевой кислоты, очень характерны для рассмотренных выше полимеров (рис. 3—6). Кривые

термогравиметрического анализа, снятые на воздухе и в атмосфере азота, имеют начальный излом между 300 и 350° С. Этот излом, по-видимому, отвечает разрыву алифатических углерод-углеродных

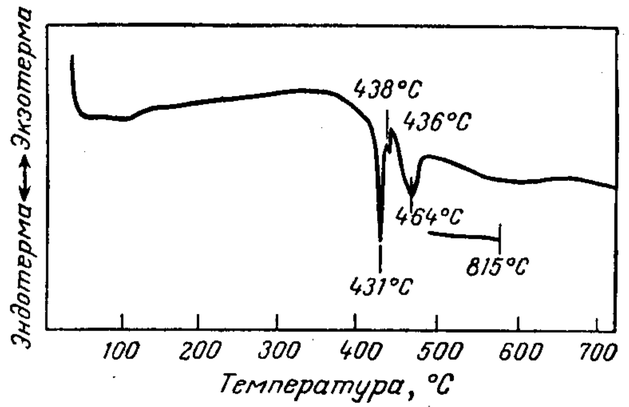


Рис. 5. Кривая ДТА в атмосфере азота для полиамида на основе тетраметилендиамина и терефталевой кислоты. Скорость нагревания 10 *град/мин.*

связей. При 600° С остается менее 10% начального количества вещества. На кривых дифференциального термического анализа этого полимера, снятых на воздухе и в атмосфере азота, наблюдаются эндотермические пики в области температур 419—431° С,

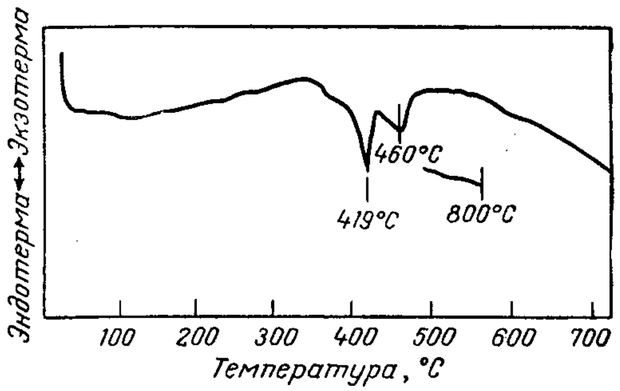


Рис. 6. Кривая ДТА на воздухе для полиамида на основе тетраметилендиамина и терефталевой кислоты. Скорость нагревания 10 *град/мин.*

которые на термогравиметрических кривых отвечают максимальной скорости потери массы. Кроме того, эндотермические пики наблюдаются вплоть до 500° С.

Таким образом, несмотря на то что эти R-фениленовые полимеры плавятся при высоких температурах, верхний температурный предел их возможного применения определяется поведением алифатической части полимерной цепи. Это обстоятельство препятствует их использованию в условиях, в которых требуется длительная выдержка полимера при повышенной температуре (выше 350° С).

Ароматические полигидразиды

В работах прошлых лет уделялось значительное место использованию гидразина в качестве диамина при получении полиамидов [4]. Как и следовало ожидать, различие в реакционной способности смежных аминогрупп сильно затрудняло получение полигидразидов традиционными методами поликонденсации.

Было показано [4], что дигидразид себациновой кислоты при нагревании дает полимер, который очень плохо поддается переработке, и попытки получить из него волокно не увенчались успехом. Из моногидразида себациновой кислоты поликонденсацией в расплаве было получено хрупкое твердое вещество, плавящееся при 295—300° С [5]. Дигидразиды при поликонденсации в расплаве в присутствии дикарбоновых кислот также образуют полимеры неустановленного строения [4]. Продукт термической поликонденсации адипиновой кислоты и гидразина представляет собой волокнообразующий полимер [32–34].

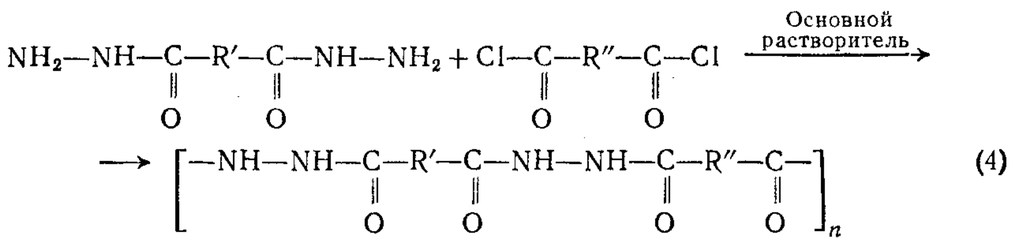
Несколько более эффективным методом синтеза полигидразидов [35] является их получение по реакции стехиометрических количеств дигидразида и эфиров или дихлорангидридов дикарбоновых кислот в таких растворителях, как нитробензол или смесь ксиленолов, при температуре 170—200° С. Было высказано предположение, что сравнительно низкие молекулярные веса полимеров (табл. 4) обусловлены их нерастворимостью в реакционной среде [36].

Таблица 4. **Синтез полигидразидов на основе дигидразида изофталевой кислоты в растворах нитробензола** [36]

Кислотный компонент	$\eta_{лог}$ в диметилсульфоксиде, *дл/г*	$T_{пл}$, °С
Изофталевая кислота	0,08	250
Дихлорангидрид изофталевой кислоты	0,15	280
Диметиловый эфир изофталевой кислоты	0,14	260
Терефталевая кислота	0,06	290
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	0,21	255

Несомненно, что наиболее плодотворный путь к получению высокомолекулярных полигидразидов — это использование низкотемпературной поликонденсации в растворе, при которой один или несколько хлорангидридов кислот реагируют с гидразином или с одним или несколькими дигидразидами в растворителе

(основании), являющемся акцептором кислоты и растворителем образующихся в ходе реакции полигидразида или сополигидразида [37]:



(4)

Для этой реакции с успехом использовались в качестве реакционной среды гексаметилфосфамид и N-метилпирролидон. Оптимальные значения молекулярных весов и выходов полигидразидов, как и вообще в большинстве методов низкотемпературной поликонденсации в растворах, достигаются при тщательнейшей очистке исходных веществ и растворителей и полном удалении влаги [36].

Температуры плавления высокомолекулярных ароматических и гетероциклических полигидразидов [36] находятся в интервале от 205 до 400° С и выше (табл. 5). Неожиданным является то, что все эти полимеры, за исключением полигидразида на основе терефталевой кислоты, растворимы на холоду в диметилсульфоксиде и при нагревании — в тетраметиленсульфоне. Было высказано предположение о том, что растворимость является функцией основности гидразидной группы и кислотности этих растворителей [37].

Таблица 5. **Ароматические и гетероароматические полигидразиды** [36]

Дигидразид кислоты	Дихлорангидрид кислоты	$\eta^{*}_{лог}$, *дл/г*	$T_{пл}$, °С **
Изофталевой	Изофталевой	1,00	350
	Терефталевой	1,03	390
	2,6-Нафталиндикарбоновой	0,90	375
	5-Хлоризофталевой	0,90	350
	2,5-Дихлортерефталевой	0,60	390
	5-*трет*-Бутилизофталевой	0,45	320
	Дифенилоксид-4,4′-дикарбоновой	0,80	305
	1,10-бис-(3-Формилфенокси)-декандикарбоновой	0,30	205
	Пиразин-2,5-дикарбоновой	0,70	380
	Изоцинхомероновой	0,46	345
Терефталевой	Терефталевой		400
Изоцинхомероновой	Изоцинхомероновой	0,81	370
	Тиофен-2,5-дикарбоновой	0,77	360
	Диникотиновой	0,62	350
	Дипиколиновой	0,41	350
Дипиколиновой	Дипиколиновой	0,72	360
Пиразин-2,5-дикарбоновой	Пиразин-2,5-дикарбоновой	0,72	350

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в диметилсульфоксиде при 30° С.

** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Близкую растворимость, а в некоторых случаях и температуру плавления имеют некоторые сополигидразиды, в частности те из них, которые построены из алифатических, в том числе оксалатных, и ароматических звеньев [37] (табл. 6). Полностью алифатические полигидразиды не только обладают более низкими температурами плавления, но и не растворяются в диметилсульфоксиде даже при кипячении и лишь слабо растворяются в *м*-крезоле [37].

Таблица 6. **Алифатические и смешанные полигидразиды** [37]

Дигидразид кислоты	Дихлорангидрид кислоты	$\eta^{*}_{лог}$, *дл/г*	$T_{пл}$, °С **	Растворимость в диметилсульфоксиде
Щавелевой	Изофталевой	1,43	342	+
	Дипиколиновой	1,01	350	+
	Изоцинхомероновой	0,33	380	+
Адипиновой	Изофталевой	0,60	290	+
Себациновой	Изофталевой	1,00	260	+
Гексагидротерефталевой	Изофталевой	0,60	320	+
	Изофталевой	0,40	310	+
Щавелевой	Адипиновой	0,30	295	—
	Себациновой	0,28	300	—
Адипиновой	Адипиновой	0,30	328	—
	Азелаиновой	0,27	318	—
	Себациновой	0,25	308	—
	Азелаиновой	0,23	280	—
Себациновой	Себациновой	0,20	280	—

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в диметилсульфоксиде при 30° С.

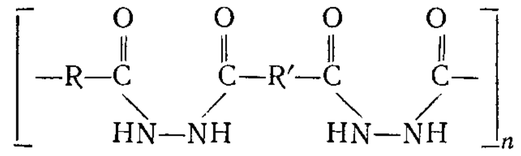
** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Ароматические полигидразиды образуют полимерные хелатные соединения с солями одновалентных и двухвалентных металлов [37] (этот вопрос подробно рассматривается в гл. V). Кроме того, имеются сведения о том, что полигидразиды способны образовывать высокотермостойкие волокна, обладающие интересными свойствами [36]. Эти волокна будут подробно рассмотрены в гл. VII.

Полностью ароматические и смешанные алифатические и ароматические полигидразиды, а также полигидразиды, содержащие оксалатные и ароматические группировки, плавятся выше 300° С. Однако эти температуры нельзя рассматривать ни как истинные температуры плавления, ни как истинные температуры разложения [40]. При 250° С и выше полигидразиды вступают во внутримолекулярную реакцию циклодегидратации и превращаются в поли-1,3,4-оксадиазолы, которые имеют довольно высокую термо- и теплостойкость [40]. Результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализов алифатических, ароматических

и смешанных полигидразидов (табл. 7) обобщены в табл. 8 и 9[41]. Для получения данных о потере массы и эндотермических пиках, связанных с разрушением именно полигидразидных структур, образцы нагревали с необычно высокой скоростью (30 *град/мин*). При более низких скоростях нагрева полигидразиды количественно превращались в поли-1,3,4-оксадиазолы.

Таблица 7. **Полигидразиды**[41]



Полимер	*R*	*R'*
A	1,3-Фенилен	1,4-Фенилен
B	1,3-Фенилен	1,3-Фенилен
C	1,3-Фенилен	
D	1,3-Фенилен	1,4-Тетраметилен
E	1,3-Фенилен	1,8-Октаметилен
F	1,4-Тетраметилен	1,4-Тетраметилен
G	1,8-Октаметилен	1,8-Октаметилен

Таблица 8. **Данные термогравиметрического анализа полигидразидов**[41]

Полимер (см. табл. 7)	$(T_i/T_f)_1^*$	$\Delta_1 = \frac{\Delta W}{W_0}\cdot 100$ 1-ая стадия	$(T_i/T_f)_2^{**}$	$\Delta_2 = \frac{\Delta W}{W_0}\cdot 100$ 2-ая стадия	$(W/W_0)_{700}^{***}$	$(\Delta_1)_{выч}$
A	275/390	10,6	466/550	32,8	40,6	11,0
B	280/376	10,4	428/611	32,5	55,0	11,0
C	275/367	34,3	367/541	30,5	22,8	14,5
D	275/352	11,8	352/495	35,5	38,9	11,8
E	251/357	9,7	357/513	63,9	21,2	10,0
F	285/362	17,2	362/499	55,8	23,5	12,7
G	266/381	10,7	381/513	79,0	8,6	9,8

* Отношение температуры начала деструкции к температуре окончания деструкции; 1-ая стадия.
** То же; 2-ая стадия.
*** Количество полимера (вес. %), сохраняющегося при 700° С (W — масса образца при температуре T. W_0 — исходная масса сухого полимера).

Таким образом, данные термогравиметрического и дифференциального термического анализов показывают, что ароматические полигидразиды, подобно алифатическим полиамидам на основе низших диаминов и полиамидам на основе вторичных циклических диаминов, должны иметь предельную температуру эксплуатации в интервале 300—400° С. По этому показателю полигидразиды превосходят поли-*n*-ксилилены, а по стабильности уступают поли-*n*-фенилену.

Таблица 9. **Данные дифференциального термического анализа полигидразидов**[41]

(эндотермический пик —; экзотермический пик +)

Полимер (см. табл. 7)					
A	−132 (с),	−285 (пл) *, →	−307 (с) *,	+30 (сл),	+502 (с) *
B	−122 (с),	−264 (оч. сл),	−324 (с) *,	+483 (с) **	
C	−135 (с),	+285 (ср) *,	−321 (с),	+338 (с) **	
D	−134 (пл) →	−151 (с),	−209 (с) ←	236 (пл),	−288 (ср) *, +367 (с) **, +398 (с)
E	−122 (пл) →	−138 (с),	−182 (с),	−238 (с),	−260 (с) * → −269 (с) *
	+343 (ср) **,	+430 (сл) **,	+500 (оч. сл) **		
F	−122 (с),	−361 (с) *,	+353 (с) **,	+397 (с) **	
G	−110 (с),	−269 (пл) * →	−278 (с) *,	+333 (с),	+381 (ср)

* Пик, соответствующий первому излому на кривой ТГА (исключая пик, обусловленный адсорбированной водой).
** Пик, соответствующий второму излому на кривой ТГА (исключая пик обусловленный адсорбированной водой). Относительные размеры пиков: оч. сл — очень слабый, сл — слабый, ср — средний, с — сильный, пл — плечо; x (пл) → y или y ← z (пл) указывает на положение плеча относительно основного пика; при температуре x оно предшествует основному пику, при температуре z оно следует за основным пиком. Основной пик достигает максимума при температуре y.

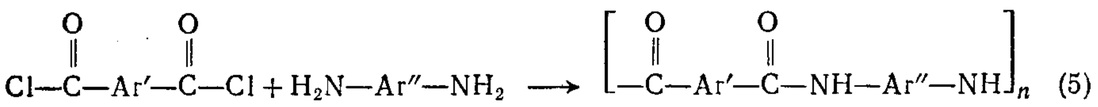
Полиамиды на основе первичных ароматических диаминов и ароматических дикарбоновых кислот

Полиамиды из ароматических диаминов и ароматических дикарбоновых кислот поликонденсацией в расплаве получаются с большим трудом. Главная трудность, возникающая при использовании этих реагентов, в которых группы, образующие амидные связи, присоединены непосредственно к ароматическим ядрам, заключается в том, что образующиеся полимеры имеют очень высокие температуры плавления и их нельзя расплавить без разложения. Такая тугоплавкость может быть объяснена совместным действием двух факторов: во-первых, повышением жесткости цепи вследствие введения в нее фениленовых звеньев и, во-вторых, образованием внутримолекулярных водородных связей. Применение ароматических диаминов, например, *м-* и *п*-фенилендиамина, также вызывает некоторые трудности, поскольку они не образуют с органическими кислотами солей определенного состава, медленнее вступают в реакцию амидирования (являются более слабыми нуклеофилами, чем алифатические диамины) и вступают в побочные реакции до и в процессе поликонденсации.

В получении полимеров этого типа методом поликонденсации в расплаве некоторые успехи были достигнуты при поликонденсации ароматических диаминов с диметиловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот[8] и с N-ацетиламинокислотами ароматического ряда[9]. Несмотря на это, авторы[8, 9] сообщают о

получении полимеров с большим молекулярным весом. Однако приводимые сведения о свойствах полимеров настолько скудны, что сделать сколько-нибудь определенное заключение об эффективности названных методов не представляется возможным.

Полностью ароматические полиамиды высокого молекулярного веса были получены путем поликонденсации в растворе и на границе фаз [42–51]. При взаимодействии дихлорангидридов ароматических карбоновых двухосновных кислот и ароматических диаминов в процессе низкотемпературной поликонденсации

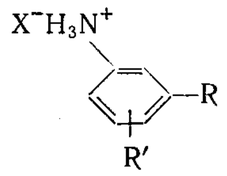


(5)

многие авторы получили полностью ароматические полиамиды, в том числе продукты совместной поликонденсации (табл. 10).

Из этих данных видно, что полиамиды на основе дихлорангидрида фталевой кислоты и (или) *о*-фенилендиамина имеют настолько низкую температуру плавления, что не заслуживает внимания с точки зрения термостойких полимеров. Полиамиды на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и (или) *м*-фенилендиамина, как и следовало ожидать, имеют более низкие температуры плавления и значительно легче поддаются переработке, чем полиамиды на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и пара-замещенных ароматических диаминов.

Методами низкотемпературной поликонденсации были получены полимеры из мономеров типа AB (3), где R — сульфонил- или карбонилхлоридная группа, а R′ — атом водорода, галогена, арильный, нитро- или алкильный радикал с числом атомов углерода до 6 [46]:



3

Согласно опубликованным данным, эти полиамиды имеют температуру плавления выше 400° С и, как правило, растворимы в диалкиламидных растворителях, например N, N-диметилацетамиде и N, N-диметилформамиде. Имеются также данные о синтезе сополиамидов на основе мономеров типа AB с ароматическими диаминами и дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Свойства этих сополиамидов аналогичны свойствам указанных полиамидов.

Для того чтобы сделать эти полиамиды пригодными для переработки, сохранив одновременно высокую температуру плавления, были проведены исследования с целью получения сополиамидов

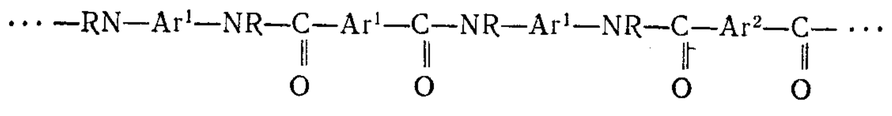
Таблица 10. **Ароматические полиамиды и сополиамиды**

Дихлорангидрид кислоты	Диамин	$\eta_{лог}$* дл/г	$T_{пл}$, °С **	Литературный источник
	А. Полимеры			
Изофталевой (И)	2,4-Диаминотолуол	2,30	330	*43*
	2,5-Диаминотолуол	0,67	350	*42*
	2,4-Диаминоанизол	0,84	300	*43*
	3,3′-Диметилбензидин	1,70	365	*42*
	бис-(4-Аминофенил)-метан	1,86	350	*42*
	2,2′-бис(4-Аминофенил)-пропан	1,2	375	*42*
	4,6-*м*-Ксилилендиамин	0,81	352	*42*
	4,4′-Сульфонилдифенилдиамин	1,66	> 400	*43*
	о-Фенилендиамин	—	~ 240	*45*
	м-Фенилендиамин	0,72	> 400	*42, 44, 45*
	п-Фенилендиамин	0,39	> 400	*44, 45*
Терефталевой (Т)	4,6-*м*-Ксилилендиамин	0,72	365	*43*
	2,4-Диаминотолуол	1,37	365	*43*
	о-Фенилендиамин	—	~ 295	*45*
	м-Фенилендиамин	1,04		*43, 44, 45*
	п-Фенилендиамин	—		*44, 45*
	2,2′-бис(4-Аминофенил)-пропан	1,8	> 400	*43*
	Бензидин	—		*45*
	3,3′-Диметоксибензидин	—	> 200 (Разл.)	*45*
	бис-(4-Аминофенил)-метан	—		*45*
	4,4′-Диаминостильбен	—		*45*
	4,4′-Сульфонилдифенилдиамин	—		*45*
	4,4′-Сульфоксилдифенилдиамин	—		*45*
	2,4-Диаминоазобензол	—	Разлагается	*45*
Терефталевой (Т)	1,5-Диаминонафталин	—	Разлагается	*45*
	3,6-Диаминоакридин	—		*45*
4-Хлоризофталевой Фталевой (Ф)	*м*-Фенилендиамин	0,84	305	*43*
	о-Фенилендиамин	—	~ 185	*45*
	м-Фенилендиамин	—	~ 200	*45*
	п-Фенилендиамин	—	~ 185	*45*
	Б. Сополимеры			
Т/И (20/80)	*м*-Фенилендиамин	0,57	340	*44*
(40/60)		0,73	340	*44*
(60/40)		0,46	> 450	*44*
(80/20)		0,38	> 480	*44*
Т/И (20/80)	*п*-Фенилендиамин	0,33	470	*44*
(40/60)		0,85	455	*44*
(60/40)		0,20	485	*44*
(80/20)		0,14	> 500	*44*

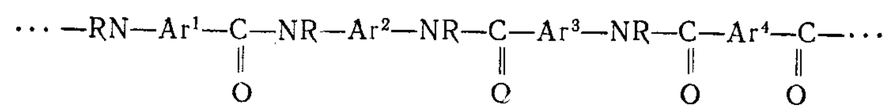
* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

(4) и (5) упорядоченного строения с чередующимися мета- и параминобензоильными звеньями [47–51]:



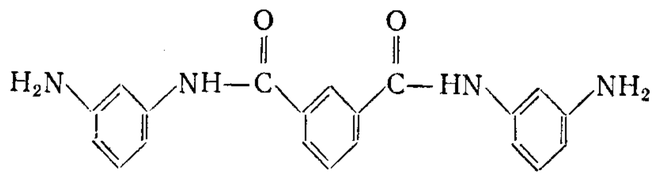
4



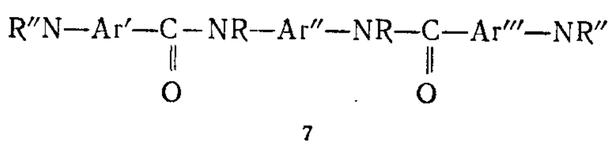
5

где Ar^1, Ar^2, Ar^3 и Ar^4 — двухвалентные ароматические звенья, имеющие в своем составе один или несколько фениленовых циклов, или конденсированные ароматические системы: R — водород, фенильный радикал или алкильная группа с числом углеродных атомов от 1 до 3.

Полимеры были получены поликонденсацией дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с диаминами (6) и (7)[47–51]:



6



7

Были синтезированы полимеры на основе следующих ароматических диаминов:

N, N′-*м*-фенилен-бис-(*м*-аминобензамид) **7А**;
N, N′-*м*-фенилен-бис-(*п*-аминобензамид) **7Б**;
N, N′-*п*-фенилен-бис-(*м*-аминобензамид) **7В**;
N, N′-*п*-фенилен-бис-(*п*-аминобензамид) **7Г**;
2, 7-нафталин-бис-(*м*-аминобензамид) **7Д**.

Температуры плавления сополиамидов упорядоченного строения, полученных на основе этих диаминов, приведены в табл. 11.

Сополимеры упорядоченного строения, в которых велика доля пара-замещенных циклов, имеют более высокие температуры плавления (чем ароматические полиамиды с мета-замещенными циклами) и приближаются по этому показателю к ароматическим полиамидам с пара-замещенными циклами. Эти сополиамиды обладают повышенной растворимостью. Они растворяются в N, N-диметилацетамиде, содержащем 5% хлористого лития. Повышенная растворимость позволила получить из растворов этих полимеров прочные пленки и волокна.

Таблица 11. **Ароматические сополиамиды упорядоченного строения** [47–51]

Дихлорангидрид кислоты	Диамин	$\eta^*_{лог}$, *дл/г*	$T_{пл}$, °C **	Литературный источник
Изофталевой	**6**	1,86	> 400	*47*
	7А	2,24	430	*49, 51*
	7Б	1,36	475	*49, 51*
	7В	—	460	*49, 51*
	7Г	—	> 500	*49, 51*
Терефталевой	**7А**	0,65	> 430	*49, 51*
	7Б	0,68	490	*49, 51*
	7В	—	467	*49, 51*
	7Г	—	> 500	*49, 51*
2,6-Нафталиндикарбоновой	**7А**	2,24	495	*48, 51*
	7Б	1,38	> 500	*48*
	7Д	1,15	455	*48*
4,4′-Дибензойной	**7А**	0,86	432	*48, 51*

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., **21**, 223 (1956).

Данные о термической стабильности волокон, пленок, бумаги и других материалов, полученных из ароматических полиамидов, сополиамидов и упорядоченных сополиамидов, а также химические и физические свойства изделий из этих полимеров более подробно рассмотрены в гл. VII.

Наиболее обстоятельное исследование термической стойкости ароматических полиамидов было выполнено Райтом с сотр.[45]. Они изучали термическую стойкость полиамидов (на основе фенилендиаминов и фталевой, изофталевой и терефталевой кислот) при разложении в вакууме (рис. 7). Опыты проводили с помощью кварцевых пружинных микровесов. Скорость повышения температуры была около 3 *град/мин*.

Ароматические полиамиды можно разделить на две группы, которые различаются по термической стойкости почти на 200°. В группу с более низкой термостойкостью входят полимеры, имеющие в своем составе хотя бы один компонент со связями в орто-положении. Во второй группе термостойкость возрастает при замене мета-мета-связей в цепи полимера на связи мета-пара- и далее на пара-пара-связи. Пониженная стойкость полимеров с орто-связями, возможно, обусловлена тем, что в таких системах из-за стерических препятствий затрудняется вращение и увеличивается возможность образования внутримолекулярных водородных связей, что может благоприятствовать разрыву полимерной цепи. Несмотря на то что более низкий молекулярный вес полимеров с орто-связями также может влиять на термическую стойкость, как показывает изучение молекулярных моделей, возрастание стерических затруднений в данном случае представляет собой реальный факт.

Так как в этих опытах полимеры с пара-пара-связями показали наивысшую термическую стойкость, были получены и другие ароматические полиамиды на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты. Для этой цели во всех случаях, когда это было возможно, использовались пара-замещенные диамины. Их подобрали так, чтобы вариации структуры полимера при переходе от одного диамина к другому были наименьшими. Для сравнительного изучения стойкости этих полимеров по отношению к термоокислительному распаду образцы массой 100 *мг* нагревали на воздухе при 300° С от 2 до 74 *ч*. Результаты опытов приведены в табл. 12.

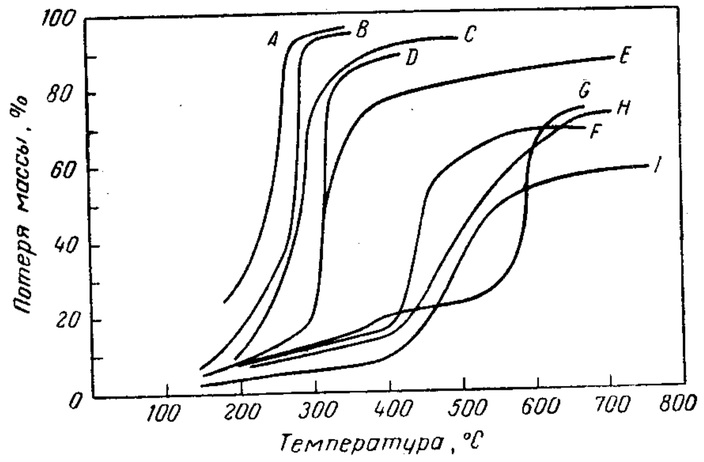


Рис. 7. Термическая стабильность полиамидов на основе дихлорангидридов фталевой, изофталевой и терефталей кислот и *о*-, *м*- и *п*-фенилендиаминов [45]:

A — полимер на основе дихлорангидрида фталевой кислоты и *м*-фенилендиамина; *B* — полимер на основе дихлорангидрида фталевой кислоты и *о*-фенилендиамина; *C* — полимер на основе дихлорангидрида фталевой кислоты и *п*-фенилендиамина; *D* — полимер на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и *о*-фенилендиамина; *E* — полимер на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и *о*-фенилендиамина; *F* — полимер на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и *м*-фенилендиамина; *G* — полимер на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и *п*-фенилендиамина; *H* — полимер на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и *п*-фенилендиамина; *I* — полимер на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты и *м*-фенилендиамина.

Было установлено, что наиболее стойкими полимерами являются производные диаминостильбендисульфокислоты, бензидина, диаминонафталина, диаминодифенилсульфона и диаминобензола. Полимер на основе диаминостильбендисульфокислоты после потери сначала 4% массы разлагался далее со скоростью около 0,01% в 1 *ч*. Скорости потери массы полимеров на основе остальных четырех названных выше диаминов составляли от 0,04 до 0,05% в 1 *ч*. С помощью инфракрасной спектроскопии было показано, что прирост массы, который наблюдался на начальной стадии распада в случае полимера на основе диаминодифенилметана, обусловлен окислением CH_2-групп до карбонильных.

Престон [50] провел сравнительное исследование термической стабильности упорядоченных ароматических сополиамидов и сополиамидов со статистическим распределением звеньев. Он нашел, что упорядоченные сополимеры значительно более стабильны и их

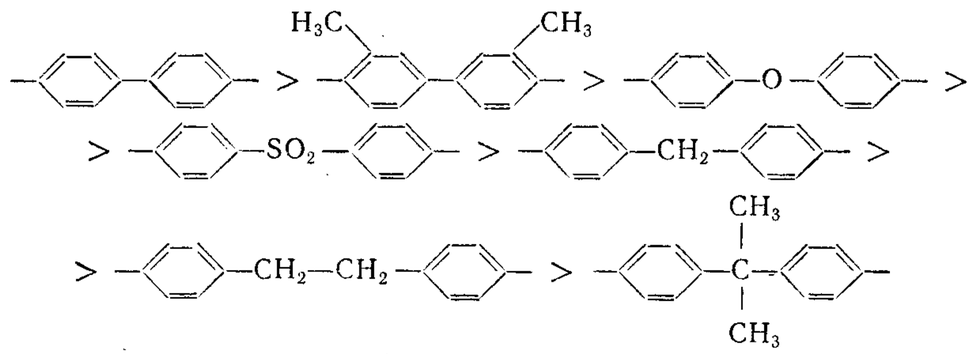
Таблица 12. **Стойкость к термоокислительному распаду полиамидов на основе дихлорангидрида терефталевой кислоты** [45]

Диамин	Потеря массы, (%) после выдержки на воздухе при 300° С						
	2 *ч*	2,5 *ч*	7 *ч*	8 *ч*	40 *ч*	72 *ч*	74 *ч*
м-Фенилендиамин	1,8			2,4	5,3	6,8	
п-Фенилендиамин	2,7			3,0	7,4	10,6	
Бензидин	1,2			1,9	3,2	4,4	
4,4′-Диаминодифенилметан		+1,4		0,9	7,7	14,2	
4,4′-Диаминостильбен	2,2			8,2		21,7	
4,4′-Диаминостильбен-2,2′-дисульфокислота		3,3		4,2	4,8		5,1
4,4′-Диаминодифенилсульфоксид	4,2			4,5	7,4	8,7	
4,4′-Диаминодифенилсульфон	2,8			2,2	4,3	5,5	
2,4-Диаминоазобензол	2,3		3,0		4,7	6,2	
1,5-Диаминонафталин	1,0		1,9		3,3	4,7	
3,6-Диаминоакридин		4,2	5,1		12,3		19,7

термическая стабильность возрастает с увеличением содержания *п*-фениленовых звеньев.

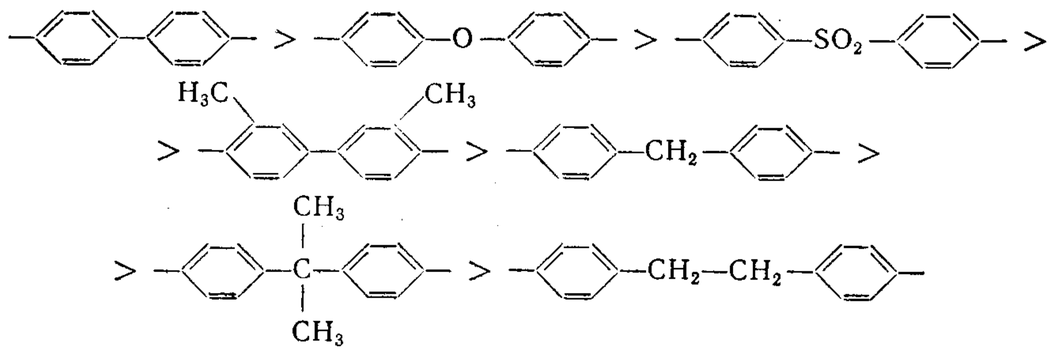
Хотя не все перечисленные выше полиамиды и сополиамиды были предметом столь тщательного изучения, практически во всех случаях плавлению полимера сопутствовало его разложение. Таким образом, температура плавления полимера, определяемая дифференциальным термическим анализом, является характеристикой его термической стойкости.

При использовании этого критерия необходимо помнить, что термическая стойкость, возрастает при переходе от мета-мета-связей к мета-пара- и пара-пара-связям. В полимерах, в которых бензольные кольца связаны не амидными связями, а связями иной природы, термостойкость уменьшается в следующем порядке:



При использовании в качестве критерия стабильности полимера его стойкости к термоокислительным воздействиям нужно помнить, что стабильность полимера понижается при содержании в нем легко окисляемых групп, например алкильных, или таких групп, которые активируют бензольное кольцо, например метоксильных. По уменьшению стойкости полимеры с бензольными

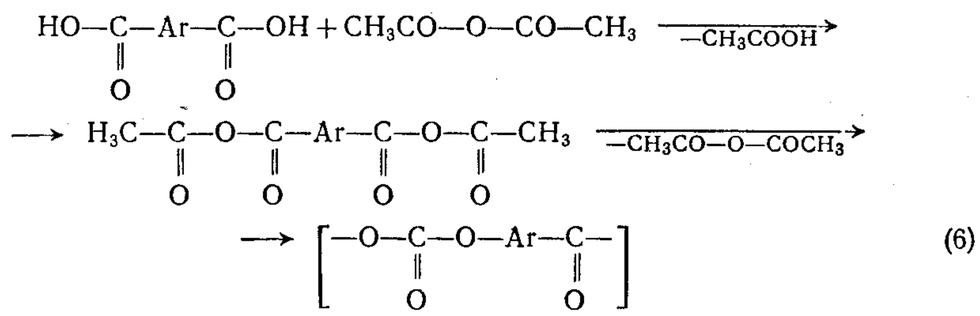
кольцами, соединенными не амидными, а иными группами, располагаются в ряд:



АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАНГИДРИДЫ

В отличие от ароматических полиамидов ароматические полиангидриды с высоким молекулярным весом были получены поликонденсацией в расплаве.

Впервые об успешном синтезе высокомолекулярного ароматического полиангидрида сообщил Коникс [52], который получил его по реакции дикарбоновой кислоты с уксусным ангидридом:



(6)

Эта реакция легла в основу синтеза большого числа ароматических полиангидридов, ароматических сополиангидридов, гетероциклических полиангидридов и ароматических гетероциклических сополиангидридов [52–60]. Свойства некоторых из них описаны в табл. 13 и 14.

Многие из этих полимеров были переработаны в пленки и волокна, обладающие интересными свойствами [53, 54]. В отличие от алифатических полиангидридов ароматические кристаллические полиангидриды устойчивы к гидролизу (рис. 8) [53]. Так, было показано, что полиангидрид терефталевой кислоты так же устойчив к щелочному гидролизу, как и полиэтилентерефталат. Кроме того, было установлено, что этот ароматический полиангидрид стоек по отношению к соляной и азотной кислотам и даже царской водке [61].

Как видно из табл. 13 и 14, лишь немногие из этих полиангидридов имеют температуру плавления выше 300° С, а с точки зрения требований, изложенных в предыдущем разделе, интерес

Таблица 13. **Ароматические полиангидриды** [52–60]

Исходное соединение	$T_{пл.\ кр}$, °С *	$T_с$, °С **
Терефталевая кислота	400	
Изофталевая кислота	259	
1,1-бис-(4-Карбоксифенил)-метан	332	122
1,2-бис-(4-Карбоксифенил)-этан	340 (разл.)	—
1,4-бис-(4-Карбоксифенил)-бутан	263	46
бис-(4-Карбоксифениловый) эфир	296	—
1,2-бис-(4-карбоксифенокси)-этан	340	122

* $T_{пл.\ кр}$ – температура плавления кристаллитов; определена методом ДТА в атмосфере азота; скорость нагревания 3 *град/мин.*

** $T_с$ – температура стеклования полимера.

Таблица 14. **Ароматические гетероциклические сополиангидриды** [54–60]

Гетероциклическая кислота *	Содержание гетероциклической кислоты, мол. %	$T_{пл}$, °С **
Тиофен-2,5-дикарбоновая	100	80
	40	280
	30	
	20	350
	10	295
Фуран-2,5-дикарбоновая	100	80
	40	310
	30	330
	20	380
	10	400
Тетрагидрофуран-2,5-дикарбоновая	100	90
	40	280
	30	320
	20	360
	10	400
N-Метилпиррол-2,5-дикарбоновая	100	120
	40	320
	30	240
	20	390
	10	405
N-Метилтетрагидропиррол-2,5-дикарбоновая	100	120
	40	280
	30	310
	20	370
	10	400

* Сополимер с терефталевой кислотой. См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

представляет только полиангидрид терефталевой кислоты. Известно, что температура плавления кристаллитов этого полимера превышает 400° С, но другая необходимая информация, например данные термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа отсутствуют. Вместе с тем на основании данных термогравиметрического анализа низкоплавких полиангидридов было показано [30, 31], что ангидридная и карбонатная связи имеют одинаковую прочность и их термическое разложение наступает при 320—380° С. Такая сравнительно низкая термическая стабильность не является неожиданной, так как расчет энергии когезии указывает на ослабление сил межмолекулярного взаимодействия в полиангидридах [60].

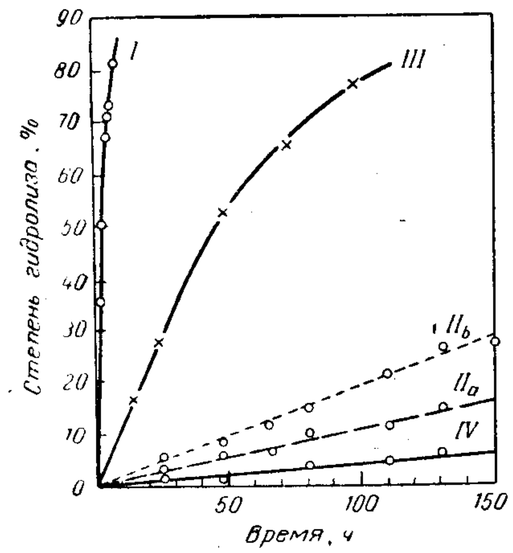


Рис. 8. Стойкость различных полиангидридов по отношению к щелочному гидролизу (зависимость степени гидролиза от времени выдержки в 1 н. NaOH) [53]:
I — полиангидрид себациновой кислоты; II_a — кристаллический полиангидрид на основе ди-*n*-карбоксифенокси-1,3-пропана; II_b — аморфный полиангидрид на основе ди-*n*-карбокси-фенокси-1,3-пропана; *III* — полиангидрид на основе ди-*n*-карбокси-феноксиметана (аморфный полимер, кристаллизуется с трудом); *IV* — кристаллический полиэтилентерефталат.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ

Высокомолекулярные ароматические поликарбонаты получают различными методами. Из них наиболее широко распространены фосгенирование в присутствии пиридина, поликонденсация на границе раздела фаз и переэтерификация.

Фосгенирование ароматических диоксисоединений проводят при комнатной температуре в пиридине или в смесях пиридина с растворителями при тщательном удалении следов воды [62, 63, 64]:

$$HO—Ar—OH + COCl_2 \xrightarrow{\text{Пиридин}} \left[—OAr—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\right] + \text{N}\cdot HCl \qquad (7)$$

При этом реакционная среда служит растворителем для образующегося полимера. Молекулярный вес полимера зависит от температуры реакции, содержания пиридина в смеси, скорости подачи фосгена и чистоты реагентов и растворителей.

При поликонденсации на границе раздела фаз реакция протекает между растворами ароматических диоксисоединений в водной щелочи и фосгеном или бисхлоругольным эфиром ароматических диоксисоединений (в инертном растворителе) [65—68]:

$$NaO—Ar—ONa + \underset{\text{или}}{\overset{COCl_2}{}} \underset{Cl—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—Ar—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—Cl}{} \longrightarrow \left[—O—Ar—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\right]_n \qquad (8)$$

Для получения продукта с высоким молекулярным весом следует вести процесс в отсутствие кислорода при температурах от 0 до 40° С и поддерживать pH выше 10. Ускорение реакции достигается введением каталитических количеств третичных аминов, четвертичных аммониевых оснований, четвертичных фосфониевых и арсониевых и третичных сульфониевых соединений [68—70].

Описанные выше методы обеспечивают получение высокомолекулярного полимера только в том случае, если образующийся в ходе реакции поликарбонат растворим в инертной реакционной среде. Метод переэтерификации свободен от этого ограничения. В этом методе используется реакция поликонденсации ароматических диоксисоединений с дифенилкарбонатом или бисарилкарбонатом или реакция поликонденсации арил-бис-карбонатов [71—73]:

$$HO—Ar'—OH + Ar''—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—Ar'' \rightleftharpoons \left[—O—Ar'—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\right] + Ar''(OH) \qquad (9a)$$

$$Ar''—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—Ar'—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—Ar'' \rightleftharpoons$$

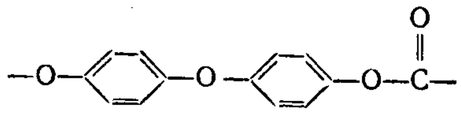
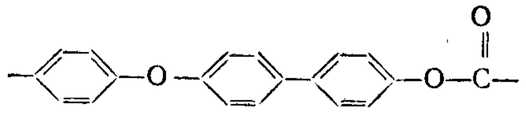
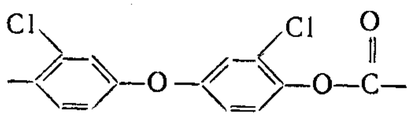
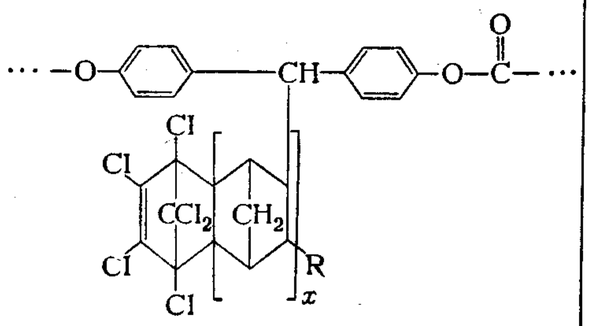
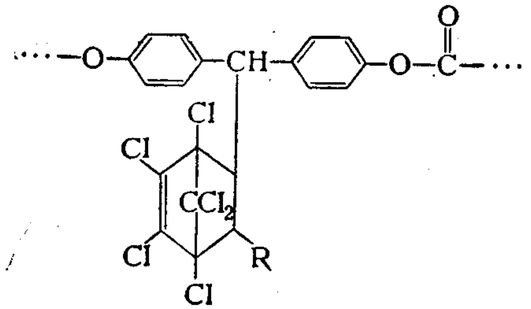
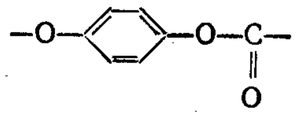
$$\rightleftharpoons \left[—O—Ar'—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\right] + Ar''—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—Ar'' \qquad (9б)$$

Необходимым условием достижения высоких выходов и высоких молекулярных весов в этих равновесных реакциях является удаление побочных продуктов — дифенилкарбоната или фенола. Было установлено, что катализаторы основной природы, например щелочные и щелочноземельные металлы, окиси, гидриды, существенно ускоряют реакцию переэтерификации.

Несмотря на то, что начиная с 1956 г. появилось более 300 заявок, патентов и статей в специальной литературе, посвященных поликарбонатам, описано лишь несколько поликарбонатов, имеющих температуру плавления выше 300° С. Но и для этих полимеров опубликованные данные об их структуре противоречивы. В табл. 15 перечислены некоторые из поликарбонатов, представляющих интерес с точки зрения их термостойкости.

Так же как и в полиангидридах, в поликарбонатах энергия межмолекулярного взаимодействия сравнительно невелика. Доказательством являются низкие значения энергии когезии в расчете на мономерное звено. Вследствие этого названные полимеры имеют более низкие температуры плавления, чем другие полимерные ароматические соединения. Так, *n*,*n*-замещенный поликарбонат

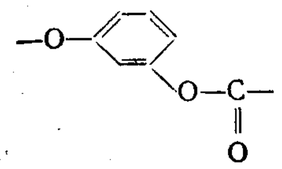
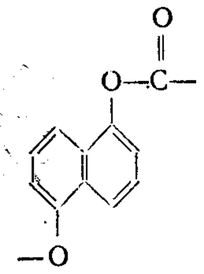
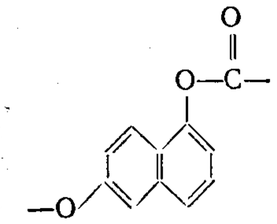
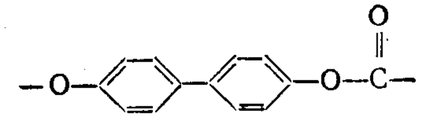
Таблица 15. **Ароматические поликарбонаты**

Звено полимера	$T_{пл}$, °C *	$T_{пл.\ кр}$, °C **	Литературный источник
	>350	225–235	*74*
	250	–	*74*
	~350	–	*74*
	>350	297	*75*
	>350	285	*75*
	>350	–	*65*

* $T_{пл}$ – температура плавления полимера [см. Beaman R. G., Cramer, F. B. J. Polymer Sci., 21, 223 (1956)].

** $T_{пл.\ кр}$ – температура плавления кристаллитов; определена методом ДТА в атмосфере азота; скорость нагревания 3 *град/мин*.

Продолжение

Звено полимера	$T_{пл}$, °C *	$T_{пл.\ кр}$, °C **	Литературный источник
	~300	–	*65*
	>350	–	*65*
	>350	–	*65*
	>350	–	*65*

* $T_{пл}$ – температура плавления полимера [см. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956)].

** $T_{пл.\ кр}$ – температура плавления кристаллитов; определена методом ДТА в атмосфере азота; скорость нагревания 3 *град/мин*.

плавится при значительно более низких температурах, чем *п,п*-замещенный полиамид, несмотря на большое сходство в строении цепи.

Какие-либо данные о поведении при нагревании более высокоплавких поликарбонатов отсутствуют, однако термическая стабильность поликарбонатов с относительно более низкими температурами плавления была изучена. Методом дифференциального термического анализа Ли [76] установил, что поли-2,2-пропан-бис-(фенилкарбонат) разлагается при температуре выше 310° С (рис. 9). По-видимому, на первой стадии разложение полимера индуцируется кислородом. Стеарат цинка катализирует окисление (рис. 10). При этом окисление в первую очередь затрагивает изопропилиденовые связи в цепи полимера. На второй стадии разложения наблюдается характерный эндотермический пик на кривой ДТА между 340 и 380° С. Он связан с деполимеризацией или термическим разложением самих карбонатных связей. Точно так же

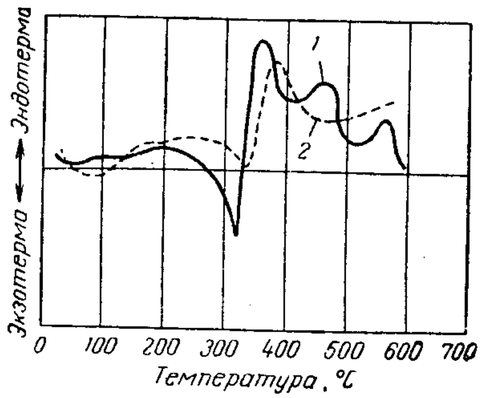


Рис. 9. Влияние кислорода на термическую стабильность поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбоната (дифференциальная термограмма) [76]:
1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

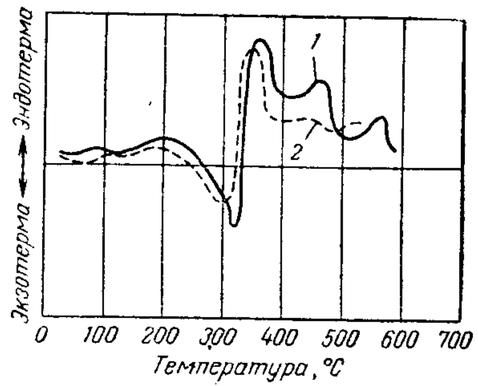


Рис. 10. Влияние стеарата цинка на термическую стабильность поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбоната (дифференциальная термограмма) [76]:
1 — холостой опыт; *2* — 0,06% стеарата цинка.

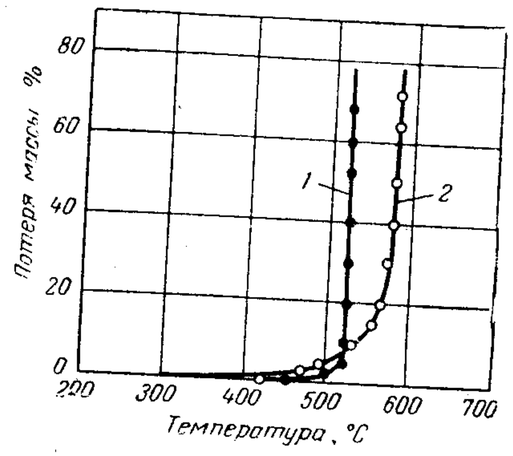


Рис. 11. Кривые ТГА для поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбоната [76] (масса образца 500 *мг*; скорость нагревания 5 *град/мин*):
1 — на воздухе; *2* — в вакууме (4 *мм рт. ст.*).

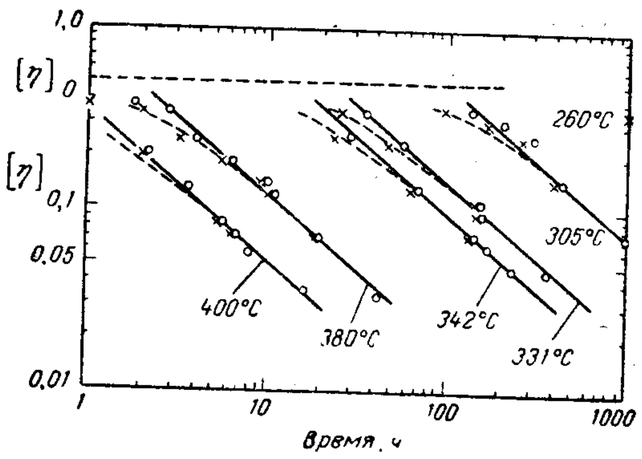


Рис. 12. Влияние времени прогрева при различных температурах в вакууме на характеристическую вязкость поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбоната [77]:
—×— экспериментальные точки; —○— скорректированные точки.

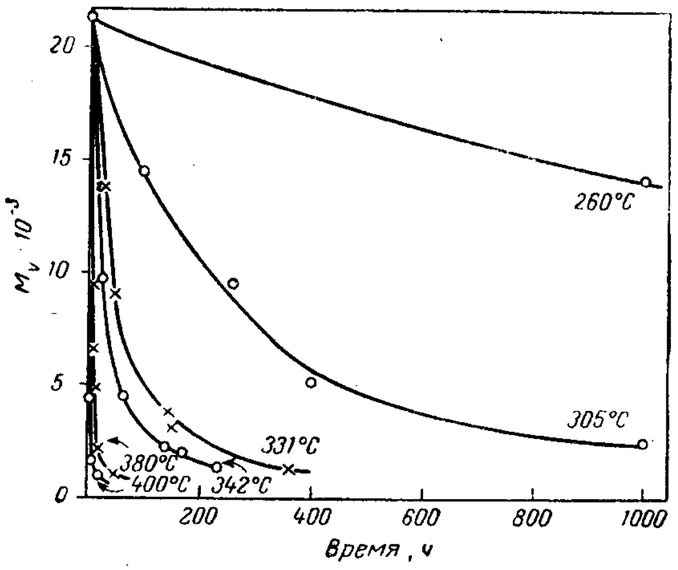


Рис. 13. Влияние времени прогрева при различных температурах в вакууме на молекулярный вес поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбоната [77].

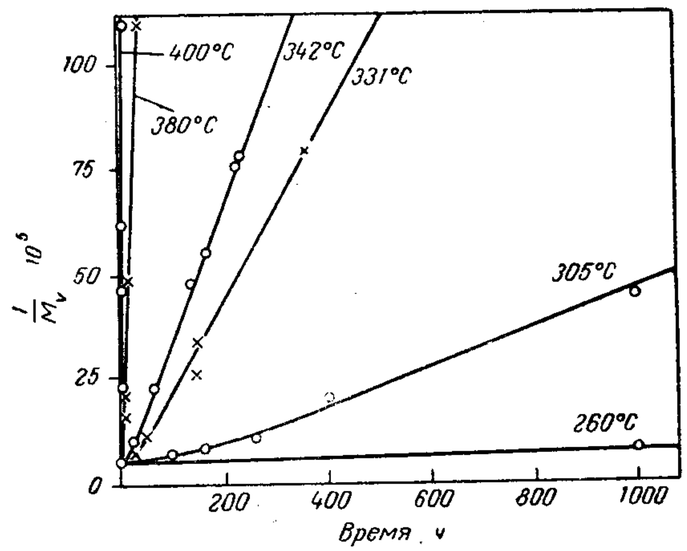


Рис. 14. Зависимость величины, обратной молекулярному весу $\left(M_v^{-1}\right)$, от времени прогрева поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбоната при различных температурах [77].

термогравиметрический анализ этих полимеров показывает, что вплоть до 380° С потеря массы невелика, но выше 400° С скорость разложения резко возрастает, а при 500° С или несколько выше контроль реакции становится невозможным (рис. 11).

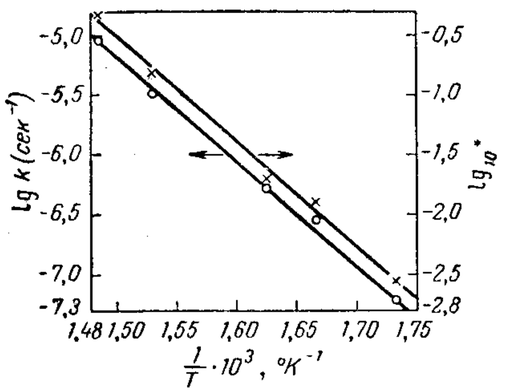


Рис. 15. Зависимость [77] константы скорости реакции (○) и вязкости поли-2,2-пропан-бис-4-фенилкарбоната (×) от температуры [$\ast = (t[\eta]' - t[\eta]'')^{-1}$].

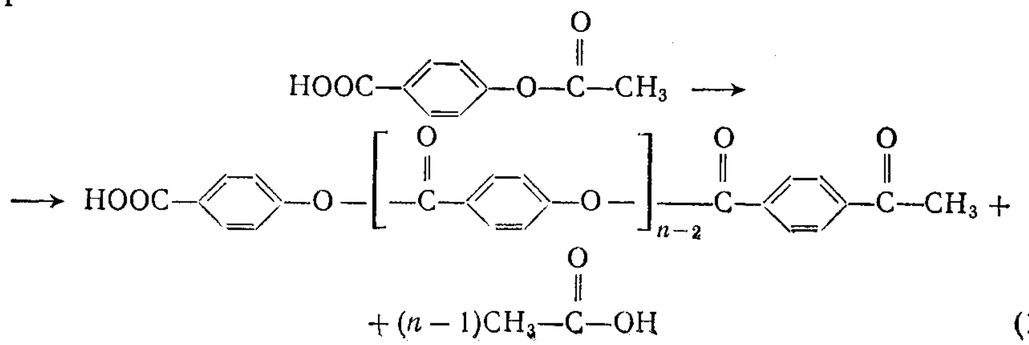
Голден с сотр. [77] изучали термический распад того же самого поликарбоната в вакууме (рис. 12—15) и установили, что деструкция полимера происходит в результате разрыва связей по закону случая; энергия активации равна 39,5 *ккал/моль*, а предэкспоненциальный множитель $4{,}8 \cdot 10^7$.

Таким образом, ароматические поликарбонаты и полиангидриды, по-видимому, обладают значительно более низкой термостойкостью, чем рассмотренные ранее полиамиды, и, по всей вероятности, не найдут применения для изготовления изделий, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах.

СЛОЖНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ

Подобно ароматическим поликарбонатам, рассмотренным в предыдущем разделе, сложные ароматические полиэфиры были получены несколькими методами. К числу наиболее часто применяемых методов относятся поликонденсация в расплаве, низкотемпературная поликонденсация на границе раздела фаз и высокотемпературная поликонденсация в растворе.

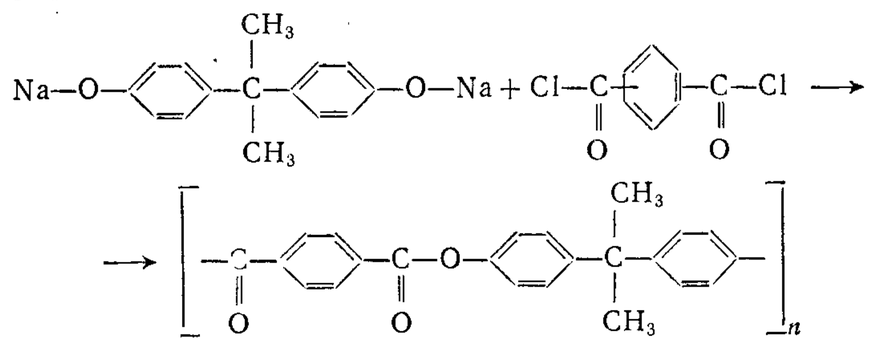
Типичным примером использования поликонденсации в расплаве для получения полимеров этого типа является поликонденсация *м*-оксибензойной кислоты и сополиконденсация этой кислоты с *п*-оксибензойной кислотой [78–80]. При этом сначала получается ацетоксипроизводное оксикислоты. В результате взаимодействия ароматической карбоксильной группы с ацетильной группой выделяется уксусная кислота и образуется высокомолекулярный полимер:



(10)

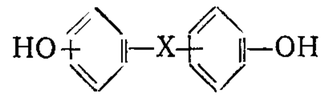
Эта реакция протекает и без катализатора, но в присутствии ацетатов магния, натрия или цинка она протекает быстрее и получается полимер более высокого молекулярного веса. Описанный метод был применен и для получения полимеров из бисфенолов (диацилоксипроизводных) и дикарбоновых кислот [82–100].

Метод низкотемпературной поликонденсации на границе раздела фаз был применен для получения сложного ароматического полиэфира из 2,2-бис-(оксифенил)-пропана и дихлорангидрида изофталевой кислоты [101, 102]. Согласно этому методу, водный раствор бисфенолята щелочного металла быстро перемешивают при комнатной температуре с эквивалентным количеством дихлорангидрида в подходящем органическом растворителе. Образующийся полимер растворяется в этом растворителе или набухает в нем:



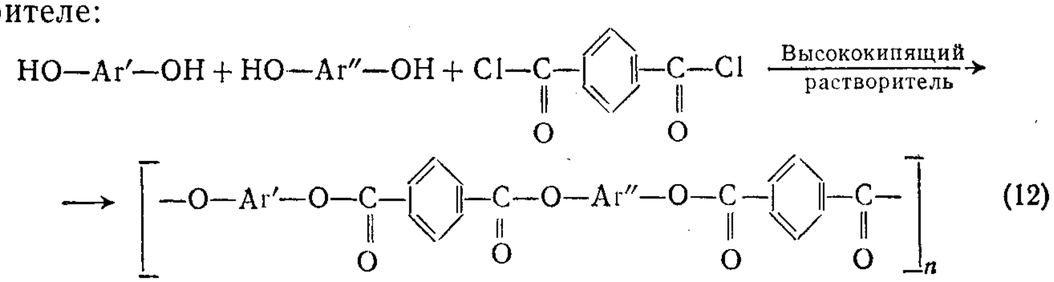
(11)

Скорость этих реакций заметно возрастает под действием малых добавок четвертичных аммониевых или сульфониевых соединений. Этот метод получения полимеров нашел широкое применение, особенно для получения ароматических полиэфиров на основе многоядерных бисфенолов и бисфенолов (8) общей формулы [84, 85, 88, 103–105].



8

Метод высокотемпературной поликонденсации в растворе был использован для получения сложных ароматических полиэфиров из бисфенолов и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот [106–117]. Реакцию бисфенолов с дихлорангидридами проводят при повышенной температуре в подходящем высококипящем растворителе:



(12)

где Ar′ и Ar″ — ароматические группы.

Для реакции гидрохинона и 4,4′-диоксидифенила с дихлорангидридом изофталевой кислоты подходящей реакционной средой являются: бензофенон, *м*-терфенил, хлорированные или бромированные дифенилы, хлорированные или бромированные дифениловые эфиры, хлорированные или бромированные нафталины. Специфическая особенность этого метода поликонденсации состоит в том, что вещество, применяемое в качестве реакционной среды, является превосходным растворителем для полимера при повышенных температурах и не растворяет полимер при комнатной температуре. Полимеры, получаемые этим методом, аморфны. Можно придать им надлежащую форму и затем закристаллизовать их.

В табл. 16 и 17 перечислены некоторые из синтезированных сложных ароматических полиэфиров и сополиэфиров. Очевидно, что многие полиэфиры имеют достаточно высокие температуры плавления и поэтому представляют несомненный интерес.

Многие исследователи изучали связь между химическим строением сложных полиэфиров и их физическими свойствами [118–122], исходя из представлений о роли энергии когезии, гибкости молекулярных цепей и формы макромолекул [123]. Было показано, что температура плавления полиэфиров связана с силами межмолекулярного взаимодействия и гибкостью цепей [82]. Высокие температуры плавления полимера связывают со следующими факторами: регулярностью строения цепи, т. е. симметрией макромолекулы; наличием жестких межцепных связей; способностью линейных цепей к плотной упаковке; наличием диполь-дипольного взаимодействия и поляризацией молекул [82].

Уилфонг рассмотрел влияние электронного резонанса и сильного межцепного поляризационного взаимодействия на температуру плавления и микрокристалличность полимера [81]. Как показано в табл. 18, полиэфир на основе *п*-оксибензойной кислоты, в котором происходит сильное резонансное взаимодействие бензольных колец, разлагается при 350° С, не плавясь. Наблюдение истинной температуры плавления невозможно из-за протекания процесса разложения. Полиэфир на основе *п*-оксиэтилбензойной кислоты, в котором отсутствует взаимодействие между бензольными ядрами, плавится при значительно более низкой температуре (185° С) [129]. Резонансное взаимодействие между бензольными кольцами и сложноэфирной группой в полиэтилентерефталате приводит к высокой температуре плавления 265° С. Полиэтилен-2,7-нафталат плавится при еще более высокой температуре, так как, согласно оценке, энергия резонанса нафталиновых ядер приблизительно на 90% больше энергии резонанса бензольных ядер [126]. Энергия резонанса ядер бифенила, согласно оценке Полинга, больше суммы энергий резонанса двух бензольных ядер на 7—8 *ккал/моль;* температура плавления полиэтилен-*п*,*п*′-дифенилата очень высока и составляет 355° С. С точки зрения энергии резонанса сопряженная двойная связь приблизительно

Таблица 16. **Сложные ароматические полиэфиры**

Бисфенол	Дикарбоновая кислота	$T_{пл}$, °С *	Литературный источник
Гидрохинон	Изофталевая	~370	*81, 82, 101*
	Терефталевая	>500	*82, 101, 109*
	2,5-Дихлоризофталевая	~360	*82*
	2,5-Дихлортерефталевая	>360	*82*
	4,4′-Метилендибензойная	360	*82*
	2,5-Диметилтерефталевая	305	*91, 92*
	Дибензойная	395	*84, 92*
	4,4′-Оксидибензойная	355	*107, 108*
	4,4′-Изопропилидендибензойная	335	*83, 91, 92*
Резорцин	Изофталевая	245	*101, 105*
	Терефталевая	>400	*101, 105*
4,4′-Диоксидифенил	4,4′-Изопропилидендибензойная	400	*114, 115*
	Терефталевая	350	*84, 92*
2,2′-Диоксидифенил	Изофталевая	>300	*84*
бис-(2-Метил-4-оксифенил)	Изофталевая	>370	*101, 102*
бис-(3-Метил-4-оксифенил)	Изофталевая	>300	*83, 84*
бис-(4-Оксифенил)-метан	Изофталевая	~300	*101*
	Терефталевая	>400	*101*
2,2-бис-(4-Оксифенил)-пропан	Изофталевая	280	*101*
	Терефталевая	~350	*101*
	4,4′-Изопропилидендибензойная	315	*91, 92*
	2,6-Нафталиндикарбоновая	340	*107, 110*
	5-Метилизофталевая	325	*108, 110*
	2,5-Диметилтерефталевая	300	*92*
	4,4′-Дибензойная	380	*114*
	4,4-Сульфонилдибензойная	335	*101*
1,3-Диоксинафталин	Изофталевая	~350	*105*
	Терефталевая	>500	*105*
1,5-Диоксинафталин	Изофталевая	>500	*109*
	Терефталевая	>500	*109*
1,6-Диоксинафталин	Изофталевая	>500	*109*
1,7-Диоксинафталин	Изофталевая	320	*109*
2,6-Диоксинафталин	Изофталевая	>500	*105*
	Терефталевая	>500	*105*
4,4′-Диоксидифенилкетон	Изофталевая	>300	*84*
4,4′-Диоксидифенилсульфон	Дибензойная	325	*81, 110*
	Изофталевая	331	*101*
	4,4′-Сульфонилдибензойная	>400	*101*
	Терефталевая	>400	*101*

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Таблица 17. **Сложные ароматические сополиэфиры**

Условные обозначения:
1,5 NG — 1,5-диоксинафталин; PSO_2PG — бис-(4-оксифенил)-сульфон; H — 1,4-гидрохинон; PPG — 4,4′-диоксидифенил; R — резорцин; C — пирокатехин; U — изофталевая кислота; T — терефталевая кислота.

Бисфенол			Дикарбоновая кислота			$T_{пл}$, °C	Литературный источник
А	Б	состав	А	Б	состав *		
1,5 NG	—		И	Т	50/50	290	*101*
PSO_2PG	—				50/50	325	*101*
H	PPG	80/20			80/20	305	*106, 117*
		90/10			90/10	340	
		70/30			50/50	315	
		(80/20)*			60/40	311	
		(70/30)*			50/50	302	
		(70/30)*			90/10	291	
H	R	80/20			80/20	323	
		50/50			50/50	285	
		80/20			60/40	320	
		(50/50)*			40/60	340	
		(60/40)*			40/60	350	
		(60/40)*			40/60	330	
		(50/50)*			30/70	340	
		(50/50)*			20/80	500	
		(80/20)*			80/20	340	
H	C	(70/30)*			70/30	297	*111, 112*
		(70/30)*			80/20	328	
		(80/20)*			50/50	500	
	C	(70/30)*			60/40	360	
		(70/30)*			40/60	500	
					95/5	395	*111, 112, 113*
					90/10	392	
					85/15	384	
					80/20	364	
					75/25	390	
					70/30	437	
					65/35	500	
					(90/10)**	405	
					(85/15)**	400	
					(80/20)**	400	
					(75/25)**	400	
					(70/30)**	390	
H	—		И	Т	(65/35)**	440	
					(60/40)**	470	
H	PPG	90/10	И	—		394	*130—132*
		80/20				380	
		70/30				370	
		60/40				370	
		50/50				380	
		40/60				405	
		30/70				440	

* Предварительно проводили реакцию бисфенола А с дикарбоновой кислотой.
** Предварительно проводили реакцию дикарбоновой кислоты А с бисфенолом.

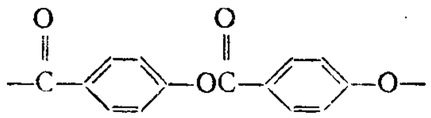
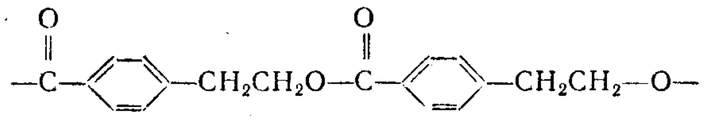
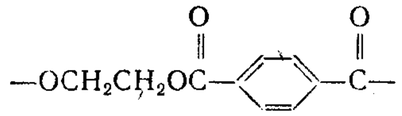
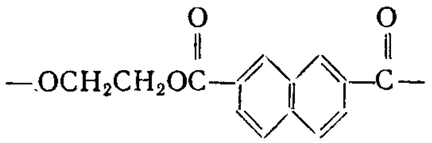
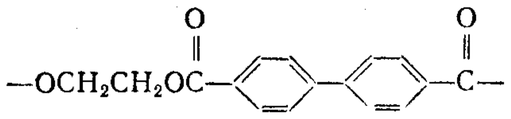
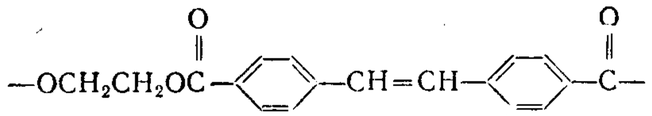
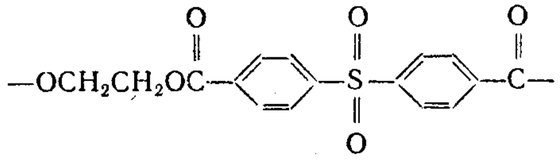
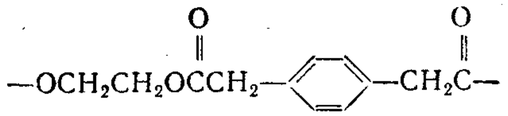
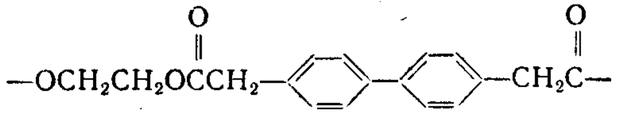
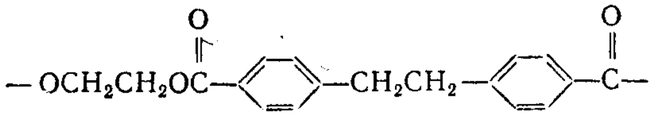
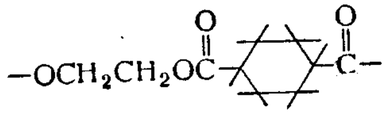
эквивалентна добавлению еще одного бензольного кольца [126]. Поэтому полиэфир на основе этиленгликоля и *n,n′*-стильбендикарбоновой кислоты плавится при еще более высокой температуре (при 420° С). Сульфоновая группа также способна к сильному взаимодействию с бензольным кольцом, поэтому, как и следовало ожидать, соответствующий полиэфир имеет очень высокую температуру плавления. Нарушение взаимодействия бензольного кольца или дифениленовых групп со сложноэфирными группами уменьшает резонанс и приводит к резкому понижению температуры плавления. В сложных полиэфирах, содержащих дифениленовые группы, нарушение взаимодействия между бензольными кольцами оказывает аналогичное, но более слабое воздействие. Гидрирование бензольного кольца устраняет резонанс, и это приводит к сильному снижению температуры плавления, что наглядно видно на примере полиэфиров на основе полиэтиленгликоля и циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты. Наконец, последние четыре полиэфира, приведенные в табл. 18, образуют интересный ряд, в котором температуры плавления возрастают по мере возрастания энергии резонанса и межмолекулярных поляризационных сил в результате замены метиленовых групп, расположенных в α-положении к бензольным ядрам, последовательно на атомы серы, кислорода и группу NH. В последнем случае высокая температура плавления частично обусловлена образованием водородных связей. Обычно замена метиленовой группы на атом серы влияет на температуру плавления в меньшей степени, чем это имеет место в приведенном выше примере.

К сожалению, связь между химическим строением и термической стабильностью полиэфиров мало привлекала внимание исследователей. Имеется лишь ограниченная информация о поведении этих полимеров при нагревании, например данные термогравиметрического и дифференциального термического анализов.

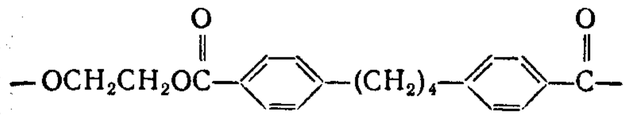
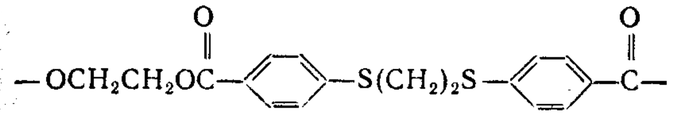
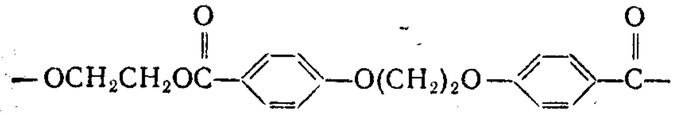
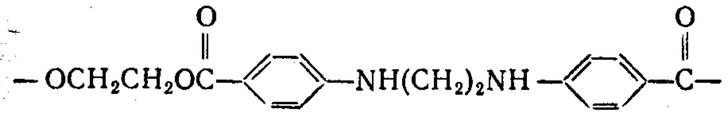
Некоторое представление о термической стабильности сложных ароматических полиэфиров можно получить из данных о их температурах плавления. Из данных табл. 16—18 видно, что полимеры с температурой плавления 350° С и ниже плавятся, не разлагаясь. Для более высокоплавких полимеров нет никаких сведений об их термической стабильности, но в большинстве случаев эти полимеры разлагаются при температуре выше 350° С.

Поли-*м*-оксибензойную и поли-*п*-оксибензойную кислоты, а также сополимеры на основе этих оксикислот изучали методом дифференциального термического анализа и другими методами, характеризующими поведение полимеров при нагревании [80]. По данным дифференциального термического анализа температура плавления кристаллитов поли-*м*-оксибензойной кислоты равна 176° С. Сополимеры были гетерогенны и не имели определенной температуры плавления. Однако в тех случаях, когда пленки из этих сополимеров прессовали при температуре выше 350° С, наблюдалось разложение полимера. Дифференциальный термический анализ поли-*п*-

Таблица 18. **Влияние эффекта сопряжения и поляризационных сил на температуру плавления полимеров**[81]

Строение звена	$T_{пл.}$, °C
	350
	185
	265
	270
	355
	420
	Очень высокая
	137
	150
	220
	120 (*транс-*) < 30 (*цис-*)

Продолжение

Строение звена	$T_{пл.}$, °C
	170
	200
	240
	273

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

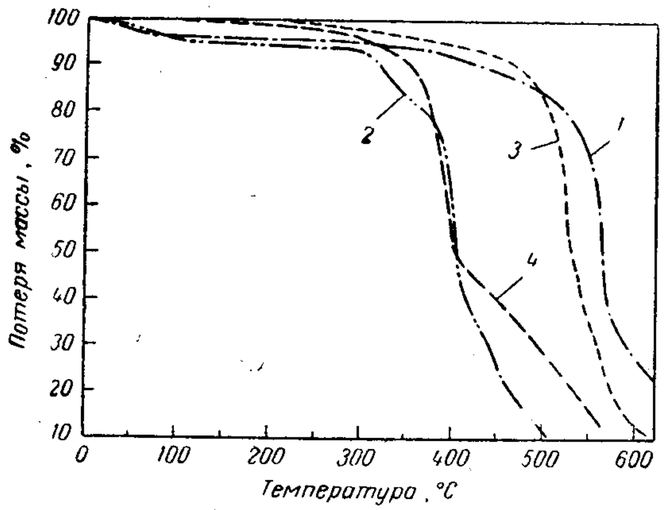
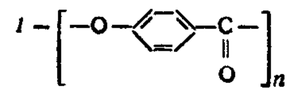
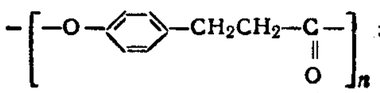
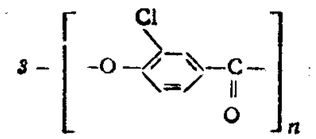
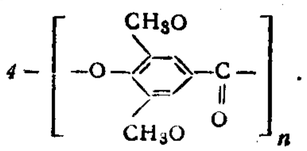


Рис. 16. Термогравиметрический анализ сложных ароматических полиэфиров в атмосфере азота (скорость нагревания 10 *град/мин*)[30, 31]:

1 —  ; 2 —  ;

3 —  ; 4 —  .

оксибензойной кислоты показывает, что выше 350° С происходит разложение полимера, а плавление не наблюдается вплоть до 450° С.

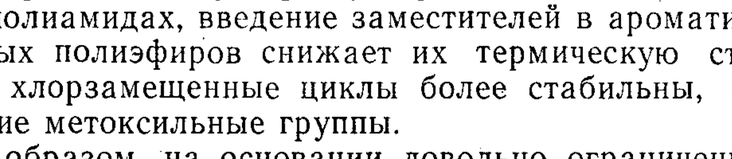
Для некоторых сложных ароматических полиэфиров имеются данные термогравиметрического анализа, полученные в атмосфере азота [30, 31]. Эти данные воспроизведены на рис. 16. Как видно из термограмм, приведенных на этом рисунке, наибольшей термической стабильностью обладает поли-*n*-оксибензойная кислота. Как и следовало ожидать, наименее стабилен полиэфир, содержащий в цепи алифатические углерод-углеродные связи. Как и в ароматических полиамидах, введение заместителей в ароматические циклы сложных полиэфиров снижает их термическую стабильность. При этом хлорзамещенные циклы более стабильны, чем циклы, содержащие метоксильные группы.

Таким образом, на основании довольно ограниченных данных можно, по-видимому, сделать вывод о том, что сложноэфирная связь имеет примерно такую же термическую стабильность, как ангидридная и карбонатная связи, и все они уступают в этом отношении амидной связи.

ПРОСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ (ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЫ)

Простые ароматические эфиры обладают значительной термической стабильностью и хорошей химической стойкостью, что предопределило возможность их использования в качестве высокотемпературных гидравлических жидкостей и теплоносителей [133, 134]. Известно, что полимеры, в главной цепи которых преобладают жесткие ароматические *n*-фениленовые связи, обычно имеют высокие температуры размягчения. Поэтому простые ароматические полиэфиры и, особенно, поли-*n*-фениленоксиды должны обладать высокой термической стабильностью, хорошей химической стойкостью и иметь высокие температуры плавления. Полимеры фениленоксидного типа были получены по реакции окислительного сочетания и по реакциям замещения (например, синтез простых эфиров по Ульману).

Полифениленоксиды впервые подробно описал Хантер, изучавший разложение фенолятов галогензамещенных фенолятов [137, 143]:



(13)

где X = I, Br.

Впоследствии Голден [144] применил этот метод для получения других простых ароматических полиэфиров (например, поли-2,6-дибромфениленоксида, поли-2,6-дихлорфениленоксида, поли-2,5-дихлорфениленоксида, поли-2,3,5,6-тетрахлорфениленоксида и поли-4,4′-дифениленоксида) с достаточно высокими молекулярными

весами, чтобы обеспечить возможность практического использования этих полимеров.

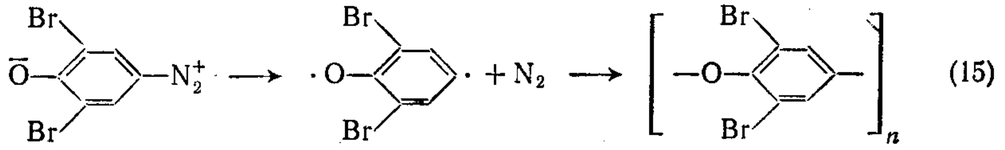
Уолл [145] опубликовал сообщение об образовании полиперфторфениленоксидов невысокого молекулярного веса при разложении натриевых, серебряных и аммонийных солей пентафторфенола.

Прайс и Стаффин [146, 147] получили полифениленоксиды каталитическим окислением 2,4,6-тризамещенных фенолятов. Впоследствии Прайс с сотр. [148–151] исследовали механизм этой реакции, изучили различные окисляющие агенты и получили ряд полимеров фениленоксидного типа:



(14)

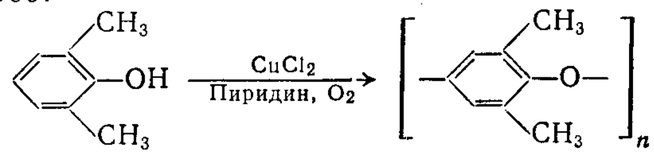
Недавно Дьюар и Джеймс [152] исследовали полифениленоксиды, образующиеся при разложении и аутоконденсации 1,4-бензолдиазоокисей:



(15)

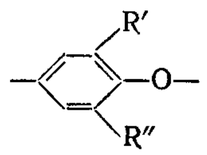
Образующийся полимер имеет довольно низкий молекулярный вес в результате протекания побочной реакции — передачи цепи на растворитель.

Хэй с сотрудниками [153–158] описали каталитическое окисление некоторых 2,6-дизамещенных фенолов, приводящее к получению линейных полифениленоксидов высокого молекулярного веса, например поли-2,6-диметилфениленоксида с молекулярным весом 300 000—700 000:

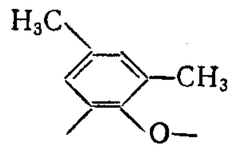


(16)

При получении полимеров по этому методу 2,6-дизамещенные фенолы окисляются в присутствии алифатического третичного амина и растворимой соли одновалентной меди при температуре до 70° С. Эти исследователи получили также простые полиэфиры, звенья которых имеют следующее строение:



9



10

где R′ и R″ — метил и этил; этил и этил; метил и изопропил; хлор и фенил; хлор и метил; метил и метоксил.

Браун[160–162] и Райт[163] опубликовали сообщение о получении полифениленоксидов по реакции Ульмана:

$$\begin{matrix} MeO—Ar—Br \\ \text{или} \\ MeO—Ar—OMe + Br—Ar—Br \end{matrix} \longrightarrow [—O—Ar—]_n + MeBr \qquad (17)$$

Для получения поли-*м*-фениленоксида, поли-*п*-фениленоксида и их производных в качестве катализатора они использовали порошкообразную медь, проводили реакцию при температурах от 180 до 200° С в углеводородной среде, в условиях, обеспечивающих полное отсутствие влаги.

В табл. 19 приведены некоторые полифениленоксиды, полученные описанными выше методами. Как видно из этой таблицы, лишь немногие из полимеров имеют температуры плавления выше 300° С. Однако, как и в случае ароматических поликарбонатов, изучение этих полифениленоксидов может привести к некоторым важным соображениям относительно термической стабильности полифениленоксидов с более высокими температурами плавления.

Таблица 19. **Полифениленоксиды**

Полимер	$T_{пл.}$ °С, *	Литературный источник
Поли-2,6-дихлор-1,4-фениленоксид	>300	*144, 154, 159*
Поли-2-метил-6-*трет*-бутил-1,4-фениленоксид	217	*154, 159*
Поли-2,6-диизопропилен-1,4-фениленоксид	225	*154, 159*
Поли-2,6-ди-трет-бутил-1,4-фениленоксид	246	*154, 159*
Поли-2,6-диметокси-1,4-фениленоксид	>300	*154, 159*
Поли-2,6-дифенил-1,4-фениленоксид	>300	*154*
Поли-2,6-диэтил-1,4-фениленоксид	~180	*159*
Поли-2,6-диаллил-1,4-фениленоксид	~160	*148*
Поли-2-изопропилиден-6-фенил-1,4-фениленоксид	~116	*148*
Поли-2-аллил-6-фенил-1,4-фениленоксид	~117	*148*
Поли-2-изопропилиден-6-метил-1,4-фениленоксид	~117	*148*
Поли-2-аллил-6-метил-1,4-фениленоксид	~117	*148*
Поли-1,4-фениленоксид	~260	*144*
Поли-2-хлор-1,4-фениленоксид	~270	*144*
Поли-2-бром-1,4-фениленоксид	~240	*144*
Поли-2,5-дихлор-1,4-фениленоксид	~265	*144*
Поли-2,6-дихлор-1,4-фениленоксид	~188	*144*
Поли-2,6-дибром-1,4-фениленоксид	~245	*144*
Поли-2,3,6-трихлор-1,4-фениленоксид	~222	*144*
Поли-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фениленоксид	~192	*144*
Поли-2,3,5,6-тетрабром-1,4-фениленоксид	>300	*144*
Поли-4,4′-дифениленоксид	~290	*144*
Поли-2,6-дибром-1,4-фенилфениленоксид	~240	*144*
Поли-2,6-дибром-1,4-фениленоксид	~220	*144*

* См. Beaman R. G., Cramer C F., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Голден[144] изучал термостойкость в вакууме некоторых типичных полифениленоксидов. Для измерения величины потери массы образцов при различных температурах были использованы кварцевые пружинные микровесы. Полученные данные представлены на рис. 17. В табл. 20 приведены значения температур, при которых замечена потеря массы, а также величины потери массы, получаемые при различных температурах — в интервале от комнатной до 800° С (скорость повышения температуры равна приблизительно 5 *град/мин*).

Таблица 20. **Потеря массы образцами полифениленоксида**[144]

Полифениленоксиды	Температура, при которой начинается потеря массы, °С	Суммарная потеря массы (вес. %) при различных температурах					
		300°С	400°С	500°С	600°С	700°С	800°С
Фенилен-	285	3	10	18	24	31	13
2,6-Дихлорфенилен-	425	—	—	20	69	76	77
2,6-Дибромфенилен-	200	2	5	52	76	85	85
Тетрахлорфенилен-	275	3	25	88	93	98	98
Дифенилен-	155	13	27	41	52	55	55

Изученные полимеры по термической стойкости можно расположить в следующем порядке: полифениленоксид > поли-2,6-дихлорфениленоксид > поли-2,6-дибромфениленоксид > политетрахлорфениленоксид. Увеличение числа заместителей в бензольных кольцах приводит к уменьшению термостойкости. Вероятно, это объясняется тем, что связи С—Cl и С—Br являются наиболее слабыми в макромолекуле, и их разложение инициирует разложение полимера. Возможно, что пониженная стабильность полимеров, содержащих заместители в кольце, связана также с торможением внутреннего вращения, что затрудняет рассеяние тепловой энергии. Особенно большое значение это может иметь для дибром- и тетрахлорпроизводных, поскольку изучение молекулярных моделей показывает, что в жестких молекулах невозможно вращение около атомов кислорода.

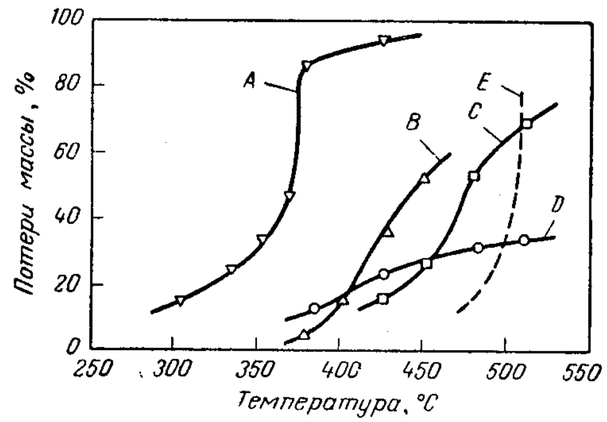


Рис. 17. Потеря массы после прогрева полифениленоксидов в вакууме (каждая точка отвечает прогреву образца в течение 2 *ч*)[44]:

A — политетрахлорфениленоксид; *B* — поли-2,6-дибромфениленоксид; *C* — поли-2,6-дихлорфениленоксид; *D* — полифениленоксид; *E* — полидифениленоксид.

Аналогичные исследования провел Райт[163]. Наряду с проведением термогравиметрического анализа полимеров он измерил скорость улетучивания образцов полифениленоксидов в вакууме при повышенных температурах (табл. 21). С помощью кварцевых

Таблица 21. **Данные термогравиметрического анализа полифениленоксидов**[163]

Полимер	Температура, при которой начинается потеря массы, °С	Суммарная потеря массы (вес. %) при различных температурах						
		200°С	300°С	400°С	500°С	600°С	700°С	800°С
Поли-1,3-фениленоксид	300	—	—	4	10	23	33	38
Поли-1,4-фениленоксид (1)	290	—	3	8	18	24	31	31
Поли-4-бром-1,2-фениленоксид-1,4-фениленоксид	260	—	4	14	22	50	61	68
Поли-2,6-дихлор-1,4-фениленоксид	430	—	—	—	18	69	76	77
Поли-1,4-фениленоксид (2)	230	—	2	7	18	46	57	61
Поли-6-бром-2-хлор-1,4-фениленоксид	360	—	—	4	29	77	89	93
Поли-4,4′-дифениленоксид	160	3	13	26	41	52	55	55
Поли-2-бром-1,4-фениленоксид	280	—	3	28	53	64	70	76
Поли-2,6-дибром-1,4-фениленоксид-4,6-дибром-1,4-фениленоксид	200	—	5	24	51	66	78	81
Поли-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фениленоксид	280	—	2	22	88	92	98	98
Поли-4-бром-1,2-фениленоксид-1,4-фениленоксид	150	3	9	20	33	42	49	55
Поли-5-бром-1,2-фениленоксид-1,4-фениленоксид	170	2	4	14	25	46	60	70
Поли-4-фтор-1,2-фениленоксид-1,4-фениленоксид	160	3	6	20	40	43	50	59
Поли-6-фтор-1,2-фениленоксид-1,4-фениленоксид	180	2	12	25	37	55	63	67
Поли-2,3,6-трифтор-1,4-фениленоксид	150	3	13	30	38	45	54	76
2,6-Дибром-1,4-фениленоксид	170	1	6	14	41	61	73	77
Поли-2,6-дифтор-1,4-фениленоксид-2,6-дийод-1,4-фениленоксид	150	2	4	32	51	58	62	65
Поли-2-бром-6-фтор-1,4-фениленоксид-2,6-дибром-1,4-фениленоксид	180	1	11	29	49	59	66	70
Поли-2-бром-6-фтор-1,4-фениленоксид-2,6-дийод-1,4-фениленоксид	150	6	16	34	48	57	63	66
Поли-4,6-пиримидиленоксид-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фениленоксид	270	—	5	14	30	43	49	—
Поли-2,4-хиназолиноксид-1,4-фениленоксид	240	—	22	36	42	52	58	—
Поли-4,6-пиримидиленоксид-1,4-фениленоксид	270	—	6	23	61	77	83	—
Поли-2,5-пиразиленоксид-1,4-фениленоксид	210	—	34	60	74	80	85	—

пружинных микровесов он установил, что при нагревании полифениленоксида сначала наблюдается быстрая потеря массы, которая в дальнейшем изменяется мало. При прогревании образцов этого полимера при сравнительно низкой температуре до постоянной

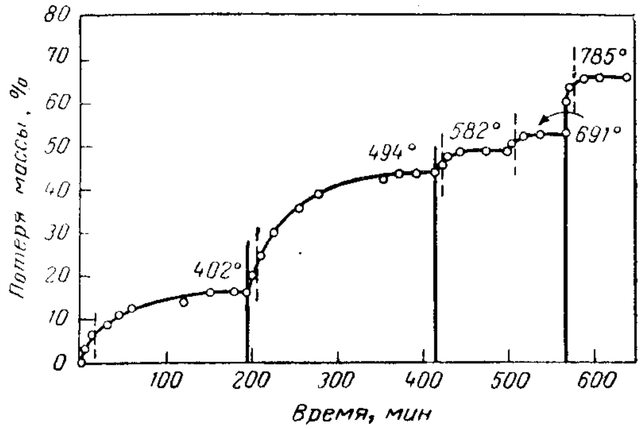


Рис. 18. Суммарная потеря массы при нагревании поли-*п*-фениленоксида до высоких температур. Пунктирные линии отмечают точки, в которых достигалась температура, обозначенная на графике [163].

массы, а затем остатка до более высокой температуры наблюдается та же картина: после быстрой потери массы наступает относительная стабилизация. Это можно повторить при различных температурах. Результаты количественной оценки термостойкости полифениленоксидов приведены на рис. 18—20 и в табл. 22.

Таблица 22. **Количественная оценка термической стабильности полифениленоксидов**[163]

Полимер	Температура, при которой в течение 2 ч потеря массы достигает 50%, °С
Поли-1,3-фениленоксид	40% при 610 °С
Поли-2-хлор-1,4-фениленоксид	590
Поли-1,4-фениленоксид (1)	33% при 515 °С
Поли-1,2-дибромфениленоксид-1,4-фениленоксид	550
Поли-2,6-дихлор-1,4-фениленоксид	480
Поли-1,4-фениленоксид (2)	480
Поли-2-бром-1,4-фениленоксид	510
Поли-6-бром-4-хлор-1,4-фенилфениленоксид	470
Поли-2,6-дибром-1,4-фениленоксид	445
Поли-4,4-дифениленоксид	43% при 470 °С
Поли-4-фтор-1,2-фениленоксид-1,4-фениленоксид	445
Поли-2,3,6-трихлор-1,4-фениленоксид	425
Поли-6-бром-1,4-фениленоксид	445
Поли-2,6-дибром-1,4-фениленоксид-4,6-дибром-1,2-фениленоксид	425
Поли-2,3,5,6-тетрабром-1,4-фениленоксид	380
Поли-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-фениленоксид	370
Поли-2,5-дихлор-1,4-фениленоксид	135

Элементарный анализ остатка показывает, что вплоть до 400° С строение полимера изменяется незначительно. При более высоких температурах увеличивается содержание углерода и уменьшается

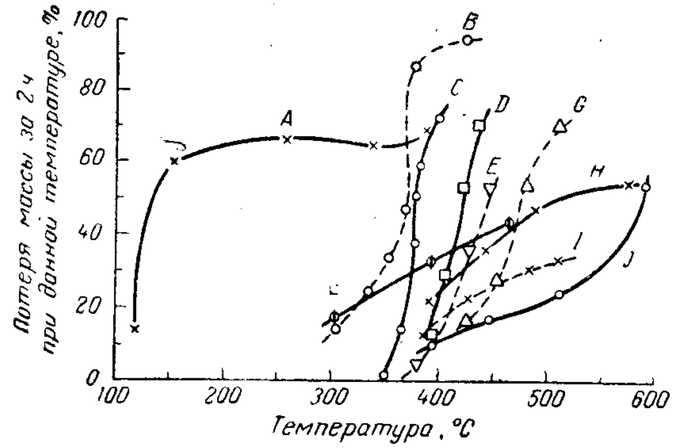


Рис. 19. Термическая стабильность различных полифениленоксидов, полученных разложением солей галогенированных фенолятов[163]:

A — поли-*п*-2,5-дихлорфениленоксид; *B* — поли-*п*-2, 3, 5, 6-тетрахлорфениленоксид; *C* — поли-*п*-2, 3, 5, 6-тетрабромфениленоксид; *D* — поли-*п*-2, 3, 6-трихлорфениленоксид; *E* — поли-*п*-2, 6-дибромфениленоксид; *F* — поли-*п*, *п*-дифениленоксид; *G* — поли-*п*-2,6-дихлорфениленоксид; *H* — поли-*п*-2-бромфениленоксид; *I* — поли-*п*-фениленоксид; *J* — поли-*п*-2-хлорфениленоксид.

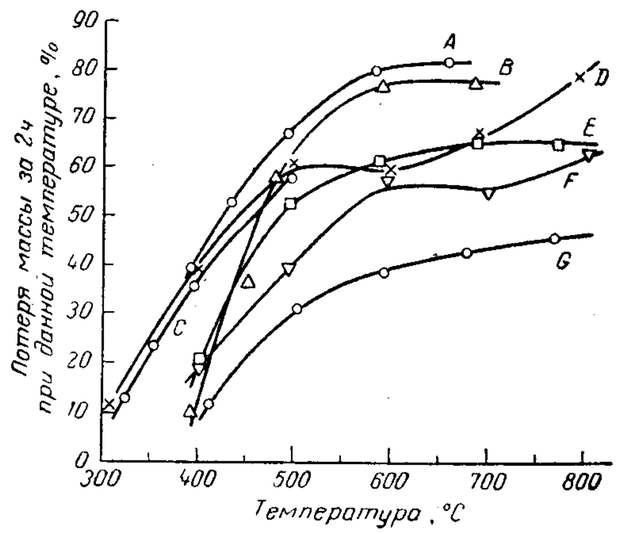


Рис. 20. Термическая стабильность различных полифениленоксидов, полученных окислением галогенфенолов или поликонденсацией по Ульману[163]:

A — поли-*п*-2,6-дибромфениленоксид-*о*-2,6-дибромфениленоксид; *B* — поли-*о*-6-бром-4-*п*-хлорфенилфениленоксид; *C* — поли-*о*-4-фторфениленоксид-*п*-фениленоксид; *D* — поли *о*-6-бром-4-фенилфениленоксид; *E* — поли-*п*-фениленоксид; *F* — поли-*о*-4-бром-фениленоксид-*п*-фениленоксид; *G* — поли-*м*-фениленоксид.

содержание водорода. Аналогичное поведение при ступенчатом пиролизе наблюдалось для поливинилхлорида и поливинилиденхлорида[164]. Предполагалось, что в этих случаях сначала происходит отщепление хлористого водорода, а затем после ряда пере-

группировок образование системы конденсированных циклов, превращающихся в коксоподобные и графитоподобные структуры. Для ароматических полиэфиров начальной стадией может быть отщепление водорода, за которым следует циклизация с образованием конденсированных систем.

Так же как и Голден, Райт установил, что замещение в бензольном кольце снижает термическую стабильность полифениленоксидов (рис. 21). При нагревании незамещенного полифениленоксида масса полимера быстро достигает стабильного значения,

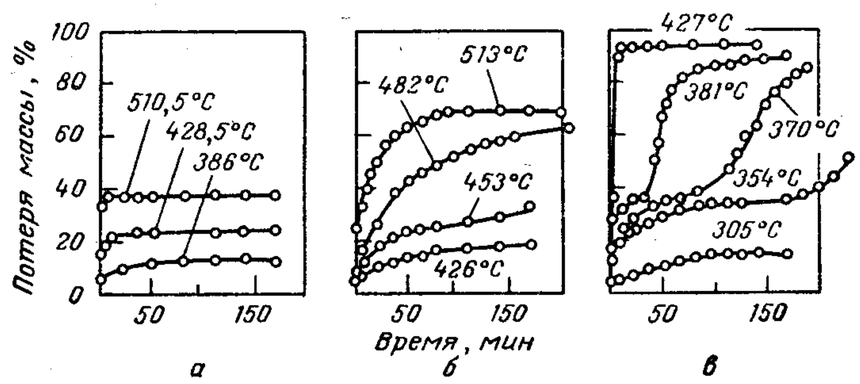


Рис. 21. Потеря массы различными поли-*п*-фениленоксидами при нагревании в вакууме[163]:

а — поли-*п*-фениленоксид; *б* — поли-*п*-2,6-дихлорфениленоксид; *в* — поли-*п*-тетрахлорфениленоксид.

потеря массы составляет всего лишь около 37% при 511° С. Поли-2,6-дихлорфениленоксид также сначала быстро теряет массу, а затем (за исключением очень высоких температур) медленно, но непрерывно разлагается. При 513° С суммарная потеря массы составляет 69%. В случае политетрахлорфениленоксида он либо стабилизируется, либо очень медленно разлагается. Однако это наблюдается только при таких температурах, при которых суммарная потеря массы не превышает 36—37%. Если же суммарная потеря массы превосходит эту величину, то за первой стадией реакции наступает вторая — быстрая стадия и при самой высокой из исследованных температур (427° С) улетучивается 94% вещества. Не располагая дополнительными данными анализа, трудно интерпретировать эти результаты и тем более высказать предположение о механизме процесса разложения.

Результаты Голдена и Райта в основном согласуются с данными, которые получил Элерс[30, 31] при термогравиметрическом анализе поли-*м*-фениленоксида и поли-*п*-фениленоксида на воздухе и в атмосфере азота. Опыты в атмосфере азота показали, что на термограммах обоих полимеров начальный излом наблюдается при 400—450° С, основная потеря массы происходит в интервале температур 450—580° С, и при 900° С сохраняется 40—45% первоначальной массы. В опытах, проведенных на воздухе, начальный излом

наблюдается, по-прежнему, в интервале 400—450° С, основную часть массы полимер теряет при 450—680° С, и при 900° С сохраняется от 30 до 40% первоначальной массы (рис. 22 и 23).

Таким образом, можно, по-видимому, считать, что если даже синтезировать полифениленоксиды или простые ароматические полиэфиры с более высокими температурами плавления, то их поведение при нагревании будет аналогично поведению ароматических

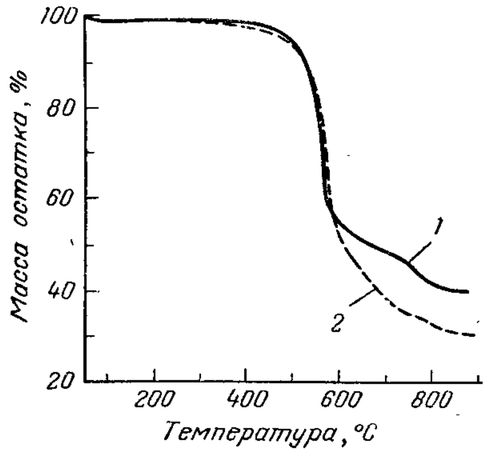


Рис. 22. Термогравиметрический анализ поли-*n*-фениленоксида (скорость нагревания 3 *град/мин*)[30, 31]:
1 — сухой азот; *2* — сухой воздух.

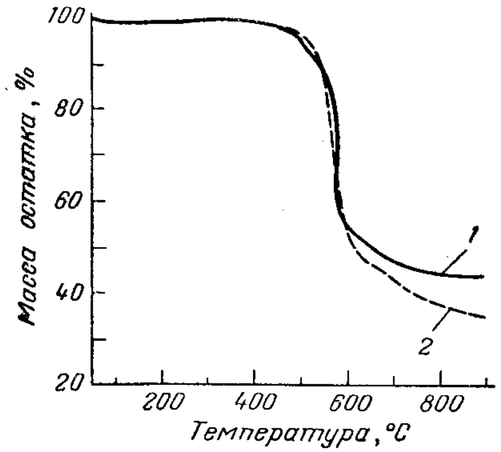


Рис. 23. Термогравиметрический анализ поли-*м*-фениленоксида (скорость нагревания 3 *град/мин*)[30, 31]:
1 — сухой азот; *2* — сухой воздух.

поликарбонатов, сложных ароматических полиэфиров и ароматических полиангидридов. По термической стабильности они уступают ароматическим полиамидам.

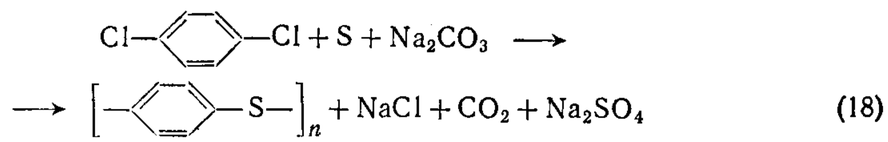
АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИСУЛЬФИДЫ (ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДЫ)

Вероятно, как и в случае простых ароматических полиэфиров, ароматические полисульфиды или полифениленсульфиды будут обладать хорошей термической стабильностью и высокой химической стойкостью. Можно также ожидать, что введение в основную цепь полимера ароматических *n*-фениленовых звеньев приведет к получению сравнительно высокоплавких ароматических полисульфидов.

Как указывает Хилдич[165], при поликонденсации тиофенола в холодной концентрированной серной кислоте образуется около 60% нерастворимого аморфного порошка кремового цвета.

Порошок имеет химический состав, отвечающий эмпирической формуле C_6H_4S. Он размягчается и разлагается при температуре 300° С и выше. Таскер и Джонс[166] также получили коричневое аморфное вещество той же эмпирической формулы по реакции тиофенола с хлористым тионилом.

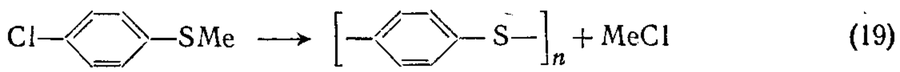
Макаллум[167–169] получил полифениленсульфид реакцией *n*-дихлорбензола с серой и обезвоженным углекислым натрием при 300—340° С:



$$Cl\text{—}C_6H_4\text{—}Cl + S + Na_2CO_3 \longrightarrow \left[\text{—}C_6H_4\text{—}S\text{—}\right]_n + NaCl + CO_2 + Na_2SO_4 \qquad (18)$$

Свойства полимера изменяются в зависимости от величины мольного соотношения серы и *n*-дихлорбензола. Химический состав продукта изменяется от $C_6H_4S_{1,2}$ до $C_6H_4S_{2,3}$, температура плавления — от 285 до 350° С и выше, молекулярный вес — от 9000 до 17 000.

Ленц с сотр.[170–172] повторили работу Макаллума и высказали предположение о механизме реакции образования полимера. Кроме того, они синтезировали линейный полифениленсульфид аутоконденсацией щелочных солей *n*-галогентиофенола:



$$Cl\text{—}C_6H_4\text{—}SMe \longrightarrow \left[\text{—}C_6H_4\text{—}S\text{—}\right]_n + MeCl \qquad (19)$$

Реакцию проводили и в растворах, и в отсутствие растворителей. Они определили также термическую стабильность этого полимера, получили его инфракрасные спектры и рентгенограммы.

Цунаваки и Прайс[173] также изучали синтез полиариленсульфидов путем поликонденсации солей галотиофенолов. Они высказали предположение о том, что механизм этой реакции включает в себя нуклеофильную атаку арилгалогенидов тиофеноксианионами.

Ленц с сотр. исследовали термическую стабильность линейного полифениленсульфида методами термогравиметрического анализа (на воздухе и в атмосфере азота) и дифференциального термического анализа (на воздухе). Данные термогравиметрического анализа[172] на воздухе и в атмосфере азота показывают (рис. 24 и 25), что полифениленсульфид кинетически стабилен вплоть до температур, превышающих 400° С. Эти данные, полученные при скорости нагревания 150 *град/ч*, показывают, что и на воздухе, и в азоте в начальной стадии деструкции при температуре 125—175° С улетучивается около 2% вещества. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 500° С кривые ТГА в азоте и на воздухе фактически идентичны. Однако при более высоких температурах эти кривые расходятся. Так, кривая ТГА, снятая в атмосфере азота, выравнивается при потере массы около 50% и температуре около 600° С, причем масса образца почти не меняется вплоть до 900° С, в то время как кривая, снятая на воздухе, продолжает резко падать и выравнивается лишь при 700° С, когда потеря массы достигает приблизительно 96%. Таким образом, термическая стабильность полифениленсульфида на воздухе и в азоте при высоких температурах существенно различна.

Термическую стабильность полифениленсульфидов исследовали также Цунаваки и Прайс[173]. Они определяли потерю массы образца

полимера после выдержки в течение 1 *ч* при пониженном давлении и различных температурах вплоть до 600° С. Данные, приведенные в табл. 23, показывают, что при этих экспериментальных условиях не наблюдается сколько-нибудь значительной потери массы полимера до тех пор, пока температура не превысит 400° С. Полученный результат согласуется с данными Ленца по термогравиметрическому анализу.

Таблица 23. **Термостойкость полифениленсульфидов** [173]

Мол. вес	Температура, °С	Время, *ч*	Выход, %	Мол. вес	Температура плавления, °С	Сублимат на поверхности конденсатора		
						выход, % *	мол. вес	мол. ** вес
740	250	0,5	90,3	1420	150—230	9,7	310	800 ***
740	250	0,5	89,6	1440	160—170	10,4	320	770 ***
1050	250	0,5	88,2	1290	—	11,8	450	1050
1490	250	1	99,5	—	250—230	0,5	—	—
1490	300	1	97,3	—	250—280	2,7	—	—
1490	400	1	92,0	—	250—280	8,0	—	—
1490	500	1	71,7	—	260—280	28,3	—	—
1490	500	2	60,8	6000 4*	260—280	39,7	770 ****	1640
1490	600	1	38,6	—	300	61,4	—	—
2810	300	1	97,3	—	260—280	2,7	—	—
2810	400	1	95,2	—	270—280	4,8	—	—
2810	500	1	76,3	—	270—280	23,7	—	—
2810	600	1	46,2	—	300	53,8	—	—
980	250	1	86,9	1400	—	13,1	330	980
1040	250	1	82,6	2100	150—160	17,4	400	1190
2580	250	1	95,5	1890	150—160	4,5	520	1710
1280	250	1	72,0	1240	60—100	28,0	310	610
1500	250	0,5	81,0	2020	90—110	8,6	350	1560

* Вычислено по формуле: $\frac{\text{(масса полимера)} - \text{(масса остатка)}}{\text{(масса полимера)}} \cdot 100.$

** Вычислено по формуле: $\frac{100}{\frac{\text{(выход остатка, \%)}}{\text{(мол. вес остатка)}} + \frac{\text{(выход сублимата, \%)}}{\text{(мол. вес сублимата)}}}.$

*** Вычислено по формуле: $\frac{100}{\frac{\text{(выход остатка, \%)}}{\text{(мол. вес остатка)}} + \frac{\text{(выход сублимата, \%)}}{\frac{1}{2}\text{(мол. вес сублимата)}}}$

Принято, что остаток представляет собой полифениленсульфиды, содержащие одну дисульфидную связь.

4* Вычислено по данным элементарного анализа.

Данные дифференциального термического анализа на воздухе линейного полифениленсульфида и полифениленсульфида Макаллума приведены на рис. 26 [170]. На рисунке видны резкие эндотермические пики при 275 и 255° С соответственно для линейного полимера и полимера Макаллума. Эти пики, несомненно, связаны с протеканием какого-то перехода второго рода. Для всех полимеров

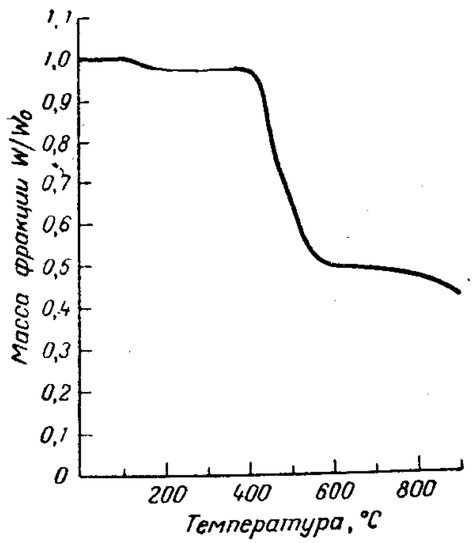


Рис. 24. Термогравиметрический анализ линейного полифениленсульфида в атмосфере азота [172].

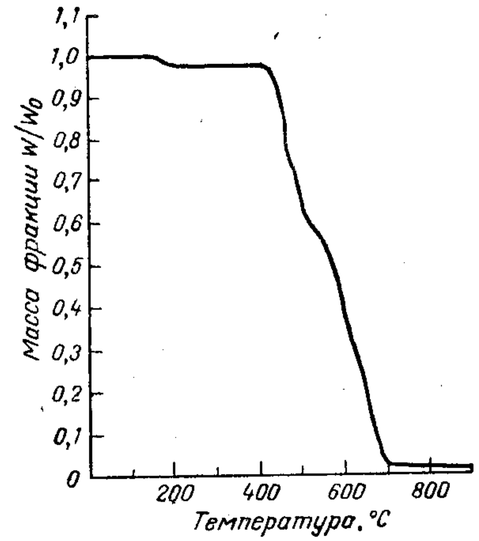


Рис. 25. Термогравиметрический анализ линейного полифениленсульфида на воздухе [172].

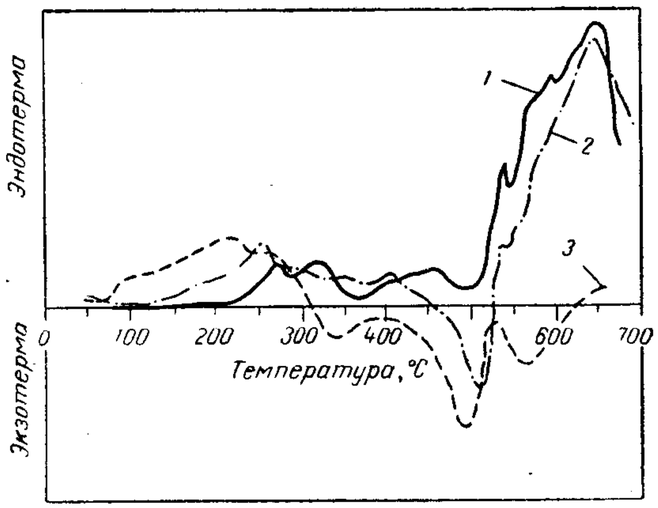


Рис. 26. Дифференциальный термический анализ полифениленсульфидов [171] (скорость нагревания около 10 *град/мин*; опыты проведены на воздухе):

1 — линейный полимер; *2* — полифениленсульфид Макаллума (гомополимер); *3* — полифениленсульфид Макаллума (сополимер).

наблюдаются эндотермические пики различной интенсивности при температуре около 400° С. Эти пики, которые, по-видимому, связаны с протеканием фазового перехода, совпадают также с начальной потерей массы, обнаруживаемой на кривых термогравиметрического анализа. На всех кривых есть бо́льшие экзотермические пики с максимумом при 500° С, эти пики совпадают с областью максимальной скорости потери массы на термогравиметрической кривой.

Такое поведение полифениленсульфидов при нагревании напоминает поведение полифениленоксидов и дает основание сделать вывод о том, что полифениленсульфиды и полифениленоксиды обладают одинаковой термической стабильностью и уступают в этом отношении ароматическим полиамидам.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИСУЛЬФОНАТЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДЫ

Ароматические полимеры, содержащие в основной цепи серу, например полифениленсульфиды, обладают заметной термической стабильностью, поэтому представляло интерес получить ароматические полисульфонаты и ароматические полисульфонамиды и изучить их термическую стабильность.

Поликонденсацией на границе раздела фаз или низкотемпературной поликонденсацией в растворе легко получить высокомолекулярные полимеры этого типа [27, 174–179]. Некоторые из полученных ароматических полисульфонатов и ароматических полисульфонамидов приведены в табл. 24. Практически ни один из этих полимеров не является термостойким. Ароматические полисульфонаты

Таблица 24. **Полисульфонаты и полисульфонамиды**

Диолы или диамины	Дисульфоновая кислота	$T_{пл}$, °С *	Литературный источник
Резорцин	1,3-Фенилен-	~160	*179*
4,4′-Диоксидифенил	4,4′-Дифенилен-	~260	*179*
4,4′-Диоксидифенилсульфон	Сульфонил-бис-(4-фенилен)	~280	*179*
4,4′-Диоксидифенилметан	Метилен-бис-(4-фенилен)	~200	*179*
4,4′-Диоксидифениловый эфир	Окси-бис-(4-фенилен)-	~200	*179*
2,2-бис-(2,6-Дибром-4-оксифенил)-пропан	4,4′-Дифенилен-	~210	*175*
Этилендиамин	1,3-Фенилен-	~250	*19*
	1,4-Фенилен-	~290	*19*
	1,5-Нафтилен-	~300	*19*
	4,4′-Дифенилен-	~302	*19*
	Окси-бис-(4-фенилен)-	~380	*19*
	1,5-Нафтилен-	~265	*19*
	4,4′-Дифенилен-	~285	*19*

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956)

и ароматические полисульфонамиды плавятся на 150—200° ниже, чем другие полимерные производные карбоновых кислот сходного строения.

Несмотря на то что ароматические сульфонаты имеют сравнительно низкие температуры плавления, Элерс и Томсон [179] исследовали термическую стабильность этих полимеров. Термогравиметрический анализ полимеров (рис. 27) в атмосфере азота показал, что начало резкого уменьшения массы образца наблюдается при температуре около 300° С. Затем, примерно при 500° С, разложение замедляется и вплоть до 900° С около 50% массы образца не изменяется. Поскольку у всех этих полимеров потеря массы наблюдается в интервале температур 300—340° С, можно, по-видимому, сделать вывод, что верхний предел их термической стабильности определяется прочностью сульфонатной связи. Полисульфонаты разлагаются быстро, при этом выделяется двуокись серы. Таким образом, слабым местом макромолекул является сульфонатная связь. Даже если удастся получить полисульфонаты с более высокой температурой плавления, все равно верхний предел их возможного практического применения будет находиться в интервале температур 300—340° С.

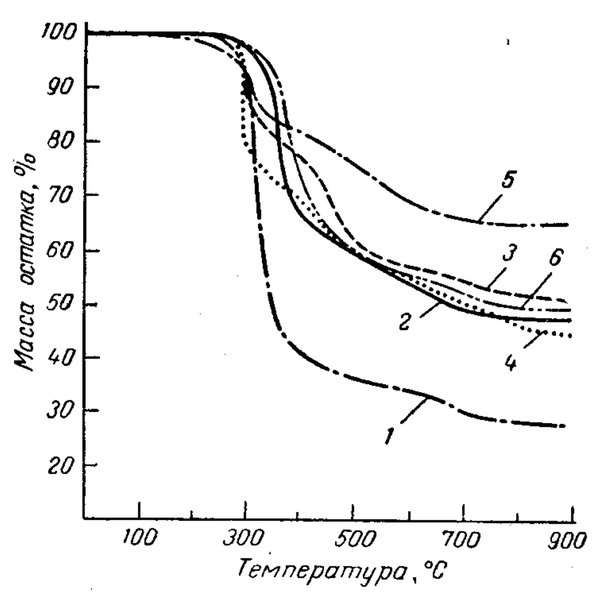
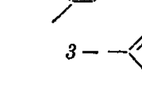
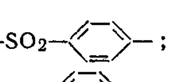
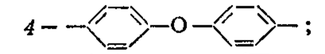
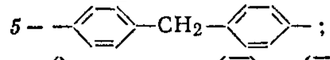
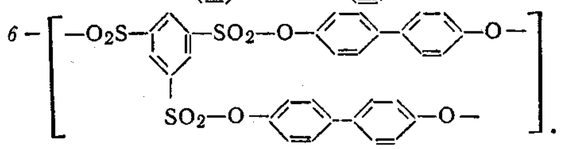


Рис. 27. Термогравиметрический анализ полисульфонатов [179]

$(O_2S—R—SO_2—O—R—O)_n$:

1 —  ;
2 —  ;
3 — ;
4 —  ;
5 —  ;
6 —  .

Удивительно, но полисульфонаты обладают исключительно высокой стойкостью по отношению к гидролизу. Выдержка в 10%-ном растворе едкого натра или 10%-ном растворе серной кислоты не вызывает никаких изменений характеристической вязкости полимера, а при нагревании этих растворов до 80—85° С и выдерживании в них полимера в течение 24 *ч* наблюдается лишь незначительное снижение молекулярного веса [179].

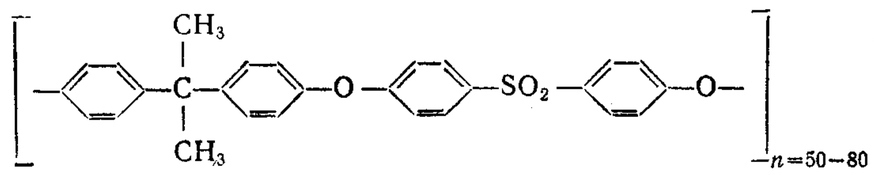
Очевидно, что полисульфонаты и полисульфонамиды, подобно другим R-фениленовым полимерам, рассмотренным выше, уступают по термической стабильности ароматическим полиамидам.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИСУЛЬФОНЫ (ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНЫ)

Ароматические полисульфоны, или полифениленсульфоны, являются еще одним классом полимеров, содержащих атом серы между фениленовыми группами. Как и простые ароматические полиэфиры, ароматические полисульфоны обладают значительной термической стабильностью и хорошей химической стойкостью. И в этом случае введение в основную цепь макромолекулы жестких ароматических *n*-фениленовых звеньев должно приводить к заметному повышению температуры плавления полимера. Кроме того, данные о термостойкости других ароматических полимеров, например ароматических полиамидов и полиимидов [30, 31, 45, 180—184], показывают, что в этих системах сульфоновая группа обладает высокой термической стабильностью. Введение этой группы в названные выше весьма термостабильные полимеры в большинстве случаев не приводит к сколько-нибудь значительному понижению их термостойкости. Таким образом, можно ожидать, что ароматические полисульфоны будут обладать высокой термической стабильностью.

Как это ни удивительно, в литературе есть только две работы, посвященные получению ароматических полисульфонов [185, 186]. В более ранней из них было описано получение полисульфонов поликонденсацией дигалоидных производных сульфонов с *n*-фенилендимеркаптидами щелочных металлов с последующим окислением сульфидной группы до сульфоновой [185]. В работе отмечалось, что эти окисленные полимеры, т. е. поли-*n*-фениленсульфоны, могут быть использованы в виде пленок, покрытий и литых изделий для эксплуатации при высоких температурах. В статье не было никаких сведений относительно термической стабильности этих полимеров. В более поздних работах [186] описано получение полисульфонов поликонденсацией дисульфонилхлоридов с реакционноспособными двуядерными ароматическими соединениями или аутоконденсацией некоторых двуядерных арилсульфонилхлоридов. Несмотря на то что в большинстве случаев были получены полимеры высокого молекулярного веса, не приводится никаких данных об их термической стабильности.

Недавно опубликовано сообщение [187] о синтезе ароматического полисульфоноксида следующего строения (9):



9

Кривые дифференциального термического (рис. 28) и термогравиметрического анализа (рис. 30) этого полимера, снятые в

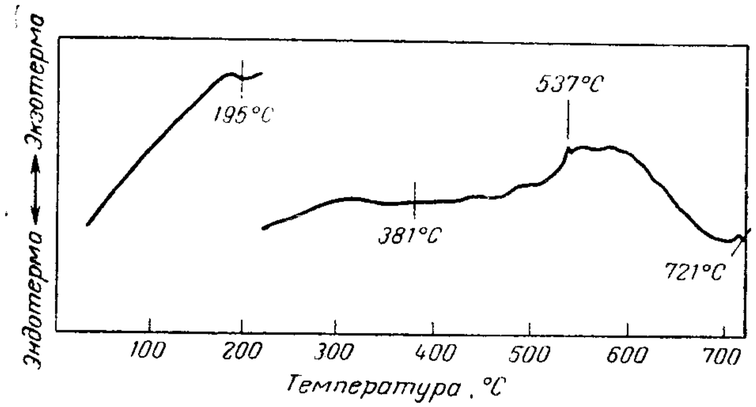


Рис. 28. Дифференциальный термический анализ ароматического полисульфоноксида в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин.*

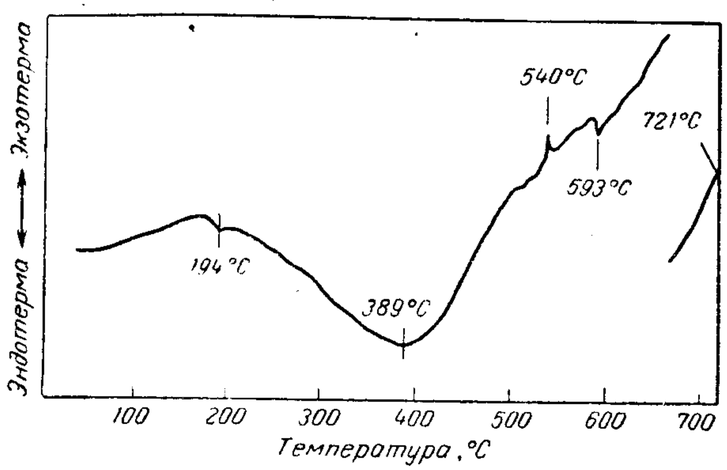


Рис. 29. Дифференциальный термический анализ ароматического полисульфоноксида на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин.*

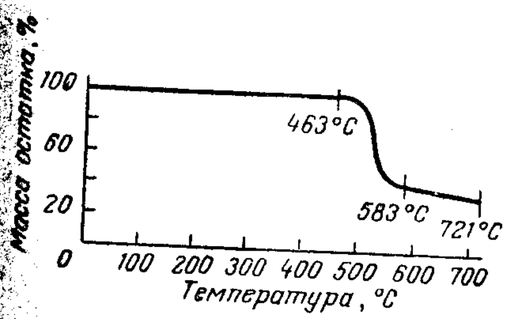


Рис. 30. Термогравиметрический анализ ароматического полисульфоноксида в атмосфере азота. Скорость нагревания 10 *град/мин.*

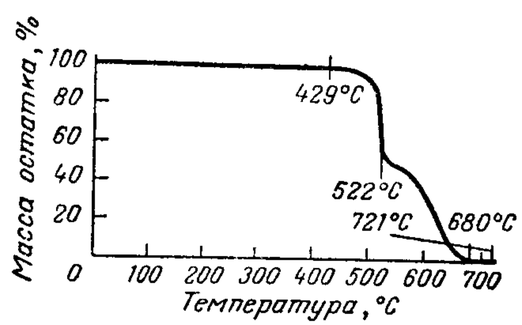


Рис. 31. Термогравиметрический анализ ароматического полисульфоноксида на воздухе. Скорость нагревания 10 *град/мин.*

атмосфере азота, практически идентичны соответствующим кривым, полученным при анализе простых ароматических полиэфиров. Кривые ДТА и ТГА, снятые на воздухе, показывают, что изопропилиденовые группы в цепи полимера подвергаются окислению (рис. 29 и 31).

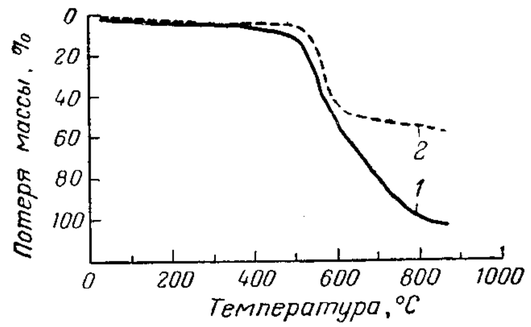
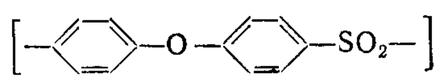


Рис. 32. Термогравиметрический анализ полимера 10 (скорость нагревания 12 *град/мин*):
1 — на воздухе; *2* — в аргоне.

Кривая термогравиметрического анализа полисульфоноксида (**10**) имеет аналогичный вид (рис. 32).



10

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИУРЕТАНЫ

Ароматические полимочевины и ароматические полиуретаны относятся к числу тех полимерных ароматических соединений, которые подверглись всестороннему изучению. Мочевинные и уретановые связи в этих полимерах термически нестабильны [188, 189]. Были проведены обширные исследования по стабилизации полиуретанов и полимочевин по отношению к термическому разложению. Однако эти работы оказались неплодотворными [190–199]. Как показывают имеющиеся данные, мочевинная связь диссоциирует при 150—200° С, а уретановая — при 225—250° С [188–189].

Элерс [31, 32] изучил термическую стабильность этих полимеров термогравиметрическим методом. Он установил, что разложение полиуретанов начинается при температуре около 260° С, а при температуре около 400° С весь полимер улетучивается. Аналогично разложение ароматических полимочевин начинается при 150° С, полимочевины, содержащие в цепи триазиновые циклы, начинают распадаться при несколько более высокой температуре (200° С), полимер полностью улетучивается при 400—500° С.

Таким образом, эти данные показывают, что полимочевины и полиуретаны по своей природе термически нестабильны и не могут быть использованы в качестве высокотермостойких полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akiyoshi S., Hashimoto S., Takami K., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **57**, 212 (1954); Chem. Abstr., **49**, 2774a (1955).
2. Англ. пат. 794365 (1958).
3. Edgar O. B., Hill R., J. Polymer Sci., **8**, 1 (1952).
4. Fischer J. W., Chem. Ind. (London), **1952**, 244.
5. Пат. США 2512633 (июнь, 1960).
6. Пат. США 2244192 (июнь, 1941).
7. Хилл Р., Волокна из синтетических полимеров, Издатинлит, 1957.

8. Федотова О. Я., Лосев И. П., Брызин Ю. П., Высокомол. соед., 2 (6), 899 (1960).
9. Hasegawa H., Bull. Chem. Japan, **27**, 227—230 (1954).
10. Wittbecker E. L., Morgan P. W., J. Polymer Sci., **40**, 289 (1959).
11. Morgan P. W., Kwolek S. L., J. Chem. Educ., **36**, 182, 530 (1959).
12. Morgan P. W., Kwolek S. L., J. Polymer Sci., **40**, 299 (1959).
13. Beaman R. G., Morgan P. W., Koller C. R., Wittbecker E. L., Magat E. E., J. Polymer Sci., **40**, 329 (1959).
14. Katz M., J. Polymer Sci., **40**, 337 (1959).
15. Shashoua V. E., Eareckson W. M., J. Polymer Sci., **40**, 343 (1959).
16. Stephens C. W., J. Polymer Sci., **40**, 359 (1959).
17. Wittbecker E. L., Katz M., J. Polymer Sci., **40**, 367 (1959).
18. Schaefgen J. R., Koontz F. H., Tietz R. F., J. Polymer Sci., **40**, 377 (1959).
19. Sundet S. A., Murphey W. A., Speck S. B., J. Polymer Sci., **40**, 389 (1959).
20. Eareckson W. M., J. Polymer Sci., **40**, 399 (1959).
21. Lyman D. J., Jung S. L., J. Polymer Sci., **40**, 407 (1959).
22. Morgan P. W., Kwolek S. L., J. Polymer Sci., **62**, 33 (1962).
23. Morgan P. W., Kwolek S. L., J. Polymer Sci., **A1**, 1147 (1963).
24. Morgan P. W., J. Polymer Sci., **A1**, 1075 (1963).
25. Morgan P. W., Kwolek S. L., J. Polymer Sci., **A2**, 181 (1964).
26. Morgan P. W., Kwolek S. L., J. Polymer Sci., **A2**, 209 (1964).
27. Kwolek S. L., Morgan P. W., J. Polymer Sci., **A2**, 2693 (1964).
28. Coffman D. D., Berchet G. F., Peterson W. R., Spanagel E. W., J. Polymer Sci., **2**, 306 (1947).
29. Statton W. O., Ann. N. Y., Acad. Sci., **83**, 27 (1959).
30. Ehlers G. F. L., Paper presented at 12th Canadian High Polymer Forum, May, 1964.
31. Ehlers G. F. L., WADC-TR-61-622, February, 1962.
32. Alexander P., Whencel C. S., Some Aspects of Textile Research in Germany, B. I. O. S. Final Report № 1472, Stationary H. M., Office, London, 1947.
33. Бельг. пат. 443955 (1945).
34. Пат. США 2349979 (май, 1944).
35. Пат. США 2615862 (октябрь, 1952).
36. Frazer A. H., Wallenberger F. T., J. Polymer Sci., **A2**, 1147 (1964).
37. Vandenberg E. J., Overberger C. G., Science, **141**, 176—177 (1963).
38. Frazer A. H., Wallenberger F. T., J. Polymer Sci., **A2**, 1137 (1964).
39. Frazer A. H., Wallenberger F. T., J. Polymer Sci., **A2**, 1825 (1964).
40. Frazer A. H., Sweeny W., Wallenberger F. T., J. Polymer Sci., **A2**, 1157 (1964).
41. Frazer A. H., Sarasohn I. M., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5**, № 1, 114 (1964); J. Polymer Sci., A-1, **4**, 1649 (1966).
42. Пат. США 3006899 (октябрь, 1961).
43. Пат. США 3063966 (октябрь, 1961).
44a. Mark H. F., Atlas S. M., Ogata N., J. Polymer Sci., **61**, 549 (1962).
44b. Nishizaki S., Kukami A., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 2337 (1966).
44c. Starr L., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 3041 (1966).
45. Dine-Hart R. A., Moore B. J. C., Wright W. W., J. Polymer Sci., **B2**, 369 (1964).
46a. Бельг. пат. 637260 (1964).
46b. Франц. пат. 1422829 (1965).
46c. Пат. США 3203933 (август, 1965).
46d. Пат. ФРГ 1222674 (1966).
47. Пат. США 3049518 (август, 1962).
48. Бельг. пат. 637257, 637258 (1964).
49. Англ. пат. 980906, 980907 (1965).
50. Preston J., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **6**, № 1, 42 (1966).

51a. Preston J., Dobinson F., J. Polymer Sci., **B2**, 1171 (1964).
51b. Пат. США 3205199 (август, 1965).
51c. Франц. пат. 1402552 (1965).
51d. Франц. пат. 1430480 (1966).
51e. Пат. США 3232910 (февраль, 1966).
51f. Пат. США 3240760 (март, 1966).
51g. Preston J., Black W. B., J. Polymer Sci., **B3**, 845 (1965).
51h. Preston J., Black W. B., J. Polymer Sci., **B4**, 267 (1966).
51i. Preston J., Smith R. W. J. Polymer Sci., **B4**, 1033 (1966).
51j. Preston J., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 529 (1966).
51k. Preston J., Dobinsonm F., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 2093 (1966).
52. Conix A., Makromol. Chem., **24**, 76 (1957).
53. Conix A., J. Polymer Sci., **29**, 343 (1958).
54. Yoda N., Makromol. Chem., **32**, 1 (1959).
55. Yoda N., Miyake A., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1120 (1959).
56. Yoda N., Chem. High Polymer Japan, **19**, 490, 495, 553 (1962).
57. Yoda N., Makromol. Chem., **55**, 174 (1962).
58. Yoda N., Makromol. Chem., **56**, 10, 36 (1962).
59. Yoda N., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 667, 676 (1962).
60. Yoda N., J. Polymer Sci., **A1**, 1323 (1963).
61. Henglein F., Tarrasch H., Kunststoffe, **6**, 5 (1959).
62. Пат. ФРГ 971790 (1959); Бельг. пат. 532543 (1954).
63. Широкова Н. И., Рускова Е. Ф., Алишоева А. Б., Гитина Р. М., Левкоев И. И., Козлов П. В., Высокомол. соед., **3**(4), 642 (1961).
64. Chopey N. P., Chem. Eng., **67**, 174 (1960).
65. Schnell H., Angew. Chem., **68**, 633 (1956).
66. Пат. США 2970131 (апрель, 1961).
67. Бельг. пат. 579497 (1959).
68. Пат. ФРГ 959497 (1957); 1046311 (1958).
69. Бельг. пат. 603106 (1961).
70. Schnell H., Angew. Chem., **73**, 629 (1961).
71. Bischoff C. A., Hedenstroem A., Ber., **35**, 3431 (1902).
72. Англ. пат. 839858 (1960).
73. Пат. ФРГ 1031512 (1958).
74. Пат. США 3148172 (1964).
75. Бельг. пат. 952152 (1962).
76. Lee L., J. Polymer Sci., **A2**, 2859 (1964).
77a. Davis A., Golden J. H., Makromol. Chem., **78**, 16 (1964).
77b. Golden J. H., Hammant B. L., Hazell E. A., J. Appl. Polymer Sci., **11**, 1571 (1967).
78. Пат. США 2600376 (июнь, 1952).
79. Gilkey R., Caldwell J. R., J. Appl. Polymer Sci., **2**, 198 (1959).
80. Пат. США 2593411 (май, 1952).
81. Wilfong R. E., J. Polymer Sci., **54**, 385 (1961).
82. Франц. пат. 1163702 (1958).
83. Бельг. пат. 563173 (1957).
84. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Высокомол. соед., **4**, 339 (1962).
85. Англ. пат. 604073 (1948).
86. Англ. пат. 604985 (1948).
87. Бельг. пат. 565478 (1957).
88. Англ. пат. 660883 (1950).
89. Англ. пат. 716877 (1954).
90. Англ. пат. 719706 (1954).
91. Канад. пат. 603582 (1960).
92. Канад. пат. 674714 (1963).
93. Пат. США 2728747 (декабрь, 1955).
94. Пат. США 2755273 (июль, 1956).
95. Пат. США 2902473 (сентябрь, 1959).
96. Пат. США 2621107 (декабрь, 1952).

97. Пат. США 2315613 (апрель, 1943).
98. Пат. США 2634251 (май, 1949).
99. Пат. США 2595343 (май, 1952).
100. Пат. США 3008929, 3008930, 3008931, 3008932, 3008933, 3008934, 3008935 (ноябрь, 1961).
101. Eareckson W. M., J. Polymer Sci., **40**, 399 (1959).
102. Conix A., Ind. Eng. Chem., **51**, 147 (1959).
103. Егорова Ю. В., Коршак В. В., Лебедев Н. Н., Высокомол. соед., **2**, 1475 (1960).
104. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Высокомол. соед., **4**, 339 (1962).
105. Коршак В. В., Виноградова С. В., Искандеров М. А., Высокомол. соед., **4**, 345 (1962).
106. Пат. США 3036991 (июнь, 1960).
107. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий Р. М., Высокомол. соед., **4**, 987 (1962).
108. Искандеров М. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Харламов В. В., Высокомол. соед., **5**, 799 (1963).
109. Коршак В. В., Усп. химии, **29**, 569 (1960).
110. Коршак В. В., Виноградова С. В., Высокомол. соед., **1**, 834 (1959)
111. Пат. США 3160605 (июнь, 1960).
112. Пат. США 3036992 (июнь, 1960).
113. Пат. США 3036990 (июнь, 1960).
114. Англ. пат. 968390 (1964).
115. Коршак В. В., Виноградова С. В., Высокомол. соед., **1**, 839 (1959).
116. Искандеров М. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Харламов В. В., Высокомол. соед., **5**, 799 (1963).
117. Франц. пат. 1291251 (1962).
118. Hill R., Walker E. E., J. Polymer Sci., **3**, 609 (1948).
119. Carpenter A. S., J. Soc. Dyers Colourists, **65**, 469 (1949).
120. Izard E. P., J. Polymer Sci., **9**, 35 (1952).
121. Izard E. F., J. Polymer Sci., **8**, 503 (1952).
122. Kolb H. J., Izard E. F., J. Appl. Phys., **20**, 564 (1949).
123. Bunn C. W., J. Polymer Sci., **16**, 323 (1955).
124. Doak K. W., Campbell H. N., J. Polymer Sci., **17**, 215 (1955).
125. Fuller C. S., Chem. Rev., **26**, 143 (1940).
126. Паулинг Л., Природа химической связи, Издатинлит, 1948.
127. Cachia P. M., Ann. Chim., **4**, 5 (1959).
128. Fuller C. S., Baker W. O., J. Chem. Educ., **20**, 3 (1943).
129. Хилл Л., Волокна из синтетических полимеров, Издатинлит, 1957.
130. Англ. пат. 604074 (1948).
131. Англ. пат. 604075 (1948).
132. Англ. пат. 609792 (1948).
133. Пат. США 2547679 (апрель, 1951).
134. Blake E. F., WADC-TR-54-532, Part 3, April, 1957.
135. Biletch H., Interchem. Rev., **13**, 63 (1954).
136. Bunn C. W., J. Polymer Sci., **16**, 323 (1955).
137. Hunter W. H., Olson A. O., Daniels E. A., J. Am. Chem. Soc., **38**, 1761 (1916).
138. Wollett G. H., J. Am. Chem. Soc., **38**, 2472 (1916).
139. Hunter W. H., Joyce F. E., J. Am. Chem. Soc., **39**, 2640 (1917).
140. Hunter W. H., Wollett G. H., J. Am. Chem. Soc., **43**, 131, 135 (1921).
141. Hunter W. H., Seyfried L. M., J. Am. Chem. Soc., **43**, 151 (1921).
142. Hunter W. H., Whitney R. B., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1167 (1932).
143. Hunter W. H., Rathmann F. H., ЖОХим **7**, 2202, 2206, 2226, 2230 (1937).
144. Golden J. H., Soc. Chem. Ind., № 13, 231 (1961).
145. Wall L. A., Florin R. E., Pummer W. J., J. Am. Soc. Abstr., 134th Mtg., 1958, p. 19.
146. Price C. C., Staffin G., Rubb. Age, **84**, 295 (1958).

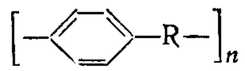
147. Price C. C., Staffin G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3632 (1960).
148. Price C. C., Kurian C. J., J. Polymer Sci., **49**, 267 (1961).
149. Price C. C., Butte W. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3567 (1962).
150. Price C. C., Chu N. S., J. Polymer Sci., **61**, 135 (1962).
151. Price C. C., Butte W. A., Hughes R. E., J. Polymer Sci., **61**, 528 (1962).
152. Dewar M. J. S., James A. N., J. Chem. Soc., **1958**, 917.
153. Hay A. S., Blanchard H. S., Endres G. F., Eustance J. W., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6336 (1959).
154. Hay A. S., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **2**, № 2, 319 (1961).
155. Blanchard H. S., Finkbeiner H. L., Endres G. P., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **2**, № 2, 331 (1961).
156. Blanchard H. S., Finkbeiner A. L., Endres G. F., Eustance J. W., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **2**, № 2, 340 (1961).
157. Hay A. S., J. Polymer Sci., **58**, 581 (1962).
158. Endres G. F., Kwiatek J., J. Polymer Sci., **58**, 593 (1962).
159a. Франц. пат. 1322152 (1963).
159b. Hay H. S., Endres G. F., J. Polymer Sci., **B3**, 887 (1965).
160. Brown G. P., Aftergut S., Balckinton R. J., J. Chem. Eng. Data, **6**, 125 (1961).
161. Brown G. P., Goldman A., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem. Preprints, **4**, № 2, 39 (1963).
162. Brown G. P., Goldman A., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5**, № 1, 195 (1964).
163a. Cox J. M., Wright B. A., Wright W. W., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 513 (1965).
163b. Lancaster J. M., Wright B. H., Wright W. W., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1955 (1965).
164. Winslow F. W., Baker W. O., Yagu W. A., Proc. Conf. Carbon, 2nd, Buffalo, 1959, p. 93.
165. Hilditch T. P., J. Chem. Soc., **97**, 2579 (1910).
166. Tasker H. S., Jones H. O., J. Chem. Soc., **95**, 1910 (1909).
167. Macallum A. D., J. Org. Chem., **13**, 154 (1948).
168. Пат. США 2513188 (октябрь, 1950).
169. Пат. США 2538941 (январь, 1951).
170. Lenz R. W., Carrington W. K., J. Polymer Sci., **41**, 333 (1959).
171. Lenz R. W., Handlovits C. E., J. Polymer Sci., **43**, 167 (1960).
172. Lenz R. W., Handlovits C. E., Smith H. A., J. Polymer Sci., **58**, 351 (1962).
173. Tsunawaki S., Price C. C., J. Polymer Sci., **A2**, 1511 (1964).
174. Пат. США 2680728 (август, 1950).
175. Conix A., Lasidon U., Abstr., Symposium über Makromolekule, Weisbaden, Oct. 12—17, 1959, Vol. **IV**, B 9.
176. Пат. ФРГ 1171618 (1964).
177. Англ. пат. 916660 (1964).
178. Канад. пат. 685311 (1964).
179. Thomson D. W., Ehlers G. F. L., J. Polymer Sci., **A2**, 1051 (1964).
180. Amroski L. E., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **4**, № 1, 175 (1963).
181. Jones J. T., Ochignski F. W., Rackley F. A., Chem. Ind. (London), **1962**, 1686.
182. Bower G. M., Frost J. W., J. Polymer Sci., **A1**, 3135 (1963).
183. Nishhizaki S. I., Fulsami A., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 382 (1963).
184. Sroog C. S., Abramo S. V., Berr C. E., Edwards W. M., Endrey A. L., Oliver K. L., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5**, № 1, 132 (1964).
185. Пат. США 2822351 (февраль, 1958).

186a. Cudby M. E. A., Feasey R. G., Jennings B. E., Jones M. E. B., Rose J. B., Polymer, **6**, 589 (1965); J. Polymer Sci., C., **16**, 715 (1967).
186b. Пат. США 3321449 (май, 1967).
187a. Голландск. заявка 6408130 (1965).
187b. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N., J. Polymer Sci., A-1, **5**, 5407, 5408, 5409 (1967).
188. Arnold R. G., Verbanc J. J., J. Chem. Educ., **34**, 158 (1957).
189. Arnold R. G., Nelson J. A., Verbanc J. J., Chem. Rev., **57**, 47 (1957).
190. Франц. пат. 845917 (1939).
191. Франц. пат. 951496 (1949).
192. Пат. США 2660574 (август, 1950).
193. Англ. пат. 856318 (1960).
194. Англ. пат. 846175 (1960).
195. Пат. США 2921866 (январь, 1960).
196. Англ. пат. 915504 (1963).
197. Англ. пат. 954201 (1954).
198. Beachell H. C., Son C. P. N., J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1089 (1964).

ГЛАВА IV

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

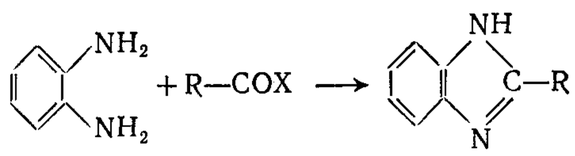
Одним из методов получения способных к переработке полимеров, сравнимых по термостойкости с поли-*n*-фениленом, является синтез полимеров типа фенилен-R



в которых группа R представляет собой гетероцикл. С развитием химии и методов внутримолекулярной циклизации полимеров было получено большое число термостойких полимеров, в макромолекулах которых чередуются фениленовые и гетероциклические кольца (или конденсированные ароматические гетероциклы).

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

Производные бензимидазола, синтезируемые из *o*-фенилендиамина и карбоновых кислот или их производных [1–3]

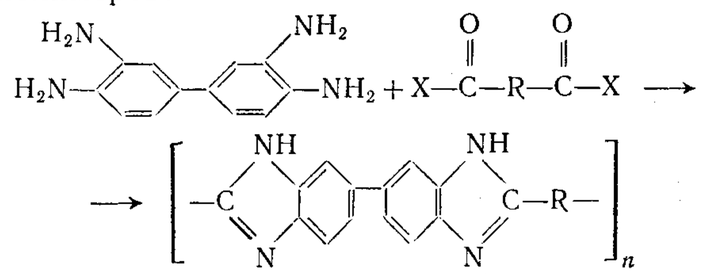


(1)

где X = OH, Cl, OR, OAr

представляют собой в основном высокоплавкие (430—645 °C), стабильные кристаллические вещества, обладающие как кислотными, так и основными свойствами. Они отличаются высокой химической стойкостью по отношению к кислотам, основаниям и окислителям [3]. Химическая инертность бензимидазолов объясняется их ароматической природой, обусловленной перекрыванием секстета π-электронов. Это позволяет предположить, что полимер, состоящий из повторяющихся бензимидазольных циклов, должен быть высокоплавким и термостойким, а также обладать высокой химической стойкостью.

Бринкер и Робинсон [4] впервые применили общий метод синтеза бензимидазолов к бифункциональным соединениям и обнаружили, что бис-*o*-диамины реагируют с алифатическими двухосновными кислотами или их производными с образованием линейных конденсационных полимеров:



(2)

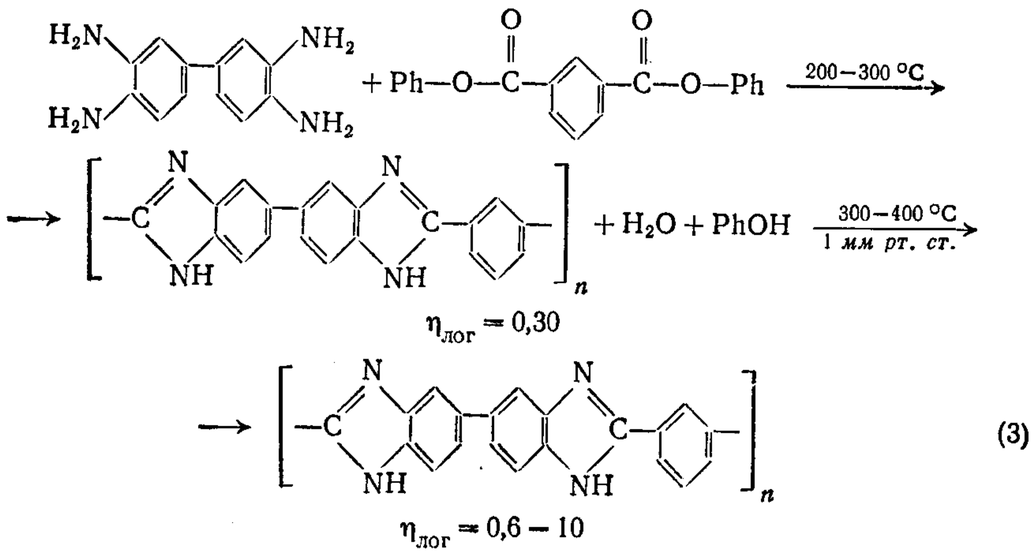
где X = OH, OR′.

Хотя эти полимеры не были кристаллическими, они имели высокие температуры размягчения и их свойства не изменялись при испытаниях в условиях повышенных температур. Кроме того, они обладали высокой погодостойкостью и стойкостью к гидролизу и окислению при повышенных температурах.

Марвел и Фогель [5] модифицировали метод Бринкера — Робинсона, что позволило им конденсацией ароматических тетрааминов с фениловыми эфирами двухосновных кислот получить полибензимидазолы, содержащие повторяющиеся ароматические звенья. Вначале эти исследователи полагали, что достижение хороших результатов при использовании фениловых эфиров обусловлено пластифицирующим действием побочного продукта — фенола. Однако синтез высокомолекулярных ароматических полибензимидазолов из 3,3′-диаминобензидина и фталевого ангидрида ясно показал, что для получения полимеров высокого молекулярного веса присутствие фенола в качестве пластификатора не является необходимым. Эти результаты говорят о том, что получение высокомолекулярных полибензимидазолов из указанных соединений, по-видимому, связан с более высокими скоростями реакции фениловых эфиров и ангидридов кислот с аминами по сравнению с реакцией свободных кислот или их алкиловых эфиров.

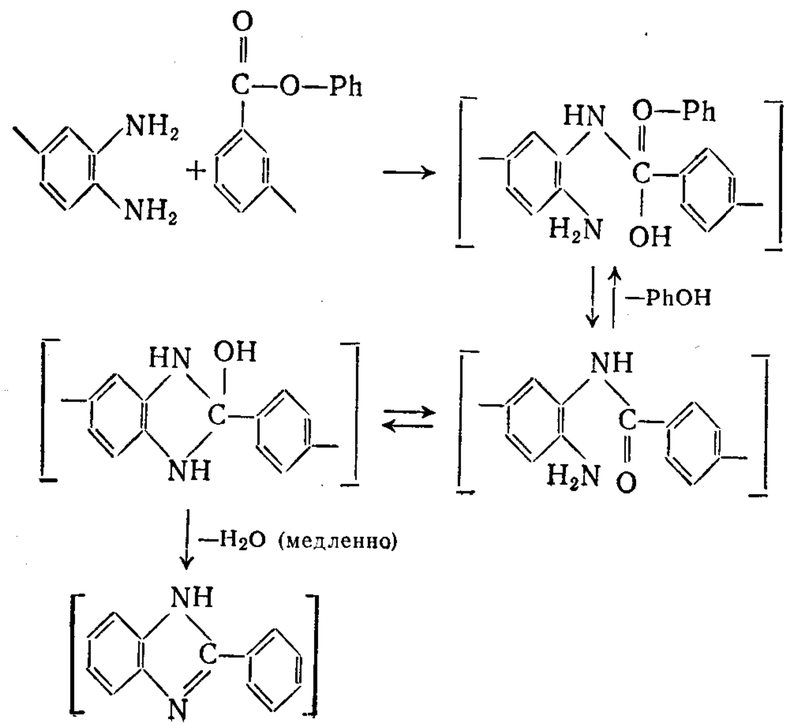
Высокомолекулярные полибензимидазолы были синтезированы нагреванием смесей ароматических тетрааминов с дифениловыми эфирами различных ароматических двухосновных кислот при высоких температурах. Отличие метода получения высокомолекулярных ароматических полибензимидазолов с пленко- и волокнообразующими свойствами от метода синтеза алифатических полибензимидазолов заключается в необходимости проведения в первом случае термообработки поликонденсационной смеси в вакууме. Конденсация 3,3′-диаминобензидина с дифенилизофталатом начинается при температуре около 250° С в атмосфере азота. Температуру постепенно повышают до 300° С, что сопровождается выделением фенола и воды, и систему вакуумируют. Затем поликонденсационную смесь нагревают в высоком вакууме в течение нескольких часов при

температурах от 300 до 400° С. Конечная стадия поликонденсации протекает в твердой фазе [5]:

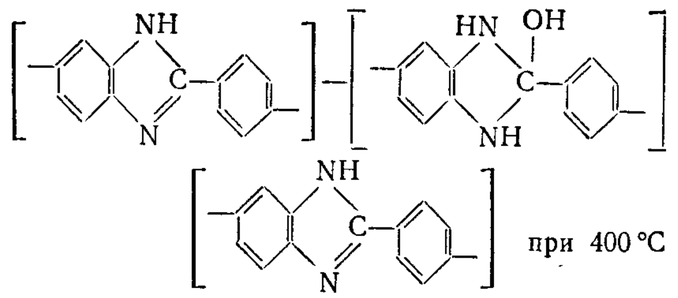


(3)

На основании кинетических исследований был предложен механизм образования ароматических полибензимидазолов [6а, б]. Предполагается, что полимерный материал на стадии форполимера (260° С) имеет как бензимидазольную, так и оксибензимидазолиновую структуру, в то время как при нагревании в вакууме до 400° С образуется полибензимидазол:

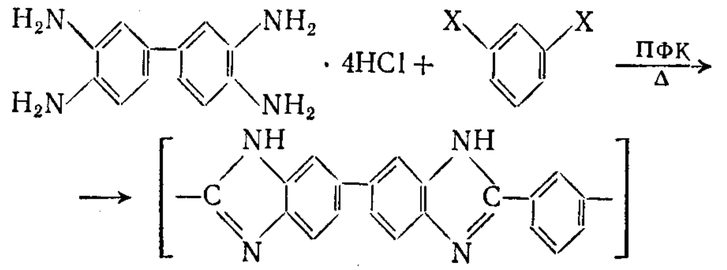


(4)



Используя метод синтеза на основе фениловых эфиров и тетраминов, Марвел и сотр. получили ряд различных полибензимидазолов [7–10].

Высокомолекулярные полибензимидазолы были также получены реакцией тетрагидрохлоридов ароматических тетрааминов с дикарбоновыми кислотами или их производными в полифосфорной кислоте (ПФК) [11]:



(5)

где X = COOH, $COOCH_3$, $CONH_2$ или CN.

Используя этот метод, Ивакура с сотр. [11–14] получили ароматические полибензимидазолы, полиалкиленбензимидазолы и полибензимидазоламиды.

Синтезированные полибензимидазолы приведены в табл. 1. Все полимеры имели окраску от желтой до темно-коричневой и в определенных условиях отличались высокой гидролитической и термической стабильностью. Они растворялись в концентрированной серной и муравьиной кислотах, образуя стабильные растворы, и, что удивительно, многие из них растворялись в диметилсульфоксиде и N,N-диметилацетамиде.

Левиным и сотр. [16] была исследована взаимосвязь между растворимостью, кристалличностью и структурой для полимеров этого типа (табл. 2). Сравнение полимера (5) с полимером (6) и полимера (10) с полимером (11) показывает, что использование более симметрично построенных дифениловых эфиров кислот приводит к образованию кристаллических полимеров, обладающих меньшей растворимостью (полимеры 5 и 10). При применении 1,2,4,5-тетрааминобензола вместо 3,3′-диаминобензидина с теми же эфирами также получаются кристаллические полимеры с еще более пониженной растворимостью, что видно из сравнения полимеров (6) и (14); уменьшение растворимости наблюдается и для кристаллического полимера (5) при замене 3,3′-диаминобензидина 1,2,4,5-тетрааминобензолом, как это видно из сравнения полимеров (5) и

Таблица 1. Ароматические полибензимидазолы

Полимер	Тетраамин	Кислота	$T_{пл}$, °C *	$\eta_{лог}$, *дл/г* **	Литературный источник
1	—	3,4-Диаминобензойная	> 600	1,27	*5*
2	3,3′-Диаминобензидин	Адипиновая	450 (разл.)	3,19	*5*
3	3,3′-Диаминобензидин	Пиновая	400 (разл.)	1,03	*5*
4	3,3′-Диаминобензидин	Гомопиновая	400 (разл.)	1,38	*5*
5	3,3′-Диаминобензидин	Терефталевая	> 600	1,00	*5, 10*
6	3,3′-Диаминобензидин	Изофталевая	> 600	3,34	*5, 10*
7	3,3′-Диаминобензидин	Пиридин-3,5-дикарбоновая	> 600	1,48	*5*
8	3,3′-Диаминобензидин	Фуран-2,5-дикарбоновая	480 (разл.)	0,74	*5*
9	3,3′-Диаминобензидин	Нафталин-1,6-дикарбоновая	> 600	2,70	*5*
10	3,3′-Диаминобензидин	Дифенил-4,4′-дикарбоновая	> 600	0,86 **	*5*
11	3,3′-Диаминобензидин	Дифенил-2,2′-дикарбоновая	430	2,99	*5*
12	1,2,4,5-Тетрааминобензол	Адипиновая	490 (разл.)	2,51	*5*
13	1,2,4,5-Тетрааминобензол	Терефталевая	> 600	0,80	*5*
14	1,2,4,5-Тетрааминобензол	Изофталевая	> 600	1,10	*5*
15	3,3′-Диаминобензидин	Фталевая	> 500	3,01	*7*
16	1,3-Дианилино-4,6-диаминобензол	Изофталевая	> 500	0,81	*7*
17	3,3′-Диаминобензидин	Глутаровая	~ 420	1,19	*7*
18	3,3′-Диаминобензидин	Янтарная	~ 470	2,70	*7*
19	3,3′-Диаминобензидин	Нафталин-2,6-дикарбоновая	> 500	1,26 ***	*8*
20	3,3′-Диаминобензидин	Нафталин-2,7-дикарбоновая	> 400	1,10	*8*
21	3,3′-Диаминобензидин	Нафталин-2,7-дикарбоновая	> 500	0,63	*8*
22	3,3′-Диаминобензидин	4,5-Имидазолдикарбоновая	~ 300	0,16	*8*
23	3,3′-Диаминобензидин	Малеиновая	~ 400	0,10	*8*
24	3,3′-Диаминобензидин	Перфторпробковая	~ 300	0,20	*8*
25	3,3′-Диаминобензидин	Перфторглутаровая	~ 300	0,17	*8*
26	3,3′,4,4′-Тетрааминодифениловый эфир	Изофталевая	> 400	0,53	*9*
27	3,3′,4,4′-Тетрааминодифениловый эфир	4,4′-Оксидибензойная	> 400	0,53	*9*
28	3,3′-Диаминобензидин	4,4′-Оксидибензойная	> 400	0,72	*9*
29	3,3′-Диаминобензидин	Азелаиновая	> 400	0,94 ***	*11*
30	1,3-Диамино-4,6-ди(метиламино)-бензол	Изофталевая	> 400	0,20 ***	*15*
31	3,3′-Диаминобензидин	Себациновая	> 400	0,54 ***	*12*
32	3,3′-Диаминобензидин	1,3-Фенилен-бис-(4-амидобензойная)	> 400	0,50 **	*12*
33	3,3′-Диаминобензидин	1,4-Фенилен-бис-(4-амидобензойная)	> 400	0,40 ***	*12*

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223, (1956).
** Логарифмическая вязкость; измерена в 0,3%-ном растворе в муравьиной кислоте при 30° С.
*** Логарифмическая вязкость; измерена в 0,3%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

Таблица 2. Свойства полибензимидазолов [16]

Полимер	Реагенты		Кристалличность*	Растворимость, вес. %		
	Тетраамин	Кислота		муравьиная кислота	диметилсульфоксид	N,N-диметилацетамид
5	3,3′-Диаминобензидин	Терефталевая	+	2—3	0,5—1	Нерастворим
6	3,3′-Диаминобензидин	Изофталевая	0	5—6	> 20	Частично растворим
10	3,3′-Диаминобензидин	Дифенил-4,4′-дикарбоновая	+	Частично растворим	Нерастворим	Нерастворим
11	3,3′-Диаминобензидин	Дифенил-2,2′-дикарбоновая	0	20	> 20	> 20
7	3,3′-Диаминобензидин	Пиридин-3,5-дикарбоновая	+	10—15	> 20	Частично растворим
8	3,3′-Диаминобензидин	Фуран-2,5-дикарбоновая	+	3—4	> 20	> 20
13	1,2,4,5-Тетрааминобензол	Терефталевая	+	2—3	Нерастворим	Нерастворим
14	1,2,4,5-Тетрааминобензол	Изофталевая	+	5—6	То же	»
12	1,2,4,5-Тетрааминобензол	Адипиновая	+	20	Частично растворим	»

* Кристалличность: (+) — обнаружена, (0) — не обнаружена.

(13). По-видимому, эти изменения связаны с наличием свободного вращения вокруг 1,1′-связи в молекуле бензидина, что уменьшает жесткость цепи. Более жесткий 1,2,4,5-тетрааминобензол вызывает появление кристалличности даже в алифатическом — ароматическом полимере (12), однако его влияние на растворимость в этом случае не так велико, как в полностью ароматических системах.

Другим интересным фактом было образование кристаллического полимера при использовании гетероциклических соединений с двумя сложноэфирными группами, разделенными одним атомом, довольно близкому по строению к некристаллическому полимеру **(6)**, имеющему ту же ориентацию сложноэфирных групп. Повышенная растворимость кристаллического гетероциклического изоориентированного полимера **(7)** в муравьиной кислоте по сравнению с растворимостью некристаллического карбоциклического изоориентированного полимера 6, по-видимому, является результатом дополнительного полиэлектролитного эффекта, обусловленного основными свойствами гетероатома.

О высокой гидролитической стабильности полибензимидазольных структур свидетельствуют следующие данные [5]. Образцы поли-2,2′-(*м*-фенилен)-5,5′-дибензимидазола обрабатывали кипящей 70%-ной серной кислотой в течение 10 *ч*. Высаженный полимер имел ту же логарифмическую вязкость, что и исходный. Аналогично образец этого полимера нагревали в 50 *мл* 25%-ной гидроокиси натрия в течение 10 *ч*; после такой обработки наблюдалось только небольшое уменьшение вязкости полимера.

Высокая термостойкость полибензимидазолов подтверждается сравнением инфракрасных спектров непрогретых и прогретых в атмосфере азота образцов [5]; спектр не меняется даже при выдерживании полимера по 1 *ч* при 400, 500 и 600° С. Марвел и сотр. [5, 6] провели изучение термической деструкции этих полимеров путем измерения потери массы в атмосфере азота при 400, 450, 500, 550 и 600° С, выдерживая образец последовательно при каждой температуре в течение 1 *ч*. Полученные данные приведены в табл. 3. Потери массы в процессе нагревания при 400, 450 и 500° С могут быть обусловлены реакциями концевых групп.

Высокая термостойкость полностью ароматических полимеров подтверждается также данными термогравиметрического анализа [5, 7], приведенными на рис. 1 и 2. Алифатические полибензимидазолы полностью разлагаются при температуре около 470° С, при этом масса полимеров вследствие присутствия алифатических связей С — С начинает уменьшаться уже в области температур 350—400° С.

В то же время полностью ароматические полимеры начинают терять массу при 600° С, а при 900° С потеря массы достигает только около 30%.

Высокая термостойкость полибензимидазолов в инертной атмосфере остается таковой в воздушной, кислородной и окислительной атмосфере [7–9]. При нагревании поли-2,2′-(*о*-фенилен)-5,5′-дибензи-

Таблица 3. **Термостойкость полибензимидазолов в атмосфере азота**

Полимер *	Потеря массы при нагревании в течение 1 *ч*, вес. %					Общая потеря массы, %	Литературный источник
	400° С	450° С	500° С	550° С	600° С		
1	1,1	0,4	0,4	0,4	5,0	7,3	5
5	1,0	1,0	0	1,7	1,0	4,7	5
6	0,6	0	0,4	1,3	2,2	4,5	5
15	0	0,4	0,4	3,7	—	4,5	7
16	0	0,4	1,6	6,0	—	8,0	7
7	0,2	0,8	0,5	1,4	2,7	5,6	5
8	1,4	1,7	2,6	2,3	2,0	10,0	5
9	0,4	0,4	0,8	1,2	3,7	6,5	5
10	0,3	0	0,8	0,3	2,1	3,5	5
11	0	0,5	8,0	8,5	0,5	17,5	5
13	2,8	0,5	1,0	1,9	4,2	10,2	5
14	0,7	1,4	0,3	1,4	1,4	5,2	5

* Химическое строение полимеров см. в табл. 1. Все образцы полимера выдерживали в течение 1 *ч* последовательно при каждой приведенной температуре.

мидазола **15** в атмосфере азота в течение 1 *ч* последовательно при температурах 400, 450, 500 и 550° С потери массы составляют 0;

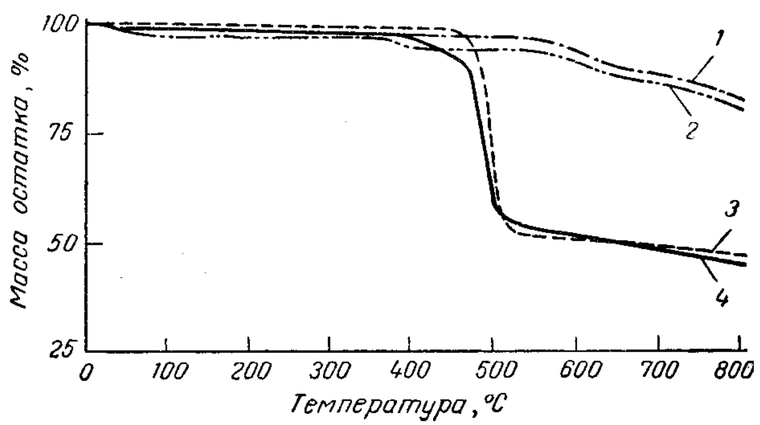
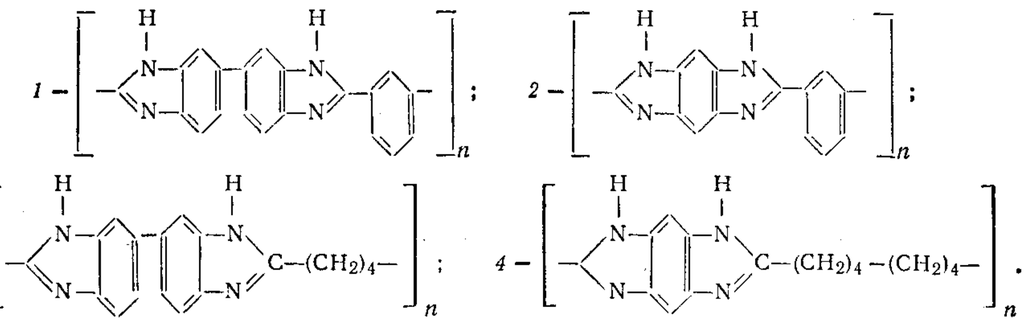


Рис. 1. Термогравиметрический анализ полибензимидазолов в атмосфере азота [7]:



0,4; 0,4 и 3,7%, соответственно. На воздухе в тех же условиях нагревания потери составляют 0, 1,5, 7,0 и 7,6%, соответственно. Аналогично потери массы при нагревании в тех же условиях поли-

2,6′-(*м*-фенилен)-3,5′-дифенилдиимидазолбензола **16** в атмосфере азота составляют 0; 0,4; 1,6 и 6,0%, а на воздухе — 1,0; 4,8; 10,1 и 12,1% соответственно. Даже поли-2,2′-(*м*-фенилен)-5,5-дибензимидазол **6**, потери массы которого в атмосфере азота составляют 0,6; 0; 0,4 и 1,3%, на воздухе теряет 0; 1,7; 5,2 и 7,0% массы соответственно.

Филлипс и Райт [17] исследовали термостойкость поли-2,2′-(*м*-фенилен)-5,5′-дибензимидазола 6 на воздухе, используя термовесы

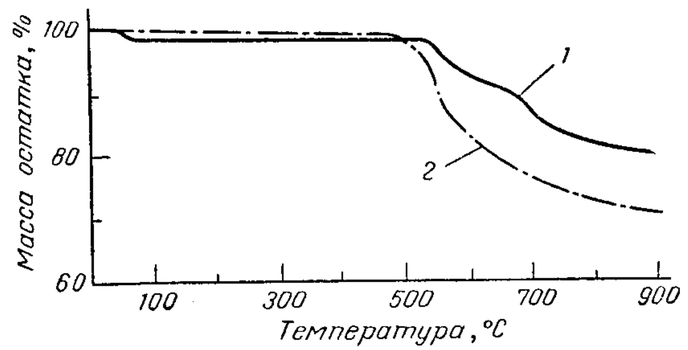
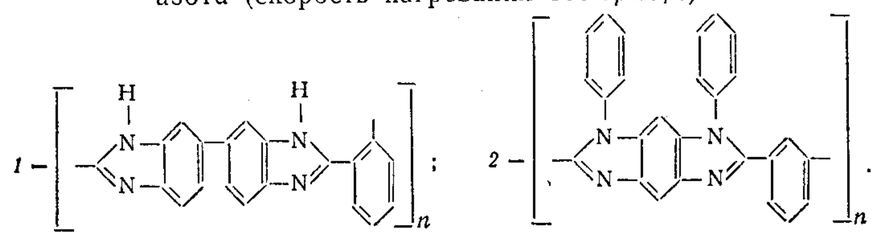


Рис. 2. Термогравиметрический анализ полибензимидазолов в атмосфере азота (скорость нагревания 150 *град/ч*)[7]:



Стэнтона, а также в вакууме и при давлении 300 *мм рт. ст.* кислорода, используя аппаратуру с кварцевой пружиной. Эксперименты проводились при повышении температуры с постоянной скоростью и в изотермических условиях.

В вакууме в области температур от 400 до 700° С при повышении температуры со скоростью около 3 *град/мин* наблюдалось медленное уменьшение массы образца, протекающее с постоянной скоростью; общая потеря массы составляла 13%. Данные эксперимента, в котором температуру повышали ступенчато и образец выдерживали в течение 1 *ч* при каждой температуре, приведены ниже [17]:

Температура, °С	480	530	560	600	665	680	
Потеря массы, %	6,3	0,5	1,3	1,2	0,9	2,6	} всего 12,8

При выдержке в течение 1 *ч* при низких температурах происходила стабилизация образца, т. е. скорость потери массы уменьшалась до нуля, однако при 680° С скорость уменьшения массы в процессе нагревания увеличивалась, при дополнительном прогреве в течение 30 *мин* при этой температуре было зарегистрировано еще 3% потери массы.

Результаты, полученные на воздухе, были совершенно отличны от приведенных выше. При программированном повышении температуры в термовесах Стэнтона наблюдалось быстрое разложение полимера между 500 и 650° С, заканчивавшееся при 650° С его полным улетучиванием. Постоянная скорость потери массы — 0,5% в 1 *ч* была зарегистрирована при прогреве в течение 24 *ч* при 400° С. Скорость уменьшения массы, равная около 9% в 1 *ч*, наблюдалась при 450° С вплоть до 60%-ной степени конверсии; после этого скорость постепенно уменьшалась и после 16 *ч* нагревания при этой температуре образец полностью улетучивался.

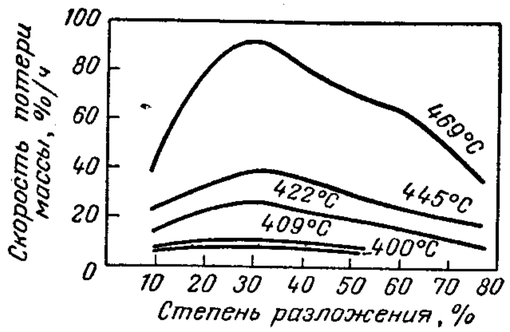


Рис. 3. Зависимость скорости потери массы полимером (6) при давлении кислорода 300 *мм рт. ст.* от степени разложения [7].

Была проведена серия изотермических экспериментов в атмосфере кислорода при температурах от 400 до 470° С. График зависимости скорости потери массы от степени разложения приведен на рис. 3. Кривые имеют максимумы при 30%-ной степени конверсии. Были построены аррениусовские графики для скоростей потери массы при определенных степенях разложения и рассчитаны суммарные энергии активации для различных стадий реакции [17]:

Степень конверсии, %	10	20	30	40	50	60	70
Суммарная энергия активации, *ккал/моль*	32	36	36	36	36	40	39

Скорость реакции до больших глубин превращения может быть описана уравнением $k = 10^9\ e^{-36000/RT}$.

Таким образом, результаты Райта находятся в согласии с результатами ранних работ. Полибензимидазолы имеют высокую термостойкость в инертных атмосферах, но не в воздушной, кислородной и окислительной. Их стабильность на воздухе сравнима со стабильностью сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [18].

Это соответствует результатам термогравиметрического анализа полибензимидазолов на воздухе (рис. 4—6). Между 450 и 500° С наблюдается резкое уменьшение массы, а при 600—650° С происходит полное улетучивание образца [11–13].

В одной из работ сообщалось [19], что полоски пленок полибензимидазолов, помещенные над нагретой до 350—425° С поверхностью, окрашиваются в глубокий пурпурный цвет. Окраска исчезает при удалении пленки от источника тепла. Измерения ЭПР блока полимера [19], хотя и качественные, показали наличие полос поглощения неспаренных электронов, интенсивность которых увеличивается при освещении или нагревании, причем этот процесс является необратимым. Это явление напоминает фотохромизм трифенилимидазолов и является веским доводом в пользу образования радикалов в результате разрыва N—H-связей. Следовательно поведение полибензимидазолов на воздухе может быть легко объяснено термолитической диссоциацией связей N—H при повышенных температурах и последующей атакой образующихся радикалов кислородом.

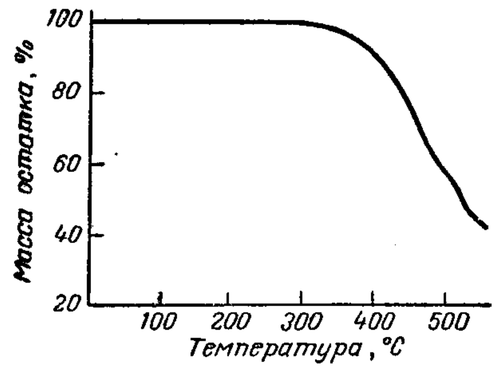


Рис. 4. Термогравиметрический анализ поли-2-2′-октаметилен-5,5′-дибензимидазола [11].

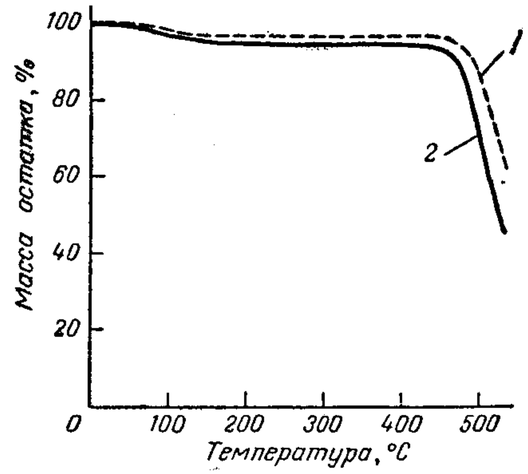
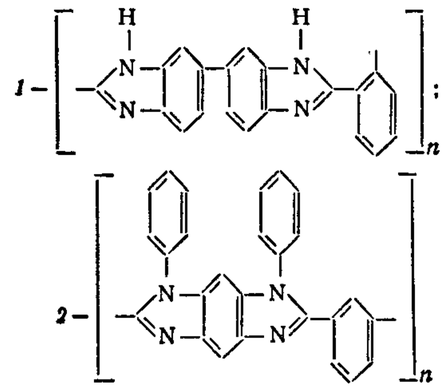
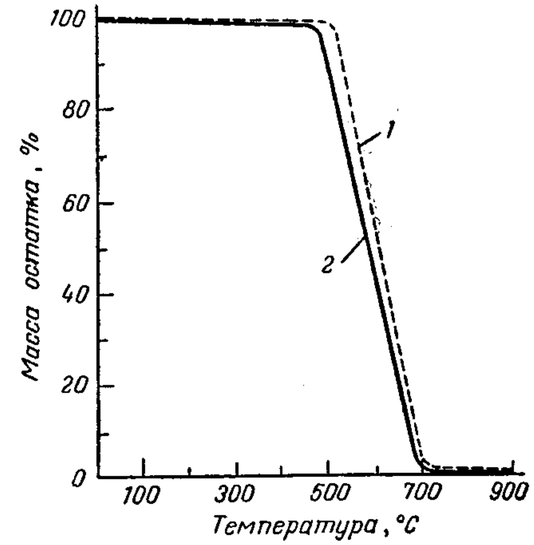


Рис. 5. Термогравиметрический анализ полифениленбензимидазолов [12]:
1 — поли-*п*-фениленбензимидазол; *2* — поли-*м*-фениленбензимидазол.

Термостойкость и высокая стойкость ароматических полибензимидазолов к кислым и основным гидролитическим средам наряду с жесткостью, упругостью и хорошими электрическими свойствами делают их перспективными материалами для использования в качестве адгезивов, покрытий, уплотнительных прокладок, волокон и слоистых пластиков. Использование полибензимидазолов для этих целей и термостойкость материалов на их основе будут рассмотрены в гл. VII.

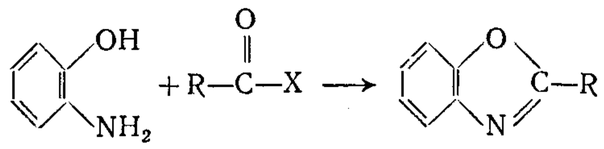
Рис. 6. Термогравиметрический анализ полибензимидазолов на воздухе (скорость нагревания 150 *град/ч*) [13]:





ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ

Производные бензоксазола синтезируют из *о*-оксиаминобензолов и карбоновых кислот или их производных [20–23]:

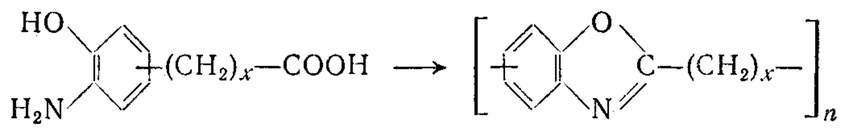


(6)

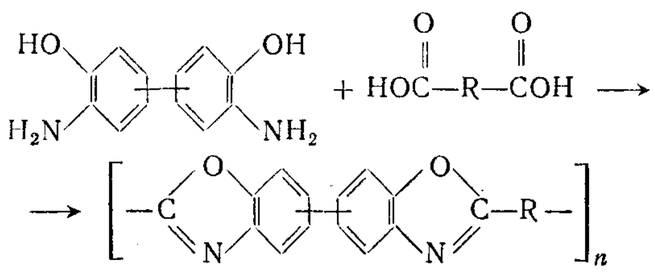
где X = OH, Cl, OR.

Бензоксазолы имеют более низкие температуры плавления, чем бензимидазолы, и обладают как кислотными, так и основными свойствами, а также химически стойки по отношению к кислотам, основаниям и окислителям [20, 23].

Бринкер с сотр. [24] впервые применили общий метод синтеза бензоксазолов к бифункциональным соединениям и нашли, что при гомополиконденсации аминооксифенилалкановых карбоновых кислот, а также при взаимодействии бис-аминооксифенильных соединений с дикарбоновыми кислотами или их производными получаются высокомолекулярные линейные конденсационные полимеры:



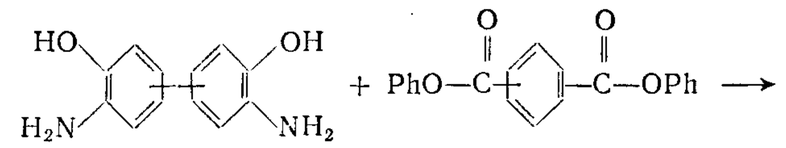
(7а)



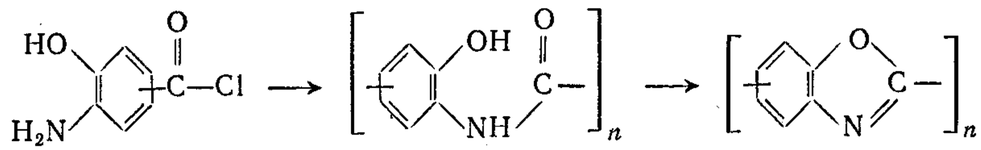
(7б)

Эти полибензоксазолы имели высокие температуры размягчения и их свойства не изменялись при испытаниях в условиях повышенных температур. Кроме того, они обладали исключительной погодостойкостью и стойкостью к гидролизу и окислению при повышенных температурах [22].

Мойером [25] по модифицированному методу Бринкера были синтезированы полибензоксазолы, содержащие повторяющиеся ароматические звенья. Эти полимеры были получены поликонденсацией бис-аминооксифенильных соединений с дифениловыми эфирами ароматических дикарбоновых кислот и поликонденсацией *о*-аминооксибензоилхлорида в растворе пиридина. При этом в последнем случае в качестве форполимера образовывался полиамидофенол, который в результате термической циклодегидратации превращался в полибензоксазол:

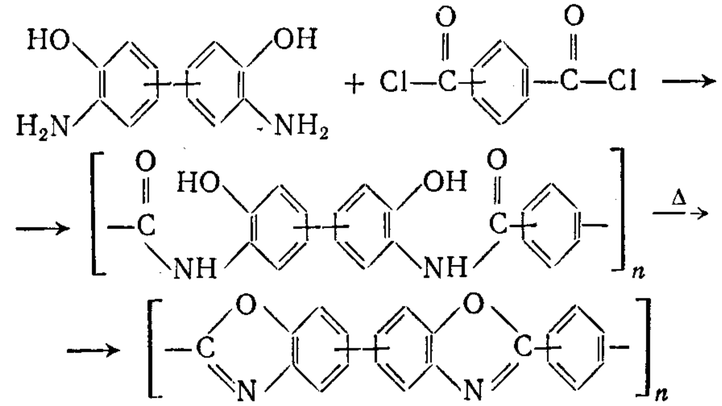


(8а)



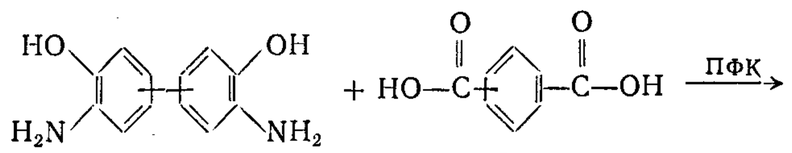
(8б)

Кубута и Накамиски [26] также использовали аналогичную реакцию для получения полностью ароматических полибензоксазолов. В этой работе был применен метод низкотемпературной поликонденсации в растворе (в N,N-диалкиламидах); в качестве мономеров были взяты бис-аминооксифенильные соединения и хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот, а в качестве акцептора кислоты — пиридин. Форполимеры — полиамидофенолы были затем термически циклизованы в полибензоксазолы:



(9)

Ивакура с сотр. [27, 28] недавно получили полибензоксазолы поликонденсацией бис-аминооксифенильных соединений с ароматическими дикарбоновыми кислотами и поликонденсацией *о*-аминооксиароматических кислот в полифосфорной кислоте (ПФК):



(10а)



(10б)

Синтезированные полибензоксазолы приведены в табл. 4. Подобно полибензимидазолам, эти полимеры окрашены и характеризуются исключительной гидролитической стабильностью и высокой термической стойкостью. В отличие от полибензимидазолов они растворимы только в концентрированной серной и полифосфорной кислотах [25–28].

Таблица 4. **Ароматические полибензоксазолы**

Полимер	Амин	Кислота	$T_{пл}$, °C *	$\eta_{лог}$, *дл/г* **	Литературный источник
34	—	3-Амино-4-оксибензойная	>500	1,04	*25*
35	—	4-Амино-5-оксибензойная	>500	0,22	*25*
36	3,3′-Диамино-4,4′-диоксидифенил	Изофталевая	>600	1,22	*25, 26*
37	3,3′-Диамино-4,4′-диоксидифенил	Терефталевая	>600	0,94	*25, 26*
38	3,3′-Диамино-4,4′-диоксидифенил	4-Хлоризофталевая	>600	0,25	*25*

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).
** Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

Мойер [25] исследовал термическую деструкцию полностью ароматических полибензоксазолов путем измерения потери массы в атмосфере азота при 400, 450, 500 и 550° С, выдерживая образец последовательно в течение 1 *ч* при каждой температуре. Его данные (табл. 5) весьма близки к результатам, полученным для полибензимидазолов в аналогичных условиях.

Таблица 5. **Термостойкость полибензоксазолов в атмосфере азота** [7,25]

Полимер *	Потеря массы при нагревании, вес. %				Общая потеря массы, %
	400° С	450° С	500° С	550° С	
34	5	3	5	7	20
35	5	4	5	6	20
36	1,2	2,4	3,8	6	13,4
37	1,1	2,3	3,4	5,8	12,6
38	—	3,2	4,8	7	15,1

* Химическое строение полимера см. в табл. 4. Все образцы полимера выдерживали в течение 1 *ч* последовательно при каждой приведенной температуре.

Результаты измерения термостойкости полностью ароматических полибензоксазолов методом термогравиметрического анализа

в атмосфере азота и на воздухе приведены на рис. 7 (см. также рис. 9) [26]. Как и в случае полибензимидазолов разложение на воздухе и в атмосфере азота начинается приблизительно при температуре 500° С, при этом потеря массы при нагревании до 900° С в атмосфере азота составляет 27%, а на воздухе — 35%.

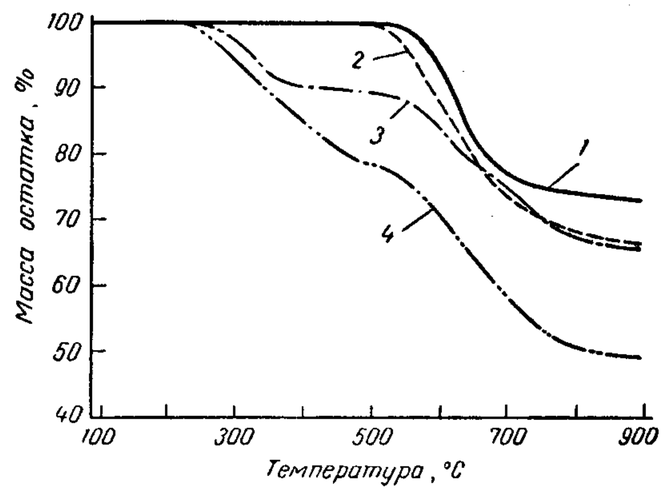
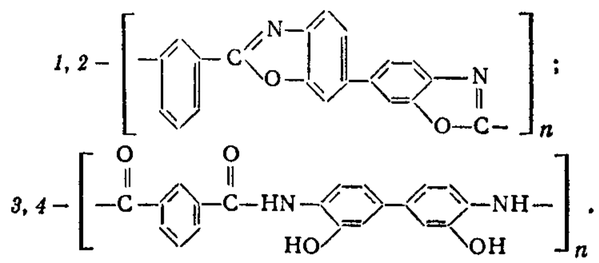


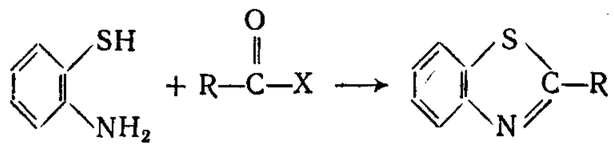
Рис. 7. Термогравиметрический анализ полиамида и полибензоксазола на воздухе (*2, 4*) и в атмосфере азота (*1, 3*). Скорость нагревания 195 *град/ч* [26]:



Как показывает термогравиметрический анализ, ароматические полибензоксазолы сравнимы по термостойкости с полибензимидазолами в атмосфере азота и несколько превосходят их на воздухе. Однако, как уже указывалось выше, полибензоксазолы растворимы только в таких растворителях, как концентрированная серная и полифосфорная кислоты, что затрудняет их переработку в изделия (см. гл. VII).

ПОЛИБЕНЗОТИАЗОЛЫ

Производные бензотиазола синтезируют из *о*-аминотиофенолов и карбоновых кислот или их производных [29–31]:

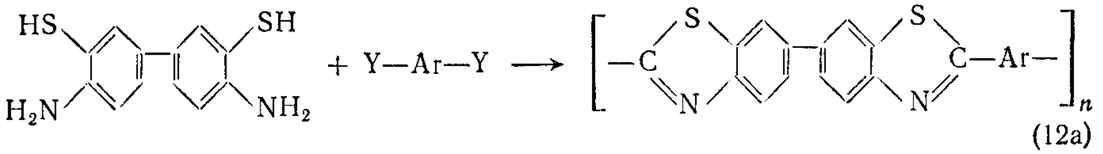


(11)

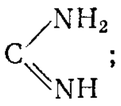
где X = OH, Cl, OR, OAr.

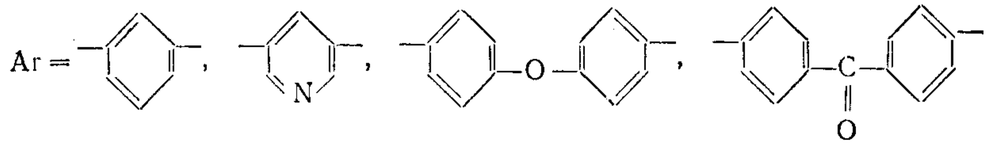
Хотя бензотиазолы, как и бензоксазолы, имеют более низкие температуры плавления, чем бензимидазолы, они обладают кислотными и основными свойствами и устойчивы к действию кислот, оснований и окислителей [29, 30].

Предпринимались многочисленные попытки синтеза полибензотиазолов [32–34]. Высокомолекулярные полимеры были впервые получены Левиным и сотр. [35, 36] поликонденсацией 3,3′-димеркаптобензидина с ароматическими дикарбоновыми кислотами или бензотиазолобразующими производными дикарбоновых кислот и поликонденсацией 3-меркапто-4-аминобензойной кислоты в N,N-диэтиланилине:

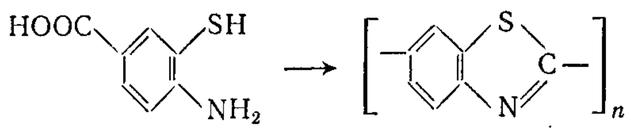


(12а)

где Y = COOH, COOR, $CONH_2$, CN, COCl,  ;

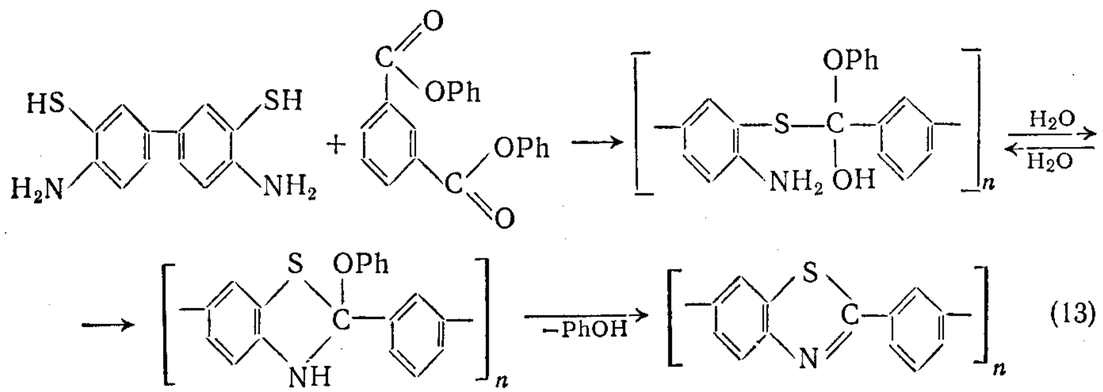
Ar = 

или



(12б)

Левин с сотр. [35, 36] предположили, что реакция протекает по механизму, представленному ниже:



(13)

Второй возможный механизм, аналогичный механизму, предложенному для образования полибензимидазолов (см. стр. 134), маловероятен из-за различия в нуклеофильности меркапто- и аминогрупп.

Высокомолекулярные полибензотиазолы были также получены Ивакурой с сотр. [27, 28] поликонденсацией бис-аминомеркаптофенильных соединений с ароматическими дикарбоновыми кислотами, и поликонденсацией *о*-аминомеркаптоароматических кислот в полифосфорной кислоте при повышенных температурах.

Синтезированные ароматические полибензотиазолы приведены в табл. 6. Аналогично полибензимидазолам и полибензоксазолам эти полимеры окрашены и характеризуются высокой гидролитической стабильностью и высокой термостойкостью. Аналогично полибензоксазолам, но в отличие от полибензимидазолов они растворимы только в концентрированной серной и полифосфорной кислотах [27, 28, 35].

Таблица 6. **Ароматические полибензотиазолы** [27, 28, 35, 36]

Меркаптан	Кислота	Цвет	$T_{пл}$, °C *	$\eta_{лог}$, *дл/г* **
3,3′-Диамино-4,4′-димеркаптодифенил	Изофталевая	Желтый	600	0,51
3,3′-Диамино-4,4′-димеркаптодифенил	Пиридин-3,5-дикарбоновая	Коричневый	600	0,41
3,3′-Диамино-4,4′-димеркаптодифенил	4,4′-Оксидибензойная	Зеленый	500	0,61
3,3′-Диамино-4,4′-димеркаптодифенил	4,4′-Кетодибензойная	Оранжевый	500	0,42
	3-Амино-4-меркаптобензойная	Коричневый	600	1,02

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).
** Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.

Данные определения термостойкости полностью ароматических полибензотиазолов, полученные Левиным [35] методом термогравиметрического анализа на воздухе, представлены на рис. 8. Сравнительно небольшая потеря массы при нагревании на воздухе вплоть до 600° С свидетельствует о высокой термоокислительной стабильности этих полимеров.

Полностью ароматические полибензотиазолы, синтезированные Ивакурой, имеют на воздухе несколько другую термостойкость, которая также определялась методом термогравиметрического анализа [27, 28] (рис. 9). Эти полибензотиазолы по термостойкости близки к полибензоксазолам, имеющим верхний предел стабильности ниже 600° С. Ивакура [28] сравнил термостойкость ароматических полибензимидазолов, полибензоксазолов и полибензотиазолов аналогичного строения и нашел, что их поведение на воздухе практически одинаково (рис. 10).

До выяснения причин различия термостойкости полибензотиазолов, синтезированных разными авторами, можно лишь сделать

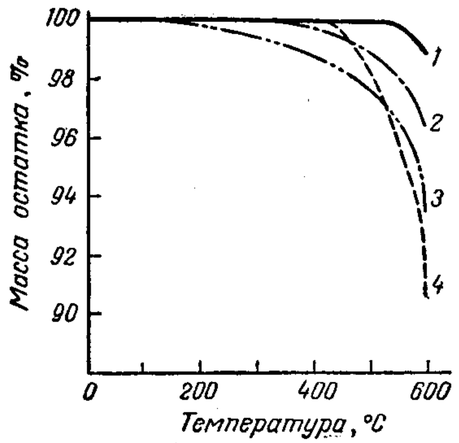
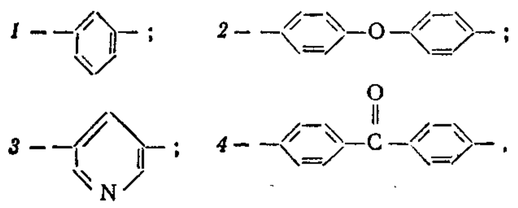


Рис. 8. Термогравиметрический анализ полибензотиазолов на воздухе (скорость нагревания 3,2 *град/мин*)[35]:



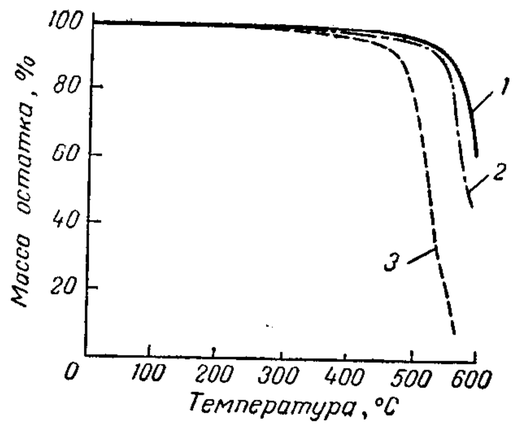
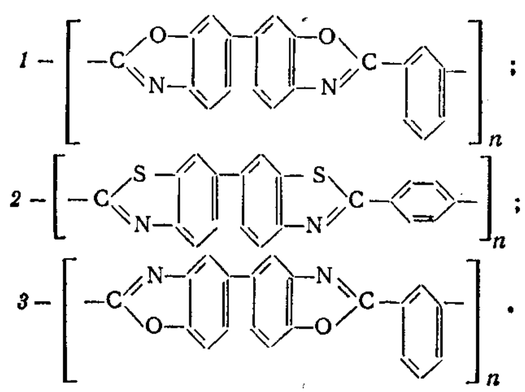


Рис. 9. Термогравиметрический анализ ароматических полибензоксазолов и полибензотиазола [27]:



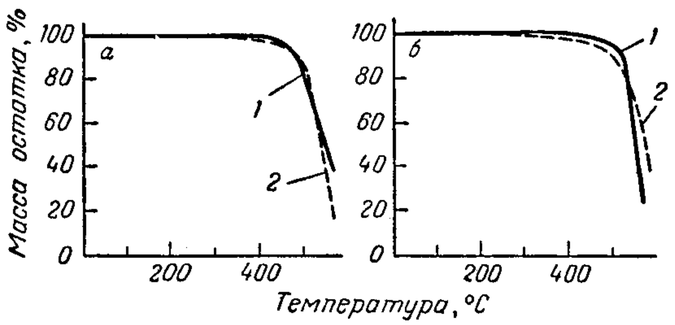


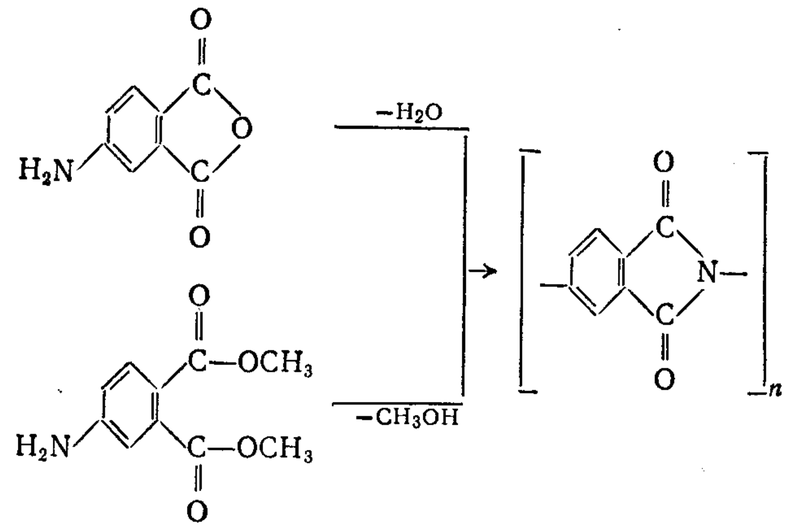
Рис. 10. Термогравиметрический анализ полимеров:
а — поли-2,5(6)-бензимидазол (*1*), поли-2,5-бензоксазол (*2*); *б* — поли-2,6-бензоксазол (*1*) и поли-2,6-бензтиазол (*2*)[28].

вывод о том, что полибензимидазолы, полибензотиазолы и полибензоксазолы по термостойкости незначительно отличаются друг от друга.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ

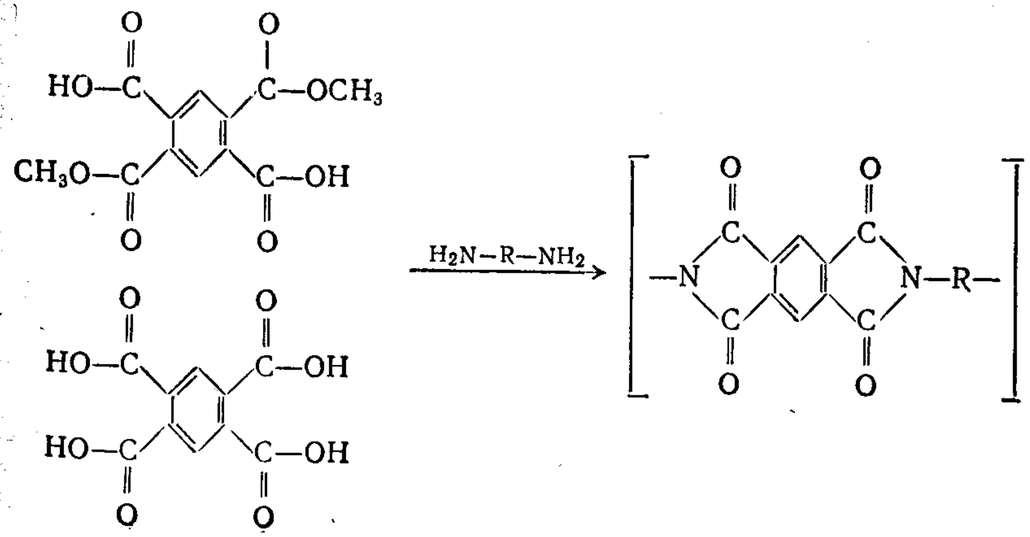
Фталимид является, по-видимому, наиболее широко известным производным изоиндола. Фталимиды — это высокоплавкие кристаллические вещества, обладающие высокой стойкостью к действию кислот и оснований, в связи с чем группировки такого типа представляют большой интерес как возможный структурный элемент высокотермостойких полимеров [37].

По-видимому, первое описание синтеза полиимида принадлежит Богерту и Реншоу [37], которые нашли, что 4-аминофталевый ангидрид и О,О-диметил-4-аминофталат при нагревании выделяют воду и метанол соответственно, образуя полиимид:



(14)

Получение высокомолекулярных полиимидов было впервые описано Эдвардсом и Робинсоном [38]. Эти авторы синтезировали полиимиды путем плавления соли, полученной из диамина и тетракарбоновой кислоты или диамина и диэфира тетракарбоновой кислоты:



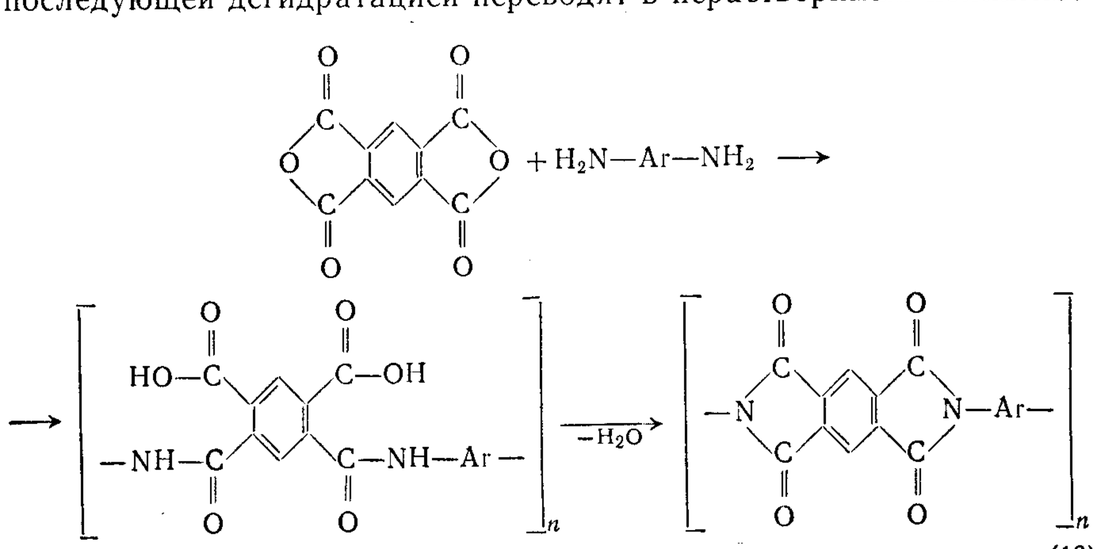
(15)

Вначале получали низкомолекулярный полимер при температурах ниже 150° С, затем этот форполимер нагревали в течение нескольких часов при 250—300° С. Поликонденсацией в расплаве получали полиимиды с температурами плавления достаточно низкими для того, чтобы они оставались в расплавленном состоянии в условиях поликонденсации. Поэтому для получения полиимидов этим методом могут быть использованы только длинноцепные диамины.

Усовершенствование этого солевого метода в расплаве Эдвардсом и Робинсоном для получения высокомолекулярных полимеров заключалось в нагревании форполимера при температурах немного ниже температуры плавления полимера [39] и в использовании смесей пиромеллитового диангидрида и подходящего диамина в водном спирте (этаноле) при низких температурах. Это позволило получить форполимер, который затем подвергали нагреванию [40].

При использовании этих методов высокие молекулярные веса достигались только в случае плавких полиимидов.

Получение неплавких полностью ароматических полиимидов было предметом многих исследований [41—57]. По-видимому, самое раннее описание их синтеза может быть найдено в работе Эдвардса [42, 43]. При взаимодействии ароматического диангидрида с ароматическим диамином в подходящем растворителе образуется промежуточный растворимый форполимер — полиамидокислота, которую последующей дегидратацией переводят в нерастворимый полиимид:



(16)

Растворители, диамины и диангидриды, применяемые при получении полиамидокислот, приведены в табл. 7 и 8 соответственно [44, 45].

Как было показано Сругом с сотр. [44, 45], синтез высокомолекулярных ароматических полиимидов зависит в основном от получения высокомолекулярной полиамидокислоты. В свою очередь, на молекулярный вес полиамидокислоты влияет чистота мономеров, тщательность удаления влаги, выбор растворителя и температура

реакции, которая должна поддерживаться в интервале от низких до средних температур.

Таблица 7. **Растворители, используемые для синтеза полиамидокислот** [42—45]

N,N-Диметилформамид	N-Метил-2-пирролидон
N,N-Диэтилформамид	Пиридин
N,N-Диэтилацетамид	Диметилсульфон
N,N-Диметилметоксиацетамид	Гексаметилфосфамид
N-Метилкапролактам	Тетраметиленсульфон
Диметилсульфоксид	N-Ацетил-2-пирролидон

Таблица 8. **Диамины и диангидриды, используемые для синтеза полиамидокислот** [42—45]

Диамины	
м-Фенилендиамин	Декаметилендиамин
п-Фенилендиамин	3-Метилгептаметилендиамин
4,4′-Диаминодифенилпропан	4,4-Диметилгептаметилендиамин
4,4′-Диаминодифенилметан	2,11-Диаминододекан
Бензидин	1,2-бис-(3′-Аминопропоксиэтан)
4,4′-Диаминодифенилсульфид	2,2-Диметилпропилендиамин
4,4′-Диаминодифенилсульфон	3-Метоксигексаметилендиамин
4,4′-Диаминодифениловый эфир	2,5-Диметилгексаметилендиамин
1,5-Диаминонафталин	2,5-Диметилгексаметилендиамин
3,3′-Диметилбензидин	3-Метилгептаметилендиамин
3,3′-Диметоксибензидин	
2,4-бис-(β-амино-*трет*-бутил)-толуол	5-Метилнонаметилендиамин
бис-(*п*-β-Амино-*трет*-бутилфениловый) эфир	2,17-Диаминоэйкозадекан
бис-(*п*-β-Метил-δ-аминопентил)-бензол	1,4-Диаминоциклогексан
1-Изопропил-2,4-фенилендиамин	1,12-Диаминооктадекан
м-Ксилилендиамин	$H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$
Гексаметилендиамин	Ди(-*п*-аминоциклогексил)-метан
п-Ксилилендиамин	Гептаметилендиамин
Октаметилендиамин	$H_2N(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3NH_2$
Нонаметилендиамин	Пиперазин

Диангидриды
Пиромеллитовый диангидрид
Диангидрид 2,3,6,7-нафталинтетракарбоновой кислоты
Диангидрид 3,3′,4,4′-дифенилтетракарбоновой кислоты
Диангидрид 1,2,5,6-нафталинтетракарбоновой кислоты
Диангидрид 2,2′,3,3′-дифенилтетракарбоновой кислоты
Диангидрид 2,2-бис-(3′,4′-дикарбоксифенил)-пропана
Диангидрид 3,4-дикарбоксифенилсульфона
Диангидрид перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты
Диангидрид бис-(3,4-дикарбоксифенилового) эфира

Исследования, проведенные Уоллохом [45б] показали, что с очень чистыми мономерами и растворителями могут быть получены

полиамидокислоты с $M_n = 55\,000$ и $M_w/M_n = 2{,}4$ и что молекулярный вес можно изменять путем контролируемого отклонения от стехиометрии. Температурные ограничения, по-видимому относятся к трем типам реакций, снижающих молекулярный вес. Это — частичная конверсия в полиимид, сопровождающаяся выделением воды, которая может гидролизовать полиамидокислоту; интенсивное



Рис. 11. Инфракрасный спектр пленки полиамидокислоты (толщина 2,5 *мк*), полученной из 4,4′-диаминодифенилового эфира и пиромеллитового диангидрида и высушенной в течение 2 *ч* при 80 °С[44].

превращение в полиимид выше 100° С, которое помимо гидролиза может вызвать преждевременное высаживание низкомолекулярного полиимида из реакционной смеси и возможное переамидирование с амидными растворителями, нарушающее стехиометрию.

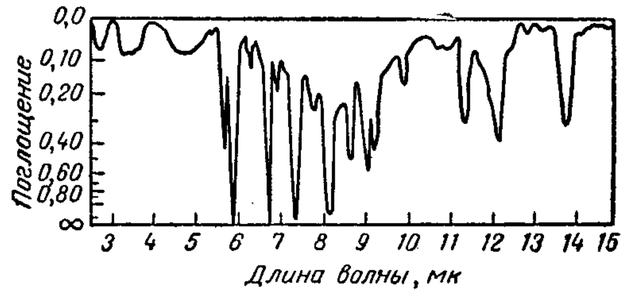


Рис. 12. Инфракрасный спектр полиимидной пленки поли-N,N′-(*n*,*n*′-оксидифенилен-пиромеллитимида (толщиной 2,5 *мк*)[44].

Дегидратацию полиамидокислоты в полиимид проводят как термическим[42, 48], так и химическим методами[43]. Как показал Сруг[45], более удобным методом является частичная сушка растворенной полиамидокислоты в форме изделия (например, пленки, волокна) до высокого содержания полимера (65—75%) и последующий прогрев формованного изделия при 300° С в течение 1 *ч*. Полное превращение полиамидокислоты в полиимид характеризуется исчезновением полосы NH при 3,08 *мк* и появлением характерных полос имидного цикла при 5,63 и 13,8 *мк* (рис. 11 и 12). Химическое превращение полиамидокислоты в полиимид проводится с помощью дегидратирующих агентов, таких, как ангидриды кислот, и катализаторов, таких, как третичные амины. Химические агенты, успешно используемые для превращения полиамидокислот в полиимиды, приведены в табл. 9[45, 53].

Таблица 9. **Химические агенты, применяемые для превращения полиамидокислот в полиимиды**[45, 53]

Ангидриды	
Пропионовый ангидрид	Нафтойный ангидрид
Уксусный ангидрид	Бензойный ангидрид
Масляный ангидрид	Алифатические кетены
Валериановый ангидрид	
Основания	
4-Изопропилпиридин	N-Этилморфолин
N-Диметилбензиламин	N-Метилморфолин
Изохинолин	Диэтилциклогексиламин
4-Бензилпиридин	N,N-Диметилциклогексиламин
N-Диметилдодециламин	4-Бензоилпиридин
Триэтилендиамин	2,4,6-Коллидин
Триметиламин	Пиридин

Используя эти основные методы, были получены не только ароматические полиимиды, но и ароматические полиамидимиды, полиамидоэфиримиды, полигидразидимиды и т. д. Синтезированные полимеры приведены в табл. 10.

Все перечисленные в табл. 10 полимеры были сильно окрашены (от светло-желтого до темно-коричневого цвета) и характеризовались высокой устойчивостью к действию растворителей и высокой термостойкостью[44, 45].

Ароматические полиимиды исследовались весьма интенсивно, причем особое внимание уделялось их поведению при высоких температурах[41, 44, 45, 58—62]. Исследование термостойкости методом термогравиметрического анализа показало, что масса полипиромеллитимидных пленок, полученных на основе ароматических диаминов, лишь незначительно уменьшается при нагревании до 500° С в вакууме и в атмосфере инертных газов[41, 44, 45]. В случае ароматических полипиромеллитимидов, диаминными компонентами которых является *n*-фенилендиамин **40**, *м*-фенилендиамин **39**, бензидин **41**, 4,4′-диаминодифениловый эфир **45**, и 4,4′-диаминодифенилсульфон **46**, выше этой температуры наблюдалось резкое увеличение скорости потери массы, а затем после уменьшения массы на 35% деструкция прекращалась. Масса остатка не изменялась при нагревании вплоть до 1000° С. Полиимиды, полученные из *м*-фенилендиамина **39**, бензидина **41** и 4,4′-диаминодифенилового эфира **45**

Таблица 10. **Ароматические полиамиды**

Полимер	Диамин	Диангидрид	$T_{пл}$, °C *	Литературный источник
39	1,3-Диаминобензол	Пиромеллитовый	> 600	*44, 45, 50, 54, 57*
40	1,4-Диаминобензол	Пиромеллитовый	> 600	*44, 45, 57*
41	4,4′-Диаминодифенил	Пиромеллитовый	> 600	*44, 45, 50, 54*
42	4,4′-Диаминодифенилметан	Пиромеллитовый	> 600	*44, 45, 50, 54*
43	2,2-бис-(4′-Аминофенил)-пропан	Пиромеллитовый	> 500	*44, 45, 50, 54*
44	4,4′-Диаминодифенилсульфид	Пиромеллитовый	> 600	*44*
45	4,4′-Диаминодифениловый эфир	Пиромеллитовый	> 600	*44, 45, 50, 54*
46	4,4′-Диаминодифенилсульфон	Пиромеллитовый	> 600	*44, 45*
47	3,3′-Диаминодифенилсульфон	Пиромеллитовый	> 600	*44, 45*
48	3,4′-Диаминодифениловый эфир	Пиромеллитовый	> 600	*57*
49	2,6-Диаминопиридин	Пиромеллитовый	> 600	*57*
50	1,3-Диаминобензол	Бензофенон-3,3′,4,4′-тетракарбоновой кислоты	> 600	*57*
51	4,4′-Диаминодифениловый эфир	Бензофенон-3,3′,4,4′-тетракарбоновой кислоты	> 600	*57*
52	4,4′-Диаминодифениловый эфир	Нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты	> 600	*57*
53	3,3′-Диаминобензанилид	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
54	3,4′-Диаминобензанилид	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
55	4,3′-Диаминобензанилид	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
56	4,4′-Диаминобензанилид	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
57	Изофтал-(4-аминоанилид-N,N′-1,3-Фени-	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
58	лен-бис-(4-аминобензамид)	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
59	Изофтал-3-аминоанилид	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
60	N,N′-1,3-Фенилен-бис-(4-аминобензамид)	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
61	N,N′-бис-(3-Аминобензоил)-2,4-диаминодифениловый эфир	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
62	N,O-бис-(3-Аминобензоил)-1,4-аминофенол	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
63	бис-(4-Аминофенил)-изофталат	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
64	4,4′-Диаминофенилбензоат	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
65	Резорцин-бис-(4-аминобензоат)	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
66	5,5′-бис-(2-Аминобензотиазол)	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
67	Изофталдигидразид	Пиромеллитовый	> 500	*50, 54*
68	4,4′-Диамино-2,2′-диметилдифенил	Пиромеллитовый	> 500	*58*
69	1,2-бис-(4-Аминофенил)-этан	Пиромеллитовый	> 500	*58*
70	1,3-Диаминобензол	Тримеллитовый	> 500	—

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., I. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

теряют около 1,5% массы при нагревании до 500° С в инертной атмосфере. При нагревании на воздухе до такой же температуры

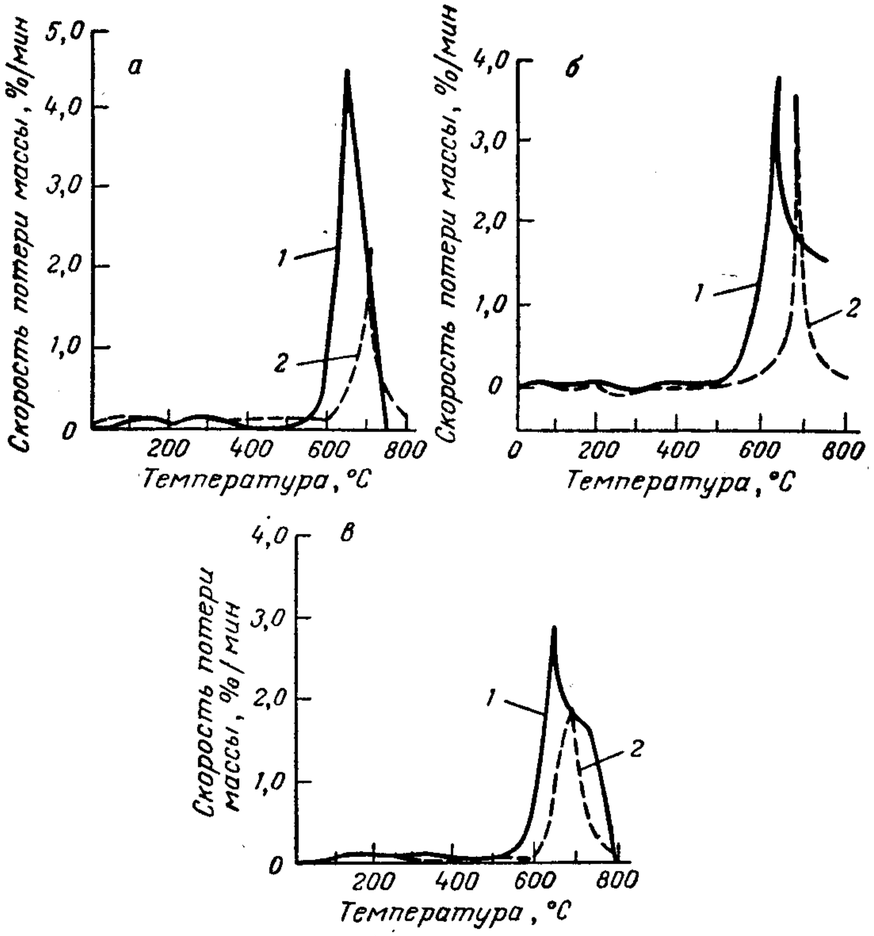


Рис. 13. Термогравиметрический анализ полипиромеллитимидов (скорость нагревания 4 *град/мин*) на основе *м*-фенилендиамина (*а*), бензидина (*б*) и 4,4′-диаминодифенилового эфира (*в*):

1 — на воздухе; *2* — в атмосфере аргона.

эти ароматические полиимиды медленно, но полностью окисляются (рис. 13, 14).

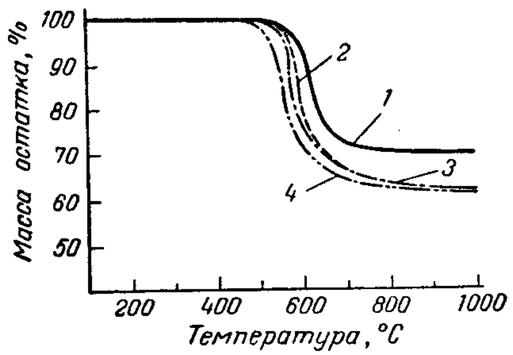
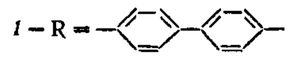
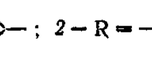
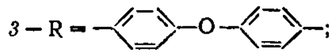
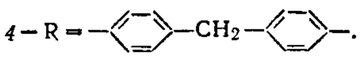


Рис. 14. Термогравиметрический анализ полипиромеллитимидов в атмосфере сухого гелия (скорость нагревания — 3 *град/мин*)[44]:

1 — R =  ; *2* — R =  ;

3 — R =  ;

4 — R =  .

Термостойкость ароматических полиимидов была измерена также изотермическим методом [44, 45]. Ароматические полипиромеллити-

миды на основе 4,4′-диаминодифенилового эфира теряют только 1,5% массы после нагревания в атмосфере гелия в течение 15 *ч* при 400° С, 3% — в течение 15 *ч* при 450° С и 7% — в течение 15 *ч* при 500° С. Потери массы при изотермическом прогреве в атмосфере гелия для полипиромеллитимидов на основе *м*-фенилендиамина

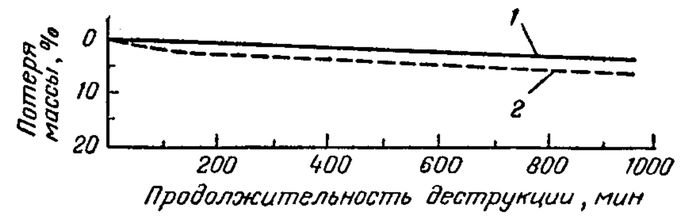
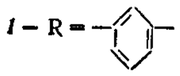
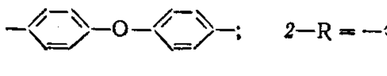
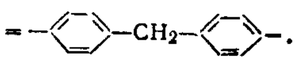


Рис. 15. Потеря массы при изотермической деструкции полипиромеллитимидов при 450° С в атмосфере гелия [44]:

1 — R =  или  ; *2* — R =  .

имеют такие же значения (рис. 15). Дополнительные данные о потере массы в инертной и окислительной атмосферах приведены в табл. 11 и на рис. 16.

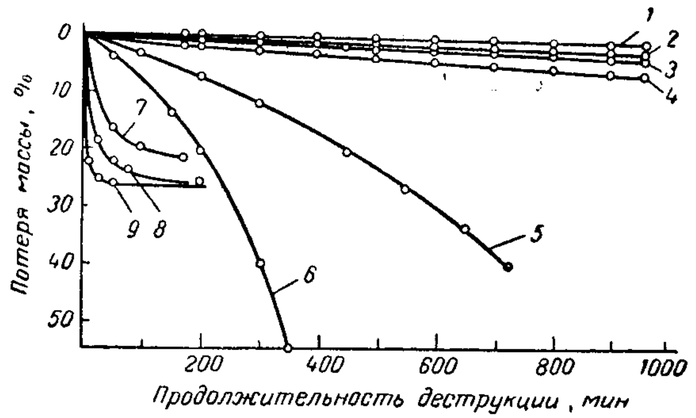


Рис. 16. Потеря массы при изотермической деструкции полипиромеллитимида на основе 4,4′-диаминодифенилового эфира в атмосфере гелия и на воздухе [44]:

1 — 400° С, гелий; *2* — 450° С, гелий; *3* — 400° С, воздух; *4* — 425° С, воздух и 500° С, гелий; *5* — 450° С, воздух; *6* — 500° С, воздух; *7* — 500° С, гелий; *8* — 575° С, гелий; *9* — 550° С, гелий.

Термостойкость ароматических полиимидов интенсивно исследовалась также методом дифференциального термического анализа как на воздухе, так и в атмосфере инертных газов. Нишизаки и Фуками [58] нашли, что для всех ароматических полиимидов в атмосфере азота характерны эндотермы, связанные, по-видимому,

Таблица 11. **Потеря массы при деструкции полипиромеллитимидов в изотермических условиях** [50]

Полимер	Диамин	Потеря массы при 325° С, вес. %			
		100 ч	200 ч	300 ч	400 ч
39	1,3-Диаминобензол	3,3	4,3	5,0	5,6
41	4,4′-Диаминодифенил	2,2	3,6	5,1	6,5
45	4,4′-Диаминодифениловый эфир	3,3	4,0	5,2	6,6
48	3,4′-Диаминодифениловый эфир	3,4	3,8	5,1	7,2
44	4,4′-Диаминодифенилсульфид	4,8	5,8	6,8	7,9
42	4,4′-Диаминодифенилметан	9,4	12,9	14,7	16,8
43	2,2-бис-(4′-аминофенил)-пропан	16,1	26,2	31,0	36,0

Таблица 12. **Данные дифференциального термического анализа полипиромеллитимидов** [58]

(в атмосфере азота при скорости повышения температуры 10° С/*мин*)

Полимер	Диамин	Температура начала поглощения тепла, °С	Температура максимума поглощения тепла, °С
40	1,4-Диаминобензол	500	610
39	1,3-Диаминобензол	460	590
41	4,4′-Диаминодифенил	510	615
28	4,4′-Диамино-2,2′-диметилфенил	490	540
45	4,4′-Диаминодифениловый эфир	490	595
46	4,4′-Диаминодифенилсульфон	420	485
47	4,4′-Диаминодифенилметан	480	550
43	1,2-бис-(4′-Аминофенил)-этан	470	580
49	2,2-бис-(4′-Аминофенил)-пропан	400	430, 485

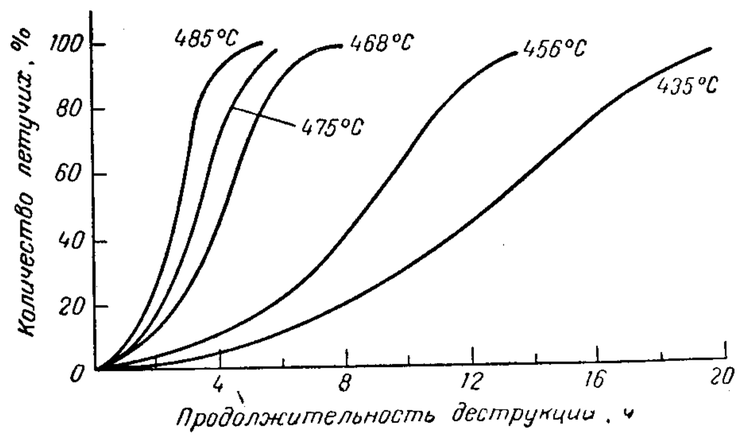


Рис. 17. Термическая деструкция полимера (**45**) при различных температурах на воздухе [59].

с протеканием деструктивных процессов. Температуры начала и максимума поглощения тепла для ряда полипиромеллитимидов приведены в табл. 12. Полиимиды на основе ароматических диаминов начинают разлагаться между 400 и 510° С. Для полимеров, диаминная компонента которых состоит только из бензольных колец, пара-замещение дает более высокие температуры начала разложения и более высокую термостойкость по сравнению с мета-замещением. В тех случаях, когда бензольные кольца диаминной компоненты соединены функциональными группами, такими, как изопропилиденовая и сульфоновая, температуры разложения понижаются до 400—420° С (рис. 17 и 18). Если же бензольные кольца соединены эфирной, метиленовой или этиленовой группой, разложение происходит выше 480° С. Полиимиды по термостойкости располагаются в зависимости от строения диаминной компоненты в следующем порядке [58]:

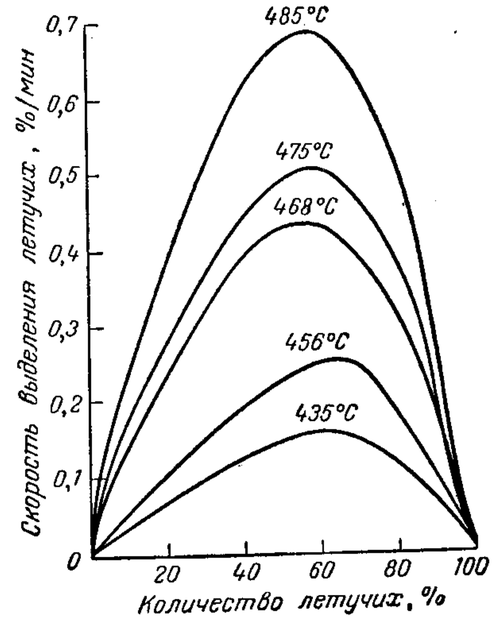
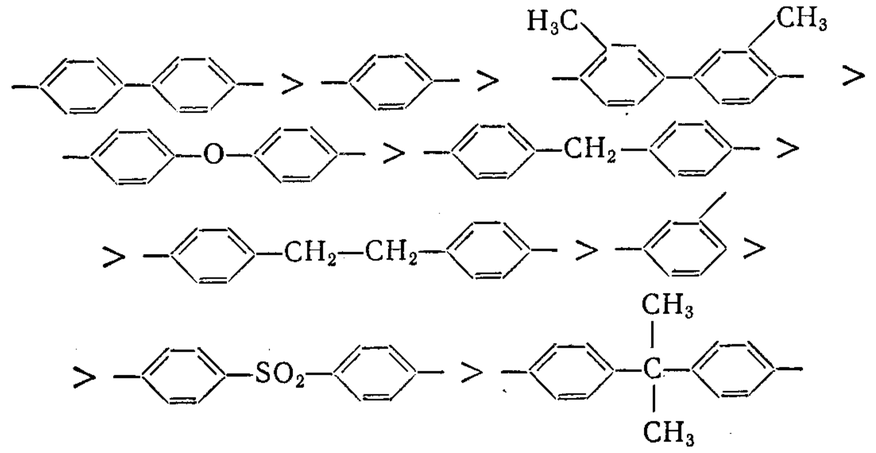


Рис. 18. Скорость термической деструкции полимера (**45**) при различных температурах на воздухе [59].



При проведении аналогичных экспериментов на воздухе было найдено, что реакция окисления экзотермична. По термостойкости в атмосфере кислорода ароматические полиимиды располагаются в порядке, совершенно отличном от порядка, наблюдаемого при прогреве в инертной атмосфере. Полиимиды, содержащие алифатические звенья между ароматическими циклами в диаминной компоненте, окисляются при температурах порядка 230° С. В полимерах, содержащих алкильные заместители в бензольных циклах,

экзотермическая реакция начинается при 320—330° С. Аналогично полимеры, содержащие боковые метильные группы в мостике

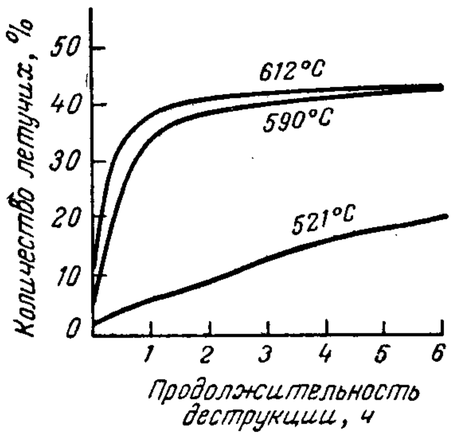


Рис. 19. Термическая деструкция полимера (45) в вакууме при 521—612° С [59].

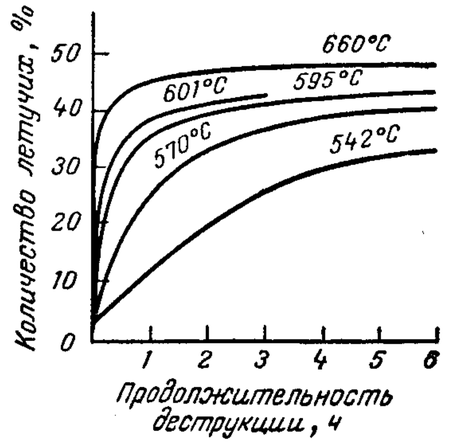


Рис. 20. Термическая деструкция полимера (45) в вакууме при 542—660° С [59].

между циклами, например полиимиды на основе 2,2-бис-(4′-аминофенил)-пропана, разлагаются при 330° С. В тех случаях, когда

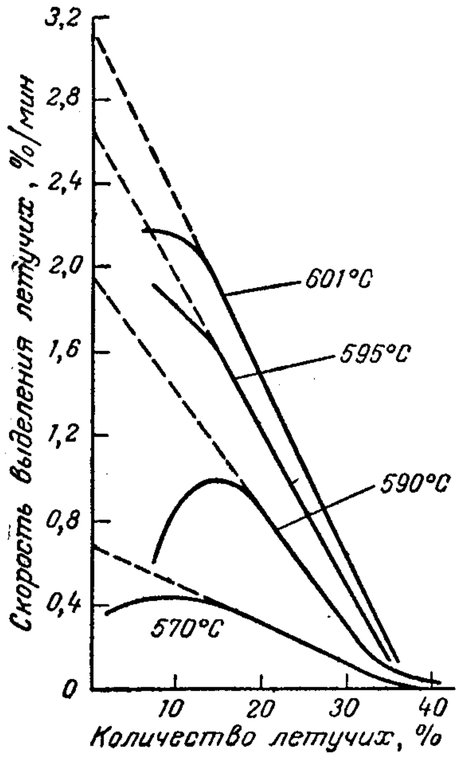


Рис. 22. График Аррениуса для термической деструкции полимера (45) на воздухе [61].

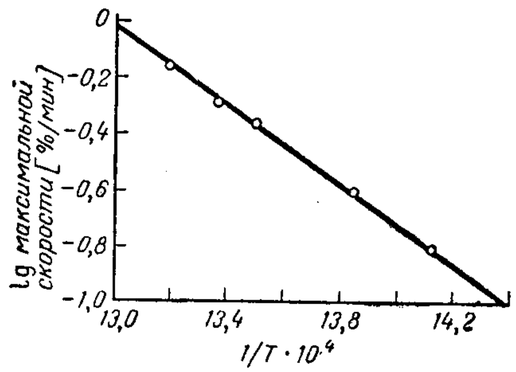


Рис. 21. Термическая деструкция полимера (45) в вакууме при 570—601 °С[59].

бензольные циклы в диаминной компоненте разделены функциональными группами, стабильность определяется природой функциональной группы. Полиимиды, содержащие в качестве соединительного звена сульфоновую группу, разлагаются при 320° С, а полиимиды с простой эфирной группой стабильны вплоть до 400° С.

Наиболее стабильными в окислительной атмосфере являются полиимиды, содержащие *n*-фениленовые группы, в которых имидные циклы связаны или *n*-фениленовыми или 4,4′-дифениленовыми звеньями.

Термическая деструкция полиимидов на воздухе и в вакууме была изучена Бруком [59–61] и Хикоком и Берром [52] методом термогравиметрического анализа в области температур 400—700° С. Было найдено, что ароматические полиимиды стабильны на воздухе приблизительно до 420° С, при более высоких температурах начинается их улетучивание. При 485° С практически полное улетучивание происходит в течение 5 *ч.* В вакууме (10^{-3} *мм рт. ст.*) эти полимеры показывают еще большую термостойкость, характеризующуюся отсутствием заметной потери массы при продолжительном выдерживании при температурах вплоть до 500° С. Выше этой температуры начинается улетучивание, приводящее к образованию хрупкого карбонизированного остатка, масса которого стремится к предельному значению, соответствующему приблизительно 45% массы исходного образца (рис. 19—21). Эти остатки не имеют инфракрасных полос поглощения. По кривым деструкции были рассчитаны скорости улетучивания полимера, а из соотношения Аррениуса были определены энергии активации (рис. 22 и 23) соответственно 33 и 74 *ккал/моль* для деструкции на воздухе и в вакууме (табл. 13).

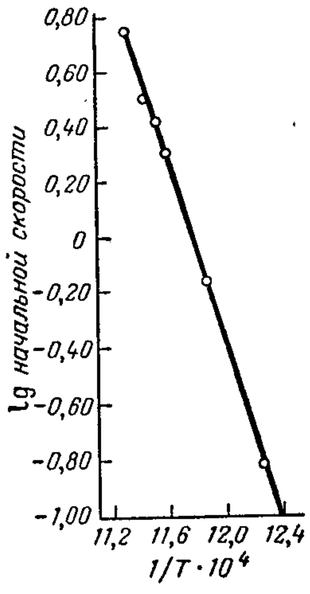


Рис. 23. График Аррениуса для термической деструкции полимера (45) в вакууме [61].

Вид кривых скоростей деструкции этих полимеров в вакууме напоминает аналогичные кривые для политривинилбензола. Исходя из результатов исследования пиролиза полиимидов в вакууме — энергии активации процесса, энергий диссоциации связей и элементарного анализа остатка, сохраняющегося после пиролиза, можно предположить, что первичным процессом, по-видимому, является разрыв имидных связей, за которым следуют вторичные процессы, приводящие к отщеплению CO-групп.

Хикок и Берр [62] проанализировали состав газообразных продуктов деструкции полипиромеллитимида на основе 4,4′-диаминодифенилового эфира, образующихся в замкнутой системе в вакууме при 540° С. Основными продуктами деструкции являются двуокись и окись углерода. (Эти результаты находятся в согласии с предложенным Бруком механизмом термической деструкции ароматических полиимидов.)

Таблица 13. **Скорости и энергии активации термической деструкции полимера 45 на воздухе и в вакууме** [61]

Температура, °С	Общая продолжительность деструкции, *ч*	Суммарное количество улетучившихся продуктов, %	Скорость, % в *мин*		Энергия активации, *ккал/моль*
			начальная (экстраполированная)	максимальная	
		Воздух			
485	5,5	98,4	—	0,685	33
475	5,5	93,3	—	0,510	
468	9,0	98,9	—	0,435	
456	13,5	94,6	—	0,252	
435	20,0	85,6	—	0,157	
		Вакуум			
660	20,0	49,0	*	—	74
612	20,0	45,2	5,620	—	
601	3,0	42,3	3,180	—	
595	10,0	43,3	2,700	—	
590	16,0	43,4	1,990	—	
570	18,0	41,9	0,680	—	
542	18,0	38,6	0,150	—	
521	18,0	32,1	**	—	

* Скорости слишком велики для надежного измерения и экстраполяции.
** При такой низкой температуре деструкция осложнена протеканием побочных реакций.

Ниже приведен состав газообразных продуктов деструкции полимера **45** (пиролиз в вакууме при 540° С в течение 2 *ч*):

	Мол. %
Бензол	0,7
Двуокись углерода	35,1
Окись углерода	58,7
Вода	1,2
Водород	2,6
Аммиак	Следы
Цианистый водород	1,2
Бензонитрил	0,5
Потеря массы образца	34,6 вес. %
Исходная масса образца	0,4382 *г*

Сополиимиды, такие, как амидимиды, эфиримиды и гидразидимиды, характеризуются значительно меньшей термостойкостью. Потеря массы при прогреве в изотермических условиях при 300° С в случае полиамидимида на основе 4,4′-диаминобензанилида и пиромеллитового диангидрида [56] превышает в 2 раза потерю массы полиимида на основе 4,4′-диаминодифенилового эфира **45**. Сообщалось также, что полигидразидимиды, полиэфиримиды и полиамидоэфиримиды ведут себя аналогичным образом (табл. 14). Различие в термостойкости полиимидов и полиамидимидов видно из термогравиметрического поведения этих полимеров. На рис. 24

Таблица 14. **Потеря массы при деструкции сополипиромеллитимидов в изотермических условиях** [63, 64]

Полимер	Диамин	Потеря массы при 325° С, вес. %			
		100 *ч*	200 *ч*	300 *ч*	400 *ч*
56	4,4′-Диаминобензанилид	5,7	8,4	11,9	12,1
55	4,3′-Диаминобензанилид	4,3	7,8	10,8	11,9
54	3,4′-Диаминобензанилид	2,0	4,2	6,9	9,8
53	3,3′-Диаминобензанилид	3,2	6,5	9,8	11,2
57	Изофтал-4-аминоанилид	6,9	9,4	14,4	20,4
58	N,N′-1,3-Фенилен-бис-(4-аминобензамид)	6,0	9,2	12,5	15,6
59	Изофтал-3-аминоанилид	6,8	8,1	10,5	13,2
60	N,N′-1,3-Фенилен-бис-(3-аминобензамид)	6,2	8,3	14,0	20,3
61	N,N′-бис-(3-Аминобензоил)-2,4-диаминодифениловый эфир	24,1	31,5	38,6	44,3
62	N,O-бис-(3-Аминобензоил)-*п*-аминофенол	12,0	17,0	21,0	27,0
63	бис-(4-Аминофенил)-изофталат	3,6	6,7	10,9	15,0
64	4,4-Диаминофенилбензоат	3,3	5,5	7,6	9,7
65	Резорцин-бис-(3-аминобензоат)	9,5	13,3	17,3	27,7

приведены кривые термогравиметрического анализа для полиимида на основе 4,4′-диаминодифенилового эфира **45**, полиамидимида на основе 4,4′-диаминобензанилида **56** и полиамидимида на основе

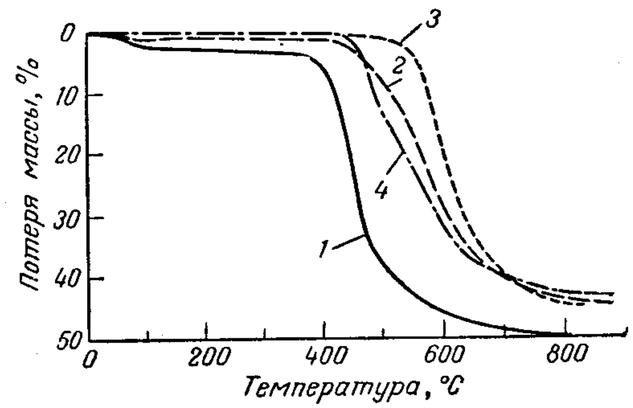


Рис. 24. Термогравиметрический анализ сополиимидов в атмосфере гелия (скорость нагревания 3 *град/мин*) [64]:
1 — ароматический полиамид; *2* — полимер (**56**); *3* — полимер (**45**); *4* — полимер (**70**).

тримеллитового ангидрида **70**. Из рассмотрения этих данных видно, что полиимид в атмосфере гелия начинает терять массу приблизительно при 500° С, в то время как начальный излом кривых для полиамидимидов наблюдается приблизительно на 50—75° С ниже. Для всех полимеров характерна нивелировка кривых после потери 35% начальной массы. Остатки практически не изменяют массы

вплоть до 1000° С. Кроме того, было сообщено, что полиамидимиды, которые исследовались весьма интенсивно [63, 64], в большей степени чувствительны к растворителям и воде и имеют меньшую радиационную стабильность, чем гомополиимид.

Таким образом, основываясь на приведенных данных, можно лишь сделать вывод о том, что ароматические полиимиды по термостойкости в инертных и окислительных средах превосходят полибензимидазолы и полибензоксазолы. Вследствие противоречивости данных о полибензотиазолах оценка их относительной стабильности по отношению к полиимидам пока невозможна.

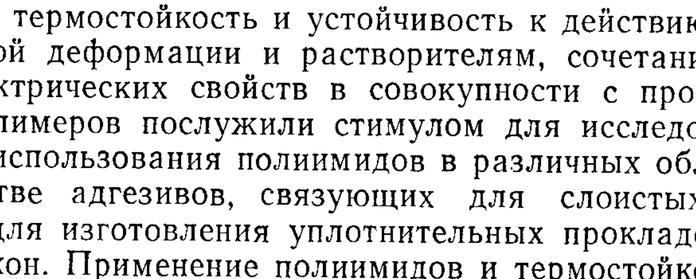
Высокая термостойкость и устойчивость к действию облучения, механической деформации и растворителям, сочетание механических и электрических свойств в совокупности с простотой переработки полимеров послужили стимулом для исследований в направлении использования полиимидов в различных областях техники: в качестве адгезивов, связующих для слоистых пластиков, покрытий, для изготовления уплотнительных прокладок, пен, пленок и волокон. Применение полиимидов и термостойкость изделий из них рассмотрены в гл. VII.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЫ

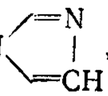
Наиболее интересными гетероциклическими компонентами для получения ароматических гетероциклических полимеров являются 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазольные циклы. Они обладают высокой термостойкостью и гидролитической стабильностью [65, 66]. Кроме того, *n*-фениленовые и 2,5-, 1,3,4-оксадиазольные радикалы по своим спектрам и электронной структуре эквивалентны [67].

Ароматические поли-1, 2, 4,-оксадиазолы

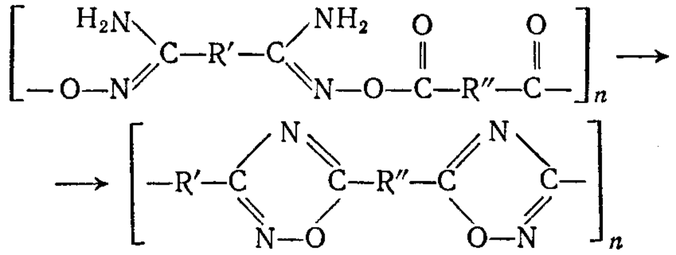
Поли-1,2,4-оксадиазолы были получены термической циклодегидратацией поли-О-ациламидоксимов. Поли-О-ациламидоксимы, в свою очередь, были получены сплавлением диамидоксимов с дикарбоновыми кислотами, сложными эфирами, тиоэфирами или имидазолами, а также методом поликонденсации в растворе дихлорангидридов дикарбоновых кислот с диамидоксимами в подходящих растворителях [68а]:



(17)

где X =  , OR, SR, Cl.

В табл. 15 приведены некоторые полученные поли-О-ациламидоксимы. Эти полимеры были циклодегидратированы термическим или химическим методами в соответствующие поли-1, 2, 4-оксадиазолы (табл. 16:)



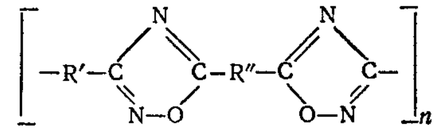
(18)

Таблица 15. **Поли-О-ациламидоксимы** [68а]

Диамидоксим	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	η, *дл/г*	$T_{пл}$, °С ***
Терефталамида	Себациновой	0,43 *	> 300
Себацинамида	Изофталевой	0,64 **	260
Себацинамида	Себациновой	0,20 **	280
Оксамида	Изофталевой	Нерастворим	340
Адипамида	Изофталевой	0,20 **	290
Оксамида	Адипиновой	0,31 **	295
Терефталамида	Изофталевой	1,13 *	> 300
Терефталамида	Терефталевой	Нерастворим	> 300

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,2%-ном растворе в N,N'-диметилацетамиде при 30° С.
** Логарифмическая вязкость; измерена в 0,2%-ном растворе в трифторуксусной кислоте при 30° С.
*** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Таблица 16. **Поли-1,2,4-оксадиазолы** [68а]



R'	*R''*	η *, *дл/г*	$T_{пл}$, °С**
1,4-Тетраметилен	1,4-Тетраметилен	0,30	~ 350
1,3-Фенилен	1,8-Октаметилен	0,25	~ 350
	1,3-Фенилен	0,38	> 400
	1,4-Фенилен	0,45	> 400
1,4-Фенилен	1,8-Октаметилен	0,43	~ 350
	1,4-Фенилен	0,42	> 400

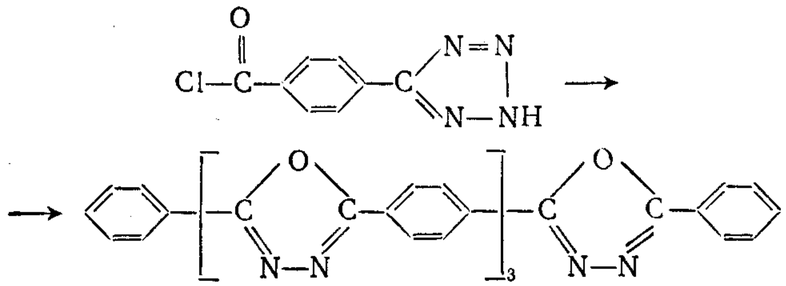
* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30° С.
** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Недавно ароматические поли-1, 2, 4-оксадиазолы были получены путем 1,3-диполярного циклоприсоединения окиси терефталонитрила к терефталонитрилу [68б] и путем твердофазного 1,3-диполярного циклоприсоединения окиси *n*-цианбензонитрила [68с].

Полностью ароматические поли 1,2,4-оксадиазолы растворимы только в сильных кислотах, таких, как трифторуксусная и серная, обладают хорошей гидролитической стабильностью в кислой и основной средах и устойчивы к сенсибилизированному ультрафиолетовым светом окислению [68]. Хотя эти полимеры имеют высокие температуры размягчения и, как сообщалось, стабильны при повышенных температурах, количественные данные об их термостойкости отсутствуют.

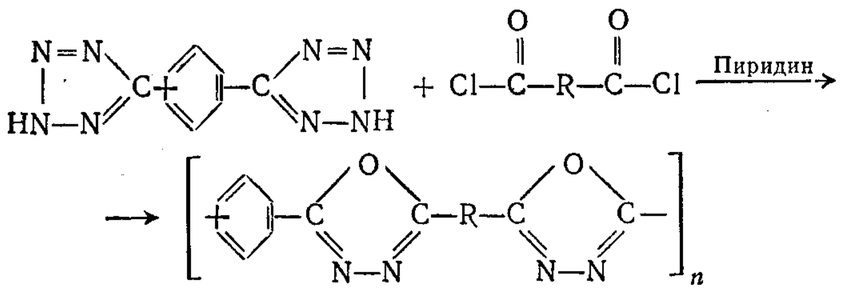
Ароматические поли-1, 3, 4-оксадиазолы

Первый описанный процесс синтеза ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов заключался в 1,3-диполярном присоединении хлорангидридов кислот к тетразолам [67]. Использование *n*-тетразолоилбензоилхлорида в качестве АВ-мономера привело к получению олигомера, состоящего из 9 циклов:



(19)

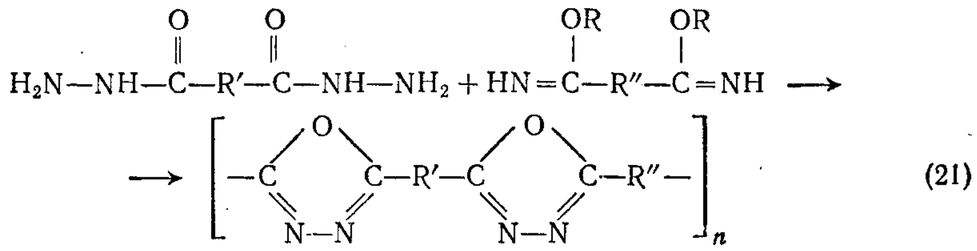
Поли-1,3,4-оксадиазолы были получены также по реакции между *м*- и *п*-фенилендитетразолами и хлорангидридами терефталевой, изофталевой, щавелевой, адипиновой, 4,4′-дифенилдикарбоновой, 2,2′-дифенилдикарбоновой, 3,5-пиридиндикарбоновой и 2,6-пиридиндикарбоновой кислот в пиридине при повышенных температурах [69]:



(20)

Хотя поли-1,3,4-оксадиазольное строение этих полимеров было доказано данными элементарного анализа и инфракрасными спектрами, молекулярные веса оказались слишком низкими для получения из них волокон или пленок.

Высокомолекулярные поли-1,3,4-оксадиазолы, пригодные для переработки в изделия и нанесения покрытий, были получены при проведении реакции бис-иминоэфиров или их солей с дигидразидами дикарбоновых кислот [70, 71]:

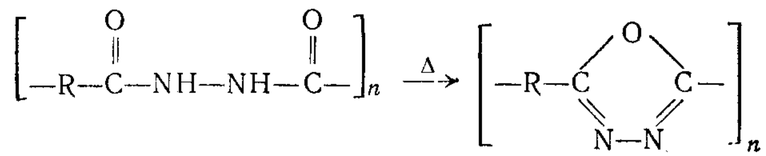


(21)

Поликонденсацию проводят при температурах от 100 до 250° С (предпочтительно при 120—180° С) в таких растворителях, как N,N-диметилформамид и диметилсульфоксид. По этому методу были получены поли-1,3,4-оксадиазолы из дигидразидов янтарной, себациновой и терефталевой кислот и метиловых или этиловых иминоэфиров щавелевой, янтарной, адипиновой, пробковой, *n*-фенилендиуксусной, изофталевой и терефталевой кислот.

Поли-1,3,4-оксадиазолы были также получены циклодегидратацией полигидразидов. Для циклизации использовали такие дегидратирующие агенты, как хлорангидриды и ангидриды кислот, серная кислота, толуолсульфокислота и оксихлорид фосфора, или проводили термическую обработку [72].

Наилучшим методом получения поли-1,3,4-оксадиазолов является термическая циклодегидратация соответствующих полигидразидов [71]:

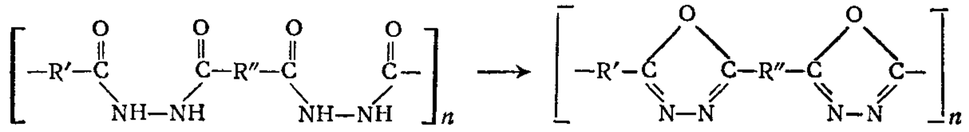


(22)

Как видно из табл. 17, этот метод дает возможность получить целый ряд поли-1,3,4-оксадиазолов. Полимерная цепь может содержать помимо 1,3,4-оксадиазольных звеньев ароматические, гетероциклические и алифатические звенья.

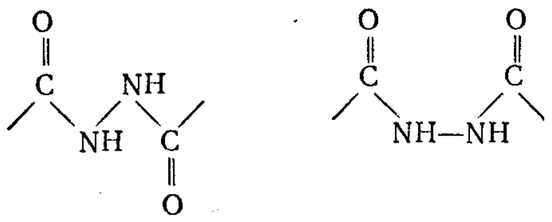
Термическое превращение полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы обычно проводят выше или вблизи температуры стеклования полигидразида в атмосфере азота или в вакууме. Скорость превращения полигидразида в поли-1,3,4-оксадиазол зависит не только от его химического строения, но и от физической структуры полимера [74]. Например, неориентированные пленки или блочный полимер циклодегидратируются в 8—10 раз быстрее, чем ориентированные волокна. С первого взгляда такое поведение кажется несколько необычным, однако, если представить, что в ориентированном полимере (84), по-видимому, большее количество

Таблица 17. **Поли-1,3,4-оксадиазолы, полученные термической циклодегидратацией полигидразидов** [73]



Поли-1,3,4-оксадиазол	R′	R″
71	1,3-Фенилен	1,4-Фенилен
72	1,3-Фенилен	1,3-Фенилен
73	1,3-Фенилен	—
74	1,3-Фенилен	1,4-Тетраметилен
75	1,3-Фенилен	1,8-Октаметилен
76	1,4-Тетраметилен	1,4-Тетраметилен
77	1,8-Октаметилен	1,8-Октаметилен
78	1,3-Фенилен	1,4-Циклогексилен
79	1,3-Фенилен	1,10-бис-(1,3-Феноксилен)-декан
80	1,3-Фенилен	Оксиди-1,4-фенилен
81	1,4-Тетраметилен	1,7-Гептаметилен
82	2,6-Пиразин	—
83	1,3-Фенилен	2,6-Дихлор-1,4-фенилен

полимерных цепей находится в растянутом состоянии и что в неориентированном полимере (**85**) структура полигидразидной цепи ближе к структуре переходного состояния, становится очевидным значительное превышение скорости превращения неориентированных структур по сравнению со скоростью превращения ориентированных структур:



84

85

Была исследована кинетика превращения полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы [74]. Найдено, что реакция протекает по уравнению первого порядка до 80—90%-ной степени превращения. Кинетические данные наряду с термодинамическими характеристиками процесса, определенными обычным путем, приведены в табл. 18.

Для поли-1,3,4-оксадиазолов (**71**), (**73**) и (**74**) с различными заместителями при гидразидных связях удельные константы скорости заметно отличаются друг от друга. Однако значения ΔE_+^+ и ΔS_+^+ для этих полимеров близки, причем ΔS_+^+ положительно. Возможно, это связано с тем, что реакция циклизации во

Таблица 18. **Кинетические и термодинамические характеристики реакции превращения полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы** [74]

Полимер	Температура, °С	k, $сек^{-1}$	ΔE_+^+, *ккал*	ΔS_+^+ (255° С), энтр. ед.
71	255	$6{,}81 \cdot 10^{-6}$	50,4	14,0
	265	$2{,}03 \cdot 10^{-5}$		
	277	$5{,}28 \cdot 10^{-5}$		
	285	$8{,}89 \cdot 10^{-5}$		
72	255	$3{,}06 \cdot 10^{-6}$	62,0	34,2
	265	$1{,}36 \cdot 10^{-5}$		
	277	$4{,}47 \cdot 10^{-5}$		
73	255	$8{,}89 \cdot 10^{-6}$	53,0	16,0
	265	$3{,}40 \cdot 10^{-5}$		
	277	$6{,}81 \cdot 10^{-5}$		
74	222	$2{,}01 \cdot 10^{-5}$	49,0	16,7
	242	$7{,}67 \cdot 10^{-5}$		
	255	$2{,}67 \cdot 10^{-4}$		

* Строение полимера см. в табл. 20.

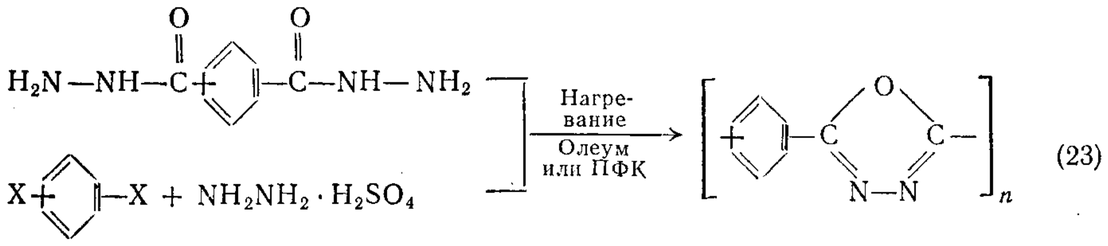
всех случаях протекает в высококристаллических полимерах и является твердофазной. В частности, было показано, что энергия, требуемая для перевода реагентов в переходное состояние, сравнима с энергией решетки кристаллитов, в которых протекает реакция. Это подтверждается также и тем, что поли-1,3,4-оксадиазолы хотя и являются кристаллическими веществами, но по сравнению с исходными полигидразидами имеют совершенно отличные кристаллические решетки и значительно меньшую степень кристаллличности. Поскольку величина энергии кристаллической решетки для этих полигидразидов должна быть одного порядка, различие в значениях ΔE_+^+ должно быть незначительным.

Аналогично были объяснены небольшие различия в величинах ΔS_+^+ и их положительный характер. Хотя в этих реакциях циклические промежуточные соединения образуются из нециклических реагентов, уменьшение упорядоченности системы при переходе от высококристаллического полигидразида в переходное состояние таково, что ΔS_+^+ положительно. Поскольку уменьшение упорядоченности должно быть сравнимым для всех рассмотренных полигидразидов, значения ΔS_+^+ не должны сильно различаться.

Используя те же аргументы, можно объяснить более высокие значения ΔE_+^+ и ΔS_+^+ для реакции образования поли-1,3,4-оксадиазола (**72**), поскольку исходный полигидразид обладает повышенной упорядоченностью вследствие высокой степени кристалличности.

Недавно ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы были получены из бензолдикарбоновых кислот и их производных и гидразина

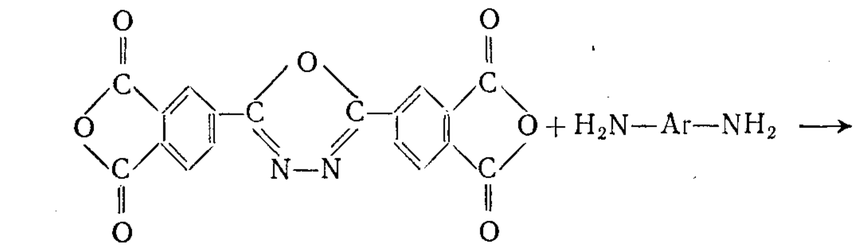
поликонденсацией в растворе в дымящей серной или полифосфорной (ПФК) кислотах [75]:



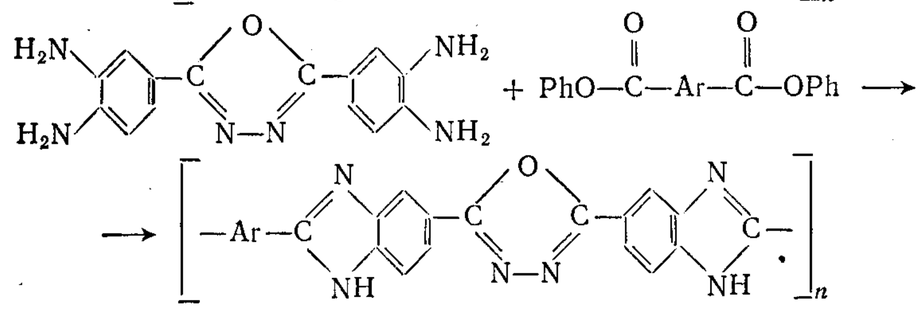
(23)

Поликонденсацию проводили при температурах от 85 до 185° С в течение 0,5—13 *ч* для получения полимеров с молекулярными весами, достаточными для пленко- и волокнообразования. Было найдено, что дымящая серная кислота более предпочтительна по сравнению с полифосфорной кислотой. Терефталевая кислота и ее производные реагируют с гидразином значительно быстрее, чем соответствующие производные изофталевой кислоты.

Как и в случае полиимидов, были получены сополи-1,3,4-оксадиазолы. Недавно был описан синтез сополиимид-1,3,4-оксадиазолов и сополибензимидазол-1,3,4-оксадиазолов [76]. В этой работе для получения сополимеров были использованы соединения, содержащие уже готовый 1,3,4-оксадиазольный цикл:



(24а)



(24б)

В табл. 19 приведены свойства синтезированных поли-1,3,4-оксадиазолов и сополи-1,3,4-оксадиазолов. Эти полимеры характери-

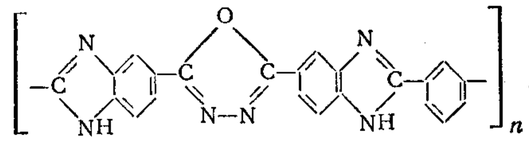
зуются очень высокими температурами плавления, средней степенью кристалличности, высокой гидролитической стабильностью в кислой и основной средах и высокой термостойкостью. Поли-1,3,4-оксадиазолы растворимы только в таких сильных кислотах, как серная, трифторуксусная и полифосфорная, и значительно менее окрашены по сравнению с ранее рассмотренными полиароматическими гетероциклическими системами. Их окраска изменяется от бесцветной до темно-желтой. О высокой гидролитической стабильности поли-1,3,4-оксадиазолов в кислой и основной средах свидетельствует тот факт, что обработка поли-1,3,4-оксадиазола **(71)** 20%-ным раствором серной кислоты или 20%-ным раствором гидроокиси натрия в течение 24 *ч* при 100° С не приводит к изменению молекулярного веса полимера [73].

Таблица 19. **Поли-1,3,4-оксадиазолы и сополи-1,3,4-оксадиазолы**

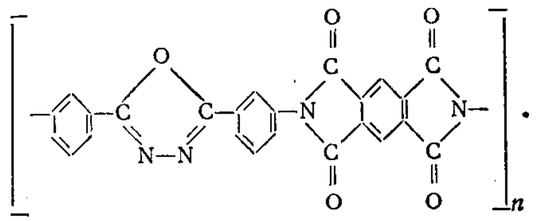
Полимер	Температура плавления, °С	$\eta_{лог}$, *дл/г*	Литературный источник	Полимер	Температура плавления, °С	$\eta_{лог}$, *дл/г*	Литературный источник
71	> 400	1,5	*69,72,73,75*	**79**	170	0,5	*73*
72	> 400	2,2	*71, 73, 75*	**80**	> 400	0,6	*73*
73	> 400	0,6	*73*	**81**	305	1,45	*73*
74	> 400	0,5	*69, 73*	**82**	350	0,36	*73*
75	> 400	0,4	*73*	**83**	350	0,25	*73*
76	320	0,4	*73*	**86** *	> 400	3,8	*73, 75*
77	300	0,25	*73*	**87** **	> 400	1,1	*76*
78	300	0,35	*73*	**88** ***	> 400	1,2	*76*

* Полимер (86): поли-1,4-фенилен-2,5-(1,3,4-оксадиазол).

** Полимер (87):

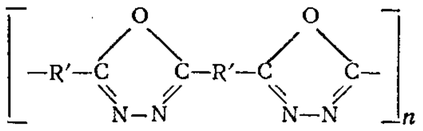


*** Полимер (88):



Термостойкость поли-1,3,4-оксадиазолов исследовали весьма интенсивно. Фрейзер и Сарасон [74] изучали термическое поведение приведенных в табл. 20 полимеров методами термогравиметрического и дифференциального термического анализов на воздухе и в атмосфере азота (табл. 21 и 22 и рис. 25 и 26). Термогравиметрический анализ показал, что для всех поли-1,3,4-оксадиазолов характерна небольшая потеря массы при нагревании от комнатной температуры до 100° С, связанная с удалением адсорбированной

Таблица 20. **Поли-1,3,4-оксадиазолы** [74]



Полимер	R′	R″	Полимер	R	R″
71	1,3-Фенилен	1,4-Фенилен	**75**	1,3-Фенилен	1,8-Октаметилен
72	1,3-Фенилен	1,3-Фенилен			
73	1,3-Фенилен	—	**76**	1,4-Тетраметилен	1,4-Тетраметилен
74	1,3-Фенилен	1,4-Тетраметилен	**77**	1,8-Октаметилен	1,8-Октаметилен

Таблица 21. **Данные термогравиметрического анализа поли-1,3,4-оксадиазолов** [74]

Полимер	$(T_i/T_f)_1^*$	$\Delta_1 = \frac{\Delta W}{W_0}\cdot 100$	$(T_i/T_f)_2^{**}$	$\Delta_2 = \frac{\Delta W}{W_0}\cdot 100$	$(W/W_0)_{700}^{***}$
71	447/560	37,5	—	—	51,8
72	450/560	38,8	—	—	54,7
73	275/355	26,0	355/541	36,0	26,6
74	314/532	44,8	—	—	46,8
75	372/579	64,3	—	—	34,8
76	275/343	9,4	343/508	60,2	26,2
77	290/348	2,0	348/508	86,8	11,4

* Отношение температуры начала деструкции к температуре окончания деструкции; 1-ая стадия.

** То же; 2-ая стадия.

*** Количество полимера (в вес. %), сохраняющегося при 700° С (W — масса образца при температуре T; W_0 — исходная масса сухого полимера).

Таблица 22. **Данные дифференциального термического анализа поли-1,3,4-оксадиазолов** [74]

(эндотермический пик —; экзотермический пик +)

Полимер	
71	−100 (сл), +375 (ср), +505 (с) *
72	−112 (ср), +380 (ср), +505 (с) *
73	−112 (с), +288 (ср) *, +331 (с) **
74	−123 (ср), +343 (ср. пл.) →, +419 (с) *
75	−66 (с), −115 (сл), −258 (сл), +367 (пл) * →, +433 (с) *
76	−130 (с), −278 (с), +333 (с) *, +410 (сл) **
77	−82 (ср), +152 (сл), −249 (с), +324 (с) *, −438 (с) **

* Пик, соответствующий первому излому на кривой ТГА (исключая пик, обусловленный адсорбированной водой).

** Пик, соответствующий второму излому на кривой ТГА (исключая пик, обусловленный адсорбированной водой). Относительные размеры пиков: сл — слабый; ср — средний; с — сильный; пл — плечо; x (пл) → y или $y \leftarrow z$ (пл) — указывает на положение плеча относительно основного пика; при температуре x оно предшествует основному пику, при температуре z оно следует за основным пиком. Основной пик достигает максимума при температуре y.

влаги. Особый интерес представляют поли-1,3,4-оксадиазолы **(71)**, **(72)** и **(73)**, состоящие из бензольных колец и 1,3,4-оксадиазольных циклов.

Полимер **(71)** после потери адсорбированной влаги не изменяется вплоть до 450° С, после чего наблюдается быстрое уменьшение массы, продолжающееся до 560° С. Масса остатка медленно уменьшается при нагревании до 700° С. При этой температуре сохраняется 51% начальной массы. Термогравиметрические кривые, снятые в атмосфере азота и на воздухе, для этого полимера практически совпадают.

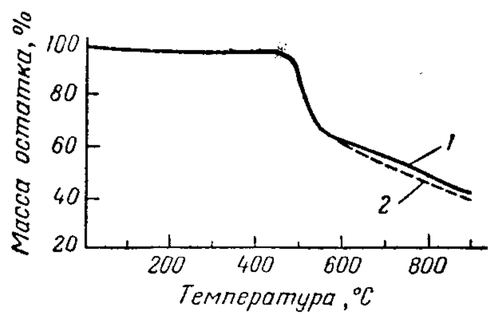


Рис. 25. Термогравиметрический анализ поли-1, 3, 4-оксадиазола **(71)**[74]:

1 — в атмосфере азота; *2* — на воздухе.

Поли-1,3,4-оксадиазол **(72)** ведет себя аналогичным образом. Первый значительный излом термогравиметрической кривой наблюдается приблизительно при 450° С; при этой температуре начинается быстрое уменьшение массы образца, продолжающееся вплоть до 560° С. При 700° С еще сохраняется 54,7% начальной массы как на воздухе, так и в атмосфере азота.

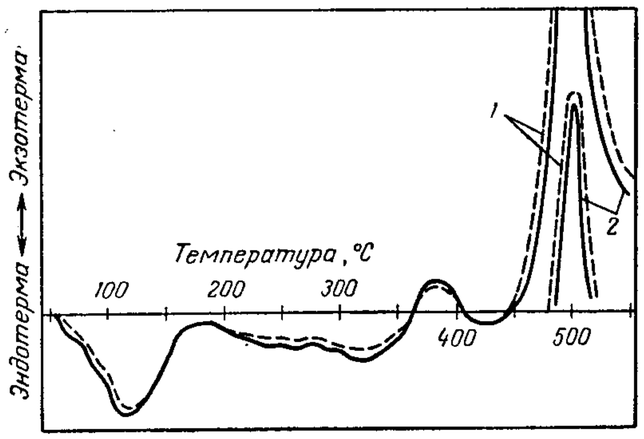


Рис. 26. Дифференциальный термический анализ поли-1, 3, 4-оксадиазола **(71)**[74]:

1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

Для поли-1,3,4-оксадиазола **(73)**, полимерная цепь которого состоит из чередующихся бензольных и бис-оксадиазольных колец, первый излом кривой наблюдается приблизительно при 275° С, при этом происходит быстрое уменьшение массы образца на 26%. Затем следует второй излом кривой при 355° С и быстрая потеря массы вплоть до 541° С. При 541° С образец теряет приблизительно 62% начальной массы и уменьшение массы продолжается

непрерывно при нагревании до 700° С; при 700° С остается только 27% начальной массы.

Различие в поведении поли-1,3,4-оксадиазолов (**71**), (**72**) и (**73**) позволяет предположить, что бис-оксадиазольная структура полимера (**73**) значительно менее стабильна, чем структура, состоящая из чередующихся бензольных и 1,3,4-оксадиазольных колец.

Термогравиметрическое поведение других поли-1,3,4-оксадиазолов (**74**), (**75**), (**76**) и (**77**) отражает присутствие в цепи термически нестабильных алифатических углерод-углеродных связей. Во всех случаях температуры начала разложения ниже 400° С.

Кривые дифференциального термического анализа поли-1,3,4-оксадиазолов характеризуются наличием как экзотермических, так и эндотермических пиков, соответствующих ходу термогравиметрических кривых. Кривые полностью ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов (**71**) и (**72**) имеют экзотермические пики, соответствующие разложению полимеров в области 450—540° С, в которой на термогравиметрических кривых наблюдается максимальная потеря массы. Интересно также отметить, что кривые как дифференциального термического, так и термогравиметрического анализов поли-1,3,4-оксадиазолов идентичны аналогичным кривым для второй стадии деструкции соответствующих полигидразидов (см. гл. III).

Ивакура[75] и Элерс[77] получили аналогичные результаты для полифенилен-1,3,4-оксадиазолов. Полимеры не изменялись при нагревании в атмосфере азота или на воздухе вплоть до 450° С и сохраняли 50% начальной массы при нагревании до 700° С. Ивакура нашел также, что пленка поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола при нагревании при 450° С в течение 2 *ч* на воздухе чернеет и становится хрупкой, однако ее инфракрасный спектр остается без изменений.

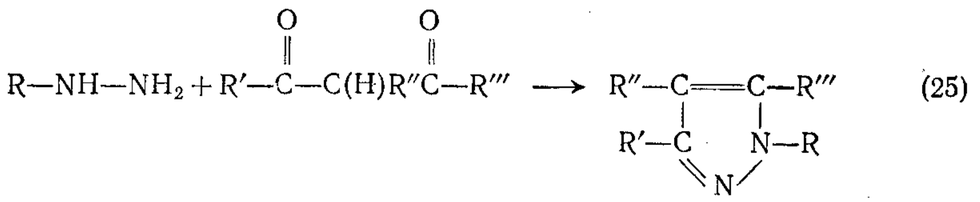
Практически одинаковое термическое поведение поли-1,3,4-оксадиазолов на воздухе и в атмосфере азота позволяет предположить, что процесс деструкции в обоих случаях представляет собой термолитическую реакцию. Полученные в последнее время масс-спектрометрические данные[70] для продуктов разложения 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазола и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола показали, что механизмы процессов их деструкции различны. Для производных 1,3,4-оксадиазола основным процессом является образование молекулярного азота. Если термическое разложение поли-1,3,4-оксадиазолов протекает по этому механизму, то в качестве промежуточного продукта должен образовываться простой полиэфир. Это подтверждается работой Элерса[77], который определил, что среда оказывает аналогичное влияние на термогравиметрический анализ простых полиэфиров и поли-1,3,4-оксадиазолов и термогравиметрические кривые для этих полимеров подобны.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что в инертной атмосфере ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы обла-

дают приблизительно такой же термостойкостью, как и ранее рассмотренные ароматические гетероциклические полимеры. Однако на воздухе или в окислительной атмосфере поли-1,3,4-оксадиазолы превосходят по термостойкости упомянутые выше полимерные системы. Точно так же ароматические гетероциклические сополимеры, содержащие 1,3,4-оксадиазольные циклы, превосходят по термостойкости на воздухе и в окислительной атмосфере другие ароматические гетероциклические сополимеры. Большая термостойкость на воздухе и высокая гидролитическая стабильность в кислой и основной средах обусловили интенсивное изучение возможности применения ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов в качестве волокон и адгезивов. Этот вопрос детально рассматривается в гл. VII.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИПИРАЗОЛЫ

Пиразолы, синтезируемые из производных гидразина и 1,3-дикарбонильных соединений, являются изомерами имидазолов[79]:

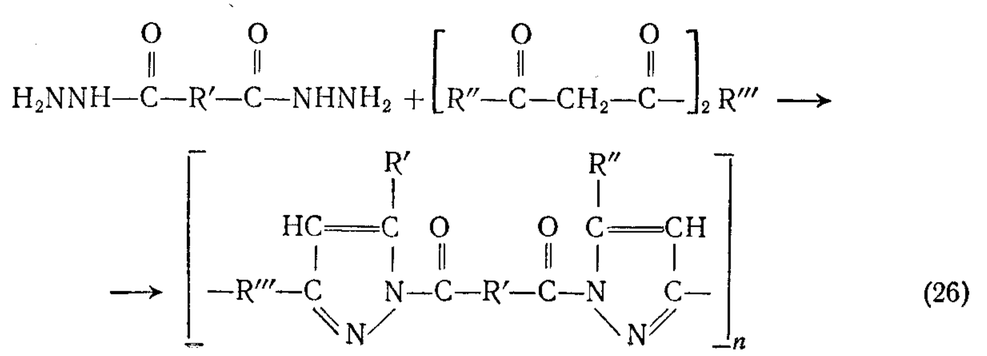


(25)

Хотя пиразолы по сравнению с имидазолами имеют более низкие температуры плавления и менее устойчивы к действию кислот, оснований и окислителей, их химическая и термическая стабильность достаточно высоки, поэтому они представляют интерес в качестве компонентов линейной полимерной структуры, состоящей из ароматических колец и гетероциклов.

Ароматические полипиразолы были впервые синтезированы Коршаком с сотр.[82, 83] реакцией дигидразидов с бис-β-дикетонами в расплаве или методом двухстадийной поликонденсации-циклизации.

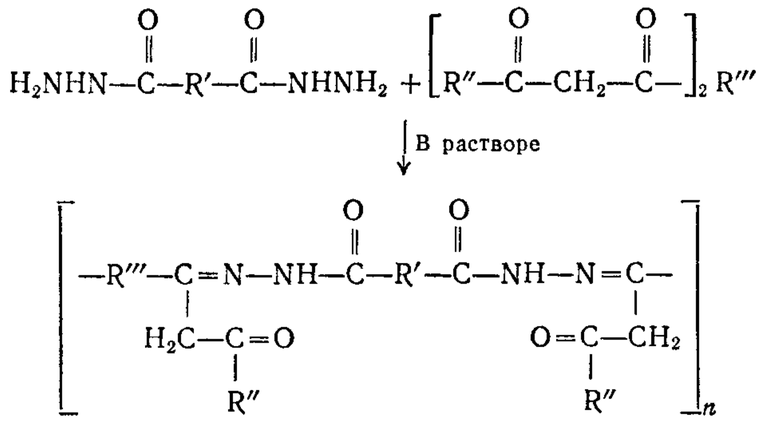
При поликонденсации в расплаве получаются непосредственно полипиразолы:



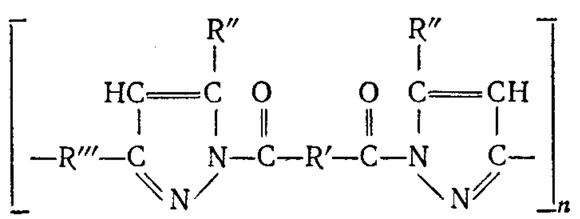
(26)

При двухстадийном методе поликонденсации-циклизации на первой стадии проводят поликонденсацию в растворе, а затем образующийся полигидразон термически циклизуют в расплаве:

1-ая стадия



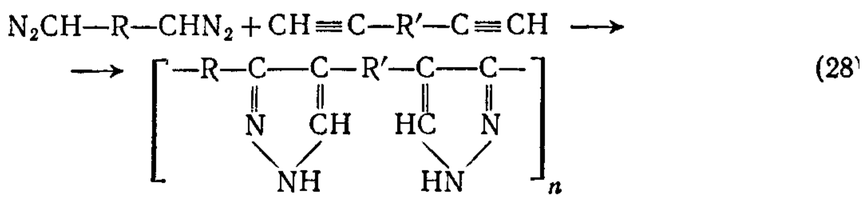
2-ая стадия



(27)

Первые полученные полипиразолы из-за присутствия в полимерной цепи карбонильной группы, образующейся вследствие использования при их синтезе дигидразидов, не представляли особого интереса как высокотермостойкие полимеры.

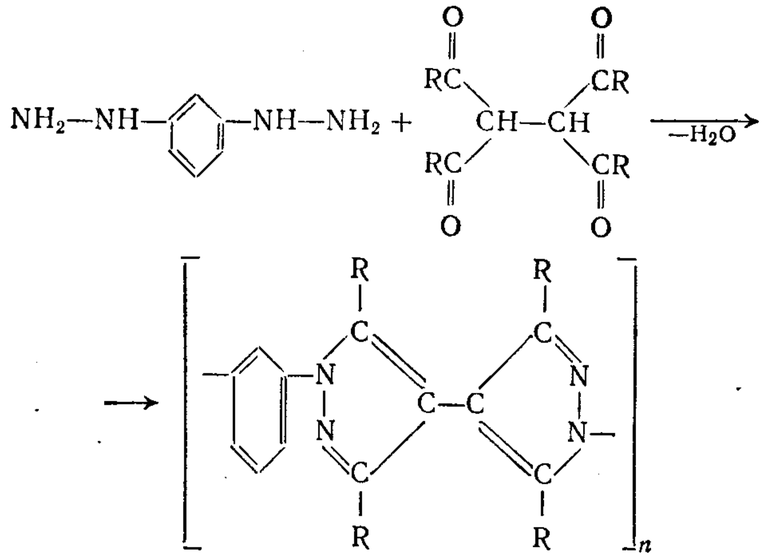
В последующей работе Коршак с сотр.[84] получили полипиразолы по реакции бис-диазосоединений с бис-ацетиленами:



(28)

Полимеры на основе бис-(диазо)-ксилола и *n*-диэтинилбензола являлись окрашенными твердыми веществами с молекулярным весом около 10 000 и высокими температурами плавления.

Недавно было описано[85] получение полифенилпиразолов реакцией 1,3-дигидразинбензола с 1,1,2,2-тетраацилэтанами:



(29)

Полимеры получают нагреванием эквивалентных количеств мономеров в атмосфере азота до 200° С; при этом образуется форполимер, последующая полимеризация которого при нагревании до 350° С в вакууме (~0,1 *мм рт. ст.*) приводит к возрастанию молекулярного веса. На основании спектрофотометрических и масс-спектральных данных было показано, что конечные полимеры имеют бис-пиразольную структуру.

Синтезированные полипиразолы приведены в табл. 23. Ароматические полипиразолы имеют высокие температуры плавления (выше 400° С), сильно окрашены и растворимы только в концентрированной серной кислоте. Их термостойкость исследована лишь в ограниченной степени.

Таблица 23. **Полипиразолы**

Полимер	Диазо- или дигидразинопроизводное	Диэтинильное или дикарбонильное производное	$T_{пл}$, °С *	Литературный источник
89	1,6-бис-(Диазо)-гексан	1,4-Диэтинилбензол	440	*84*
90	1,6-бис-(Диазо)-гексан	Диацетилен	360	*84*
91	1,4-бис-(Диазо)-ксилол	1,4-Диэтинилбензол	500	*84*
92	1,3-Дигидразинбензол	1,1,2,2-Тетраацетилэтан	500	*85*

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Полипиразолы, полученные из *n*-бис-(диазо)-бензола и *n*-диэтинилбензола, не плавятся вплоть до 500° С и стабильны при этой температуре[84]. Результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализов этого полимера не сообщались.

Описан термогравиметрический анализ поли-бис-пиразола, полученного из 1,3-дигидразинбензола и 1,1,2,2-тетраацетилэтана

(рис. 27 и 28) [85]. В атмосфере азота этот полимер не изменяется вплоть до 462° С. При этой температуре наблюдается быстрая потеря массы, продолжающаяся до 579° С. Масса остатка медленно уменьшается при нагревании до 900° С. При этой температуре сохраняется приблизительно 52% начальной массы. На воздухе

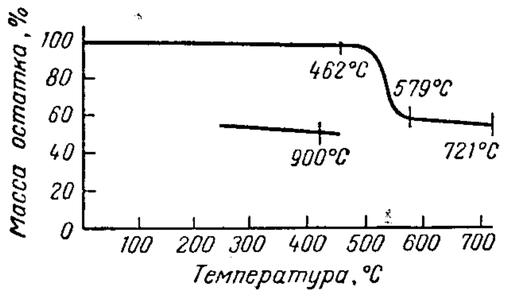


Рис. 27. Термогравиметрический анализ поли-бис-пиразола (**92**) в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*).

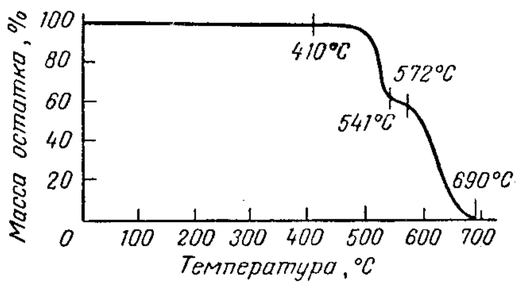


Рис. 28. Термогравиметрический анализ поли-бис-пиразола (**92**) на воздухе (скорость нагревания 3 *град/мин*).

потери массы не наблюдаются вплоть до 410° С. При этой температуре начинается быстрое уменьшение массы, продолжающееся до 541° С. Полное улетучивание образца достигается при 690° С.

Дифференциальный термический анализ этого полимера на воздухе и в атмосфере азота (рис. 29, 30) показывает наличие

Рис. 29. Дифференциальный термический анализ поли-бис-пиразола (**92**) в атмосфере азота (скорость нагревания 10 *град/мин*).

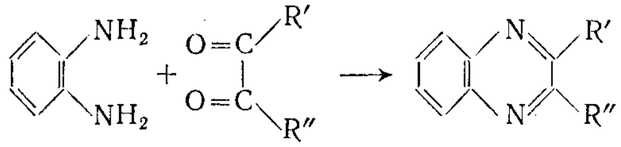
Рис. 30. Дифференциальный термический анализ поли-бис-пиразола (**92**) на воздухе (скорость нагревания 10 *град/мин*).

экзотермических пиков в области температур, при которых наблюдаются основные потери при термогравиметрическом анализе, связанные, по-видимому, с протеканием реакций разложения.

На основании этих весьма ограниченных данных по термическому поведению ароматических поли-бис-пиразолов можно полагать, что эти полимеры имеют примерно такую же термостойкость, как и ранее рассмотренные ароматические гетероциклические полимеры; они так же чувствительны к действию окислителей, как и полиимиды, полибензимидазолы и полибензоксазолы.

ПОЛИХИНОКСАЛИНЫ

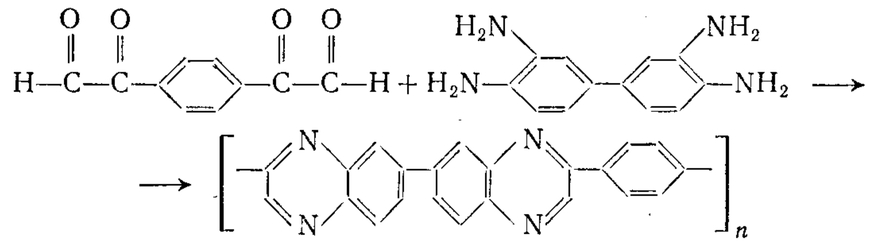
Хиноксалины или бензопиразины, синтезируемые из *о*-фенилендиаминов и 1,2-дикарбонильных соединений, обычно представляют собой высокоплавкие стабильные кристаллические вещества с необычайно высокой стойкостью к действию кислот, оснований и окислителей [86]:



(30)

Они интересны как возможные структурные звенья в высокотермостойких полимерах.

Высокомолекулярные полихиноксалины были недавно получены поликонденсацией тетракарбонильных соединений, таких, как 1,4-диглиоксальбензол, с тетрааминами, например с 3,3′-диаминбензидином, в расплаве или растворе при повышенных температурах [87–90]:



(31)

При поликонденсации в расплаве смесь мономеров нагревают до 375° С в две стадии, так же как при синтезе полибензимидазолов. При поликонденсации в растворе мономеры нагревают в гексаметилфосфамиде при 100—200° С в течение 3 *ч*, после чего выделенный полимер (форполимер) нагревают при 350—400° С и пониженном давлении.

Полимеры, синтезированные этими методами, приведены в табл. 24. Все полихиноксалины в значительной степени окрашены,

Таблица 24. **Полихиноксалины**

Полимер	$T_{пл.}$, °С *	Литературный источник
Поли-2,2′-(1,4-фенилен)-6,6-дихиноксалин	>500	*87, 88, 90*
Поли-2,2′-(1,4-фенилен)-6,6′-оксидихиноксалин	>500	*89, 90*
Поли-2,2′-(1,3-фенилен)-6,6′-дихиноксалин	>500	*89, 90*
Поли-2,2′-(1,3-фенилен)-6,6′-оксидихиноксалин	>400	*89, 90*
Поли-2,2′-(4,4′-оксидифенилен)-6,6′-дихиноксалин	>400	*89, 90*
Поли-2,2′-(4,4′-оксидифенилен)-6,6′-оксидихиноксалин	>400	*89, 90*

* См. R. G. Beaman, F. B. Cramer, J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

показывают только следы кристалличности и растворимы лишь в концентрированной серной кислоте. Полихиноксалины, содержащие в полимерной цепи гибкие звенья, такие, как простая эфирная группа, растворимы в гексаметилфосфамиде.

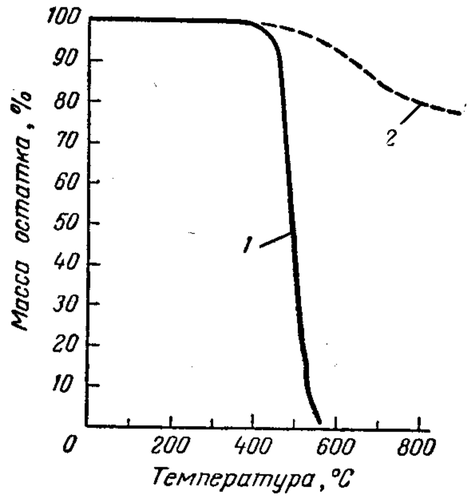


Рис. 31. Термогравиметрический анализ поли-2,2′-(1, 4-фенилен)-6,6′-дихиноксалина (скорость нагревания 1,5 *град/мин*):
1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

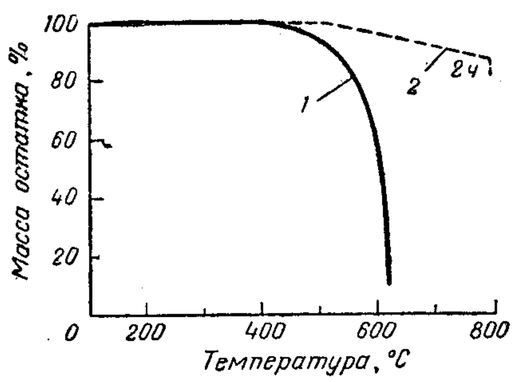
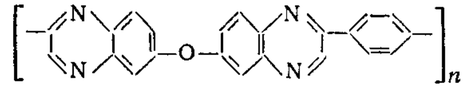


Рис. 32. Термогравиметрический анализ (скорость нагревания 2 *град/мин*):



1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

Термогравиметрический анализ на воздухе и в атмосфере азота [87–90] показывает, что полихиноксалины ведут себя так же, как

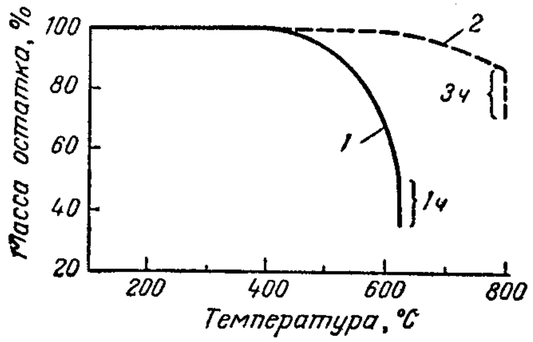
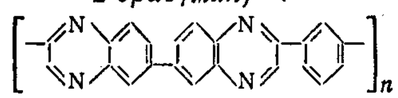


Рис. 33. Термогравиметрический анализ (скорость нагревания 2 *град/мин*) [89]:



1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

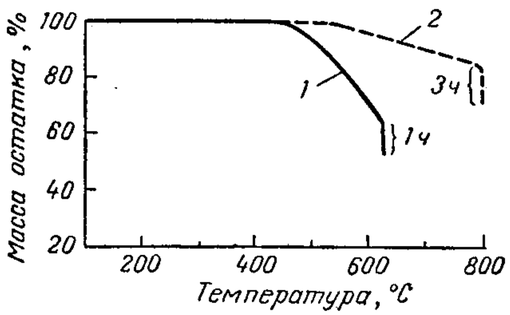
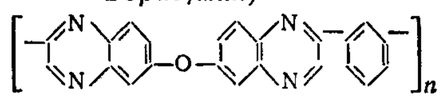


Рис. 34. Термогравиметрический анализ (скорость нагревания 2 *град/мин*) [89]:



1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

и большинство ароматических гетероциклических полимеров (рис. 31—36). В атмосфере азота существенных изменений не наблюдается вплоть до 400—500° С. В этой области температур начинается медленное уменьшение массы, продолжающееся до 900° С.

При этой температуре еще сохраняется 60—80% начальной массы. На воздухе до 400—500° С полимеры ведут себя аналогично, однако выше этих температур начинается быстрая потеря массы, продолжающаяся до 550—700° С и завершающаяся полным улетучиванием полимеров.

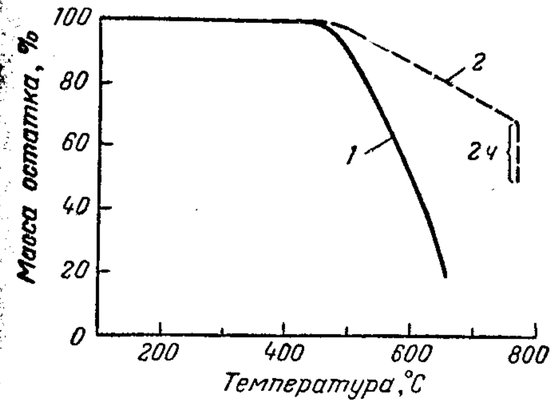
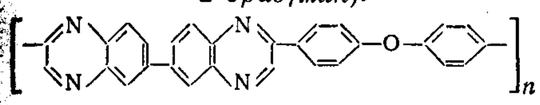


Рис. 35. Термогравиметрический анализ (скорость нагревания 2 *град/мин*):



1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

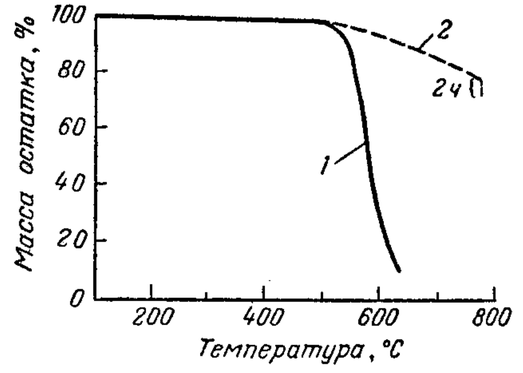
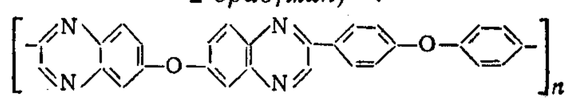


Рис. 36. Термогравиметрический анализ (скорость нагревания 2 *град/мин*) [89]:



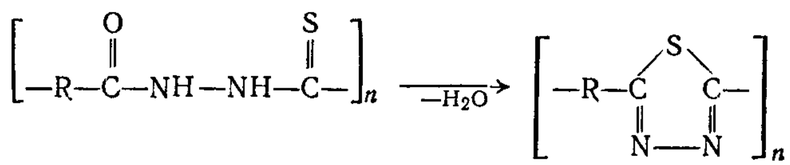
1 — на воздухе; *2* — в атмосфере азота.

Таким образом, полихиноксалины имеют такую же термостойкость, как и ранее рассмотренные ароматические гетероциклические полимеры, за исключением поли-1,3,4-оксадиазолов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИ-1, 3, 4-ТИАДИАЗОЛЫ

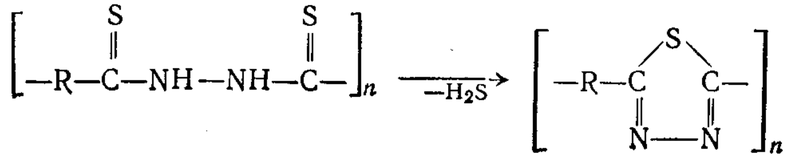
1,3,4-Тиадиазольный цикл подобно 1,3,4-оксадиазольному циклу представляет интерес как структурный элемент для линейных полимеров, содержащих ароматические кольца и гетероциклы. Так же, как и кислородный аналог, этот гетероцикл обладает высокой термостойкостью и исключительной гидролитической стабильностью [91, 92].

Поли-1,3,4-тиадиазолы были получены термической циклодегидратацией полиоксатиагидразидов [93]



(32)

и циклодегидросульфидированием полидитиагидразидов [93]

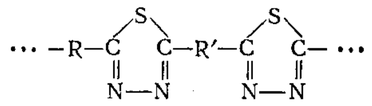


(33)

Реакции циклодегидратации и циклодегидросульфидирования проводят при повышенных температурах в атмосфере азота или в вакууме. Скорость превращения полиоксатиагидразидов и полидитиагидразидов в поли-1,3,4-тиадиазолы значительно превышает скорость превращения полигидразида в поли-1,3,4-оксадиазол. При 250° С превращение полигидразида в поли-1,3,4-оксадиазол протекает в течение нескольких часов, в то время как превращение полиоксатиагидразида и полидитиагидразида в поли-1,3,4-тиадиазол происходит по существу за несколько минут [93].

В табл. 25 приведены синтезированные поли-1,3,4-тиадиазолы. Эти полимеры характеризуются очень высокими температурами плавления, средней степенью кристалличности, высокой гидролитической стабильностью в кислой и основной средах и высокой термостойкостью. Поли-1,3,4-тиадиазолы растворимы в таких сильных кислотах, как серная кислота и метансульфокислота, и подобно поли-1,3,4-оксадиазолам значительно менее окрашены по сравнению с другими ранее рассмотренными ароматическими гетероциклическими полимерами. Их окраска изменяется от бесцветной до глубоко желтой [93].

Таблица 25. **Поли-1,3,4-тиадиазолы**[93]



Полимер	R	R′	$T_{пл.}$ °С	$\eta^{**}_{лог}$, *дл/г*
93	1,3-Фенилен	1,5′-Дифенилен	300	0,26
94	1,3-Фенилен	1,4-Циклогексилен	375	0,70
95	1,3-Фенилен	2,4-Пиридилен	375	0,24
96	1,3-Фенилен	3,5-Пиридилен	375	0,56
97	1,3-Фенилен	2,5-Дихлор-1,4-фенилен	375	0,28
98	1,3-Фенилен	—	300	0,14
99	1,3-Фенилен	1,3-Фенилен	375	0,60
100	1,3-Фенилен	1,4-Фенилен	375	0,50
101	1,3-Фенилен	1,4-Тетраметилен	375	—
102	1,3-Фенилен	1,18-Октадецилен	375	—
103	1,4-Фенилен	1,4-Фенилен	375	0,14
104	2,5-Дихлор-1,4-фенилен	2,5-Дихлор-1,4-фенилен	375	0,28
105	1,4-Циклогексилен	1,4-Циклогексилен	375	0,35
106	1,4-Фенилен	1,4-Фенилен	375	0,20

* См. R. G. Beaman, F. B. Cramer, J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).
** Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в метансульфокислоте при 30°С.

О большой гидролитической стабильности поли-1,3,4-тиадиазолов в кислой и основной средах свидетельствует тот факт [93], что поли-1,3,4-тиадиазол (**99**) не меняет молекулярного веса после обработки 20%-ным раствором серной кислоты или 20%-ным раствором гидроокиси натрия в течение 24 *ч* при 100° С.

Термостойкость поли-1,3,4-тиадиазолов очень близка к термостойкости поли-1,3,4-оксадиазолов. В табл. 26 приведены данные термогравиметрического анализа этих полимеров на воздухе [93]. Из рассмотрения приведенных в таблице данных и сравнения их с аналогичными данными для поли-1,3,4-оксадиазолов (табл. 21 и 22) следует, что термическое поведение полимеров практически идентично. Ароматические поли-1,3,4-тиадиазолы не изменяются вплоть до 450° С. При этой температуре начинается быстрое уменьшение массы, продолжающееся до 600° С. Масса остатка медленно уменьшается при нагревании до 700° С. При этой температуре еще сохраняется от 50 до 56% начальной массы. Подобно поли-1,3,4-оксадиазолам, поли-1,3,4-тиадиазолы в атмосфере азота и на воздухе ведут себя одинаково.

Таблица 26. **Термогравиметрический анализ поли-1,3,4-тиадиазолов на воздухе**[93, 94]

Полимер (см. табл. 25)	$(T_i/T_f)^*$	$\Delta = \frac{\Delta w}{w_0} \cdot 100$	$(W/W_0)^{**}_{700°\,С}$	Полимер (см. табл. 25)	$(T_i/T_f)^*$	$\Delta = \frac{\Delta w}{w_0} \cdot 100$	$(W/W_0)^{**}_{700°\,С}$
93	450/610	36	52	**101**	380/480	50	26
94	380/500	37	36	**102**	360/490	43	30
95	450/600	38	53	**103**	360/520	45	30
96	456/585	38	52	**104**	450/600	36	51
97	440/595	39	50	**105**	381/499	48	32
98	360/520	47	25	**106**	360/490	60	10
99	460/580	37	53	**107**	460/610	35	56
100	450/590	35	53				

* Отношение температуры начала деструкции к температуре окончания деструкции.
** Количество полимера (в вес. %), сохраняющегося при 700° С (W — масса образца при 700° С, W_0 = исходная масса образца).

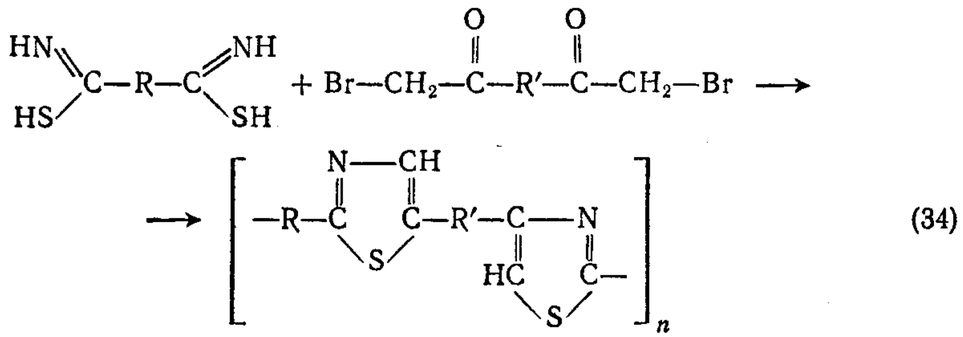
Таким образом, поли-1,3,4-тиадиазолы аналогично поли-1,3,4-оксадиазолам превосходят по термостойкости ароматические гетероциклические полимеры в воздушной и окислительных средах. Высокая термостойкость на воздухе и высокая гидролитическая стабильность в кислой и основной средах обусловили интенсивное изучение возможности переработки ароматических поли-1,3,4-тиадиазолов в волокна. Этот вопрос детально рассмотрен в гл. VII.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИТИАЗОЛЫ

Тиазольный цикл подобно бензотиазольному циклу представляет интерес в качестве гетероциклического компонента ароматических гетероциклических полимеров. Как и бензотиазолы, тиазолы являются высокоплавкими соединениями, обладающими как кислотными, так и основными свойствами и характеризующимися

высокой химической стойкостью к действию кислот, оснований и окислителей [95, 96]. Кроме того, тиазольное ядро более устойчиво по сравнению с самим бензолом к реакциям электрофильного замещения, например сульфированию [97].

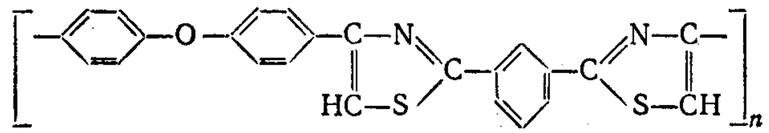
Политиазолы впервые были получены Малвенеем и Марвеллом [98] реакцией бис-α-галогенкетонов с дитиоамидами в уксусной кислоте или N,N-диметилформамиде:



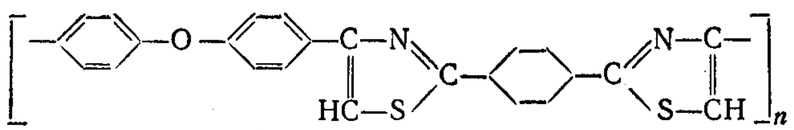
(34)

Хотя этот метод позволяет синтезировать алифатические — ароматические политиазолы с молекулярными весами, достаточными для пленкообразования, получить высокомолекулярные полностью ароматические политиазолы по этому методу не удается.

Грэвин [99] получил полностью ароматические политиазолы (**108**) и ароматические — циклоалифатические политиазолы (**109**) с молекулярными весами, достаточными для пленкообразования. В качестве растворителя в процессе синтеза были использованы муравьиная кислота и *о*-дихлорбензол:

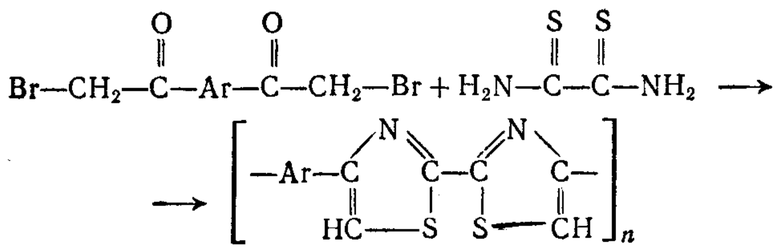


108



109

Ароматические полидитиазолы были получены реакцией арилбис-бромметилкетонов с дитиооксамидом в N,N-диметилформамиде [100]:

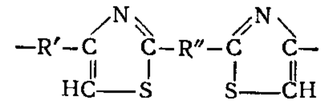


(35)

Полностью ароматические полидитиазолы настолько трудно перерабатываются, что попытки охарактеризовать их достаточно полно или получить из них изделия оказались безуспешными.

Синтезированные политиазолы и полидитиазолы приведены в табл. 27. Все эти полимеры были сильно окрашены, высоко кристалличны и растворялись только в концентрированной серной кислоте [98–101].

Таблица 27. **Ароматические политиазолы и полидитиазолы**



Полимер	R′	R″	$T_{пл.}$, °C *	Литературный источник
108	1,3-Фенилен	1,4-Фенилен	>400	*97, 101*
109	1,4-Циклогексилен	бис-(4-Фениленовый) эфир	~230	*98, 101*
110	1,4-Тетраметилен	1,4-Фенилен	~300	*98, 101*
111	1,4-Фенилен	1,4-Фенилен	>400	*97, 101*
112	1,3-Фенилен	бис-(4-Фениленовый) эфир	>400	*98, 101*
113	1,4-Фенилен	—	>400	*100, 101*
114	4,4′-Дифенилен	—	>400	*100*
115	бис-(4-Фенилен)-метан	—	>400	*100*
116	бис-(4-Фениленовый) эфир	—	>400	*100*
117	бис-(4-Фенилен)-метан	1,4-Фенилен	>400	*101*
118	2,6-Пиридилен	1,4-Фенилен	>400	*101*
119	2,6-Пиридилен	бис-(4-Фениленовый) эфир	>400	*101*

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

Термостойкость полимеров изучали методом термогравиметрического анализа в изотермических условиях [99–101] (табл. 28 и 29).

Таблица 28. **Потеря массы (вес. %) при деструкции политиазолов и полидитиазолов при различных температурах ***

Полимер (см. табл. 27)	400° С		500° С		600° С инертная среда	700° С инертная среда	Литературный источник
	воздух	инертная среда	воздух	инертная среда			
110	20	—	50	—	—	—	*99*
111	—	33	—	90			*101*
112	2	—	50	2	20	40	*99*
113	—	—	—	10	23	38	*100*

* Определено методом термогравиметрии. Скорость нагревания 6 *град/мин*.

В инертной атмосфере политиазолы и полидитиазолы не изменяются приблизительно до 500° С. Вблизи этой температуры начинается быстрое уменьшение массы образца, продолжающееся до 600° С. На воздухе полимеры теряют 50% исходной массы при ~500° С.

Таблица 29. **Потеря массы (вес. %) при деструкции * политиазолов и полидитиазолов при различных температурах**[100]

Полимер (см. табл. 27)	300° С	400° С	500° С	600° С
113	—	—	1	18
114	7	13	—	—
115	2	21	9	—
116	1	2	14	28

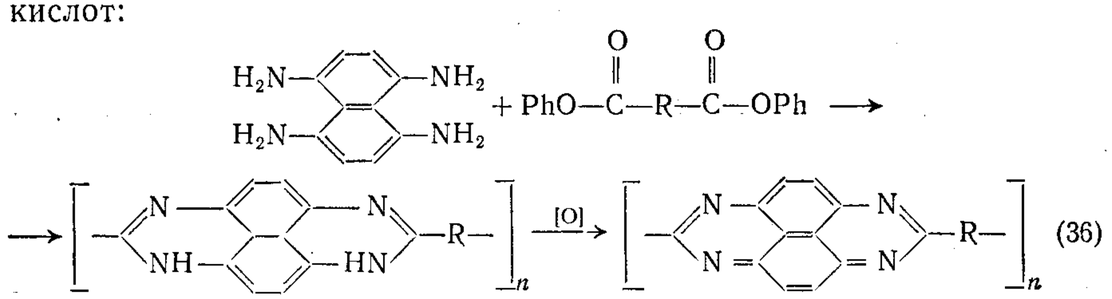
* Образцы выдерживали последовательно при каждой из этих температур в течение 1 *ч*.

Основываясь на этих ограниченных данных, можно полагать, что ароматические политиазолы и полидитиазолы имеют термостойкость, сравнимую с термостойкостью большинства других ароматических гетероциклических полимеров.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИТЕТРААЗОПИРЕНЫ

2,7-Дифенил-1,3,6,8-тетраазопирен, представляющий собой модельное соединение для ароматических политетраазопиренов, является высокоплавким соединением, устойчивым к действию кислот, оснований и окислителей [101]. Это позволяет предположить, что полимеры с такой структурой будут обладать высокой термостойкостью.

Политетраазопирены были получены поликонденсацией 1,4,5,8-тетрааминонафталина с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот:



(36)

где R — остаток изофталевой, терефталевой, 2,6-нафталиндикарбоновой или окси-бис-бензойной кислоты.

Синтезированные полимеры представляли собой порошки, не плавящиеся ниже 400° С, с логарифмической вязкостью от 0,15 до 0,70 (в концентрированной серной кислоте). Окраска полимеров изменялась от коричневой до черной. Их инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения имели полосы, характерные для 2,7-дифенил-1,3,6,8-тетраазопиреновой циклической системы [101].

Термостойкость политетраазопиренов была исследована на воздухе и в атмосфере азота методом термогравиметрического анализа [101]. Как видно из рис. 37, полимеры, синтезированные из дифенилизофталата или дифенилтерефталата, ведут себя практически одинаково — они теряют около 20% массы при нагревании до 410° С, и затем еще 22% при нагревании до 840° С. Полимер, синтезированный из дифенилового эфира 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты, теряет менее 1%

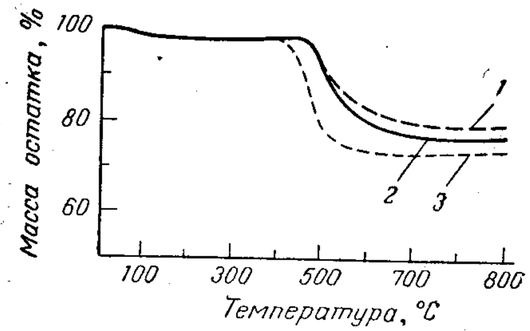
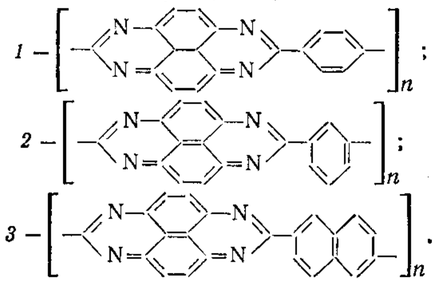


Рис. 37. Термогравиметрический анализ политетраазопиренов в атмосфере азота (скорость нагревания 6 *град/мин*) [101]:



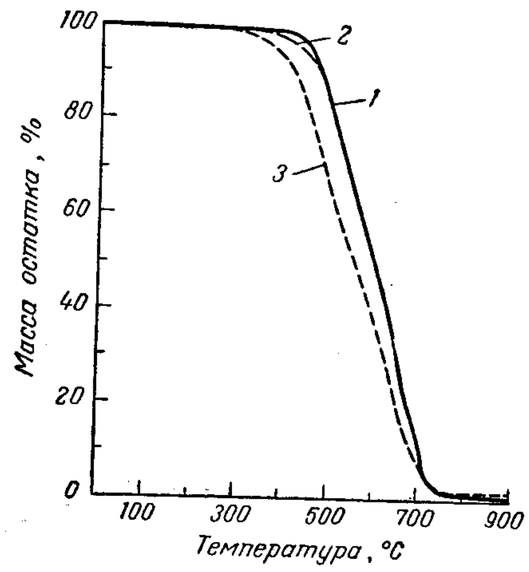
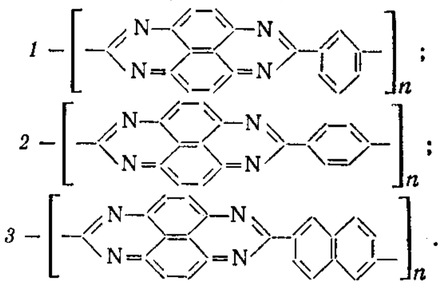


Рис. 38. Термогравиметрический анализ политетраазопиренов на воздухе (скорость нагревания 6 *град/мин*) [101]:



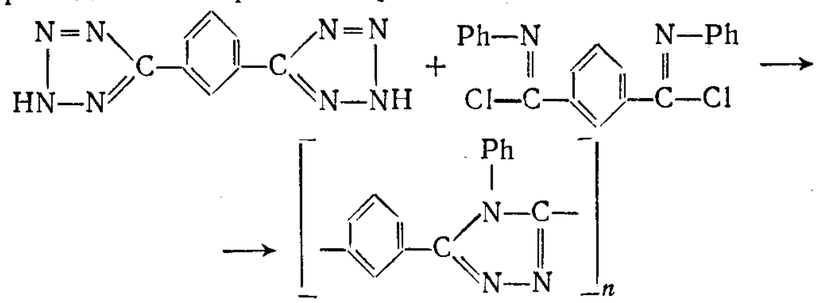
массы при нагревании до 170° С и затем 26% массы между 390 и 850° С. Поведение этих полимеров на воздухе совершенно отлично от поведения в атмосфере азота (рис. 38). Полимеры, полученные из дифениловых эфиров изофталевой и терефталевой кислот, теряют 1% массы при нагревании от комнатной температуры до 340° С и затем быстро теряют 98% массы между 340 и 710° С. Аналогично полимер, полученный из дифенилового эфира 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты, теряет 1% массы при нагревании до 270° С и затем 99% между 360 и 780° С.

Это различие в поведении политетраазопиренов на воздухе и в атмосфере азота характерно и для других ароматических гетероциклических полимеров, что свидетельствует об их одинаковой термостойкости.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИ-4-ФЕНИЛ-1, 2, 4-ТРИАЗОЛЫ

4-Фенил-1,2,4-триазольный цикл, подобно 1,3,4-оксадиазольному и 1,3,4-тиадиазольному циклам, представляет интерес как структурный элемент линейных полимеров, содержащих ароматические кольца и гетероциклы. Так же, как и другие гетероциклы, он обладает высокой термостойкостью и исключительной гидролитической стабильностью [102].

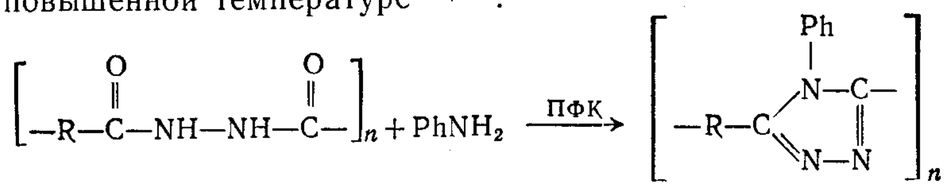
Ароматические поли-4-фенил-1,2,4-триазолы впервые получили по модифицированной реакции тетразолов с имидхлоридами [69]. Реакцию *м*-фенилен-бис-тетразола с N,N′-дифенилизофталимидхлоридом проводили в пиридине при повышенных температурах:



(37)

Полимеры растворялись только в концентрированной серной кислоте и имели молекулярные веса от 5000 до 6000. Хотя эти молекулярные веса недостаточны для переработки полимеров в волокна и пленки, термогравиметрический анализ в атмосфере азота свидетельствует об их высокой термостойкости [69].

Высокомолекулярные ароматические поли-4-фенил-1,2,4-триазолы были получены реакцией высокомолекулярных ароматических полигидразидов с анилином в полифосфорной кислоте (ПФК) при повышенной температуре [104, 105]:



(38)

Этим методом был синтезирован ряд высокомолекулярных ароматических поли-4-фенил-1,2,4-триазолов (табл. 30). Полученные полимеры имеют высокие температуры плавления и растворимы только в сильных кислотах, таких, как муравьиная и серная [104, 105].

Данные о термостойкости поли-4-фенил-1,2,4-триазолов по результатам термогравиметрического и дифференциального термического анализов поли-(*м*-, *п*-фенилен)-4-фенил-1,2,4-триазола приведены на рис. 39 и 40 [104]. В атмосфере азота полимер стабилен до 450° С. Начиная с этой температуры вплоть до 550° С масса образца быстро уменьшается. При нагревании до 800° С масса остатка медленно уменьшается, причем при этой температуре сохраняется еще 60% начальной массы. На воздухе полимер начинает терять массу при более низкой температуре — немного выше 400° С; уменьшение массы непрерывно продолжается до 800° С, что яв-

Таблица 30. **Свойства полифенилентриазолов** [104, 105]

Полимер	$\eta^{*}_{дл/г}$	Пленка
Поли-(*м*-фенилен)-4-фенилтриазол	0,280	Плохая, хрупкая, прозрачная
Поли-(*м*-, *п*-фенилен)-4-фенилтриазол	1,004	Хорошая, прозрачная, гибкая
Поли-(1,3-фенилен-2,6-нафтилен)-4-фенилтриазол	0,704	Отличная, непрозрачная, гибкая
Поли-(1,3-фенилен-4,4′-дифенил)-4-фенилтриазол	Нерастворим	Плохая, непрозрачная, хрупкая

* Логарифмическая вязкость; измерена в 0,5%-ном растворе в муравьиной кислоте при 30° С.

ляется типичным для термоокислительной деструкции полимеров. Кривая дифференциального термического анализа в атмосфере азота (см. рис. 40) согласуется с данными термогравиметрического анализа — максимум наибольшего экзотермического пика при 525° С хорошо совпадает с температурой максимальной скорости потери массы.

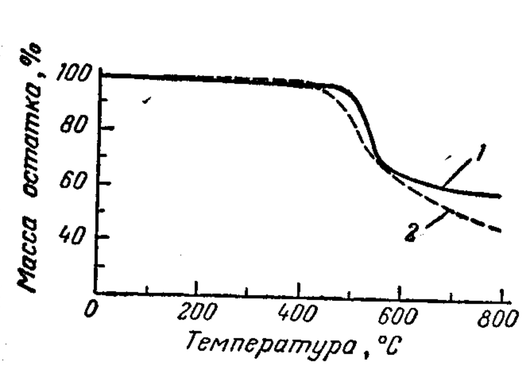


Рис. 39. Термогравиметрический анализ поли-(*м*-, *п*-фенилен)-4-фенил-1, 2, 4-триазола (скорость нагревания 10 *град/мин*)[104]:
1 — в атмосфере азота; *2* — на воздухе.

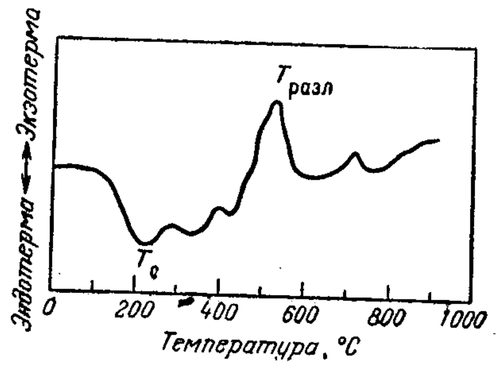


Рис. 40. Дифференциальный термический анализ поли-(*м*-, *п*-фенилен)-4-фенил-1, 2, 4-триазола в атмосфере азота (скорость нагревания 10 *град/мин*)[104].

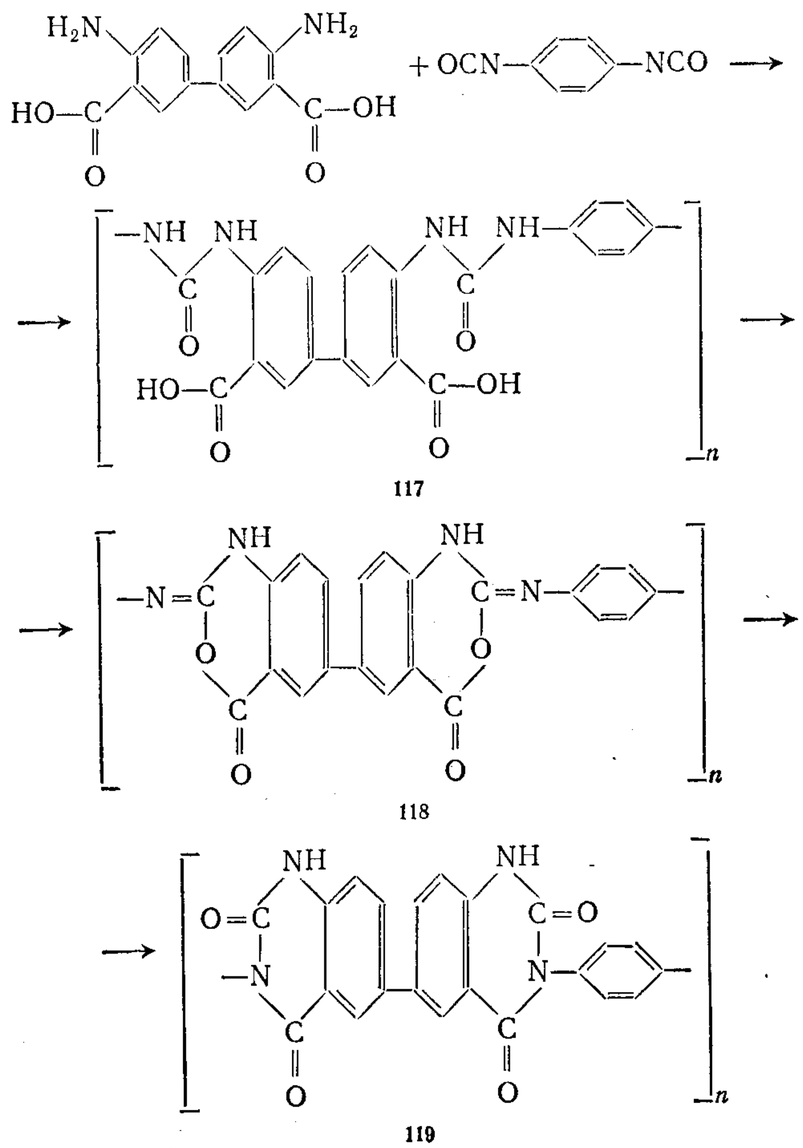
Таким образом, термогравиметрическое поведение поли-4-фенил-1,2,4-триазолов аналогично поведению других ароматических гетероциклических полимеров. Характерными чертами этих полимеров является высокая устойчивость к термической атаке в инертных средах и чувствительность к окислению воздухом при температурах выше 400° С.

На основе высокомолекулярных полигидразидов можно получать волокна и пленки из ароматических поли-4-фенил-1,2,4-триазолов по реакции с анилином. Свойства волокон и пленок из этих полимеров детально рассматриваются в гл. VII.

ПОЛИХИНАЗОЛИНДИОНЫ И ПОЛИБЕНЗОКСАЗИНОНЫ

2-Арилхиназолиндионы и 2-арилбензоксазиноны, так же как и ранее рассмотренные ароматические гетероциклические системы, представляют интерес как структурный элемент полимеров. Известно, что эти ароматические гетероциклические системы обладают высокой термостойкостью и гидролитической стабильностью [106].

Полностью ароматические высокомолекулярные полихиназолиндионы были получены двумя путями. Первый вариант [107] трехстадийный, заслуживает особого внимания, поскольку включает синтез высокомолекулярной легко перерабатываемой полимочевинокислоты (**117**), последующую ее циклодегидратацию и получение поли(2-имино-4Н-3,1-бензоксазинона-4) (**118**), затем термическую внутримолекулярную перегруппировку полимерных цепей, в результате которой образуется термодинамически стабильный полихиназолиндион (**119**):



117 118 119 (39)

По второму, двухстадийному варианту [108] полибензоксазинон получали циклополиконденсацией 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновой кислоты с дихлорангидридами дикарбоновых кислот.

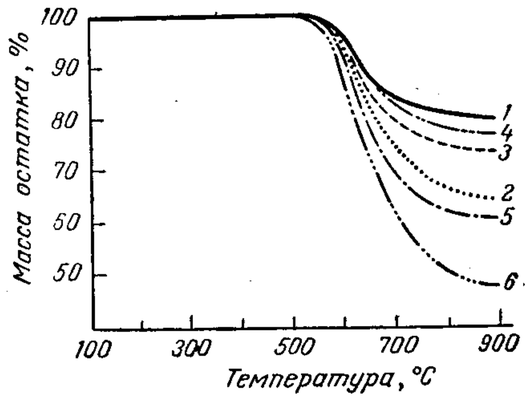
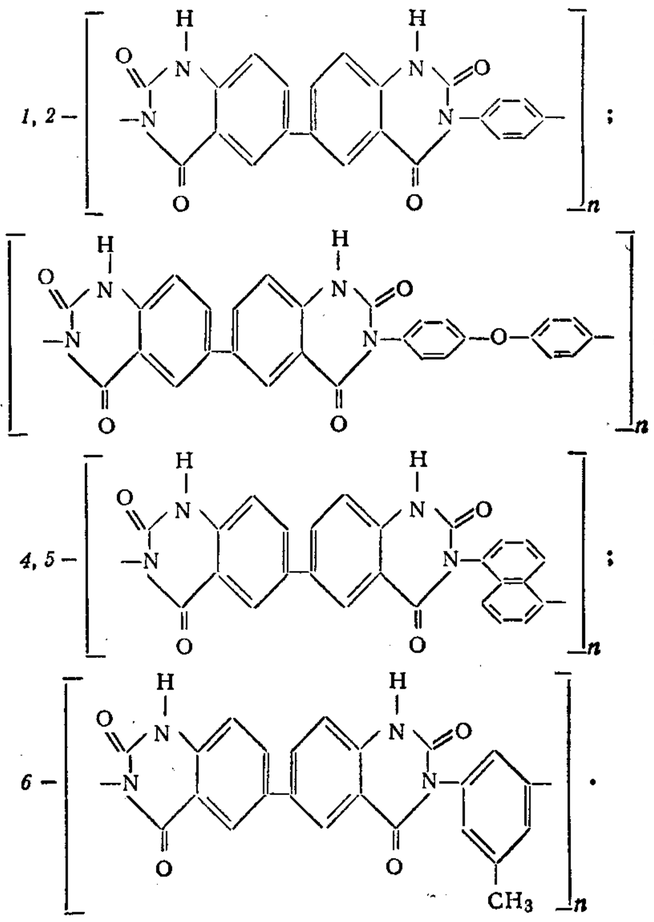
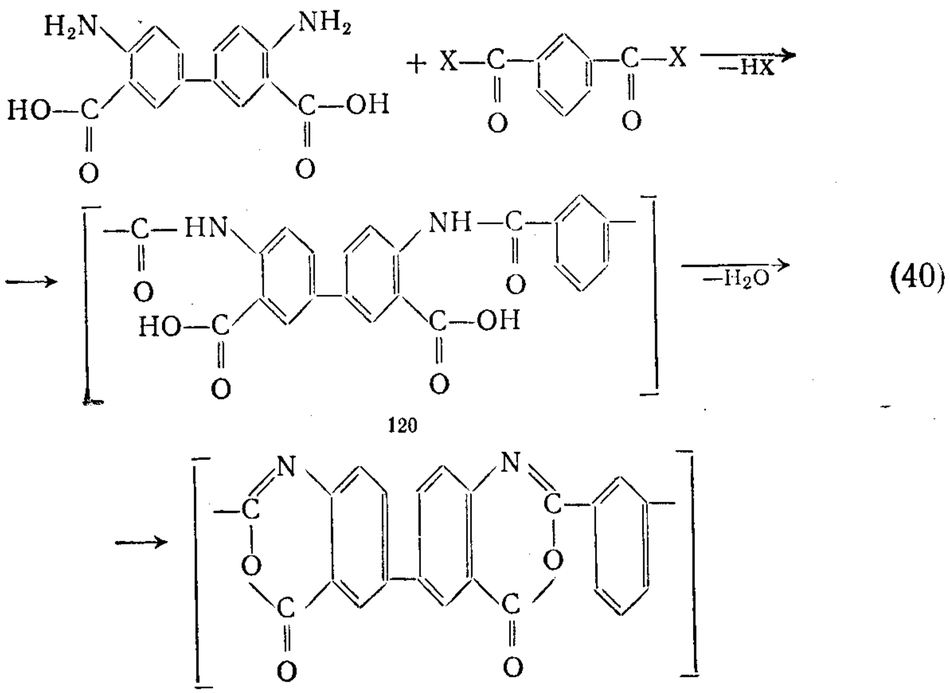


Рис. 41. Термогравиметрический анализ полностью ароматических полихиназолиндионов в атмосфере азота (*1*, *4*) и на воздухе (*2*, *3*, *5*, *6*). Скорость нагревания 6 *град/мин*:



Циклополиконденсация протекает через образование на первой стадии высокомолекулярной легко перерабатываемой полиамидокислоты (**120**), которую затем на второй стадии подвергают

термической циклодегидратации и получают полностью ароматический полибензоксазинон (**121**):



(40)

Термостойкость полихиназолиндионов и полибензоксазинонов исследовалась методом термогравиметрического анализа (рис. 41, 42) [107, 108]. Из рис. 41 и 42 очевидно, что полностью ароматические полихиназолиндионы и полибензоксазиноны имеют термостойкость, сравнимую с термостойкостью ароматических полиимидов, полибензимидазолов и полибензоксазолов.

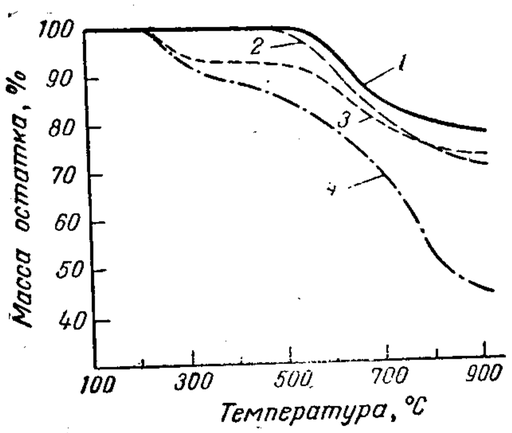
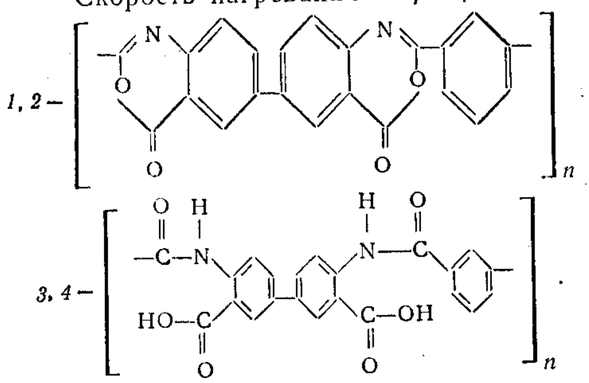


Рис. 42. Термогравиметрический анализ полиамидокислоты и полибензоксазинона в атмосфере азота (*1*, *3*) и на воздухе (*2*, *4*). Скорость нагревания 6 *град/мин*:



ЛИТЕРАТУРА

1. Hofmann K., Imidazole and Its Derivatives, Interscience, N.-Y., 1953.
2. Steck E. A., Nichold F. C., Ewing G. W., Gorman N. H., J. Am. Chem. Soc., **70,** 3406 (1948).
3. Dale J. W., Johns I. B., McEthill E. A., Smith J. O., WADS Tech. Rept. 59—95, January, 1959.
4. Пат. США 2895948 (июнь, 1959).
5. Vogel H. A., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **50,** 511 (1961).

6a. Gray D. N., Shulman G. P., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **6,** № 2, 778 (1965); J. Macromol. Sci. (Chem.), **A1,** № 3, 395 (1967).

6b. Gray D. N., Rouch L. L., Strauss E. L., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, 8, № 2, 1138 (1967).
Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **8,** № 2, 1138 (1967).

7. Vogel H., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A1,** 1531 (1963).
8. Plummer L., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A2,** 2559 (1964).
9. Foster R. T., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A3,** 417 (1965).
10. Пат. США 3174947 (March, 1965).
11. Iwakura Y., Uno K., Imai Y., J. Polymer Sci., **A2,** 2605 (1964).
12. Iwakura Y., Uno K., Imai Y., Makromol. Chem., **77,** 33 (1964).

13a. Iwakura Y., Uno K., Imai Y., Makromol. Chem., **77,** 41 (1964).

13b. Iwakura Y., Imai Y., Inone S., Uno K., Makromol. Chem., **95,** 236 (1966).

14. Франц. пат. 1363757 (May, 1964).
15. Mitsuhashi K., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A3,** 1661 (1965).
16. Levine H. H., Delano C. B., Kjotter K. J., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5,** № 1, 160 (1964).
17. Phillips R., Wright W. W., J. Polymer Sci., **B2,** 47 (1964).
18. Wright W. W., Soc. Chem. Ind. (London) Monograph., **13,** 248 (1961).
19. Frazer A. H., Kane J. J., Wallenberger F. T., ASD-TDR-62-679, July, 1962.
20. Ladenburg A., Ber., **9,** 1524 (1876).
21. Dech W., Dains D., J. Am. Chem. Soc., **55,** 4986 (1933).
22. Bogert H., Maimans J., J. Am. Chem. Soc., **57,** 1529 (1935).
23. Stickings R., J. Chem. Soc., **1928,** 3131.
24. Пат. США 2904537 (сентябрь, 1959).
25. Moyer W. W., Cole C., Anyos T., J. Polymer Sci., **A3,** 2107 (1965); Франц. пат. 1365114 (1964); Англ. пат. 1026633 (1966); Пат. США 3230196 (январь, 1966).
26. Kubota T., Nakanishi R., J. Polymer Sci., **B2,** 655 (1964).
27. Imai Y., Taoka I., Uno K., Iwakura Y., Makromol. Chem., **83,** 167 (1965).

28a. Imai Y., Taoka I., Uno K., Iwakura Y., Makromol. Chem., **83,** 179 (1965).

28b. Франц. пат. 1413116 (1965).

28c. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Русаков А. Л., Высокомол. соед., **8,** 1599 (1966).

28d. Гитина Р. М., Браз Г. И., Базов В. П., Якубович А. Я., Высокомол. соед., 8, 1535 (1966).

29. Bogert H., Stull R., J. Am. Chem. Soc., **47,** 3078 (1925).
30. Bogert H., Husted W., J. Am. Chem. Soc., **54,** 3395 (1932).
31. Hunter I., Jones R., J. Chem. Soc., **1930,** 941.
32. Rudner J., Brumfeld R., Smith J. O., Synthesis of Poly-Hetero—Cyclics, ASD-TDR-62-249, March, 1963.
33. Пат. США 3047543 (июнь, 1963).
34. Киприанов В., Мушкало К., ЖОХ, **32,** 4040 (1962).
35. Levine H. H., Hergenrother P. M., Wrasidlo W., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5,** № 1, 153 (1964).

36a. Levine H. H., Hergenrother P. M., Wrasidlo W., J. Polymer Sci., **A3,** 1665 (1965).

36b. Hergenrother P. M., Levine H. H., J. Polymer Sci., **A1**, 4, 2341 (1966).
37. Bogert T. M., Renshaw R. R., J. Am. Chem. Soc., **30**, 1140 (1908).
38. Пат. США 2710853 (июнь, 1955).
39. Пат. США 2867609 (январь, 1959).
40. Пат. США 2880230 (март, 1959).
41. Jones J. I., Ochynski F. W., Rackley F. A., Chem. Ind., London, **1962**, 1686.
42. Пат. США 3179614 (апрель, 1965).
43. Пат. США 3179634 (апрель, 1965).
44a. Sroog C. E., Endrey A. L., Abramo S. V., Berr C. E., Edwards W. M., Oliver K. L., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5**, № 1, 132 (1964).
44b. Sroog C. E., Endrey A. L., Abramo S. V., Berr C. E., Edwards W. M., Oliver K. L., J. Polymer Sci., **A3**, 1373 (1965).
45a. Sroog C. E., J. Polymer Sci., **C16**, 1191 (1967).
45b. Wallach M. L., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **6**, № 1, 53 (1965); **8**, № 1, 656 (1967); **8**, № 2, 1170 (1967); J. Polymer Sci., **A2**, 5, 653 (1967).
45c. Ikeda R., J. Polymer Sci., **B4**, 353 (1966).
46. Amborski L. E., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **4**, № 1, 175 (1963).
47. Англ. пат. 903271 (1963).
48. Пат. США 3179631 (апрель, 1965).
49. Франц. пат. 1365545 (май, 1964).
50. Bower G. M., Frost L. W., J. Polymer Sci., **A1**, 3135 (1963).
51. Пат. США 3179633 (апрель, 1965).
52. Англ. пат. 942025 (1963).
53. Пат. США 3179630 (апрель, 1965).
54. Frost L. W., Kesse I., J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039 (1964).
55. Пат. США 3073785 (июнь, 1963).
56. Бельг. пат. 589179 (1960).
57. Levine H. H., Nergenrother P. M., Wrasidlo W. J., High Temperature Adhesives, Contract № w-63-0420-C, April, 1964.
58. Nishizaki S., Fukami A., Chem. Soc. Japan, **66**, 382 (1963).
59. Bruck S. D., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5**, № 1, 148 (1964).
60. Bruck S. D., Polymer, **5**, 435 (1964).
61. Bruck S. D., Polymer, **6**, 49 (1965).
62. Heacock J. F., Berr C. E., SPE Trans., **5**, № 2, 1 (1965).
63a. Freeman J. H., Traynor E. J., Miglarese J., Lunn R. H., SPE Trans., **2**, № 3, 216 (1962).
63b. Freeman J. H., Frost L. W., Bower G. M., Taylor E. J., **5**, № 4, 75 (1965).
63c. Unishi T., J. Polymer Sci., **B3**, 679 (1965).
63d. Loncrini D. F., Walton W. B., Hughes R. B., J. Polymer Sci., **A1**, 4; 440 (1966).
63e. Loncrini D. F., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 1531 (1966).
63f. Iwakura Y., Imai Y., Uno K., Makromol. Chem., **94**, 114 (1966).
64. Abgelo R. J. частное сообщение.
65. Tiemann F., Kruger P., Ber., **17**, 1693 (1884).
66. Stolle R., J. Prakt. Chem., Ser. 2, **68**, 30 (1903).
67. Sauer J., Huisgen R., Strum H. J., Tetrahedron, **11**, 214 (1960).
68a. Пат. США 3044994 (1962).
68b. Overberger C. G., Fujimoto F., J. Polymer Sci., **B3**, 735 (1965).
68c. Akiyama M., Iwakura Y., Shirashi S., Imai Y., J. Polymer Sci., **B4**, 305 (1966).
68d. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., ДАН СССР, **166**, 356 (1966).
68e. Iwakura Y., Uno K., Imai Y., Akiyama M., Makromol. Chem., **95**, 275 (1966).

69. Abshire E. J., Marvel C. S., Makromol. Chem., **44—46**, 388 (1961).
70. Бельг. пат. 628775 (1963).
71. Канадск. пат. 673091 (1963).
72. Vandenberg E. J., Overberger C. G., Science, **141**, 176 (1963).
73. Frazer A. H., Sweeny W., Wallenberger F. T., J. Polymer Sci., **A2**, 1157 (1953).
74. Frazer A. H., Sarasohn I. M., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 1649 (1966).
75. Iwakura Y., Uno K., Hara S., J. Polymer Sci., **A3**, 45 (1965); Makromol. Chem., 2500 (1967).
76a. Preston J., Black W. B., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., **6**, № 2, 757 (1965); J. Polymer Sci., A1, **4**, 5410 (1967).
76b. Sato K., Santome K., Makromol. Chem., **100**, 91 (1966).
76c. Iwakura Y., Imai Y., Uno K., Takse Y., Makromol. Chem., **94**, 114 (1966).
77. Ehlers G. F. L., ASD-TR-61-622, February, 1962.
78a. Cotter J. L., J. Chem. Soc., 5491 (1964).
78b. Cotter J. L., Knight G. J., Chem. Commun., **1966**, 336.
79. Knoor R., Ber., **16**, 2597 (1883).
80. Buckner W., Ann., **4191** (1919).
81. Curtus R., Wirsing W., J. Prakt. Chem., Ser. 2, **50**, 531 (1894).
82. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. А., Высокомол. соед., **6**, 1078 (1964).
83. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. А., Травникова А. П., Высокомол. соед., **6**, 1087 (1964).
84. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. А., ДАН СССР, **152**, 1108 (1963); J. Polymer Sci., **A3**, 2425 (1965).
85. Schaefer J. P., Bertram J. L., J. Polymer Sci., **B3**, 95 (1965).
86. Simpson J. C. E., Condensed Pyradazine and Pyrazine Rings, Interscience, N-Y., 1953.
87. Stille J. K., Williamson J. R., J. Polymer Sci., **B2**, 209 (1964).
88. Stille J. K., Williamson J. R., J. Polymer Sci., **A2**, 3867 (1964).
89a. Stille J. K., Williamson J. R., Arnold F. E., J. Polymer Sci., **A3**, 1013 (1965).
89b. Stille J. K., Arnold F. E., J. Polymer Sci., A-1, **4**, 551 (1966).
90. De Gandemaris G., Sillion B., Preve J., Bull. Soc. Chem., **1964**, 1763.
91. Stolle R., Ber., **32**, 797 (1899).
92. Simroth O., De Montmollin R., Ber., **43**, 2904 (1910).
93. Frazer A. H., Fitzgerald W. P., Reed T. A., ML-TDR-285, August, 1964.
94. Frazer A. H., Fitzgerald W. P., Reed T. A., Wilson L. W., AFML-TR-65-221, Pt. 1, August, 1965.
95. Gabriel E., Ber., **43**, 134 (1910).
96. Robinson R., J. Chem. Soc., **95**, 2167 (1907).
97. Wiley R. H., Organic Chemistry, Vol. IV, Gilman H., Ed., N.—Y., 1953.
98. Mulvaney I. E., Marvel C. S., J. Org. Chem., **26**, 95 (1961).
99. Craven J. M., Fischer T. M., J. Polymer Sci., **B3**, 35 (1965).
100. Longone D. T., Un H. H., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints **4**, № 2, 49 (1963); J. Polymer Sci., **A3**, 3117 (1965).
101. Sheehan W. C., Cole T. B., Picklesimer L. G., J. Polymer Sci., **A3**, 1443 (1965).
102. Potts K. T., Chem. Rev., **61**, 87 (1961).
103. Dawans F., Reichel B., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A2**, 5005 (1964).
104. Lilyquist M. R., Holsten J. R., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **6**, № 2 (1963); J. Polymer Sci., **A3**, 3905 (1965).
105. Бельг. пат. 645926 (1964); пат. ФРГ 1224491 (1966).
106. Friedlander P., Wleugel S., Ber., **16**, 2227 (1883).
107. Yoda N., Nakanishi R., Kurihara M., Bamba Y., Tohyama S., Ikeda K., J. Polymer Sci., **B4**, 11 (1966); J. Polymer Sci., A-1, **5**, 1780, 5405 (1967).
108. Yoda N., Kurihara M., Ikeda K., Tohyama S., Nakanishi R., J. Polymer Sci., **B4**, 551 (1966); J. Polymer Sci., A-1, **5**, 5406 (1967).

ГЛАВА V

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Интерес, проявленный в настоящее время к неорганическим полимерам как к материалам с высокой термической устойчивостью, обусловлен предположением о том, что новые полимеры во многих отношениях превзойдут органические пластики, а также необходимостью выяснить зависимость физико-химических свойств соединений от природы химических связей.

Были исследованы три основные группы неорганических полимеров:

1) неорганические полимеры с линейными цепями, состоящими из таких типичных повторяющихся звеньев, как кремний — азот, бор — азот, фосфор — азот и т. д.;

2) органо-неорганические (полуорганические) полимеры, состоящие из неорганических цепей, обрамленных органическими заместителями, например силоксаны, а также полимеры, содержащие органические звенья в главной цепи. Основное внимание в работах, посвященных исследованию полимеров этой группы, уделено замене кремния в силоксаноподобных структурах такими элементами, как алюминий, титан, олово и бор, с целью повышения и без того высокой термической стойкости кремнийсодержащих полимеров;

3) хелатные, или координационные, полимеры. Эти полимеры могут быть получены присоединением поливалентных лигандов к ионам металлов, введением ионов металлов в полимер в ходе синтеза, введением ионов металлов в заранее синтезированные полимеры, использованием при синтезе полимеров хелатных соединений, содержащих функциональные группы. Особую группу представляют собой ферроценсодержащие полимеры.

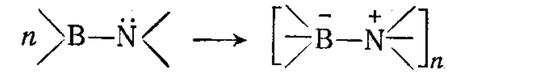
В последние годы опубликовано несколько прекрасных монографий о неорганических полимерах [1–4]. Эта глава не претендует на исчерпывающее и всестороннее рассмотрение способов получения неорганических полимеров. Здесь описаны главным образом некоторые свойства неорганических полимеров, их термическая и гидролитическая стойкость.

БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Элементарный бор образует три вида пространственных полимеров, один из которых плавится при 2300° С и по твердости приближается к алмазу. С водородом, углеродом, кислородом, азотом и фосфором бор образует множество полимерных соединений. Высокая энергия связей бора с некоторыми из этих элементов (с кислородом — 119,3, с азотом — 104,3, с углеродом — 89, с бором — 80 *ккал/моль*) свидетельствует о их большой прочности. К сожалению, связи, образуемые бором с другими элементами, обычно неустойчивы по отношению к кислороду и воде. При попытках синтеза борсодержащих полимеров в большинстве случаев образуются не линейные макромолекулы, а более термодинамически выгодные небольшие циклы.

Полимеры боразенов

Полимеры боразенов можно рассматривать как продукты реакции типа



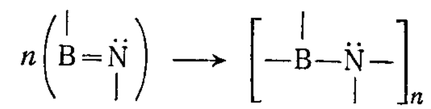
(1)

в которых структурные звенья соединены координационной связью. Эти соединения напоминают по типу полимеры олефинов.

Несмотря на значительные усилия, предпринятые в области химии этих полимеров, имеется лишь одно сообщение о синтезе полиборазена. Димер аминодиметилборана при нагревании до 150° С и давлении 3000 *ат* превращается в аморфный, нерастворимый, неплавкий полимер, по-видимому, устойчивый к гидролизу, который, однако, при нагревании или хранении в течение нескольких месяцев при комнатной температуре превращается в димер.

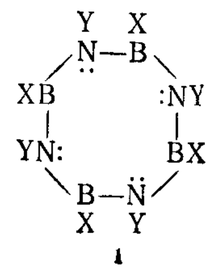
Полимеры боразинов

Полимеры боразинов можно рассматривать как продукты гипотетической реакции (2), в которых структурные звенья соединены ковалентной связью:



(2)

Наиболее подробно исследованы тримеры этих соединений — боразолы. Получены также циклические тетрамеры [6, 7] — боразоцины (1)

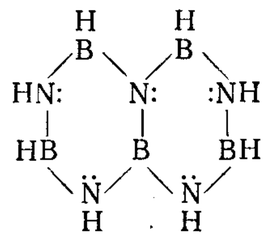


1

однако высокополимеры этого типа синтезировать не удалось. Соединения, охарактеризованные как полимерные, при нагревании превращаются в производные боразолов.

Полимеры боразинов (конденсированные системы)

В полимерах этого класса структурные звенья соединены двумя ковалентными связями, что приводит к образованию конденсированной системы. Простейшим соединением этого типа является аналог нафталина (2):

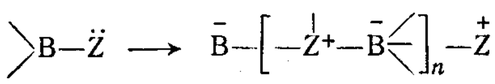


2

Принадлежащий к этому классу полимеров нитрид бора имеет структуру цинковой обманки[8] (кубическая или алмазная форма) и устойчив в вакууме до 2000° С. На него не действуют обычные минеральные кислоты; он очень медленно окисляется на воздухе при нагревании до 2000° С[8]. Нитрид бора обладает хорошими электроизоляционными свойствами и имеет твердость, достаточную для того, чтобы оставить царапину на алмазе. Все термостойкие полимеры этого класса очень сильно сшиты.

Полимерные борсодержащие комплексы

Полимеры, относящиеся к этому классу, можно рассматривать как соединения, образующиеся в результате межмолекулярной координации мономерных звеньев. Эти полимеры содержат в основной цепи наряду с бором и азотом другие атомы. Мономерные соединения содержат как акцепторные (трехкоординационный бор), так и донорные атомы (Z):

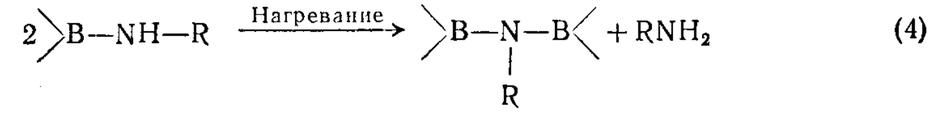


(3)

Примерами полимеров такого типа являются полицианбораны и полимерные изоцианаты бора. Полицианбораны медленно гидролизуются при действии 10%-ного раствора едкого натра, а при нагревании до 300—330° С подвергаются быстрому пиролизу с образованием бутана[9]. Изоцианаты гидролитически более устойчивы, чем цианиды, однако при нагревании выше 300° С тоже быстро деполимеризуются[10, 11].

Полимеры, содержащие в основной цепи только бор и азот

Полимеры этого типа были получены из аминоборанов по реакции:



(4)

Эта реакция, приводящая к образованию азотного мостика между двумя атомами бора, и была использована для синтеза

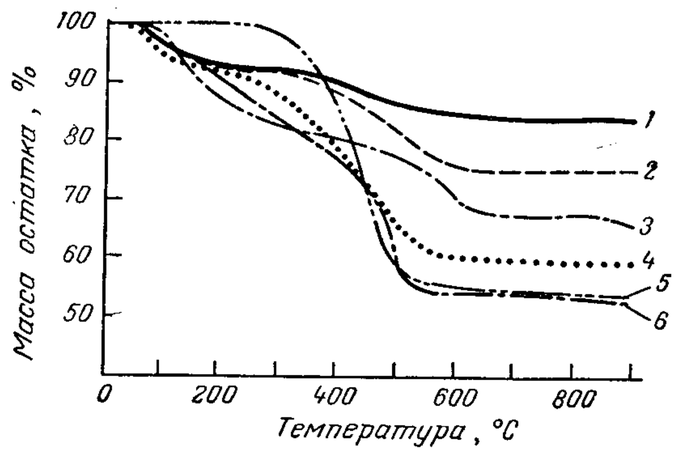
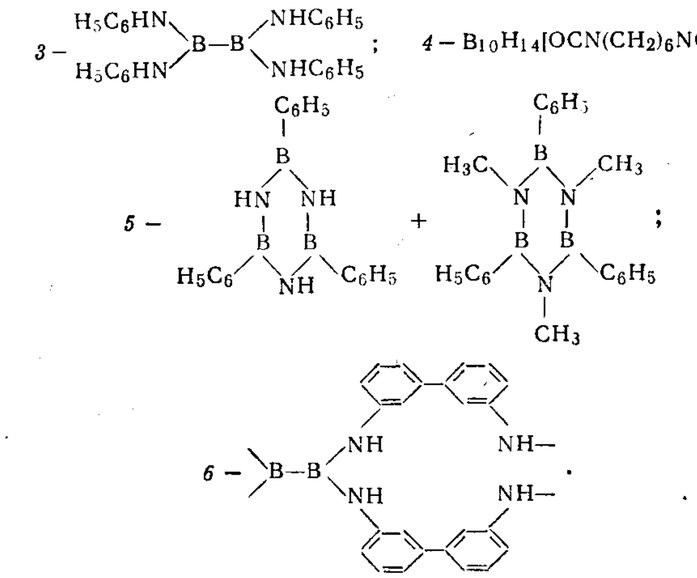


Рис. 1. Кривые ТГА полимеров, содержащих в основной цепи бор и азот, в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*):

1 – $B_{10}H_{12}(H_2NCH_2CH_2NH)_2$; *2* – $B_{10}H_{14}(H_2NCH_2CH_2NHCH_3)_2$;



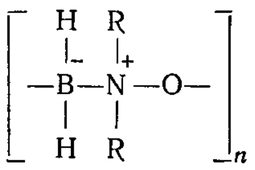
нескольких бор-азотных полимеров[13–15]. Строение и молекулярные веса таких полимеров точно неизвестны, тем не менее Элерс провел термогравиметрический анализ некоторых из них[16]. Все

исследованные полимеры разлагались при температурах значительно ниже 300° С (рис. 1). Очевидно, что ароматические гетероциклические полимеры, рассмотренные в гл. IV, значительно более термостойки.

Полимеры, содержащие в основной цепи помимо бора и азота другие элементы (кроме углерода)

Полимеры этого типа содержат бор-азотные звенья, связанные друг с другом атомами кислорода, серы или фосфора.

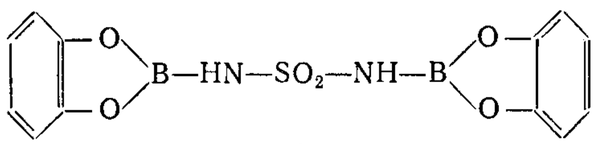
Полимеры с кислородными мостиками были получены по реакции гидроксиламина, N-метил- и N,N-диметилгидроксиламина с дибораном. Они представляют собой твердые вещества белого цвета, нерастворимые в инертных органических растворителях, и, по-видимому, имеют следующее строение (**3**) [17]:



3

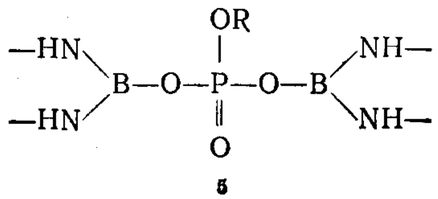
Эти полимеры образуются при дегидрировании при 25° С молекулярных аддуктов $RR'NOH, BH^3$ ($R=H=R'$; $R=Me=R'$; или $R=H$; $R'=Me$). При нагревании все они разлагаются с образованием мономера.

О синтезе полимеров, содержащих бор-азотные звенья, соединенные атомами серы, в литературе ничего не сообщается. Однако было получено [18] модельное соединение (**4**), являющееся продуктом реакции сульфамида с *о*-фениленхлорборонатом:



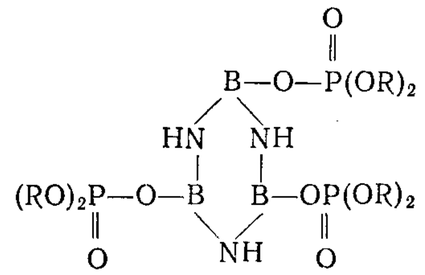
4

Полимер (**5**), содержащий бор-азотные звенья, соединенные атомами фосфора



5

вероятно, образуется при взаимодействии β-трихлорборазола с триалкилфосфатом [19]. Образующийся в ходе реакции промежуточный продукт В-фосфатоборазол (**6**) [15, 19]:

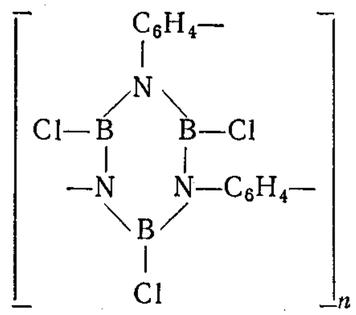


6

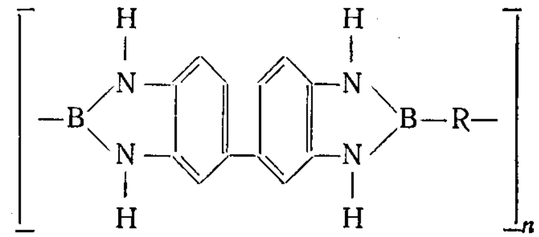
При нагревании до 200° С при пониженном давлении превращается в триалкилфосфат и нерастворимую смолу. Этот полимер медленно гидролизуется водой, а при нагревании выше 400° С разлагается [15].

Полимеры, содержащие в основной цепи бор, азот и углерод

К этому классу соединений относятся полимеры, полученные из диаминов и треххлористого бора или органодиборных кислот. Особенно интересны полимеры (**7**) из фенилендиамина и треххлористого бора [20–23], а также полимеры (**8**) из бис-(*о*-фенилендиамина) и диборной кислоты $(HO)_2B—R—B(OH)_2$ [21, 24–26]:



7



8

Некоторые из полиборамидов типа (**8**) устойчивы при нагревании до 300° С и выше, но все они быстро гидролизуются водой при комнатной температуре.

Получен борсодержащий аналог полибензимидазола — полибензборимидазолин и термогравиметрическим методом исследована его термическая стойкость [16] (рис. 2). Сравнение термогравиметрических кривых для полибензборимидазолина и полибензимид-

азола показывает, что борсодержащий полимер начинает заметно разлагаться при температуре по крайней мере на 100° ниже, чем обычный полибензимидазол.

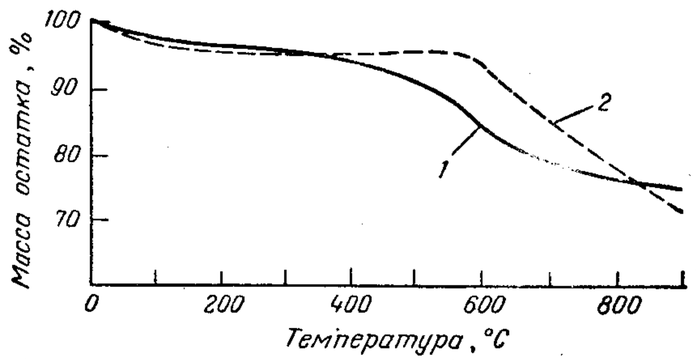
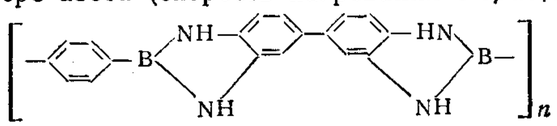
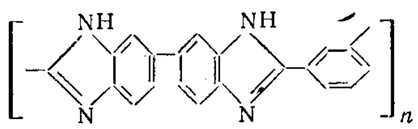


Рис. 2. Кривые ТГА полибензимидазола и полибензборимидазолина в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*)[16]:

1 –  ;

2 –  (порошок).

Полимерные производные изоцианатов

При взаимодействии органоборных кислот с органическими диизо- и диизотиоцианатами при 35—200° С выделяется двуокись углерода и образуются полибормочевины[27]. Однако было показано, что полученный продукт является не полибормочевиной, а полимером, не содержащим бора[28].

Полимеры, содержащие бор, кислород и углерод в основной цепи

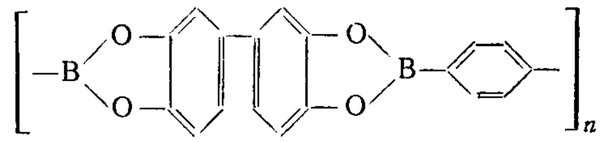
В этом разделе рассматриваются полиэфиры борной и органоборных кислот и полимеры, полученные из гексаалкилборазолов и бисфенолов.

Полиэфиры на основе борной кислоты. Полимеры, полученные из борной кислоты или ее ангидрида и гликолей, представляют собой как вязкие жидкости, так и стекловидные массы[18, 26–36], легко гидролизуются и при повышенной температуре разлагаются с образованием сшитых структур.

Полимеры из органоборных кислот и диоксисоединений. Полимеры, полученные из органоборных кислот, как и полимеры из борной кислоты, изучены довольно подробно[37–39]. Как правило, полимеры из алифатических органоборных кислот с короткой алифатической цепью окисляются на воздухе значительно легче, чем

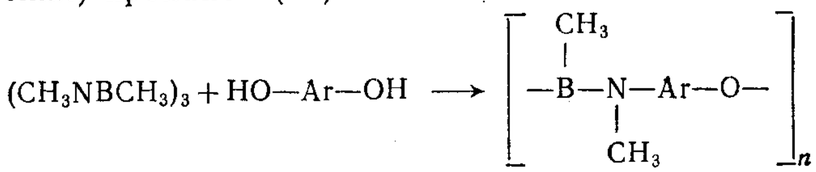
полимеры из ароматических кислот. Большинство полиэфиров из органоборной кислоты и алифатических оксисоединений легко гидролизуется при воздействии атмосферной влаги.

Из *п*-фенилендиборной кислоты и бис-(*о*-дифенола) получены кислородсодержащие аналоги полибензборимидазолина (**9**). По термической устойчивости этот полимер близок к полибензборимидазолину и уступает соответствующему полибензимидазолу[40]:



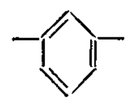
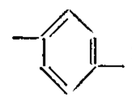
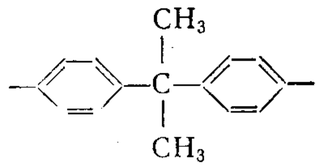
9

Полимеры из гексаалкилборазолов и бисфенолов. Из этой гуппы наиболее полно исследованы полимеры, полученные из гексаметилборазола с резорцином (**10**), с гидрохиноном (**11**) и с 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропаном (**12**):



(5)

где Ar =

 ;  ; 

10 11 12

Полимер на основе резорцина, обладающий исключительной адгезией к стеклу и металлам, размягчается при 200° С и теряет только 7% массы при нагревании до 500° С. Полимер, полученный из гидрохинона, плавится при 350—400° С и обладает примерно такой же термостойкостью, как и полимер на основе резорцина. Полимер из бисфенола плавится при 250° С и теряет 22% массы при нагревании до 500° С[40].

Полимеры такого же типа получены из бисфенолов и алкил- и арил-ди-*н*-алкоксиборанов. Неожиданно оказалось, что фенилзамещенные полимеры термически менее устойчивы, чем алкилзамещенные[40].

Полимеры *п*-винилфенилборной кислоты

Из *п*-винилфенилборной кислоты и ее производных получены полимеры, содержащие бор в боковой цепи. По термической устойчивости эти полимеры, по-видимому, мало отличаются от других полимеров[28, 42–50]. Они не плавятся при температурах ниже 300° С, но на воздухе даже при низких температурах темнеют и разлагаются.

Полимеры, содержащие связи бор—фосфор

Полимеры этого типа изучались весьма интенсивно. Однако только в нескольких случаях были получены хорошо охарактеризованные высокомолекулярные продукты.

Высокомолекулярные линейные борофаны или фосфинобораны получены пиролизом метил-*н*-алкилфосфинобораноов в присутствии

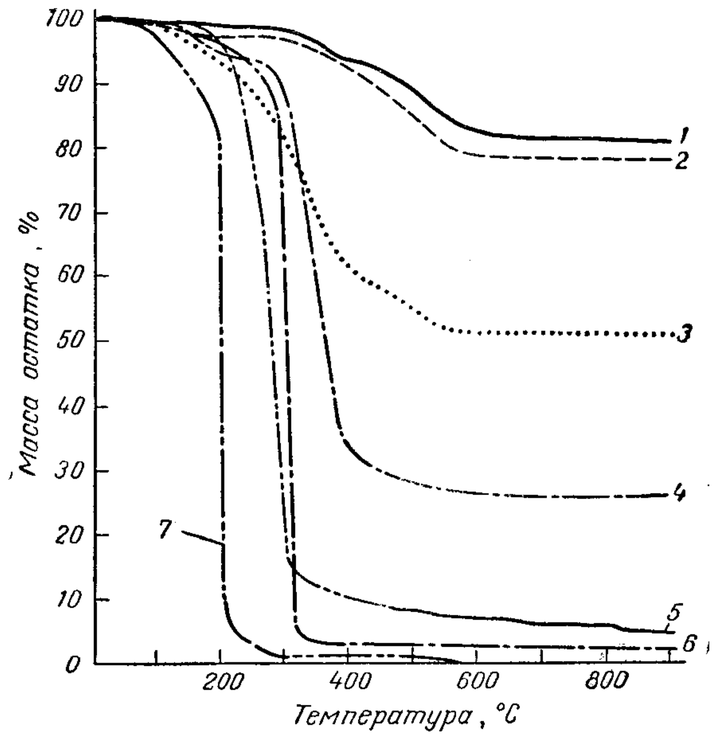
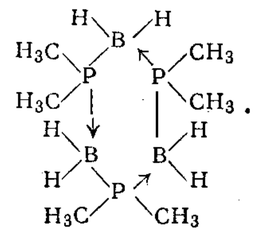


Рис. 3. Кривые ТГА полимеров, содержащих бор и фосфор, в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*) [16]:

1 – $(CH_3)_2N + (CH_3)_2P + B + H$; *2* – $[[(CH_3)_2P]_4B_{10}H_9]_x$;

3 – $[(CH_3)_2PBH_2]_x\,[(CH_3)_2PBH]_y$; *4* – $[(CH_3)_2PBH_2]_x\,[(CH_3)_3(CH_3PBH_2)_2]_y$;

5 – $[(CH_3)_3PBH_2]_n$; *6* – $[(CH)(C_2H_5)PBH_2]_x$; *7* –



20 мол.% триэтиламина [51]. Полифосфинобораны получены также при взаимодействии пентаборана с диметиламинодиметилфосфином [52], тетраметилфосфином [53] и аминодифосфином [54]. Все эти полифосфинобораны, особенно поли-*n*-диалкилборофаны, при нагревании до температур выше 200° С разлагаются с образованием *n*-гексаалкилтриборофанов [51]. Очевидно, что отщепляющиеся при деполимеризации мономерные звенья рекомбинируют с образованием термодинамически более выгодных циклических соединений.

Термогравиметрический анализ этих бор-фосфорных соединений подтверждает приведенные выше данные об их термической устойчивости [16]. Из рис. 3 видно, что по термической устойчивости эти полимеры близки к бор-азотным полимерам и значительно уступают ароматическим гетероциклическим полимерам, рассмотренным в гл. IV.

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

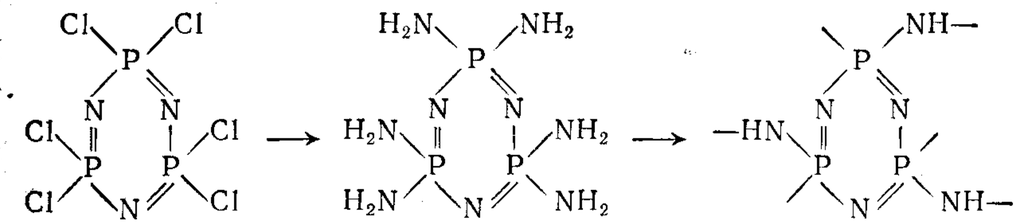
Фосфор-азотные полимеры

Фосфонитрилы. Особый интерес к фосфор-азотным полимерам возник после того, как было обнаружено, что при температуре, превышающей 250° С, тример фосфонитрилхлорида полимеризуется, превращаясь в каучукоподобное твердое вещество, устойчивое до 350° С. К сожалению, эти полифосфонитрильные соединения гидролитически неустойчивы. Поэтому в дальнейшем [55] основные усилия были направлены на получение фосфор-азотных полимеров, построенных из повторяющихся звеньев $-P(R_2)=N-$.

Полифосфонитрилы были получены по реакции PCl_5 или замещенного хлорида фосфора с аммиаком или аминами и хлористым аммонием [56, 57]:

$$PCl_5 + NH_4Cl + NH_3 \longrightarrow (-NPCl_2-)_n \qquad (6)$$

В зависимости от температуры синтеза, соотношения реагентов, продолжительности реакции и других факторов был получен ряд различных продуктов. Предполагают [58], что реакция протекает по схеме:



(7)

Полученные каучукоподобные продукты имели, по-видимому, высокий молекулярный вес, набухали в растворителях и были чувствительны к реакциям алкоголиза и гидролиза. О структуре этих соединений почти ничего не известно, однако предполагают, что они имеют поперечные связи. При температурах выше 350° С они разлагаются с образованием циклических мономеров [59]. Несколько менее термически стойки полифосфонитрилы, полученные из амино- и анилидопроизводных [61].

Недавно классический метод синтеза полифосфонитрилов был использован для получения большой группы симметрично замещенных полимеров [60–62]:

$$R_2PCl_3 + NH_3 \text{ (или } NH_4Cl) \longrightarrow -PR_2=N- \qquad (8)$$

Подобным же образом были получены смешанные симметрично замещенные органохлорфосфонитрилы [63–65]:

$$RPCl_4 + NH_4Cl \longrightarrow -PR(Cl)=N- \qquad (9)$$

Другой метод синтеза полифосфонитрилов заключается во взаимодействии органодифосфина с органическим бис-азидом:

$$N_3-R-N_3 + R'_2P-R''-PR'_2 \longrightarrow \left[-R-N=P(R'_2)-R''-(R'_2)P=N-\right]_n \qquad (10)$$

Все эти модифицированные полифосфонитрилы обладают значительно большей гидролитической стабильностью [60–66].

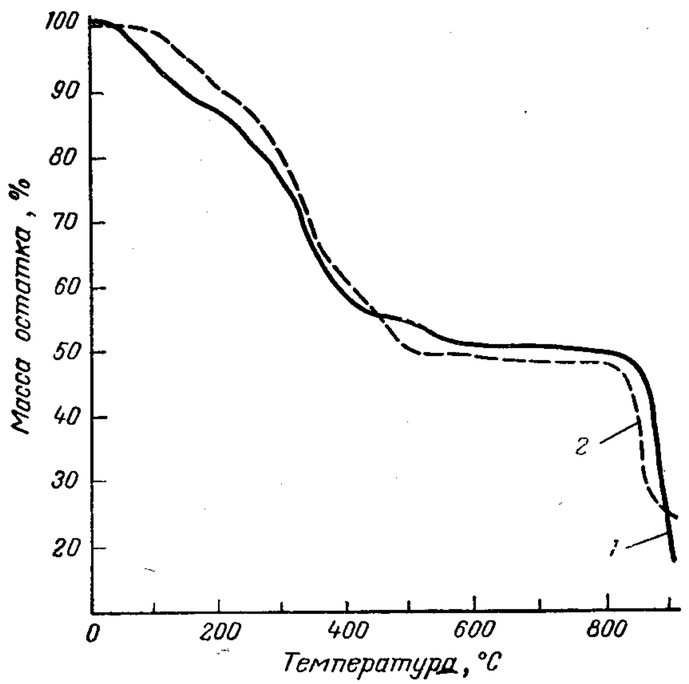
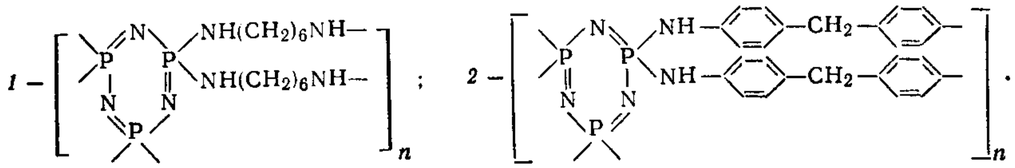


Рис. 4. Кривые ТГА полимеров, содержащих фосфор и азот, в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*) [16]:

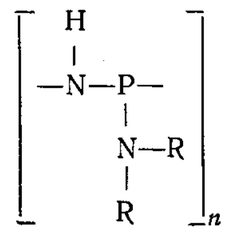


Единственное детальное исследование термической устойчивости этих полимеров проведено Элерсом [16], применившим термогравиметрический анализ к полифосфонитрилам, синтезированным из диаминов (рис. 4). Полученные данные показали, что уже ниже 200° С начинается быстрое разложение полимеров.

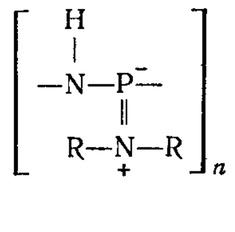
По-видимому, верхний предел термической стабильности для полимеров этого типа (350° С) достигается в случае полифосфонитрилхлорида. Все модификации этой полимерной структуры,

приводящие к увеличению гидролитической стойкости, сопровождаются уменьшением термической стабильности.

Полимеры, содержащие фосфор в низшем валентном состоянии. Наблюдается определенное сходство между полифосфонитрилами и полимерами, содержащими фосфор в низшем валентном состоянии. Эти полимеры **(13)** и **(14)** были получены при взаимодействии диалкиламмонийфосфодихлорида с аммиаком [67]:



13

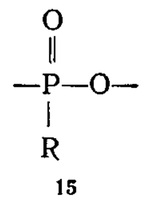


14

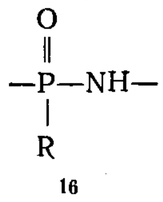
Все соединения с трехвалентным фосфором нестабильны и под действием атмосферной влаги разлагаются с образованием фосфина [67].

Фосфориламиды и их производные

Основным структурным звеном полифосфатов является звено **(15)**; полифосфиматы состоят из звеньев **(16)**:

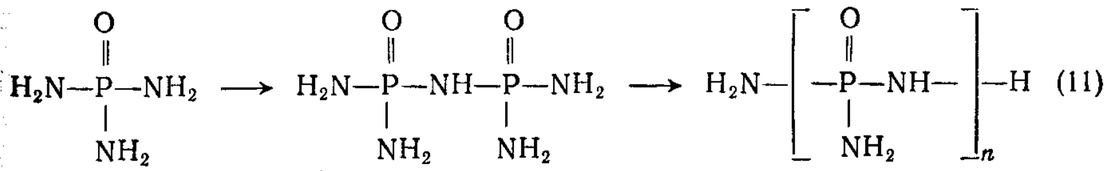


15



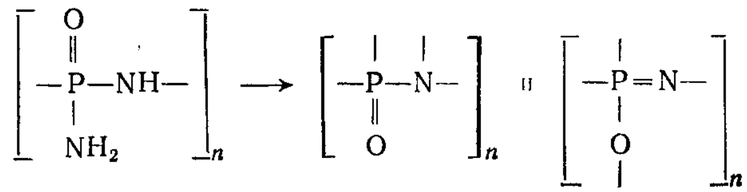
16

Полимеры, содержащие фосфиматные звенья, были получены нагреванием триамида фосфорной кислоты:



(11)

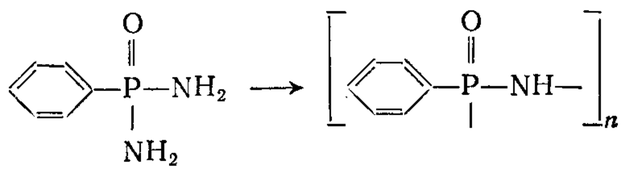
Эти соединения при нагревании до 600° С становятся нерастворимыми и превращаются в полимер, который, по-видимому, имеет PON-структуру [68, 69]:



(12)

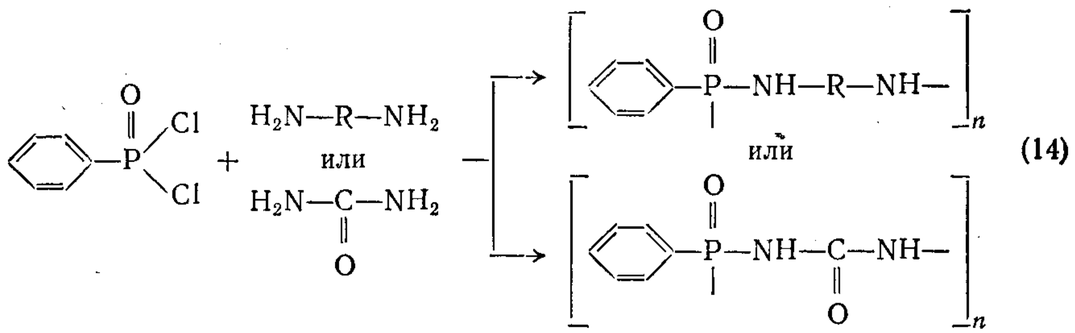
Фосфиновые кислоты, их амиды и другие производные

Полимер, построенный из звеньев, изображенных ниже, получен при аутоконденсации фосфенилдиамида при 200—300° С [70]:



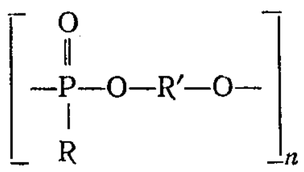
(13)

Полимер такого же строения синтезирован при взаимодействии фосфенилдихлорида с диаминами [72] и мочевиной [70]:



(14)

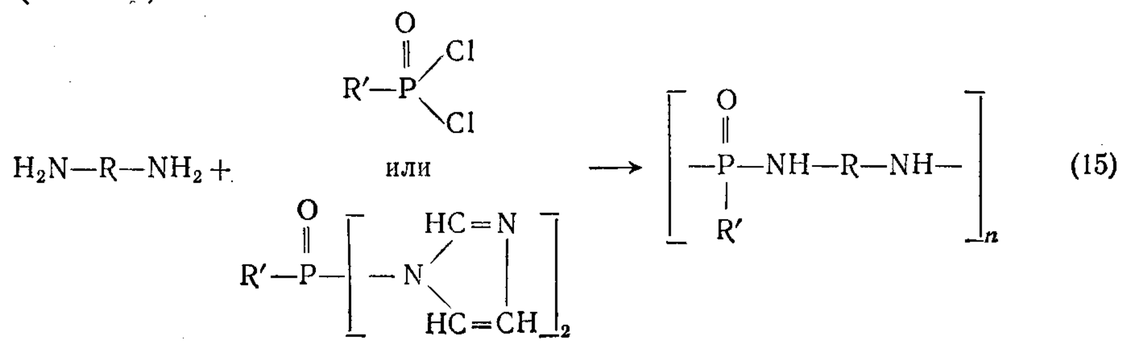
Замена имидогруппы на кислород приводит к получению полимера (17) [74]:



17

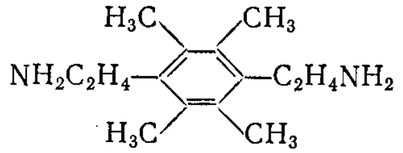
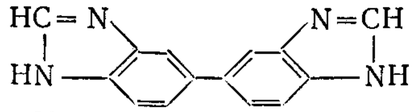
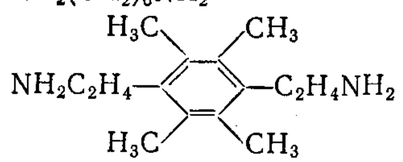
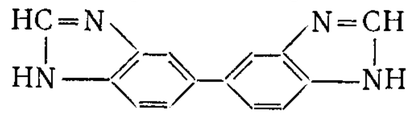
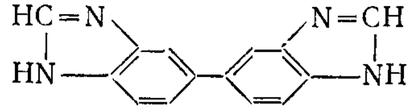
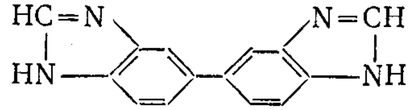
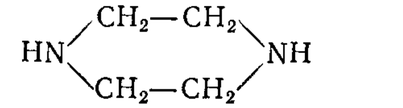
Для всех соединений характерна очень низкая температура плавления и склонность к гидролизу [72].

При взаимодействии дихлорфосфорных и диимидазолилфосфорных соединений с соответствующими диаминами, в ряде случаев ароматическими, образуются высокомолекулярные полимеры [73] (табл. 1):



(15)

Таблица 1. **Полиамиды, содержащие фосфор**[73]

Соединение фосфора	Диамин	$\eta_{лог}$, *дл/г* *	$T_{пл}$, °С **	$T_{разл}$, °С ***
$C_6H_5P(O)Cl_2$	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	0,14	90—100	300
$C_6H_5P(O)Cl_2$	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	0,05		
	$C_4H_9NH(CH_2)_6NH_2$	0,04	75	320
	$NH_2(CH_2)_3NH_2$	0,03	60	260
	$NH_2(CH_2)_3O(CH_2)_3NH_2$	0,10	60	260
	$NH_2(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$	0,03	70	295
	$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2\ NH_2$		100	285
	$NH_2CH_2C_6H_4CH_2NH_2$	0,06	120	270
		0,15	210	320
			280	275
$C_6H_5P(S)Cl_2$	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	0,05	80	225
$C_6H_5OP(O)Cl_2$	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	0,17	70	325
		0,21	170	325
$C_6H_5N(CH_3)P(O)Cl_2$		0,02	>440	430—450
$(C_6H_5)_2NP(O)Cl_2$		—	>430	430
$(C_6H_5)_2NPCl_2$			225	320
$C_6H_5P(O)Im_2$	$NH_2(CH_2)_6NH_2$	0,08	80—85	250
$C_6H_5P(O)Im_2$	$NH_2C_6H_4NH_2$	0,05	245—255	350
	$NH_2C_6H_4CH_2C_6H_4NH_2$	0,07	185—190	370—390
	$NH_2C_6H_4C_6H_4NH_2$		210—215	330
		0,08	185—190	210

* Логарифмическая вязкость: измерена в 0,5%-ном растворе в концентрированной серной кислоте при 30 °С.

** Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

*** По данным дифференциального термического анализа.

Все эти фосфорсодержащие полимеры плавятся при температуре, по крайней мере на 100° С более низкой, чем соответствующие полиамиды на основе карбоновых кислот [73].

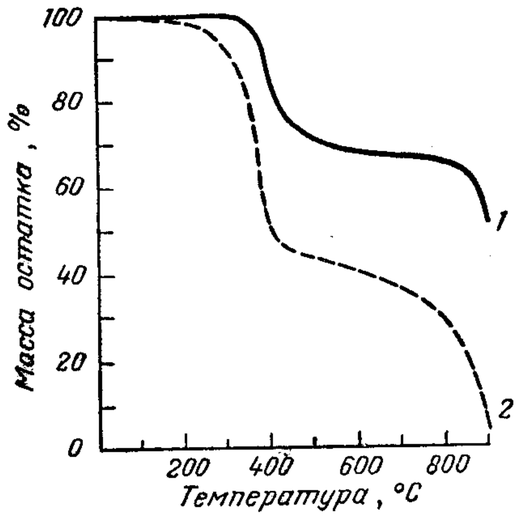


Рис. 5. Кривые ТГА полимера, содержащего фосфор и азот, $\left[-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}-N-\right]_n$, в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*) [16]:

1 – отвержден при 400° С; *2* – отвержден при 200–250° С.

Согласно данным термогравиметрического анализа [16] (рис. 5) термостойкость полимеров этого типа значительно ниже, чем устойчивость соответствующих углеродных аналогов. Потеря массы этими полимерами при температурах ниже 400° С уже довольно значительна.

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Полисилоксаны

Химии и технологии кремнийорганических полимеров посвящено большое число монографий, поэтому здесь будут рассмотрены только некоторые самые последние достижения в этой области, связанные с проблемой термостойкости. Доступным в промышленном масштабе полисилоксанам, обычно алкил- или фенилзамещенным, присущи следующие очень ценные свойства, обеспечивающие их широкое применение:

1) термическая стойкость и стабильность свойств в широком интервале температур (от —70 до 250 или даже 300° С);

2) устойчивость к окислению и воздействию химических реагентов;

3) водоотталкивающие свойства, обусловленные способностью полисилоксанов связываться с большинством материалов так, что гидрофобные органические группы оказываются на поверхности;

4) хорошие диэлектрические свойства;

5) специфические поверхностно-активные свойства, что позволяет применять их в качестве антипенных агентов.

В настоящей главе рассматриваются только свойства, связанные с термической и термоокислительной устойчивостью полисилоксанов [74–78].

В отсутствие кислорода и при температурах, превышающих 350° С, линейные полидиметилсилоксаны быстро превращаются в летучие циклические соединения. Состав исходных полимеров и продуктов, образующихся при нагревании, соответствует формуле $[-(CH_3)_2SiO-]$. Отсутствие окраски, характерной для процесса

обугливания продуктов разложения [3–9], указывает на то, что связи Si—C и C—H устойчивы при этой температуре. В разветвленных полисилоксанах связи Si—C не разрушаются при температурах, превышающих 400° С, а пары тетраметилсилана устойчивы при температурах выше 600° С. Таким образом, в отсутствие кислорода деструкция обусловлена расщеплением связи Si—O.

Термическая устойчивость тетрафенилсилана в присутствии кислорода известна довольно давно. Стойкость полидиметилсилоксана и полифенилметилсилоксана к термоокислению также указывает на повышенную стабильность связи кремний — фенил по сравнению со связью кремний — метил [3–9]. В условиях, при которых не

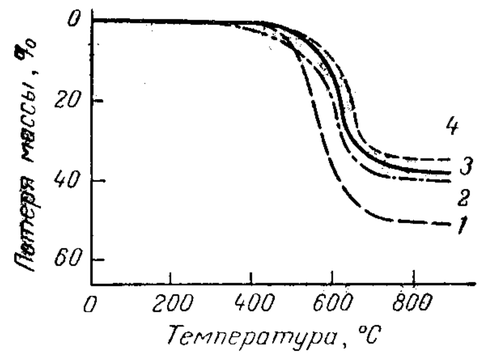


Рис. 6. Кривые ТГА полимеров, приведенных в табл. 2 (скорость нагревания 6 *град/мин*) [84]:

1 – полимер (19); *2* – 21; *3* – 18; *4* – 20.

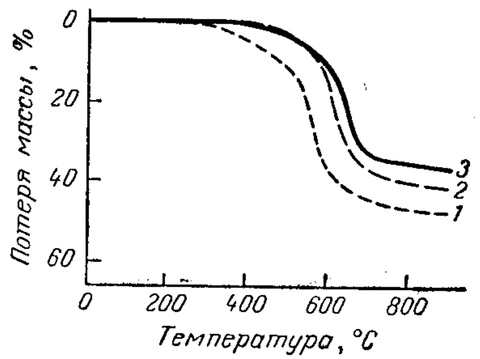


Рис. 7. Кривые ТГА полимеров, приведенных в табл. 2 (скорость нагревания 6 *град/мин*) [84]:

1 – полимер (22); *2* – 24; *3* – 20.

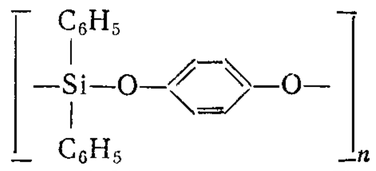
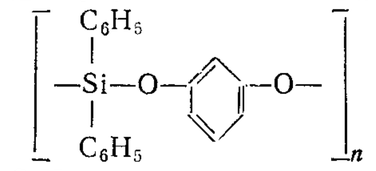
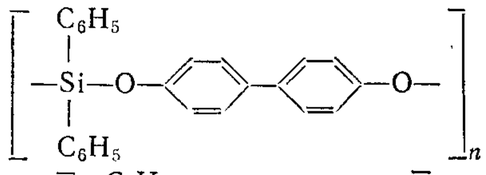
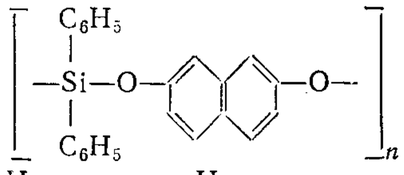
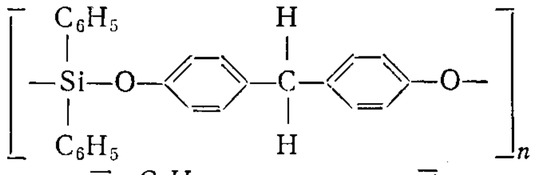
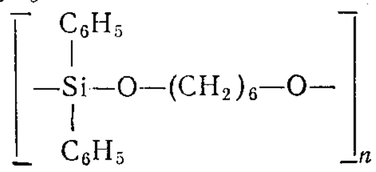
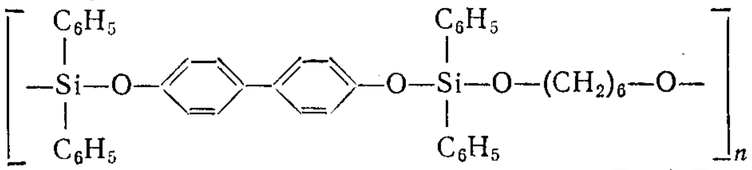
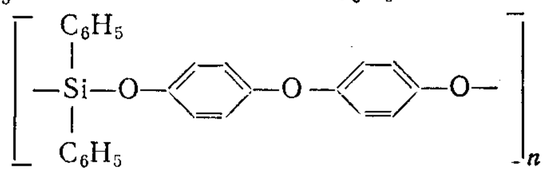
происходит отщепления фенильных групп, связи кремния с метильными группами разрываются, и полимер подвергается сшиванию. Таким образом, реакция термоокислительной деструкции протекает при гораздо более низкой температуре, чем реакция перегруппировки полимера; полифенилсилоксаны более устойчивы при термоокислительной деструкции, чем полиметилсилоксаны.

Для того чтобы повысить срок службы полисилоксанов в окислительной атмосфере при 250° С, в полимеры вводили различные добавки. Соединения железа [79], фосфора [80], олова [79] и церия [81] увеличивают термоокислительную устойчивость полифенилметилсилоксанов, эффективность этих добавок уменьшается при увеличении содержания в полимере фенильных групп.

Для получения материалов с повышенной термической стабильностью были синтезированы силоксановые полимеры и сополимеры с углеродными атомами в основной цепи. Для синтеза таких полимеров использовали соединения с →Si—H-группой, которая в результате соответствующих реакций переводилась в группы →Si—Cl, →SiOH, →Si—R, →Si—OR и т. д. [82]. По термической стойкости все эти полимеры оказались не лучше, а, пожалуй, даже несколько хуже, чем немодифицированные полисилоксаны [82].

Для повышения срока службы силоксановых полимеров в их основную цепь вводили ароматические циклы, отличающиеся

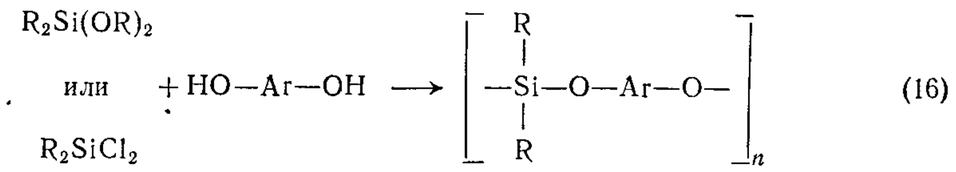
Таблица 2. **Силоксановые полимеры арилдиолов**[64]

Полимер	Звено	Описание полимера *	$T_{пл}$, °С **
18		Твердый, немного хрупкий, янтарного цвета	>300
19		Твердый, немного хрупкий, янтарного цвета	240—245
20		Твердый, упругий, довольно гибкий, светло-янтарного цвета	>300
21		Твердый, хрупкий, темно-коричневого цвета	123—125
22		Твердый, хрупкий, янтарного цвета	99—100
23		Мягкая, липкая смола янтарного цвета	253—257
24		Твердый, упругий, довольно гибкий, светло-янтарного цвета	>300
25		Твердый, упругий, довольно гибкий пленкообразующий полимер	127—130

* Все полимеры, за исключением полимера 24, растворяются в N, N-диметилформамиде, тетрагидрофуране и диметилсульфоксиде.

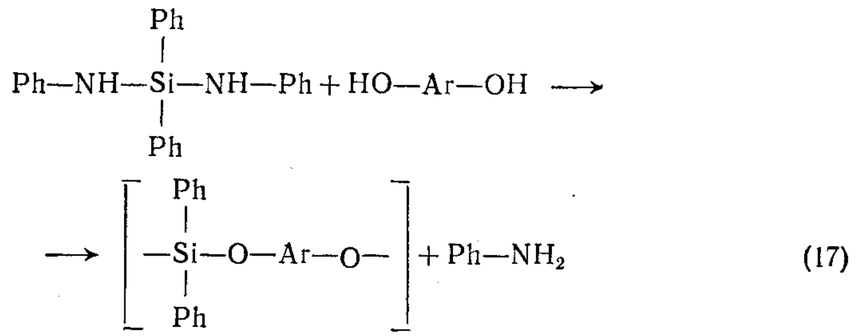
** См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).

высокой термостойкостью [83]. Такие полисилоксаны с ароматическими циклами в цепи были получены при взаимодействии бисфенолов с соответствующими кремнийорганическими соединениями [83]:



(16)

В табл. 2 приведены полимеры, полученные из бисфенолов и бис-(анилин)-дифенилсиланов [84]. Некоторые из них плавятся при очень высоких температурах



(17)

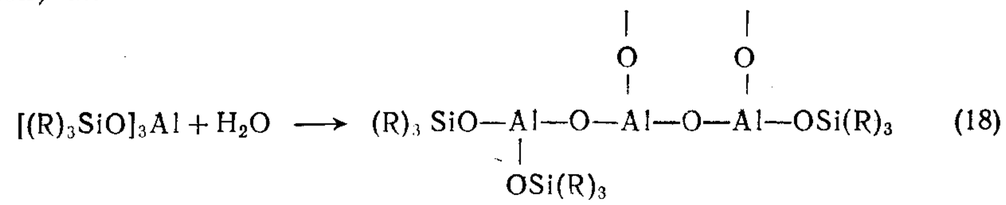
По данным термогравиметрического анализа (рис. 6 и 7), термическая устойчивость этих полимеров в атмосфере азота превышает устойчивость обычных полисилоксанов [84]. Так, полимер **20** даже при 600° С теряет только 10% массы. Весьма интересно, что эти полимеры растворимы в тетрагидрофуране, N, N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Полиметаллосилоксаны

При 250° С полисилоксаны могут эксплуатироваться в течение достаточно длительного времени, однако при более высоких температурах (350° С) они претерпевают значительную перестройку с образованием низкомолекулярных циклических соединений. Поскольку термическая устойчивость полисилоксанов определяется в основном стабильностью связи Si—O, модификация электронного характера этой связи может приводить к увеличению термостойкости. Замена некоторых (или всех) связей Si—O в полимерной цепи на Me—O ,где Me — металл, должна в тех случаях, когда Me более электроположителен, чем кремний, увеличивать полярность связей, т. е. придавать полимеру более ионный характер, что в свою очередь должно привести к повышению его термической устойчивости. Кроме того, хорошо известно, что в полиорганосилоксанах межмолекулярное взаимодействие невелико. Введением в цепь соответствующих атомов металла можно повысить способность полимера к образованию координационных связей и в результате

этого увеличить межмолекулярное взаимодействие, что в свою очередь должно уменьшить склонность полимера к разложению с образованием циклических продуктов. Такая модификация, вероятно, будет приводить к повышению температуры стеклования полимера и в то же время к ухудшению механических свойств полимера из-за увеличения жесткости цепи. Последнее обстоятельство в значительной степени ограничивает интерес исследователей к полиметаллосилоксанам как к термостойким материалам.

Полимеры, содержащие кремний, кислород и алюминий. Эти полимеры получены контролируемым гидролизом *трис*-(триалкилсилокси)-алюминия[85–89]:



$$[(R)_3SiO]_3Al + H_2O \longrightarrow (R)_3SiO-Al(OSi(R)_3)-O-Al(OSi(R)_3)-O-Al-OSi(R)_3 \qquad (18)$$

Кроме того, полиорганометаллосилоксаны получили 1) согидролизом солей или алкоксипроизводных алюминия и алкил- или арилгалоидсиланов в щелочной среде; 2) одновременным разложением мононатриевых производных алкил- или арилсилантриолов и сульфата алюминия[88–91]:

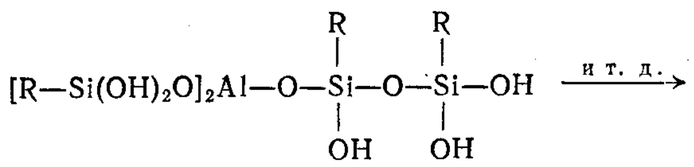
$$1)\ 3RSiCl_3 + 2NaOH + 0{,}5Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow [RSi(OH)_2O]_3Al + 1{,}5Na_2SO_4 + 9NaCl \qquad (19а)$$

$$2)\ 3RSi(OH)_2ONa + 0{,}5Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow [RSi(OH)_2O]_3Al + 1{,}5Na_2SO_4 \qquad (19б)$$

Поскольку обе системы содержат воду, последующие реакции между алюмосилоксаном и силантриолом образуют продукты, которые в результате конденсации по гидроксильным группам дают полимерные соединения:

$$R-Si(OH)_2ONa + H_2O \rightleftarrows RSi(OH)_3 + NaOH$$

$$RSi(OH)_2ONa + RSi(OH)_3 \longrightarrow$$



$$[R-Si(OH)_2O]_2Al-O-Si(R)(OH)-O-Si(R)(OH)-OH \xrightarrow{и\ т.\ д.} \qquad (20)$$

Полифенилалюмосилоксан, в котором на один атом алюминия приходятся четыре атома кремния, представляет собой бесцветную прозрачную хрупкую смолу, легко растворяющуюся в бензоле и других органических растворителях, но нерастворимую в петролейном эфире. Он образует прозрачные хрупкие пленки, сохраняющие растворимость в толуоле даже после нагревания при 150° С в течение 100 *ч*. Некоторая потеря массы при этой температуре связана с конденсацией свободных гидроксильных групп; при более высоких температурах (200—500° С) полимер постепенно становится нерастворимым в органических растворителях. Непродолжительное нагревание при 400° С приводит к полной потере раствори-

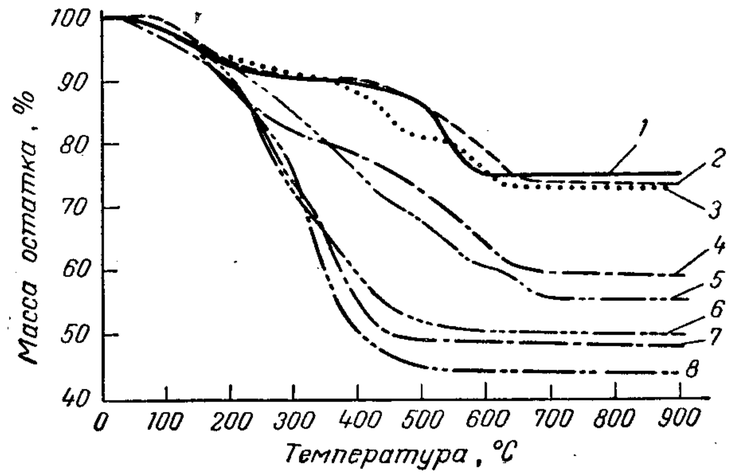
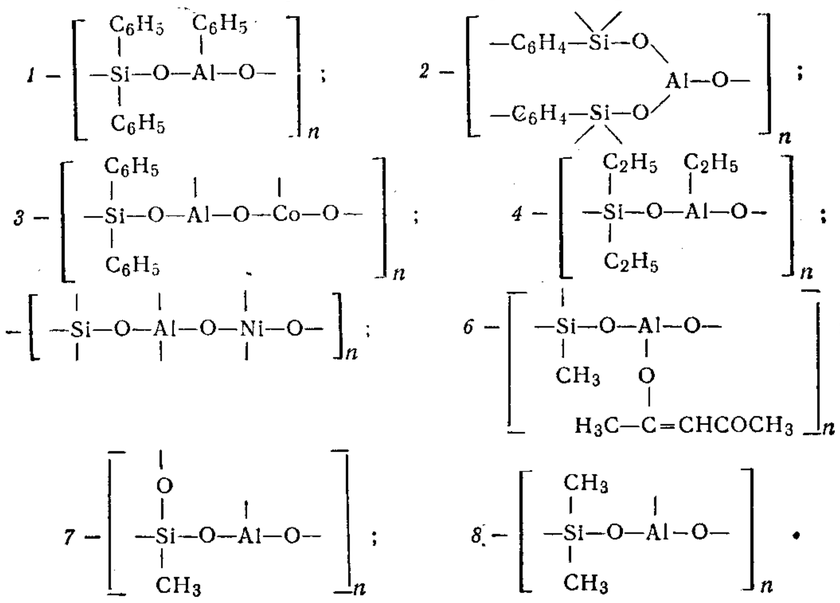
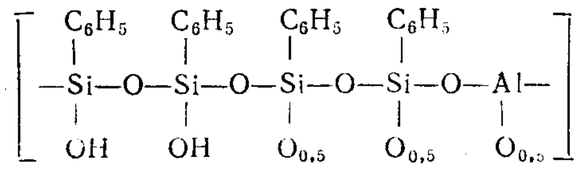


Рис. 8. Кривые ТГА полимеров, содержащих в основной цепи —Si—O—Al—O—, в атмосфере азота (скорость нагревания 6 *град/мин*)[16]:



мости, что, несомненно, связано с разрывом силоксановых и алюмосилоксановых связей и образованием трехмерных сшитых структур. Согласно данным химического анализа, полифенилалюмосилоксан имеет следующее строение:

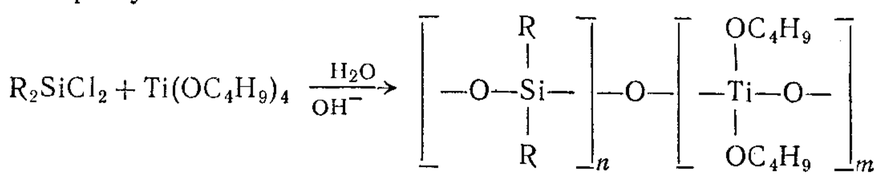


25

Отличительной чертой полифенилалюмосилоксанов и их производных является их полная неплавкость. Вплоть до 500° С эти полимеры не проявляют никаких признаков плавления или спекания. Они хорошо растворяются в органических растворителях, но их температуры плавления лежат выше температур разложения [88–92].

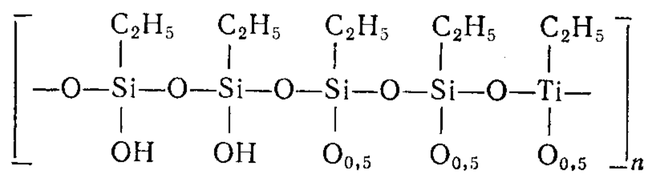
Термогравиметрический анализ модифицированных и немодифицированных полисилоксанов показал, что, несмотря на неплавкость алюминийсодержащих силоксанов, термостойкость немодифицированных полимеров гораздо выше (рис. 8) [16].

Полимеры, содержащие кремний, кислород и титан. Полиорганотитансилоксаны получены согидролизом алкил- или арилхлорсиланов и тетрабутоксититана [90, 93]:

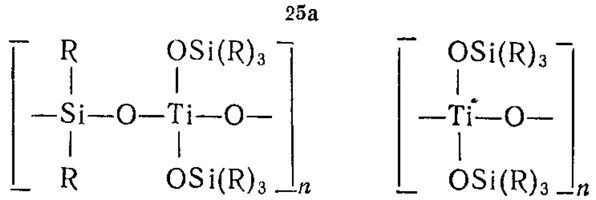


(21)

Этим методом получен также ряд различных полисилоксанов (**25а, 26, 27**), содержащих титан [93–99]:



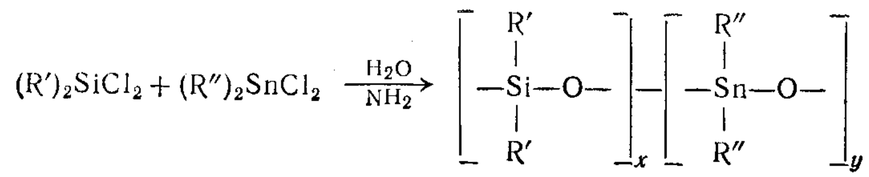
25а



26 **27**

Термогравиметрический анализ титансодержащих полисилоксанов показал, что они по термостойкости значительно уступают немодифицированным полисилоксанам (рис. 9) [16]. Более того, было обнаружено, что признаки разложения и изменение окраски у тетра-*кис*-(трифенилсилокси)-титана наблюдаются при 460—470° С, в то время как у тетра-*кис*-(трифенилсилокси)-кремния даже при 605° С разложение очень незначительно [100].

Оловосодержащие полисилоксаны. Полиорганостанносилоксаны получены согидролизом диалкилдихлорсилана и диалкилдихлоролова [92]:



(22)

Другие способы получения оловосодержащих силоксанов представляют собой модификацию этого метода. К ним относятся конденсация органоокиси олова с силанолами [93, 101–103], конденсация органо-

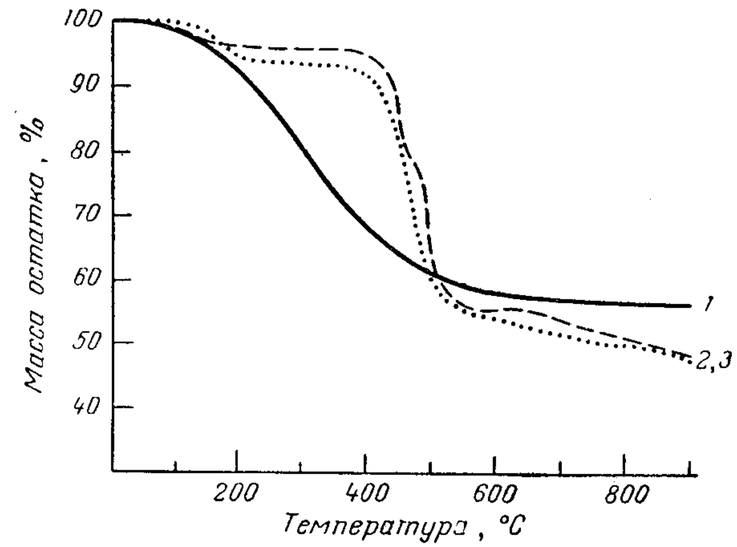
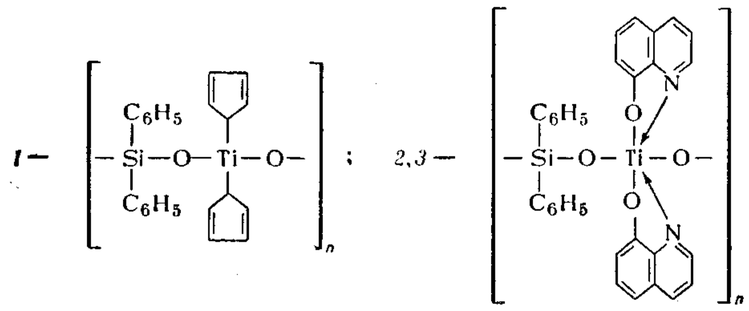
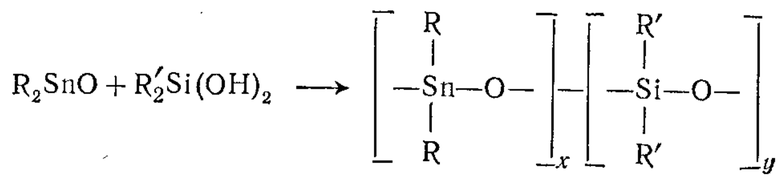


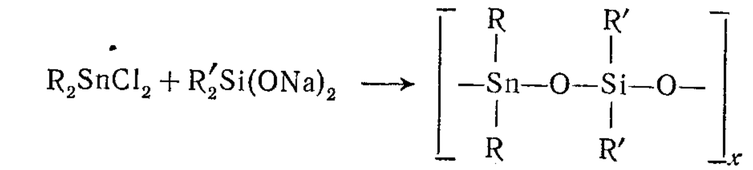
Рис. 9. Кривые ТГА полимеров, содержащих в основной цепи —Si—O—Ti—O—, в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*)[16]:



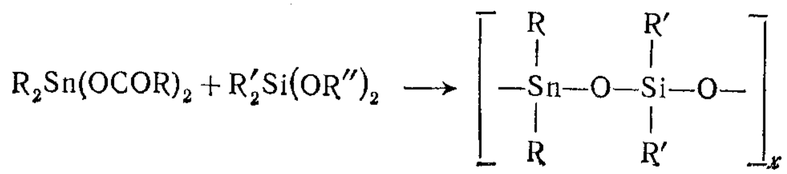
хлоридов олова с силанолятами щелочных металлов [101, 104], конденсация ацилоксисиланов с алкоксипроизводными олова [105]:



(23)



(24)



(25)

Все эти полимеры в большинстве случаев имеют относительно низкий молекулярный вес, а их термостойкость, судя по данным термогравиметрического анализа, сравнима или несколько ниже термостойкости соответствующих полиорганосилоксанов (рис. 10)[16].

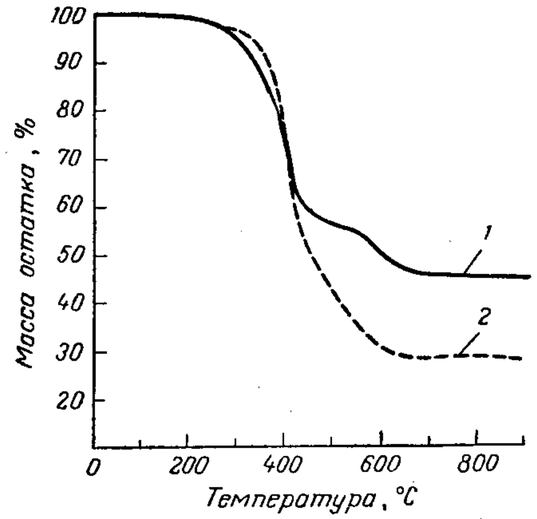
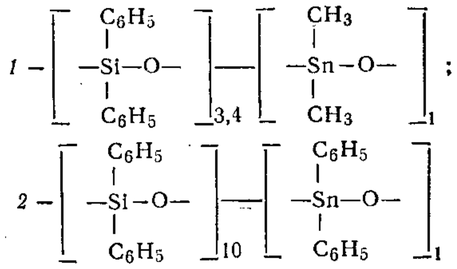
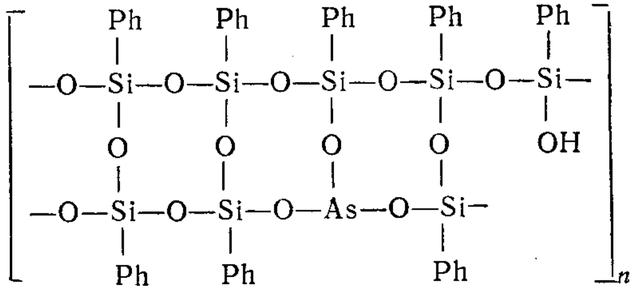


Рис. 10. Кривые ТГА полимеров, содержащих в основной цепи —Si—O—Sn—O—, в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*) [16]:



Полисилоксаны, содержащие мышьяк. При согидролизе хлорида мышьяка с фенилтрихлорсиланом образуется полимер (28) следующего строения[91]:



28

Полимер растворим в органических растворителях, но не размягчается и не плавится при нагревании.

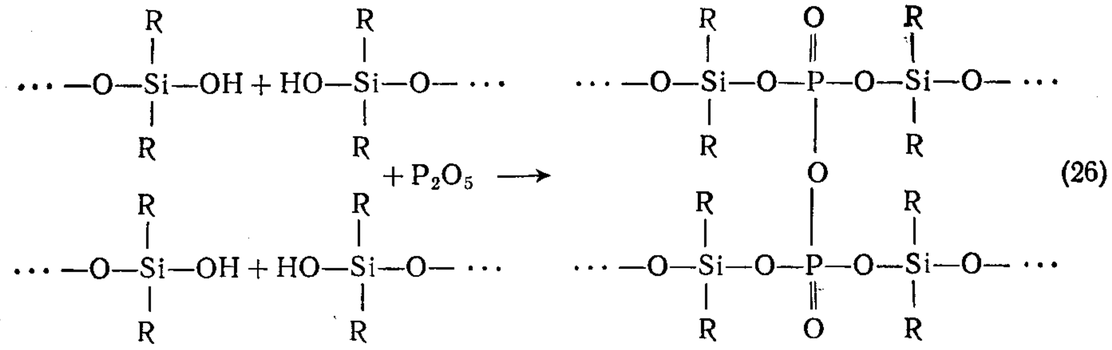
Модификация общего метода синтеза полисилоксанов, содержащих мышьяк, позволила получить ряд полимеров этого типа. По свойствам они близки к полифенилалюмосилоксанам, однако имеют низкий молекулярный вес. Согласно данным термогравиметрического анализа, эти низкомолекулярные полимеры значительно менее термостойки, чем немодифицированные полисилоксаны[16].

Борсодержащие полисилоксаны. Полимеры этого класса были получены следующими путями:

из органоацетатов кремния и алкоксипроизводных бора[106];
из органоалкоксидов кремния и ацетоксипроизводных бора[107];
из органоалкоксидов кремния и борной кислоты[108];
из органогалогенидов кремния и борной кислоты[108];
из силанолов и борной кислоты[109].

Эти полимеры, как правило, имеют низкую температуру плавления и по термической устойчивости значительно уступают соответствующим немодифицированным полисилоксанам[16]. Полиорганоборсилоксаны приобрели известность благодаря тому, что они проявляют свойства «прыгающей замазки». Согласно патентной литературе[109–112], «прыгающая замазка», по-видимому, сочетает в себе такие, казалось бы, взаимно исключающие свойства, как текучесть и способность к отскоку.

Фосфорсодержащие полисилоксаны. Эти полимеры получены при взаимодействии полифункциональных алкоксисиланов с пятиокисью фосфора, фосфорной кислотой или хлорокисью фосфора[113–119]:

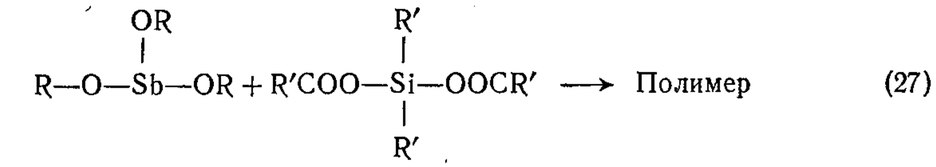


(26)

Полимеры, полученные этим методом или его модификацией, в большинстве случаев имеют сложную трехмерную структуру, исследование которой очень затруднительно. Интерес к этим полимерам понижен из-за чувствительности связей Si—O—P к гидролизу.

Полисилоксаны, содержащие серу. Полимеры этого типа, $[(CH_3Si)_2(SO_4)_3]_n$, получены при взаимодействии метилтрихлорсилана с серной кислотой[118]. Полимеры легко гидролизуются и поэтому мало исследованы[119].

Полисилоксаны, содержащие сурьму. Полиорганоантимонийсилоксаны получены при взаимодействии алкоксидов сурьмы с ацилоксисоединениями кремния[120]:



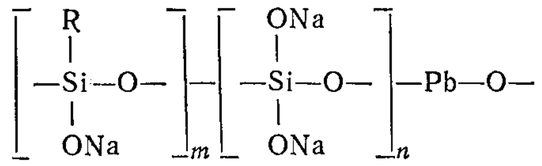
(27)

Продукты этой реакции (предположительно полимеры) детально не исследовались из-за сильной склонности к гидролизу.

Полисилоксаны, содержащие германий. Эти полимеры получены согидролизом диметилдихлорсилана и диметилдихлор- или диметилдибромгермания[123]. При последующей полимеризации в серной кислоте образуется каучукоподобный высокомолекулярный полимер, напоминающий полидиметилсилоксан. Его термическая устойчивость при 250—300° С сравнима с устойчивостью обычного

силоксанового каучука, однако при более высоких температурах этот полимер по термостойкости уступает полидиметилсилоксану [16].

Полисилоксаны, содержащие свинец. Полимеры этого типа получены при взаимодействии метилалкоксисиланов с плумбитом натрия, растворенным в воде. Предполагается, что полиплумбоксанорганосилоксаны имеют следующее строение:



(29)

Эти полимеры мало изучены, поэтому данных об их термостойкости нет [123].

ДРУГИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Полимеры, содержащие алюминий и кислород

Различными поликонденсационными методами получено большое число полимеров, содержащих в главной цепи алюминий и кислород. Простейшие полимеры этого типа синтезированы гидролитической конденсацией некоторых соединений алюминия (28).

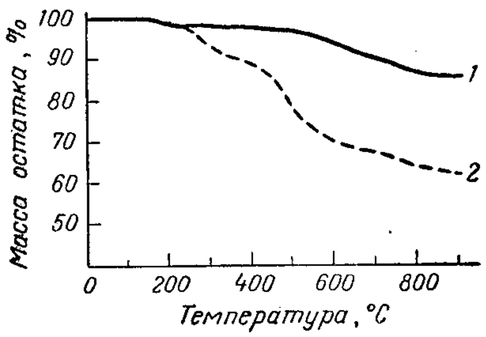
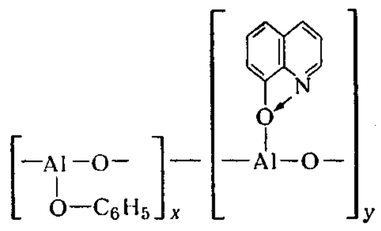
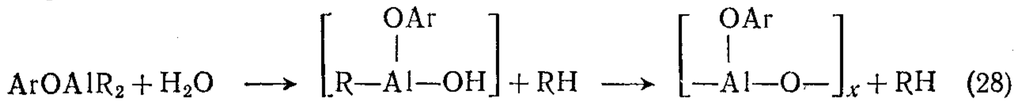


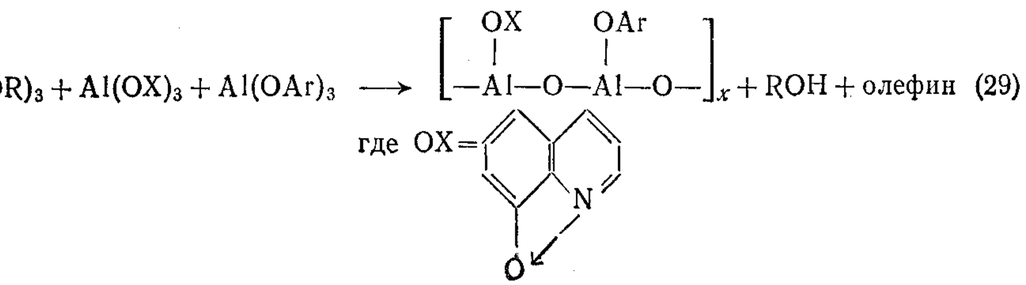
Рис. 11. Кривые ТГА полимеров в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*):
1 — молекулярный вес 10 000; *2* — молекулярный вес 2 000.



Эти полимеры, однако, не обладают высокой термостойкостью и при нагревании диспропорционируют [40]. По реакции (29) получены полимеры со смешанными заместителями [40]:



(28)

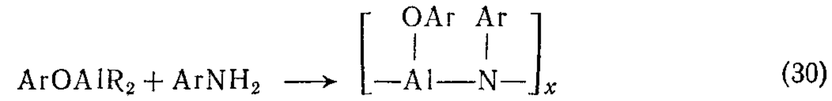


(29)

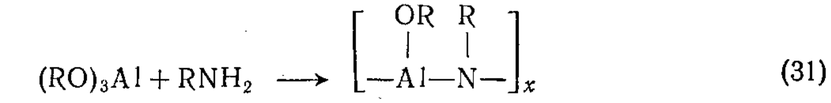
Эти полимеры отличаются большей растворимостью, чем обычные арилоксиалюмоксаны, их молекулярный вес равен 2000—5000. Потери массы при 500° С по данным термогравиметрического анализа составляют 29% (рис. 11) [40].

Полимеры, содержащие алюминий и азот

Полимеры, содержащие алюминий и азот, были получены при взаимодействии алкиларилоксиалюминия с аминами [40] и по реакции алкоксидов алюминия и соответствующих диаминов [124]:



(30)

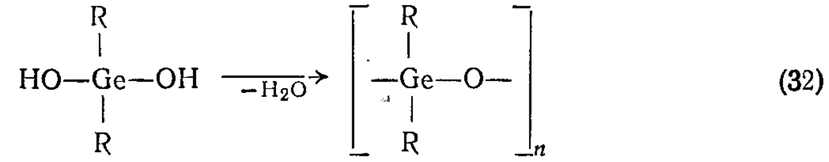


(31)

Все эти полимеры при нагревании разлагаются с большей скоростью, чем соответствующие алюмоксаны. Разложение становится заметным при температурах ниже 200° С, а при 300° С полимеры полностью разлагаются с образованием модифицированной окиси алюминия [124].

Полигерманоксаны

Полимеры этого типа получены дегидратацией органодиоксигермания при повышенной температуре [125]:

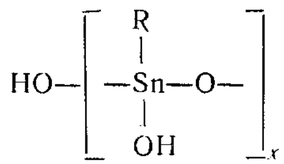


(32)

Хотя эти полимеры не плавятся ниже 300° С, при этих температурах они медленно разлагаются с образованием сшитых продуктов [125].

Полимеры, содержащие олово и кислород

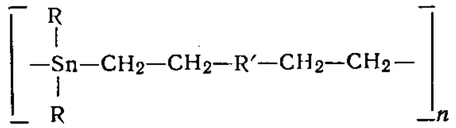
При дегидратации органотриоксипроизводных олова образуются оловосодержащие аналоги полисилоксанов, представляющие собой высокоплавкие, хрупкие, кристаллические вещества общей формулы [126, 127]:

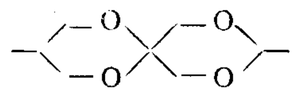
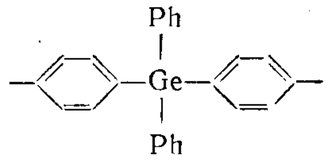
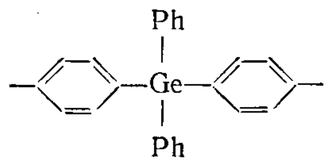
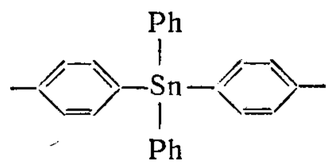
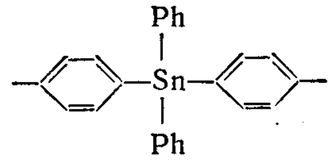
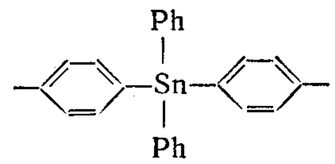
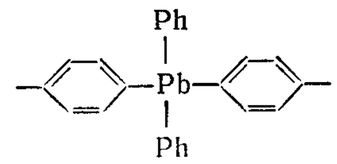
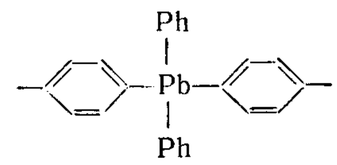


(30)

Термическая устойчивость оловосодержащих полимеров близка к устойчивости полисилоксанов [126, 127].

Таблица 3. **Карбоцепные полимеры, содержащие элементы IV группы**[128]

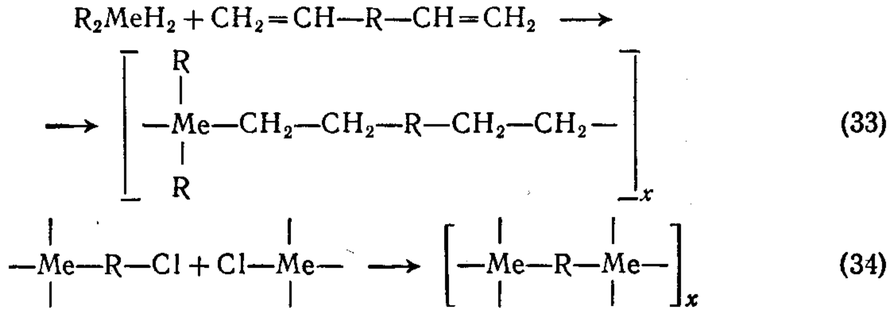


Полимер	R	R′	M_w^*
31	Фенил		33 000
32	Фенил		19 000
33	Фенил		7 000
34	Пропил		—
35	Фенил		48 000
36	Пропил		—
37	Бутил		—
38	Фенил		14 000
39	Пропил		—

* Средневесовой молекулярный вес; определяли методом светорассеяния в хлороформе при 30 °С.

Карбоцепные полимеры, содержащие в цепи элементы IV группы

Этот обширный класс полимеров составляют либо продукты полиприсоединения органогидридов металлов к ненасыщенным карбоцепным полимерам[128], либо соединения, образующиеся при конденсации органометаллогалогенидов[128] по Вюрцу:

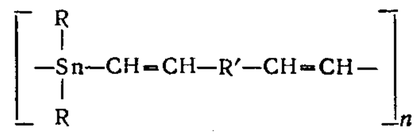


(33)

(34)

Этими методами получено большое число высокомолекулярных полимеров, содержащих элементы IV группы (табл. 3, 4 и 5)[128].

Таблица 4. **Карбоцепные полимеры, содержащие элементы IV группы**[128]



Полимер	R	R′	M_w^*
40	Фенил	$-(CH_2)_2-$	75 000
41	Метил	$-(CH_2)_2-$	—
42	Этил	$-(CH_2)_2-$	—
43	Пропил	$-(CH_2)_2-$	50 000
44	Бутил	$-(CH_2)_2-$	50 000
45	Фенил	$-(CH_2)_5-$	100 000
46	Бутил	$-(CH_2)_5-$	45 000
47	Фенил		65 000

* Средневесовой молекулярный вес; определяли методом светорассеяния в хлороформе при 30 °С.

Термогравиметрический анализ полимеров этого класса показал (табл. 6 и рис. 12), что они теряют около 50% массы в температурном интервале 355—460° С и 5% при температурах 300—350° С[128]. По-видимому, невысокая прочность связи углерод — металл исключает широкое применение таких полимеров при температурах, близких к 400° С.

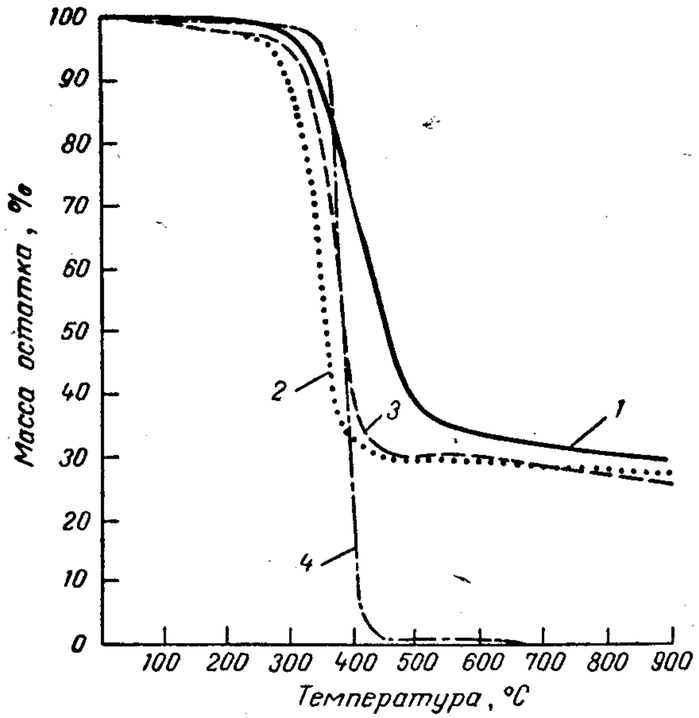


Рис. 12. Кривые ТГА олово- и германийсодержащих полимеров в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*) [16]:

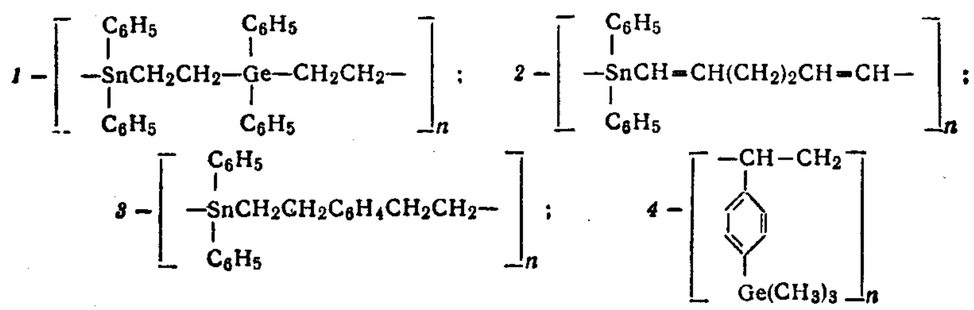
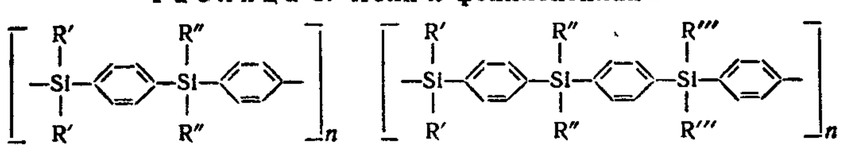


Таблица 5. **Поли-*n*-фениленсиланы**[128]



Полимер	R′	R″	R‴	$\overline{M}_w$*
48	Метил	Метил	Метил	3800
49	Метил	Фенил	—	2400
50	Метил	Метил	Фенил	2900
51	Метил	Фенил	Фенил	2600
52	Фенил	Фенил	Фенил	2100

* Средневесовой молекулярный вес; определяли методом светорассеяния в бензоле при 30 °С.

Таблица 6. **Данные термогравиметрического анализа полимеров, содержащих элементы IV**[128]

Полимер (см. табл. 2)	Потеря массы (%) при различных температурах *						Полимер (см. табл. 2)	Потеря массы (%) при различных температурах *					
	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С	600 °С		300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	500 °С	600 °С
31	5	22	50	60	65	72	**49**	2	9	16	23	25	53
33	2	7	20	50	60	70	**50**	1	7	15	21	30	47
40	10	50	58	68	70	72	**51**	1	5	10	22	44	53
48	—	1					**52**	—	2	5	7	30	59

* Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере азота при скорости повышения температуры 3 *град/мин*.

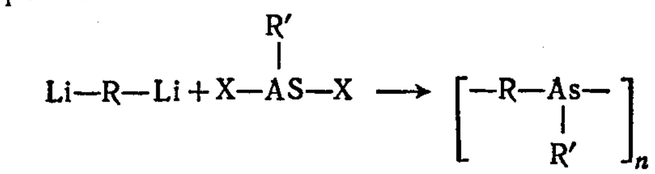
Таблица 7. **Полимеры, содержащие мышьяк**[129]

Полимер	$T_{пл}$, °С *	$T_{разл}$, °С **	Потеря массы (%) при различных температурах							Растворитель
			200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С	700 °С	800 °С	
Поли-*n*-фениленарсин	400	280	—	1	9	34	39	64	67	Конц. H_2SO_4
Поли-4,4-дифенилоксидифениларсин	180	270	—	10	25	61	65	70	74	Хлороформ
Поли-*м*-2-метокси-5-бромфениленфениларсин	300	310	—	—	23	40	49	55	58	
Поли-*м*-4,6-диметоксифениленфениларсин	220	250	—	12	28	40	49	53	56	
Поли-9,10-антраценфениларсин	270	100	3	14	56	73	75	77	77	
Поли-*n*-фенилен-9,10-арсантрен	280	80	6	17	71	80	83	85	87	
Ангидрид поли-*n*-фенилен-*о*-фенилендимышьяковистой кислоты	280	80	2	14	46	66	70	76		
Поли-2,5-тиофенфениленарсин	90	230	—	13	65	83	85	86		Бензол или хлороформ
Поли-*n*-фениленмышьяковая кислота	400	Визуально выше 280 °С								
Поли-4,4-дифенилфениларсин	400	60	5	8	12	17	33	43	47	Водный раствор щелочи

* См. Beaman R. G., Crámer F. B., J. Polymer Sci., 21, 223 (1956).
** Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере азота при скорости повышения температуры 3 °С/*мин*.

Карбоцепные полимеры, содержащие в цепи мышьяк

Общим методом синтеза полимеров этого класса является реакция между дилитиевыми соединениями и соответствующими органодигалоидарсинами [129]:



(35)

В табл. 7 приведены полимеры, полученные этим методом, а также результаты термогравиметрического анализа, согласно которым верхняя температурная граница для полимеров этого типа находится в области температур 300—400° С.

ХЕЛАТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Как уже указывалось, для получения хелатных полимеров используют следующие методы:

1) присоединение полифункциональных лигандов к ионам металлов;

2) введение ионов металлов в состав полимера в ходе его образования;

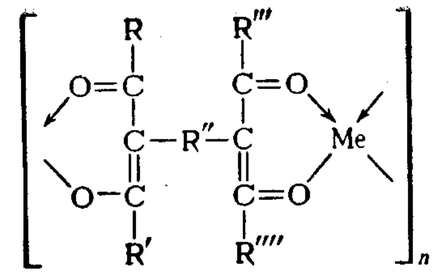
3) введение ионов металлов в ранее синтезированные полимеры;

4) использование при синтезе полимеров хелатов, содержащих функциональные группы;

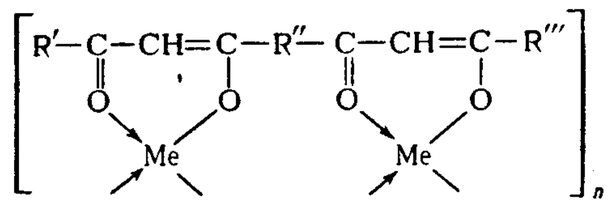
5) получение полиферроценов.

Присоединение лигандов к ионам металлов

Термическая устойчивость ацетилацетонатов металлов привлекла внимание исследователей к этим соединениям. Были испробованы различные методы синтеза полимеров этого типа (**53**) и (**54**) [130, 131] взаимодействие щелочных растворов бис-β-кетонов с ионами металлов, реакция между кетоном, солью металла и избытком мочевины, полимеризация в расплаве. Полученные полимеры (**53**) и (**54**) имели молекулярный вес около 4000 и образовывали хрупкие волокна и пленки [130, 131]. В большинстве своем они, повидимому, менее термостойкие, чем некоторые из ранее рассмотренных органических полимеров. В этом можно убедиться по результатам исследования термостойкости полимерных хелатов металлов, содержащих в качестве лиганда себацоилдиацетофенон [132] (табл. 8).



53



54

Таблица 8. **Полихелаты металлов с себацоилдиацетофеноном в качестве лиганда** [132]

Металл	Цвет	$T_{пл.}$, °С *	Потеря массы при нагревании в течение 3 ч при 300 °С, % **
Бериллий	Коричневый	~70	20
Алюминий	Желтый Оранжевый	230—250	26
Медь	Коричневый	~100	16
Никель	Зеленый	230—250	43
Кобальт	Черный	230	20
Цинк	Коричневый	150	16
Железо	Черный	300	30

* См. Beaman R. G., Cramer F. B., J. Polymer Sci, 21, 223 (1956).
** Определяли при постоянной температуре.

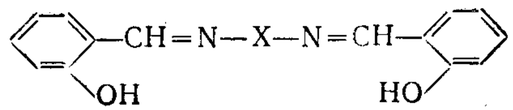
Недавно было обнаружено, что хелаты бериллия при нагревании в вакууме до 150—200° С разлагаются с образованием циклических мономеров или димеров [133]. Для синтеза полимеров применялись самые различные хелатирующие агенты [134]:

бис-(β-Дикетоны) $RCOCH_2CO—X—COCH_2COR$

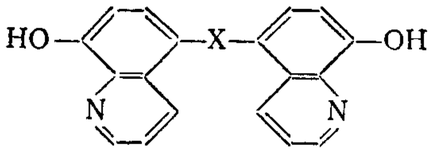
$(RCO)_2CH—X—CH(COR)_2$

бис-(α-Аминокислоты) $HOOC—CH(NH_2)—X—CH(NH_2)—COOH$

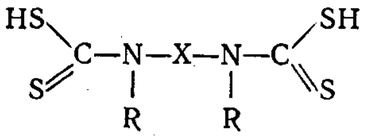
бис-(Салицилальдегидди-имины)



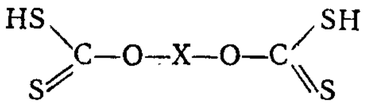
бис-(8-Оксихинолины)



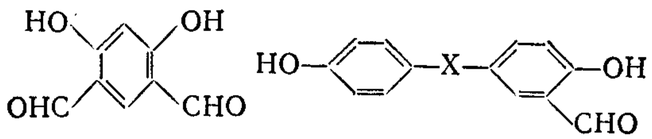
бис-(Дитиокарбаматы)



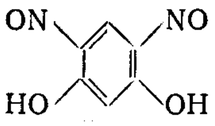
бис-(Ксантаты)



бис-(*о*-Оксиальдегиды)



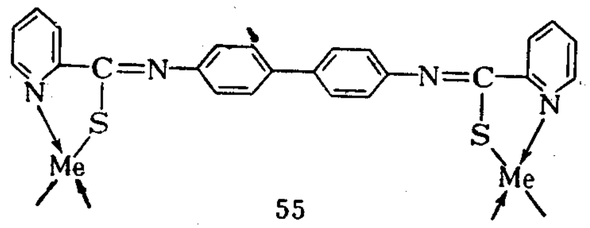
бис-(Нитрозофенолы)



бис-(Глиоксимы) RS(:NOH)C(:NOH)—X—C(:NOH)C(:NOH)R

Все полученные полимеры, согласно данным термогравиметрического анализа, заметно разлагались уже при 300—350° С (рис. 13)[16].

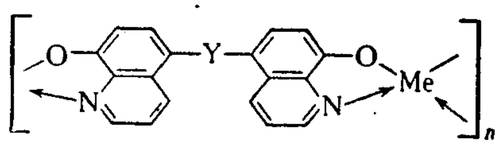
При нагревании в вакууме эквимолярных количеств 4,4-бис-(α-тиопиколинамидо)-дифенила и ацетилацетонатов металлов (медь, цинк и никель) были получены металлсодержащие полимеры (**55**) — окрашенные нерастворимые соединения [135]:



55

Многие из них выдерживают нагревание на воздухе до 380—390° С и разлагаются при температурах выше 400° С.

Взаимодействие ацетилацетонатов металлов с бис-(8-оксихинолинами) в N, N-диметилформамиде приводит к образованию низкомолекулярного продукта (**56**) [136]:



56

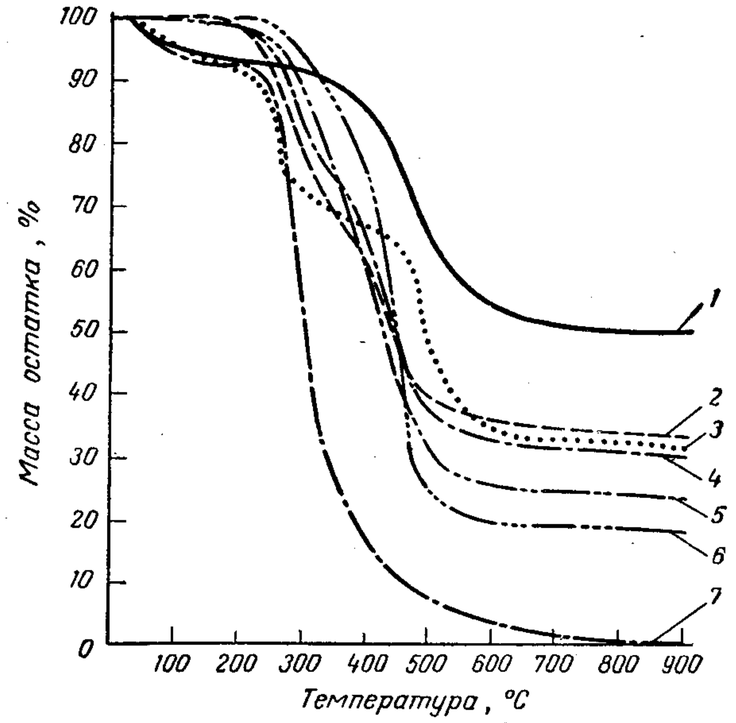
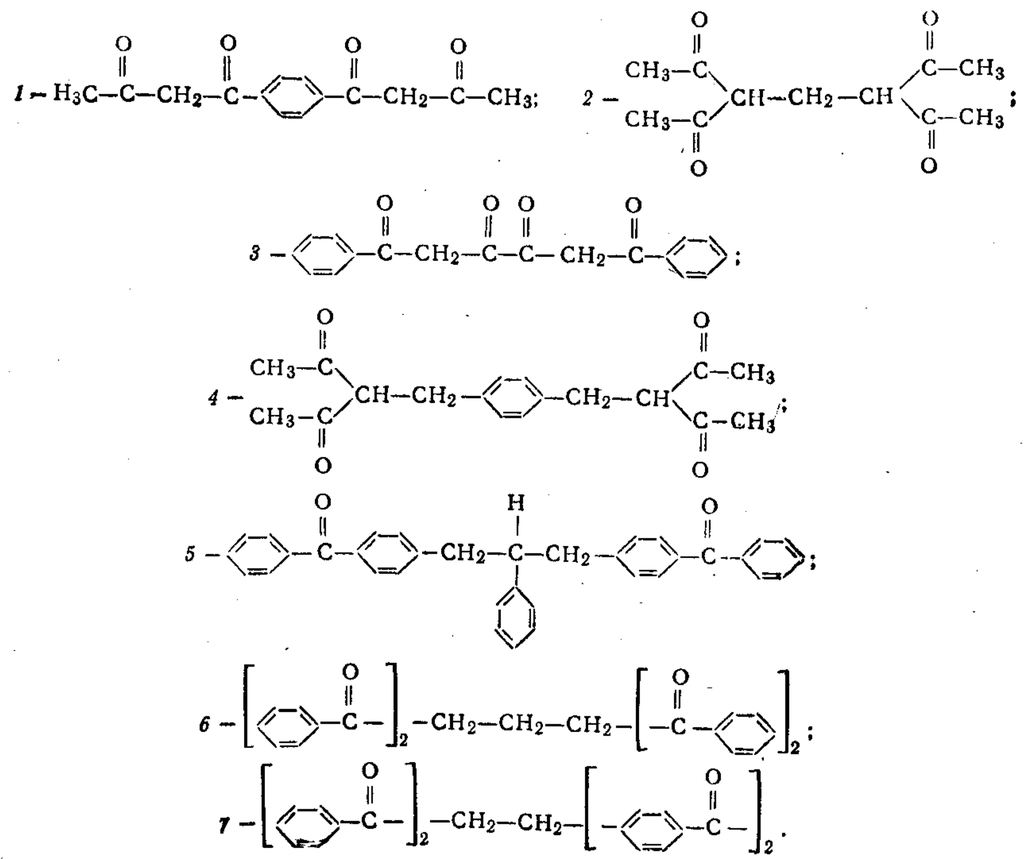


Рис. 13. Кривые ТГА хелатов бериллия в атмосфере азота (скорость нагревания 3 *град/мин*) [16]:



Хелатные полимеры Zn и Cu заметно разлагаются при 240—300° С [136]. Полимеры этого же типа получены из ацетилацетонатов металлов и таких лигандов, как бис-бифункциональные Шиффовы основания — 5,5′-*n*-фенилен-бис-(метилидиннитрило)-ди-8-хинолинол [137].

Термическая устойчивость хелатных полимеров, содержащих магний, кобальт, никель, медь или цинк, исследована методом термогравиметрического анализа. Кривые ТГА на рис. 14 показывают,

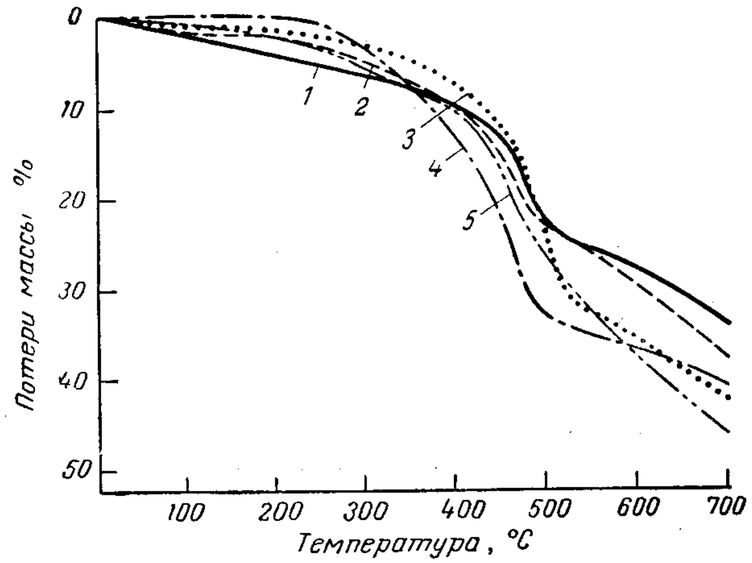
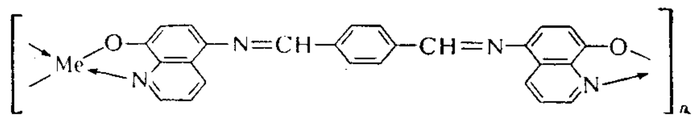
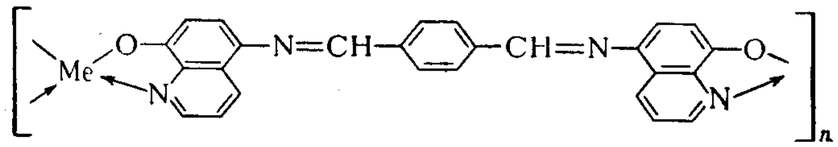


Рис. 14. ТГА координационных полимеров на основе шиффового основания 5,5′ — *n*-фенилен-бис-метилидиннитрило-ди-8-хинолинола (скорость нагревания 6 *град/мин*)[137]:



1 — Mn; *2* — Co; *3* — Ni; *4* — Cu; *5* — Zn.

что разложение начинается при температурах, близких к 350° С, а при 500° С потеря массы составляет 20%. Если принять во внимание содержание металла в этих соединениях, то потеря органической части полимеров при 500° С превышает 50%. Следовательно, хелатные полимеры этого типа (57)



57

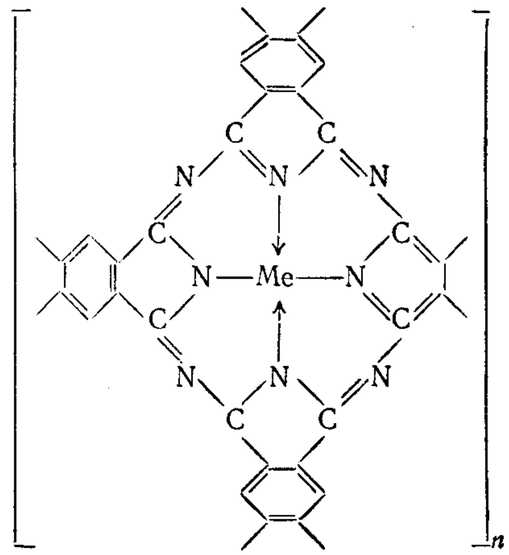
значительно менее термически стойки, чем полностью ароматические гетероциклические полимеры, рассмотренные в предыдущей главе.

При синтезе полимеров из бис-аминофенолов и бис-салициловых кислот [136] были получены только низкомолекулярные продукты.

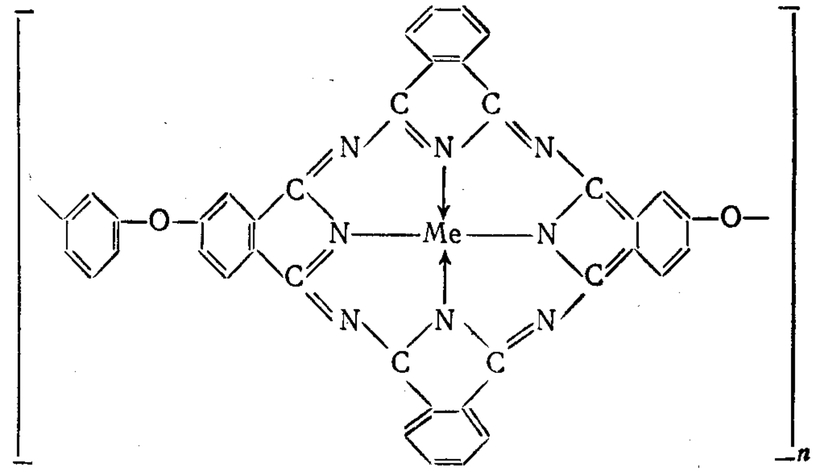
Синтезированы также полимеры из тетрацианэтилена и ацетилацетоната меди [138]. Они представляют собой черные, неплавкие, нерастворимые вещества; детально не исследованы.

Синтез полимеров в присутствии металлов

Высокая термическая устойчивость фталоцианинов металлов давно известна, поэтому были предприняты попытки получить полимеры с такими группами:



58



59

Полимерные фталоцианины были получены несколькими способами:

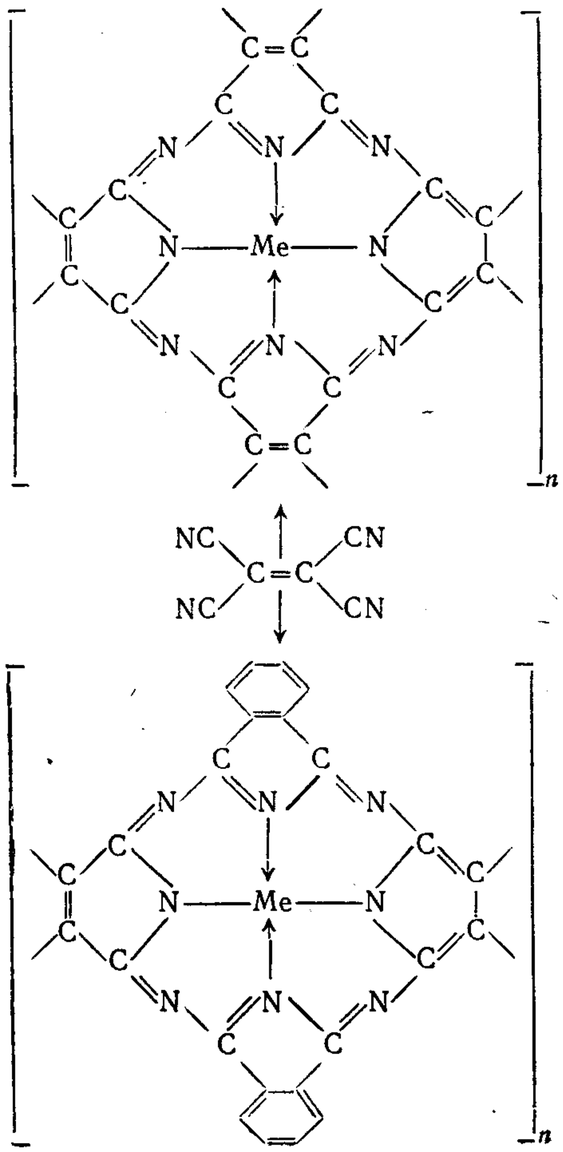
1) при взаимодействии 3, 3′, 4, 4′-тетрацианодифенила или 1, 2, 4, 5-тетрацианобензола с солями меди, железа и других металлов [139];

2) из пиромеллитовой и фталевой кислот, мочевины и солей меди при 170—200° С [139];

3) при сплавлении 3,3′,4,4′-тетрацианодифенилового эфира, фталонитрила и хлорной меди при 275° С [140].

Полимерные фталоцианины, полученные этими методами, только частично растворимы в N,N-диметилформамиде, причем растворы имеют небольшую вязкость. Молекулярный вес полимеров зависит от условий проведения реакций; характеристическая вязкость при этом меняется от 0,19 до 1,8. Эти сильно окрашенные полимеры устойчивы при нагревании до 350° С и медленно разлагаются при температурах выше 400° С.

При взаимодействии тетрацианэтилена или смеси тетрацианэтилена с фталонитрилом с металлами или соединениями металлов при 160—300° С также были получены хелатные полимеры [141, 142]:



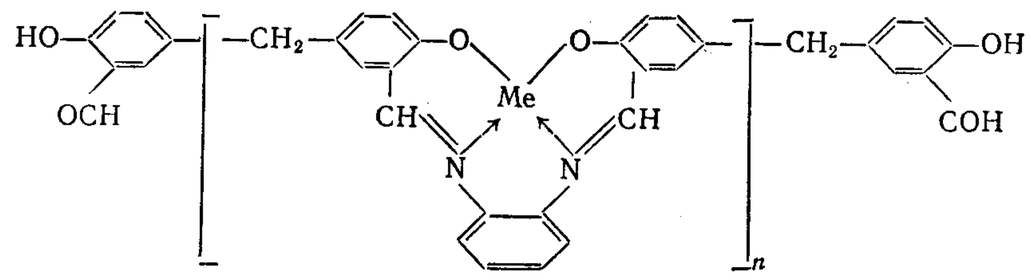
(36)

Эти полимерные хелатные комплексы тетрацианэтилена представляют собой кристаллические, химически стойкие, негорючие продукты, не разлагающиеся при продолжительном нагревании при 500° С.

Введение ионов металлов в заранее синтезированный полимер

Один из наиболее успешных методов получения хелатных полимеров заключается в приготовлении обычным способом органического полимера и последующем введении в него ионов металлов.

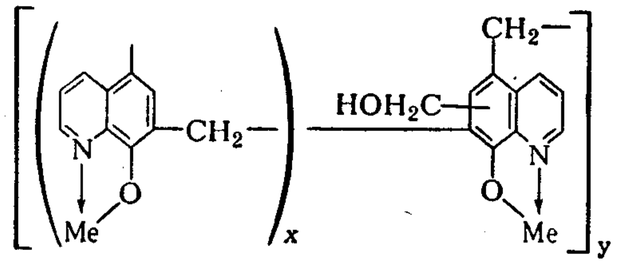
При смешении растворов полишиффовых оснований с растворимыми солями металлов получены выпадающие в осадок линейные полимеры. Полимерные полишиффовые основания, синтезированные из 5,5′-метилен-бис-(салицилальдегида) и *о*-фенилендиамина, образуют внутрикомплексные соединения с ионами таких двухвалентных металлов, как цинк, кадмий, кобальт, никель, железо и медь. Эти полимеры, нерастворяющиеся в органических растворителях и устойчивые при 250—300° С, имеют, по-видимому, следующее строение (**60**) [143]:



60

К сожалению, получены только низкомолекулярные продукты.

Металлсодержащие хелатные полимеры (**61**) получены при взаимодействии 8-оксихинолинформальдегида с ионами таких металлов, как цинк, никель, алюминий и железо [144]:



61

Термическая устойчивость полимеров этого типа была исследована термогравиметрическим методом. На рис. 15 и 16 приведены термогравиметрические кривые для хелатов 8-оксихинолинформ-

альдегидного полимера с алюминием, железом, никелем и цинком. Во всех случаях нехелатные полимеры оказались более термостойкими, чем хелатные. Нехелатные полимеры начинают разлагаться при температурах 350—400° С, а хелатные — на 50° С ниже.

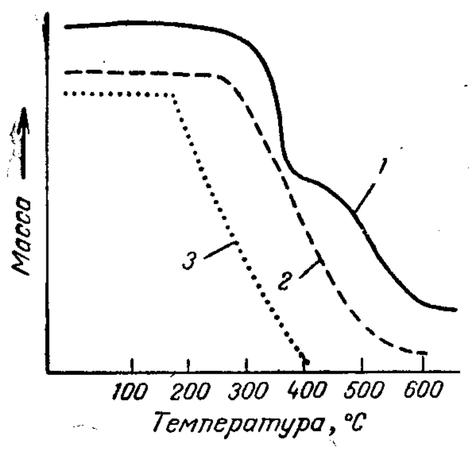


Рис. 15. Термическое разложение 8-оксихинолинформальдегидного полимера и его хелатов с алюминием и железом (111)[144]:

1 — 8-оксихинолинформальдегидный полимер (потеря массы 100%); *2* — полихелат с алюминием (90,5%); *3* — полихелат с железом (85,0%).

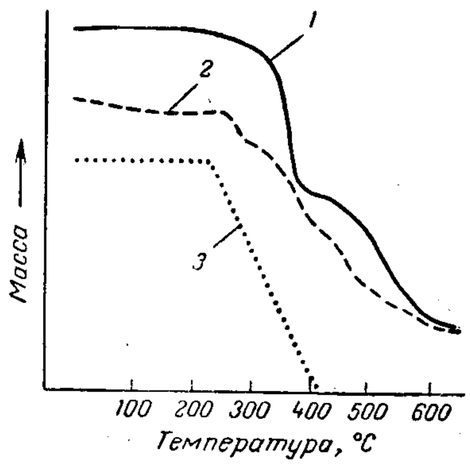
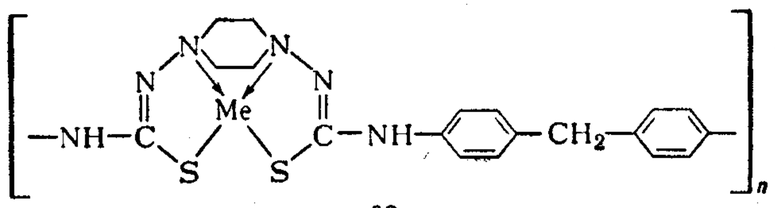


Рис. 16. Термическое разложение 8-оксихинолинформальдегидного полимера и его хелатов с цинком и никелем [144]:

1 — 8-оксихинолинформальдегидный полимер (потеря массы 100%); *2* — полихелат с цинком (81,2%); *3* — полихелат с алюминием (89,0).

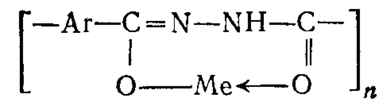
Получены хелаты политиосемикарбазидов[145, 146]. Политиосемикарбазиды, синтезированные из N, N′-диаминопиперазина и метилен-бис-(4-фенилизотиоцианата), реагируют с ионами никеля, кобальта, железа, меди, серебра и ртути, давая полимерные хелаты общей формулы (62):



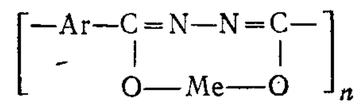
62

Термогравиметрический анализ этих полимеров не проводили, однако, судя по характеру их плавления, можно предположить, что они не более термостойки, чем нехелатные политиосемикарбазиды. Получены также хелаты ароматических полигидразидов[147]. Ароматические полигидразиды, синтезированные из изофталевой и терефталевой кислот, образуют хелатные соединения (63) и (64) с никелем, кальцием, серебром, свинцом, ртутью, цинком, кадмием и

медью:



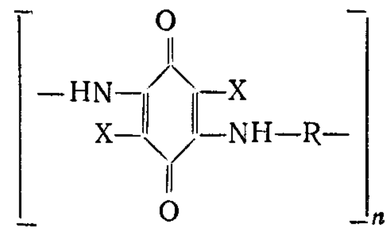
63



64

Во всех этих соединениях на каждый ион металла приходится одна гидразидная связь. Из таких полимеров были изготовлены тонкие пленки и волокна, однако их термостойкость оказалась ниже, чем термостойкость исходного полимера.

Металлсодержащие полимеры общей формулы (65) получены из полиаминохинонов[148]:



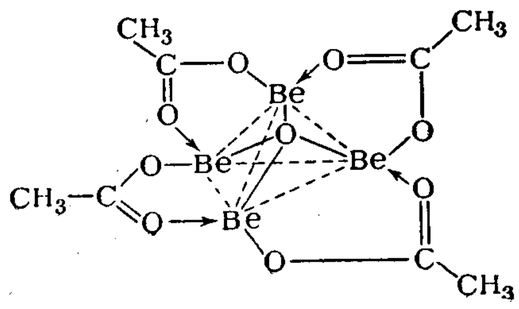
65

С ионами металлов, такими, как медь, кадмий или магний, получены нерастворимые комплексы, содержащие до 12% металла. К сожалению, свойства этих полимеров и их термостойкость не исследовались.

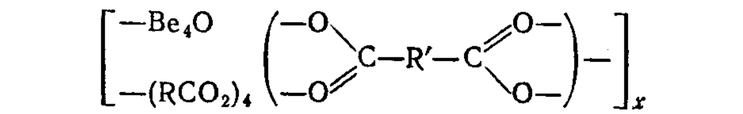
Получение полимеров из хелатов, содержащих функциональные группы

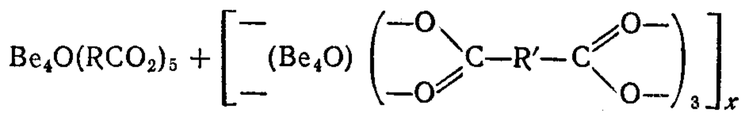
Этот метод, по-видимому, наиболее универсален и удобен для синтеза высокомолекулярных металлсодержащих полимеров.

Полимеры основного карбоксилата бериллия получены как методом радикальной полимеризации, так и методом поликонденсации[149]. В этом необычном соединении атомы бериллия занимают вершины тетраэдра, в центре которого находится атом кислорода. Карбоксилатные группы расположены вдоль ребер тетраэдра:



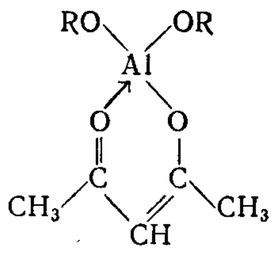
Полимеры, полученные из соединений, содержащих бифункциональные ненасыщенные кислоты, не выделяют летучих продуктов при нагревании до 400° С, но диспропорционируют уже при комнатной температуре:



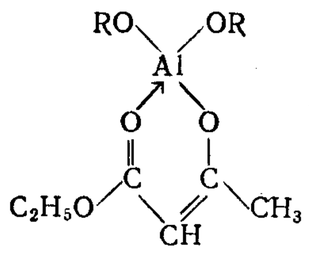


(37)

Для проведения обменных реакций особенно удобны алюминий-алкоксидные производные ацетилацетона и этилацетоацетата:



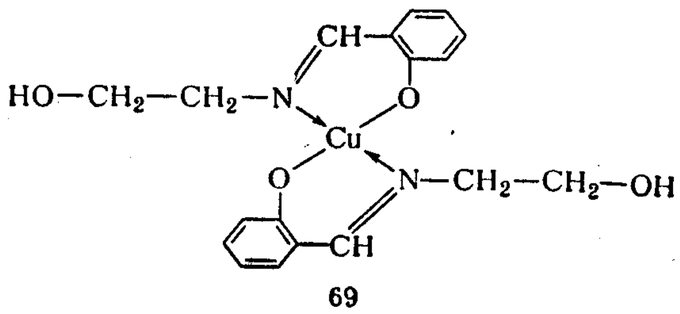
67



68

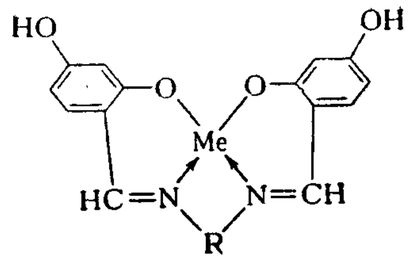
Описан ряд полимерных соединений, полученных этим методом [150, 151]. Были предприняты попытки получить политерефталаты и полиуретаны на основе комплексов, приведенных ниже, но такие полимеры оказались термически нестойкими [152].

Имеются указания на то, что никелевые производные β-оксиэтилглицина устойчивы при 320° С, однако их конденсация с терефталевой кислотой приводит лишь к образованию тримеров. Кобальт образует стабильные комплексы с β-оксиэтилэтилендиамином, но все попытки провести с ними реакцию конденсации успеха не имели:



69

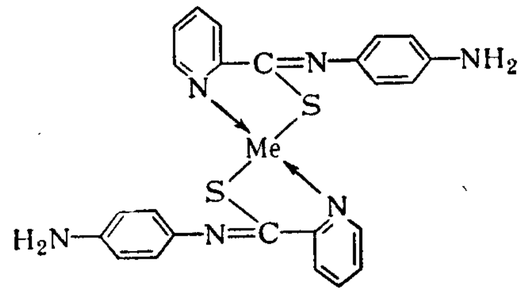
Такой же подход был использован в работе [134], в которой в качестве диола был применен комплекс оксипроизводного шиффового основания (70):



70

При нагревании этого комплекса с дифенилкарбонатом или при обработке его фосгеном в щелочной среде получается низкомолекулярный полимер. При взаимодействии с толуилендиизоцианатом образуются лишь цианураты.

Одним из преимуществ этого метода синтеза является возможность проведения реакции в расплаве, если, конечно, сами комплексы устойчивы при температурах плавления. Используя этот метод, удалось при 200° С провести реакцию между тиопиколинамидами металлов, содержащими две свободные аминогруппы (71)



71

и хлорангидридами дикислот. Некоторые тиопиколинамиды металлов устойчивы при 400° С, поэтому были получены полимеры на основе бис-тиопиколинамида; некоторые из них оказались стабильными при 350° С [134]. Оба соединения представляют собой неплавкий и нерастворимый порошок.

Во всех этих примерах лиганды содержат функциональные группы, способные участвовать в последующих реакциях Однако это не означает, что ион металла не вовлекается в реакцию. Было показано, что марганцевые фталоцианиновые группы могут связываться кислородными атомами, присоединенными к четырехвалентному марганцу [156]. Недавно появилось сообщение, что хлор-, фенокси- и силоксигерманийфталоцианины могут образовывать фталоцианиновые полимеры, в которых атом металла гекса-, а не тетракоординирован и планарен. Это может способствовать образованию более термостойких структур.

Ферроцены

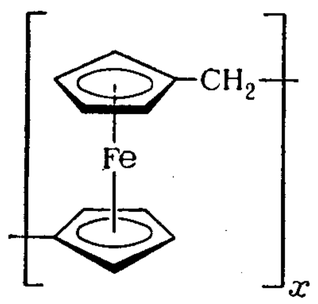
Ферроцены настолько отличаются от рассмотренных выше соединений, что их следует выделить особо. Поскольку химия ферроценов очень специфична и опубликовано несколько хороших

обзоров по этому вопросу [155, 156], здесь пойдет речь лишь о нескольких соединениях этого типа. Интерес к ферроценам связан с тем, что бис-циклопентадиенилжелезо устойчиво при 470° С. Имеется несколько сообщений о синтезе стабильных полимеров, содержащих ферроценовые группы.

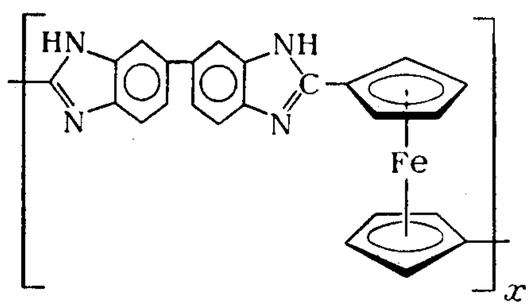
Винилферроцен способен образовывать как гомо-, так и сополимеры. *Транс*-циннамоилферроцен легко сополимеризуется с некоторыми ненасыщенными соединениями [157]. Взаимодействие литийферроцена и литийдиметилферроцена с двуокисью углерода приводит к образованию полимеров с молекулярным весом соответственно 15 000 и 6 000 [158, 159]. Данные о термической устойчивости этих полимеров отсутствуют, однако известно, что они легко окисляются. Получены силоксанилферроцены, но они содержат только две ферроценовые группы; попытки получить высокомолекулярные соединения такого типа не увенчались успехом [160]. При конденсации 1, 1′-бис-(хлорформил)-ферроцена с некоторыми полиметилендиаминами и бисфенолами были получены полимеры [161]. Близкий по типу полимер, содержащий связи между металлом и ненасыщенной молекулой, был получен из циклооктатетраена никеля [162]. Систематическое исследование термостойкости этого полимера не проводилось, но, судя по тому, что он разлагается при плавлении, его термостойкость, по-видимому, ниже, чем у бис-циклопентадиенилжелеза.

При аутоконденсации N,N-диметиламинометилферроцена (ферроценила основания Манниха) в присутствии каталитической системы $ZnCl_2$—HCl в расплаве получены ферроценсодержащие полимеры с молекулярным весом 4000—8000 [163].

Сообщается также о катализируемой кислотами поликонденсации ферроценилкарбинолов [164]. При этом, однако, были получены только низкомолекулярные полимеры. Термостойкость этих полимеров детально не исследовалась, но на основании данных о температурах плавления можно полагать, что они разлагаются при 300—400° С [164]:



72



73

1,1-Ферроцендикарбоновая кислота была использована для получения полибензимидазолов [165]. Полимеры растворяются в диметилсульфоксиде, имеют логарифмическую вязкость 0,4 и очень быстро разлагаются при температурах ниже 300° С (рис. 17). Из 1,1-ферроцендикарбоновой кислоты получены полиэфиры [161, 166], полиуретаны [161, 166] и полиамиды [161, 166]. Все эти полимеры плавятся при температурах ниже 300° С и в большинстве случаев при этих

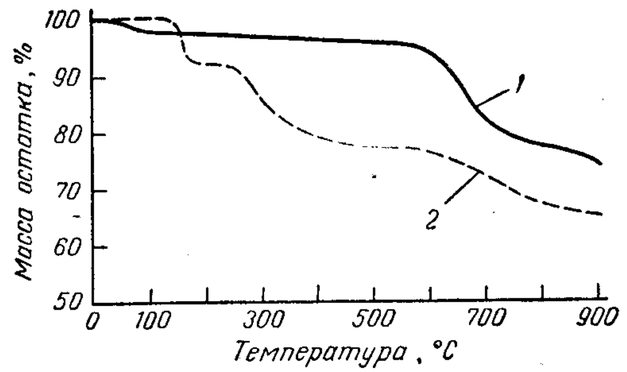
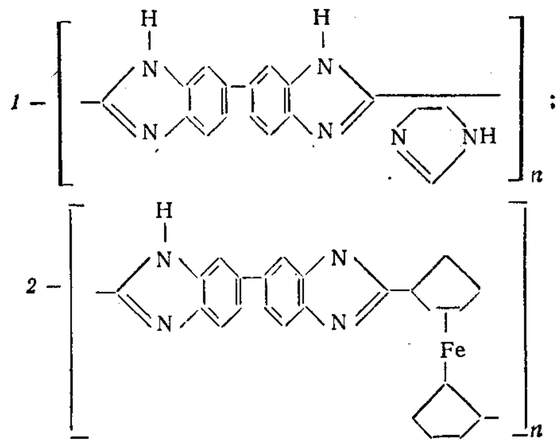


Рис. 17. ТГА полибензимидазолов на основе 1,1-ферроцендикарбоновой и 4,5-имидазолдикарбоновой кислот (скорость нагревания 6 *град/мин*) [65]:



же температурах разлагаются. Таким образом, оказалось, что полимеры на основе ферроцендикарбоновой кислоты менее термостойки, чем полимеры, полученные из ароматических дикарбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chemical Society, Inorganic Polymers, London, the Society, 1961.
2. Stone F. G. A., Graham G., Inorganic Polymers, Academic Press, N.-Y., 1962.
3. Lappert M. F., Leigh G. J., Developments in Inorganic Chemistry, Elsevier, N.-Y., 1962.
4. Andrianov K. A., Metalorganic Polymers, Interscience, N.-Y., 1965.
5. Lappert M. F., Leigh G. J., Developments in Inorganic Chemistry, N. Y., 1962, p. 24.
6. Turner H. S., Warne R. J., Proc. Chem. Soc., **1962**, 69.
7. Lappert M. F., Leigh G. J., Developments in Inorganic Chemistry, Elsevier, N. Y., 1962, p. 26.

8. Wentorf R. H., J. Chem. Phys., **26,** 956 (1957).
9. Evers E. C., Freitag W. O., Kriner W. A., MacDirmid A. G., J. Am. Chem. Soc., **81,** 5106 (1959).
10. Goubeau J., Grabner H., Chem. Ber., **93,** 1379 (1960).
11. Lappert M. F., Pyszora H., Proc. Chem. Soc., **1960,** 350.
12. Lappert M. F., Proc. Chem. Soc., **1959,** 59.
13. Becker H. J., Frick S., Z. Anorg. Chem., **295,** 83 (1958).
14. Aubrey D. W., Lappert M. F., Pyszora H., J. Chem. Soc., **1961,** 1931.
15. Gerrard W., Symposium on High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers, London, September, 1960; SCI Monograph № 13, London, p. 328.
16. Ehlers G. F. L., WADC-TR-61-622, February, 1962.
17. Campbell D. H., Bissot T. C., Parry R. W., J. Am. Chem. Soc., **80,** 1549 (1958).
18. Gerrard W., Lappert M. F., Mountfield B. A., J. Chem. Soc., **1959,** 1529.
19. Niedenzer K., Dawson J. W., Angew. Chem., **72,** 920 (1960).
20. Schupp L. J., Brown C. A., 128th Meeting American Chemical Society, Minneapolis, September, 1955, p. 48A.
21. Hohnstedt L. F., Pellicciotto A. M., 137th Meeting American Chemical Society, Cleveland, April, 1960, p. 70.
22. Rudner B., Harris J. J., 138th Meeting American Chemical Society, N. Y., September, 1960, p. 61P.
23. Gerrard W., J. Oil Colour Chemists' Assoc., **42,** 625 (1959).
24. Ulmschneider D., Goubeau J., Ber., **90,** 2733 (1957).
25. Letsinger R. L., Hamilton S. B., J. Am. Chem. Soc., **80, 1958,** 5411.
26. Dewar M. J. S., Kubba V. P., Pettit R., J. Chem. Soc., 3076 (1958).
27. Пат. США 2517944 (August, 1950).
28. Ruigh W. L., Erickson C. E., Gunderloy F. C., Sedlak M., WADC-TR-55-26, Part II, May, 1955.
29. Пат. США 2795548 (June, 1957).
30. Solms J., Deuel H., Chimia, **11,** 311 (1957).
31. Пат. США 2544850 (March, 1951).
32. Пат. США 2445579 (June, 1948).
33. Marvel C. S., Dennoon C. E., J. Am. Chem. Soc., **60,** 1048 (1938).
34. Rippere R. E., LaMer V. K., J. Phys. Chem., **47,** 204 (1943).
35. Browne H. C., Fletcher E. A., J. Am. Chem. Soc., **73,** 2808 (1951).
36. Blau J. A., Gerrard W., Lappert M. F., Mountfield B. A., Pyszora H., J. Chem. Soc., **1960,** 380.
37. Banford W. A., Fordham S., Symposium on High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers, London, September, 1960; SCI Monograph № 13, London, p. 320.
38. Musgrave O. C., Chem. Ind., London, **1957,** 1152.
39. Musgrave O. C., Park T. O., Chem. Ind., London, **1955,** 1552.
40. Brotherton R. J., Conference of High Temperature Polymer and Fluid Research, 1962, ASD-TDR-62-372, August, 1962, p. 389.
41. Cazes J., Compt. Rend., **247,** 2019 (1958).
42. Letsinger R. L., Hamilton S. B., J. Am. Chem. Soc., **81,** 3009 (1959).
43. Lennarz W. J., Snyder H. R., J. Am. Chem. Soc., **82,** 2169 (1960).
44. Hoffman A. K., Thomas W. M., J. Am. Chem. Soc., **81,** 580 (1959).
45. Пат. США 2934526 (April, 1960).
46. Пат. США 2931788 (April, 1960).
47. Пат. США 2402590 (June, 1946).
48. Сазонова В. А., Кронрод Н. Ю., ЖОХ, **26,** 1876 (1956).
49. Parsons T. D., Silverman M. B., Ritter D. M., J. Am. Chem. Soc., **79,** 5091 (1957).
50. Normant H., Braun J., Compt., Rend., **248,** 828 (1959).
51. Wagner R. I., Washburn R. M., Eilar K. R., Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, 1962, AST-TDP-62-372, August, 1962 p. 425.

52. Burg A. B., Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, 1959, WADC Tech. Rept. 57—657, p. 19.
53. Burg A. B., Slota P. J., J. Am. Chem. Soc., **82,** 2148 (1960).
54. Burg A. B., J. Inorg. Nucl. Chem., **11,** 258 (1959).
55. Paddock N. L., Developments in Inorganic Chemistry, Elsevier, № 1, 1962, p. 87.
56. Stokes H. N., J. Am. Chem. Soc., **17,** 275 (1885).
57. Stokes H. N., J. Am. Chem. Soc., **18,** 629 (1896).
58. Audrieth L. F., 17th LUPAC Congress, Munich, 1959.
59. Haber C. P., Symposium on High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers, London, September, 1960, SPI Monograph, № 13, London, p. 115.
60. Searle R., Proc. Chem. Soc., **1959,** 7.
61. Bilbo W., Z. Naturforsch., **156,** 330 (1960).
62. Haber C. P., Herring H., Lawton R., J. Am. Chem. Soc., **80,** 2116 (1958).
63. Dumont J., Kunst.-Plas., **6,** 30 (1959).
64. Humiec W., Bezman R., J. Am. Chem. Soc., **83,** 2210 (1961).
65. Shaw R., Stratton R., Chem. Ind. (London), **52,** (1959).
66. Haber C. P., Symposium on High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers, London, September, 1960; SCI Monograph, № 13, London, p. 119.
67. Becke-Goehring M., Schulze J., Chem. Ber., **91,** 1188 (1958).
68a. Goehring M., Niedenzu K., Chem. Ber., **89,** 1771 (1956).
68b. Пат. США 2596935 (June, 1952).
69. Rose S. H., Block B. P., J. Polymer Sci., A-1, **4,** 573 (1966).
70. Coover H. W., McConnell R. L., Shearer N. H., Ind. Eng. Chem., **52,** 412 (1960).
71. Becke-Goehring M., Developments in Inorganic Chemistry, Elsevier, N. Y., 1962, p. 130.
72. Zenftman H., Wright H. R., Brit. Plastics, **25,** 374 (1952).
73. Nielsen M. L., Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, 1962, ASD-TDR-62-372, August, 1962, p. 504.
74. Murphy C. M., Saunders C. E., Smith D. C., Ind. Eng. Chem., **42,** 2462 (1950).
75. Scala L. E., Hickam W. M., Loeffler M. H., J. Appl. Polymer Sci., **2,** 297 (1959).
76. Doyle C. D., J. Polymer Sci., **31,** 95 (1958).
77. Lewis C. W., J. Polymer Sci., **33,** 153 (1958).
78. Lewis C. W., J. Polymer Sci., **37,** 425 (1959).
79. Англ. пат. 799067 (1968).
80. Пат. США 2717902 (May, 1955).
81. Baker H. R., Singleterry C. R., U. S. Govt. Res. Rept. PB161449.
82. George P. D., Prober M., Elliot J. R., Chem. Rev., **56,** 1065.
83. MacFarlane R., Yankura E. S., Contract N DA-19-020-ORD-5507, Quart. Rept. 7.
84a. Curry J. E., Byrd J. D., J. Appl. Polymer Sci., **9,** 295 (1965).
84b. Curry J. E., Byrd J. D., Dunnavant W. R., Markle R. A., Stickney P. B., J. Polymer Sci., 1—A, **5,** 707 (1967).
85. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашова Н. А., Дулова В. Г., ДАН СССР, **112,** 1050 (1957).
86. Андрианов К. А., Жданов А. А., Казакова А. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 466.
87. Andrianov K. A., Zhdanov A. A., J. Polymer Sci., **30,** 513 (1958).
88. Андрианов К. А., Жданов А. А., Павлов С. А., ДАН СССР, **102,** 85 (1955).
89. Андрианов К. А., Жданов А. А., Ганина Т. Н., Bull. Mendeleev All-Union Chem. Soc., **3,** 2 (1955).
90. Андрианов К. А., Жданов А. А., Аснович Е. З., ДАН СССР, **118,** 1124 (1958).

91. Андрианов К. А., Жданов А. А., Аснович Е. З., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1760.
92. Андрианов К. А., Ганина Т. Н., Хрусталева В., Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 798.
93a. Андрианов К. А., Усп. хим., **26**, 895 (1957).
93b. Андрианов К. А., Усп. хим., **27**, 1257 (1958).
94. Patterson T. R., Pavlick F. J., Baldini A. A., Frank R. L., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4213 (1959).
95. Пат. СССР 71115 (1947).
96. Ставицкий И. К., Борисов С. Н., Высокомол. соед., **1**, 1496 (1959).
97. Андрианов К. А., Жданов А. А., ДАН СССР, **102**, 85 (1955).
98. Segal C. L., Takimoto H. H., Rust J. B., 137th Meeting American Chemical Society, Cleveland, April, 1960, p. 35.
99. Segal C. L., Takimoto H. H., Rust J. B., J. Org. Chem., **26**, 2467 (1961).
100. Zeitler V. A., Brown C. A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4616 (1957).
101. Koenig P. E., Hutchinson J. H., WADC-TR-58-44, ASTIA Doc. № AD-151197, May, 1958.
102. Atlas S. M., Mark H. F., Angew. Chem., **72**, 249 (1960).
103. Crain R. D., Koenig P. E., Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, 1959, WADC Techn. Report 57—657, p. 72.
104. Tatlock W. S., Rochow E. G., J. Org. Chem., **17**, 1555 (1952).
105. O'Brien J. F., WADC-TR-57-502, ASTIA Doc. № 142100, October, 1957.
106. Henglein F. A., Lang R., Scheinost K., Makromol. Chem., **15**, 177 (1955).
107. Андрианов К. А., Волкова Л. М., Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 303.
108. Воронков М. Г., Згонник В. Н., ЖОХ, **27**, 1476 (1957).
109a. Wick M., Kunststoffe, **50**, 433 (1960).
109b. Papetti S., Schaeffer B. B., Gray A. P., Heying T. L., J. Polymer Sci., A—1, **4**, 1623 (1966).
110. Пат. США 2431878 (1947).
111. McGregor R. R., Silicones and Their Uses, McGraw—Hill, N. Y., 1954, p. 186.
112. Пат. США 2609201 (1952).
113. Крешков А. П., Каратеев Д. А., ЖПХ, **32**, 369 (1959).
114. Крешков А. П., Каратеев Д. А., ЖОХ, **27**, 2715 (1957).
115. Крешков А. П., Каратеев Д. А., ЖПХ, **30**, 1416 (1957).
116. Крешков А. П., Каратеев Д. А., ЖОХ, **29**, 4082 (1959).
117. Воронков М. Г., Згонник В. Н., ЖОХ, **27**, 1483 (1957).
118. Schmidt M., Schmidbaur H., Chem. Ber., **93**, 878 (1960).
119. Лезвов Н. С., Сабрин Л. А., Андрианов К. А., ЖОХ, **29**, 1270 (1959).
120. Henglein F. A., Lang R., Scheinost K., Makromol. Chem., **18—19**, 102 (1956).
121. Борисов С. Н., Ставицкий И. К., Пономаренко В. А., Свиридова Н. Г., Зуева Г. Я., Высокомол. соед., **1**, 1502 (1959).
122. Khananashvili L. M., Metalogranic Polymers, Interscience, № 1, 1965, p. 317.
123. Kreshkov A. P., там же, стр. 317.
124. Lang R. F., Makromol. Chem., **78**, 1 (1964), **83**, 274 (1965).
125. Anderson H., J. Am. Chem. Soc., **75**, 814 (1953).
126. Пат. США 2484508.
127a. Pheiffer P., Ber., **35**, 3305 (1902).
127b Frankel M., Gertner D., Wagner D., Zilkha A., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3383 (1965).
127c. Bruck S. D., J. Polymer Sci., **B4**, 933 (1966).
128. Noltes J. G., van der Kirk G. J. M., Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, 1962, ASD-TDR-62-372, August, 1962, p. 615.
129. Metalogranic Polymers, Interscience, N. Y., 1965, p. 364.

130. Fernelius W. C., WADC-TR-56-203, May, 1956.
131. Пат. США 2659711 (June, 1953).
132. Kenny C. N., Developments in Inorganic Chemistry, Elsevier, N. Y., 1962, p. 258.
133. Kluiber R. W., Lewis J. W., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5777 (1960).
134a. Developments in Inorganic Chemistry, Elsevier, N. Y., 1962, p. 260.
134b. Jones M. E. B., Thornton D. A., Webb R. F., Makromol. Chem., **49**, 62 (1961).
134c. Jones M. E. B., Thornton D. A., Webb R. F., Urivin J. R., Makromol. Chem., **50**, 232 (1961).
135. Martin K. V., J. Am. Chem. Soc., **80**, 233 (1958).
136. Bailer J. C., Conference on High Temperature Polymer and Fluid Research, 1959, WADC Tech. Report 57—657, p. 35.
137. Horowitz E., Tryon M., Christensen R. G., Perros T. P., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2321 (1965).
138. Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Высокомол. соед., **1**, 1643 (1959).
139. Marvel C. S., Rossweiler J. H., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1197 (1958).
140. Marvel C. S., Martin M. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 6600 (1958).
141. Epstein E., Wild B. S., J. Chem. Phys., **32**, № 2, 324 (1959).
142. Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Шерле А. И., Изв. АН СССР, **12**, 13 (1959).
143. Marvel C. S., Tarkoy N., J. Am. Chem. Soc., **80**, 832 (1958).
144. Degeiso R. C., Donaruma L. G., Tomic E. A., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 411 (1965).
145. Campbell T. W., Tomic E. A., J. Polymer Sci., **62**, 379 (1962).
146. Campbell T. W., Tomic E. A., Foldi V. S., J. Polymer Sci., **62**, 387 (1962).
147. Frazer A. H., Wallenberger F. T., J. Polymer Sci., **A2**, 1825 (1964).
148. Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Шерле А. И., Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2261.
149. Marvel C. S., Martin M. M., J. Am. Chem. Soc., **80**, 619 (1958).
150. Kugler V., J. Polymer Sci., **29**, 637 (1958).
151. Patterson T. R., Pavlik F. J., Baldoni A. A., Frank R. L., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4213 (1959).
152. Bailar J. C., WADC-TR-57-657, June, 1957.
153. Elvidge J. A., Lever A. B. P., Proc. Chem. Soc., **1959**, 195.
154. Joyner R. D., Kenney M. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5790 (1960).
155. Wilkinson G., Cotton F. A., Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 1, F. A. Cotton, Ed., Interscience, N. Y., 1959, p. 1.
156. Pauson P. L., Quart. Rev. (London), **9**, 391 (1955).
157. Arimoto F. S., Haven A. C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6295 (1955).
158. Coleman L. E., Rausch M. D., J. Polymer Sci., **28**, 207 (1958).
159. Rinehart K. L., Conference on High Temperature Polymers and Fluid Research, 1959, WADC Tech. Report 57—657, p. 75.
160. Schaaf R. L., Kan P. T., там же, p. 105.
161. Knobloch F. W., Rauscher W. H., J. Polymer Sci., **54**, 651 (1961).
162. Wilke G., Angew. Chem., **72**, 581 (1960).
163. Neuse E. W., Trifan D. S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1952 (1963).
164a. Neuse E. W., Quo E., J. Polymer Sci., **A3**, 1499 (1965).
164b. Neuse E. W., Koda K., J. Macromol. Chem., **1**, 595 (1966).
164c. Neuse E. W., Quo E., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1508 (1966).
164d. Neuse E. W., Koad K., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1502 (1966).
164e. Neuse E. W., Crossland R. K., J. Organomet. Chem., **7**, 344 (1967).
164f. Neuse E. W., Koda K., J. Polymer Sci., A—1, **4**, 2145 (1966).
164g. Hallensleben M. L., Greber G., Makromol. Chem., **92**, 137 (1966).
165. Plummer L., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A2**, 2559 (1964).
166. Okawara M., Takeomoto Y., Kitaoka H., Haruki E., Imoto E., Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 685 (1962).

ГЛАВА VI

ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Классическая наука о полимерах делит все полимеры на три группы: линейные, разветвленные, которые растворимы и (или) термопластичны, и беспорядочно сшитые сетчатые, представляющие собой гели. Большинство полимеров, рассмотренных в этой книге, относится к первой группе. Однако за последние годы появились полимеры нового типа, представляющие собой регулярно сшитые сетчатые структуры.

Сетчатые полимеры можно определить как полициклические структуры, в которых циклы связаны поперечными мостиками, сконденсированы или соединены между собой, образуя спироциклические системы. Сетчатые полимеры могут быть получены полимеризацией мономеров, имеющих функциональность больше двух, т. е. мономеров, которые могут присоединить больше двух мономерных звеньев. Такие полимеры могут быть получены также путем сшивания линейных полимеров. Сетчатые полимеры отличаются друг от друга формой и размером молекул, а также структурой: некоторые из них имеют упорядоченное расположение поперечных связей, другие — беспорядочное, некоторые растворимы, другие — нет, одни представляют собой гель или микрогель, другие — кристаллические решетки или слои, линейные многоцепные полимеры или шароподобные структуры.

Известно, что нерегулируемой и «нестереоселективной» полимеризацией полифункционального мономера обычно получается нерастворимый беспорядочно сшитый трехмерный полимер. Если полимеризацию проводить при высоком разбавлении, то можно вместо сшитой трехмерной структуры получить микрогели — нерегулярные, беспорядочно сшитые высокополидисперсные системы. С другой стороны, «структурно-селективная» полимеризация полифункциональных мономеров приводит к упорядоченным сетчатым полимерам. Можно показать, что имеется несколько десятков топологически различных структурных форм, которые можно представить в виде регулярных сетчатых полимеров, т. е. полимеров, у которых все мономерные единицы структурно эквивалентны. Эти структуры могут быть разделены на группы в зависимости от того,

имеют ли они конечные размеры во всех измерениях или их протяженность в одном, двух или трех измерениях бесконечна. Таким образом, имеются четыре группы упорядоченных сетчатых полимеров: конечные структуры типа клетки, линейные молекулы с двойной цепью, или молекулы цилиндрического типа, двухмерные листовые структуры и трехмерные кристаллические структуры (рис. 1). Наибольшее внимание в этой главе будет уделено полимерам с двойной цепью, или лестничным полимерам, у которых две полимерные цепи связаны между собой регулярно расположенными химическими связями.

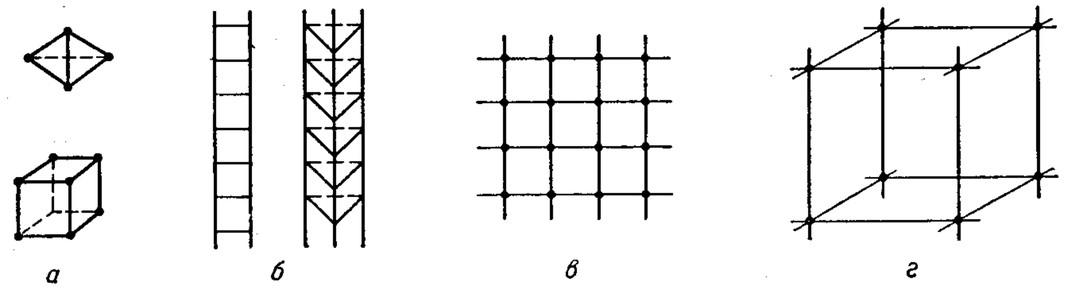


Рис. 1. Структуры регулярных сетчатых полимеров:
а — структура типа клетки; *б* — линейные молекулы; *в* — двухмерные листовые структуры; *г* — трехмерные кристаллические структуры.

Очевидно, что предпочтительное образование упорядоченной сетки полимера по сравнению с беспорядочной зависит от структурной и стереохимической селективности реакции, использованной при его синтезе. Условия, необходимые для образования стереорегулярной сетки, не являются чем-то сверхестественным. Это становится понятным, если принять во внимание, что основным условием стереоселективности в любом химическом синтезе является наложение на реакционную систему геометрических ограничений в процессе образования связей на стадии, определяющей строение конечного продукта. Эти геометрические ограничения наиболее строги в жестких стерически затрудненных циклических или полициклических системах. Таким образом, в одном предельном случае следует ожидать, что сетчатая полимеризация нежесткого мономера с относительно низкой функциональностью в условиях необратимости реакции не будет селективной из-за малой вероятности циклизации и невысокой жесткости системы на стадии реакции, определяющей строение продукта. Можно считать, что в этом случае вероятность соединения функциональных групп друг с другом будет одинакова и что в результате образуется гель с беспорядочным распределением поперечных связей. Поведение полимеризующейся системы в этом случае можно количественно описать в терминах обычной нелинейной полимеризации. В другом предельном случае следует ожидать, что гомополимеризация жесткого мономера с высокой функциональностью в условиях обратимости реакции, которые предполагают высокую вероятность циклизации и

большую жесткость системы на стадии реакции, определяющей строение полимера, будет высокоселективна и приведет к получению одного из многих типов регулярных сетчатых полимеров.

Интерес к лестничным полимерам как к полимерам, устойчивым к высоким температурам, обусловлен не тем, что они термодинамически более стабильны по сравнению с обычными линейными или нелестничными полимерами, а тем, что реакции, приводящие к разрыву одной химической связи, не вызывают разрушения полимерной цепи, чем и объясняется их повышенная термическая стабильность. Если разрыв цепи рассматривать как равновесный процесс, то деструкция линейного полимера, состоящего из одной

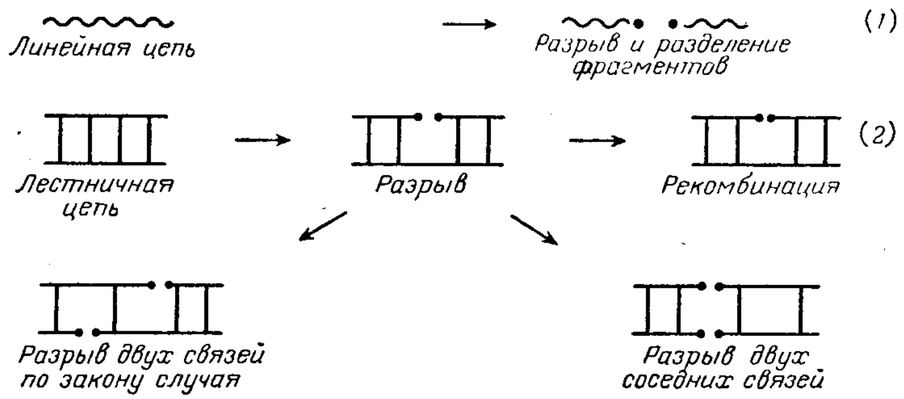


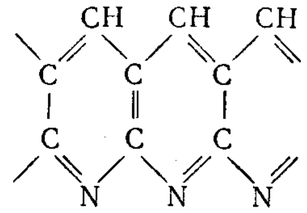
Рис. 2. Типы разрывов цепей линейных и лестничных полимеров.

цепи, будет протекать при каждом акте разрыва главной цепи, так как концы образующихся полимерных фрагментов могут быть все время удалены [1]. Однако, если разрыв происходит в любой точке вдоль двойной полимерной цепи лестничного полимера, то вторая неразорванная цепь сохраняет целостность полимерной системы [2]. Более того, близость концов разорванных фрагментов делает вероятной их рекомбинацию (рис. 2). Статистически это означает, что для разрушения полимерной цепи при термической атаке необходим разрыв не одной химической связи, а по крайней мере двух или более связей, расположенных определенным образом. Если разрывы происходят по закону случая, то для разрушения полимерной цепи необходим разрыв четырех или более химических связей. В результате благодаря этому эффекту из двух типов полимеров, термостойкость которых, судя по их химической структуре, должна быть сравнима, лестничные полимеры будут более термостабильны, чем полимеры с линейной цепью.

ПИРОЛИЗОВАННЫЕ ПОЛИАКРИЛОНИТИЛ И ПОЛИМЕТАКРИЛОНИТРИЛ

Вероятно, первыми лестничными полимерами были полимеры, полученные при пиролизе полиакрилонитрила [1–4] и полиметакрилонитрила [5]. При пиролизе полиакрилонитрила в контролируемой

кислородной атмосфере при 160—300° С получается продукт (1) следующего строения [1–4]:



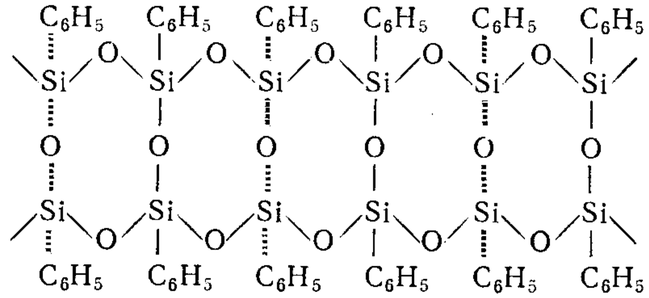
1

При пиролизе полиметакрилонитрила при более низкой температуре (140° С) получается продукт аналогичного строения [5].

Лестничные полимеры этого типа характеризуются исключительной стойкостью к кратковременным воздействиям высоких температур. Черный орлон *, или волокно AF (полиакрилонитрил, пиролизованный в виде волокна), выдерживает нагревание до 700—800° С в открытом пламени без существенного ухудшения свойств [2]. Однако на термогравиметрических кривых этих волокнистых материалов наблюдается заметный излом уже при 360° С на воздухе, а при прогреве их в течение менее 8 *ч* при этой температуре физические свойства заметно ухудшаются [6].

ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ

Полифенилсилсесквиоксаны (2) с двойной цепью образуются при установлении равновесия в концентрированных растворах фенилсилсесквиоксановых полимеров при повышенной температуре (250° С) [7]:



2

Этот *цис*-синдиотактический полифенилсилсесквиоксан с двойной цепью обладает свойствами, характерными для лестничного полимера. Свойства этого лестничного полимера и линейного полимерного аналога заметно различаются. Лестничный полимер более устойчив к гидролизу по сравнению с обычным линейным полифенилсилоксаном и ведет себя почти одинаково как при обработке водяным паром, так и при нагревании на воздухе. Предел прочности при растяжении лестничного полимера приблизительно в 2 раза выше, чем обычных силоксановых полимеров близкого

* Орлон — торговая марка акрилового волокна фирмы «Du Pont».

состава, а электрические свойства сохраняются при более высоких температурах[7]. Как и следовало ожидать, термическая стабильность такого полимера также значительно выше. Первый излом термогравиметрической кривой при нагревании лестничного полимера на воздухе наблюдался при 525° С, а для полифенилсилоксана с одной цепью — при 350° С. Кратковременное воздействие температуры 650° С или мгновенное выдерживание при температуре красного каления не влияют на свойства пленки из такого полимера[7].

ЦИКЛИЗОВАННЫЙ ПОЛИ-3, 4-ИЗОПРЕН

Циклизованный поли-3, 4-изопрен — лестничный полимер, содержащий только карбоциклические звенья, — был получен циклизацией поли-3, 4-изопрена в присутствии кислоты[8, 9]. Он полностью растворим в углеводородных растворителях, тетрагидрофуране, сероуглероде. Судя по физическим и химическим свойствам, полимер представляет собой линейную конденсированную полициклическую систему (3):



3

Циклизованный продукт размягчается при 140° С, имеет плотность около 1 *г/см*^{3} и обладает низкой степенью ненасыщенности. Рентгеновские спектры этого полимера указывают на очень слабую кристалличность, которая полностью отсутствует у аморфного поли-3, 4-изопрена. Из циклизованного поли-3, 4-изопрена обычными методами были получены прозрачные жесткие, гибкие пленки с модулем упругости 17 500 *кГ/см*^{2}, пределом прочности при растяжении 294 *кГ/см*^{2} и относительным удлинением при разрыве 2%. По свойствам этот полимер значительно отличается от исходного эластомерного поли-3,4-изопрена, который при 25° С обладает каучукоподобными свойствами, плотностью ниже 1 *г/см*^{3}, модулем упругости 35 *кГ/см*^{2} и относительным удлинением при разрыве 500%[9].

Детальное исследование термической стабильности циклизованного поли-3, 4-изопрена не проводилось, тем не менее было показано, что этот полимер более устойчив к окислению при повышенных температурах, чем нециклизованный поли-3, 4-изопрен[10].

ЦИКЛИЗОВАННЫЕ ПОЛИБУТАДИЕН, ПОЛИИЗОПРЕН И ПОЛИХЛОРОПРЕН

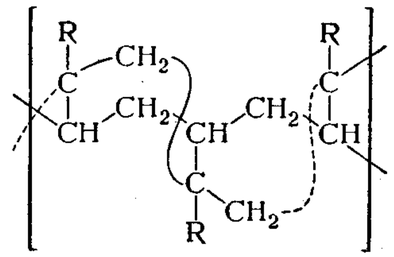
Полидиеновые лестничные полимеры были получены полимеризацией соответствующих диенов на комплексных катализаторах с последующей циклизацией в присутствии концентрированной серной кислоты[10–12]. В отличие от циклизованного поли-3,4-изопрена

эти полимеры не растворяются в растворителях, обычно используемых для растворения полимеров. Основываясь на химических и спектроскопических данных, можно предположить, что все они, за исключением циклизованного полихлоропрена, имеют линейное лестничное строение (4):



4

Принимая во внимание подвижность атомов хлора, для циклизованного полихлоропрена можно предположить спиролестничное строение (5):



5

Подобно циклизованному поли-3, 4-изопрену, рассмотренному в предыдущем разделе, эти лестничные полимеры заметно отличаются от исходных полимеров как по температуре начала разложения, так и по плотности (см. таблицу). Интересно отметить, что

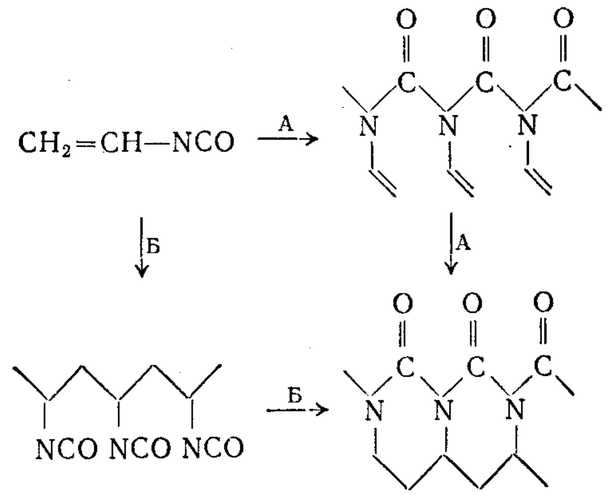
Свойства диеновых и циклизованных полимеров[10–12]

Полимер	Катализатор полимеризации диена	Температура разложения, °С	Плотность при 25° С, *г/см*^{3}
Циклополиизопрен	$C_6H_5MgBr/TiCl_4 = 0{,}5$	370	1,082
Полностью циклизованный циклополиизопрен	—	388	—
Полибутадиен	—	—	0,90
Циклизованный полибутадиен	—	—	1,07
Циклополибутадиен	$C_6H_5MgBr/TiCl_4 = 0{,}5$	405	0,966
Полностью циклизованный циклополибутадиен	—	413	—
Циклополихлоропрен	$C_6H_5MgBr/TiCl_4 = 0{,}5$	422	—

циклизованный поли-1, 4-изопрен имеет более высокие температуры плавления и разложения, чем циклизованный поли-3, 4-изопрен.

ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ВИНИЛИЗОЦИАНАТА

Эти полимеры были получены в две стадии [15]:



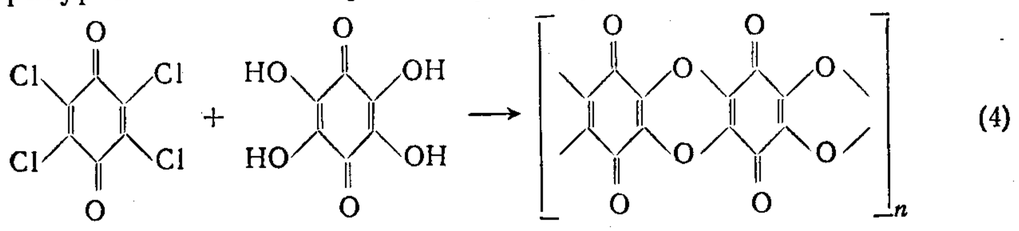
(3)

Изоцианатная и винильная группы полимеризуются в различных условиях; именно это и позволяет получить лестничный полимер. Так, полиамид, синтезированный анионной полимеризацией винилизоцианата в присутствии цианида натрия в N, N-диметилформамиде, был превращен в лестничный полимер циклизацией под действием динитрила азо-бис-изомасляной кислоты и УФ-света (стадия А). С другой стороны, поливинилизоцианат, полученный полимеризацией винилизоцианата без катализатора в разбавленных растворах, может быть зациклизован под действием рентгеновских лучей (стадия Б). Полимеры, полученные на обоих стадиях, были идентичны, а химические и спектроскопические данные подтверждают показанное выше лестничное строение [13].

Детального исследования термического поведения этих лестничных полимеров проведено не было, однако известно, что они начинают разлагаться при 385—390° С [9].

ПОЛИХИНОНЭФИРЫ, ПОЛИХИНОНТИОЭФИРЫ И ПОЛИХИНОНИМИНЫ

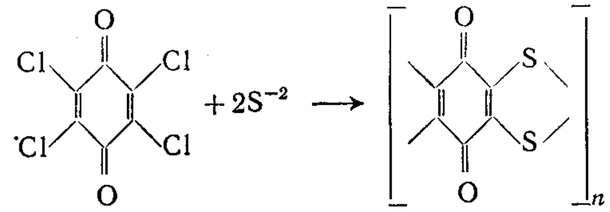
Лестничные полихинонэфиры были получены при взаимодействии хлоранила с тетраокси-1, 4-бензохиноном при повышенных температурах в соответствующем растворителе [14]:



(4)

Полученные полимеры были окрашены в темный цвет, имели низкий молекулярный вес и обладали заметной термической стабильностью.

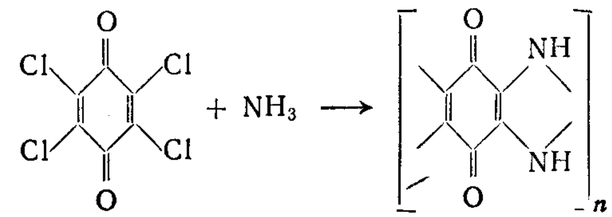
Аналогично при реакции хлоранила с сульфидом натрия, сероводородом, сульфидом калия получаются полихинонтиоэфиры [15]:



(5)

Полимеры, полученные при использовании сульфида калия, имели молекулярный вес около 5500, были интенсивно окрашены и не разлагались при нагревании вплоть до 400° С. Никаких дополнительных данных о термической стабильности этих полимеров не опубликовано.

При взаимодействии хлоранила с аммиаком или амидами металлов I и II групп периодической системы образуются полихинонимины [16]:

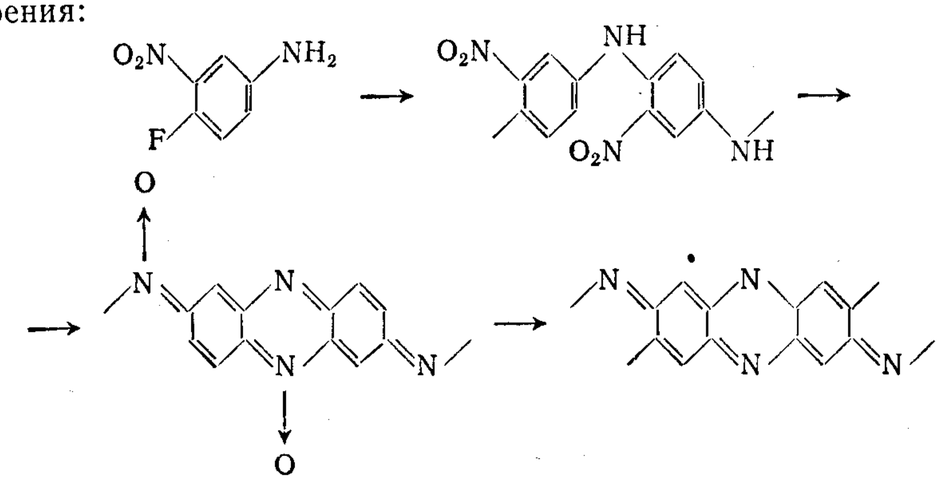


(6)

Эти полимеры имеют высокие температуры плавления и разложения и обладают полупроводниковыми свойствами. Детальное изучение их термической стабильности не проводилось.

ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИХИНОКСАЛИНЫ

Хиноксалиновый лестничный полимер был получен из 4-фтор-3-нитроанилина при повышенных температурах [17]. Первичный продукт конденсации при нагревании в течение суток при 270° С превращается в полихиноксалиноксид, который при дальнейшем нагревании при этой температуре переходит в полимер лестничного строения:



(7)

Доказательством получения лестничного полихиноксалина из поли-2-нитро-*n*-фениленимина является его поведение при термогравиметрическом анализе. Полученный продукт стабилен до 600° С и выше в атмосфере азота (рис. 3).

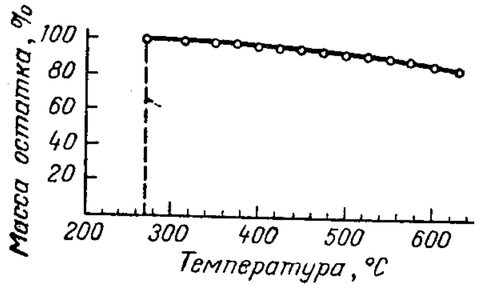
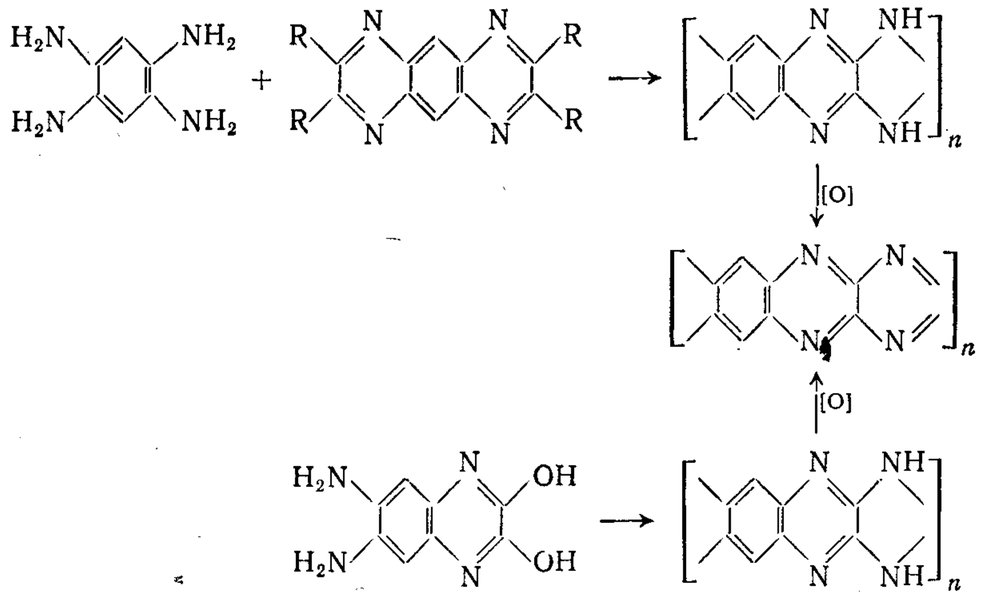


Рис. 3. Кривая ТГА полихиноксалина в атмосфере азота (скорость нагревания 6 *град/мин*) [17].

Для синтеза полимеров этого типа можно использовать реакции ароматических тетрааминов с ароматическими тетраокси-, тетрахлор- и тетрафеноксисоединениями или аутоконденсацию 2,3-диокси-7,8-диаминохиноксалина в полифосфорной кислоте [18]:

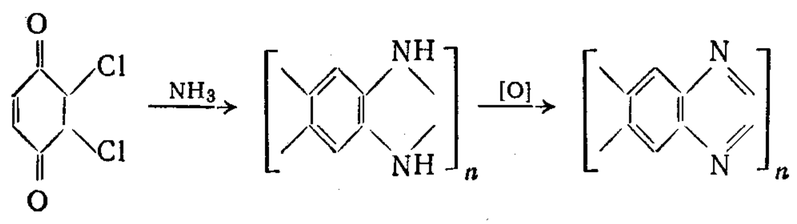


(8)

где R=Cl, OH, OPh.

Эти полимеры по данным термогравиметрического анализа стабильны вплоть до 600° С.

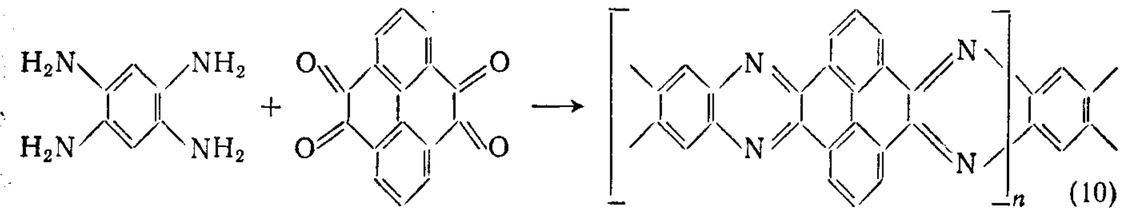
Третьим методом синтеза лестничных полихиноксалинов является реакция аммиака с 3,6-дикето-4,5-дихлорциклогексеном с последующим окислением продукта реакции [19a]:



(9)

Однако экспериментальных данных о получении этих продуктов очень мало и практически нет никаких характеристик.

Четвертым методом получения лестничных полихиноксалинов является реакция 1,2,6,7-тетракетопирена с солянокислым 1,2,4,5-тетрааминобензолом [19b]:

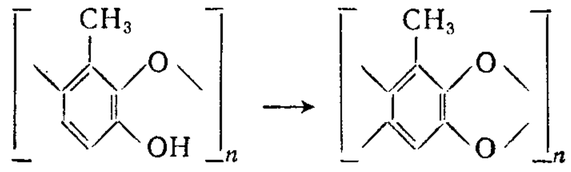


(10)

По термогравиметрическим данным этот полимер на воздухе начинает разлагаться при 460° С, а в атмосфере аргона — при 683° С.

ПОЛИДИОКСИНЫ

Полимеры этого типа получены с низким выходом по двухстадийной реакции, включающей каталитическое дегидрирование поли-2-окси-6-метилфениленоксида [20]:

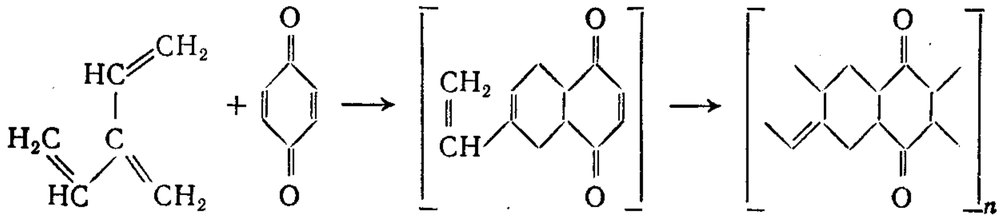


(11)

По этому методу синтезированы низкомолекулярные неполностью циклизованные продукты, термическая стабильность которых неисследована.

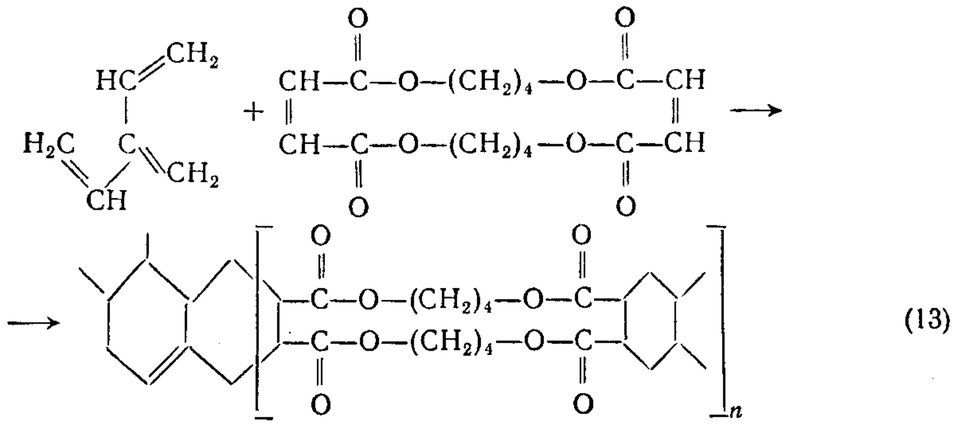
ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ИЗ ВИНИЛБУТАДИЕНА И ЦИКЛИЧЕСКИХ БИС-ДИЕНОФИЛОВ

Полимеры этого типа были получены по реакции Дильса — Альдера при взаимодействии 2-винилбутадиена с бензохиноном [21a]



(12)

или с *транс*, *транс*-1,6,11,16-тетраокса-циклодокозадиен-3,13-тетраноном-2,5,12,15 [21в]:



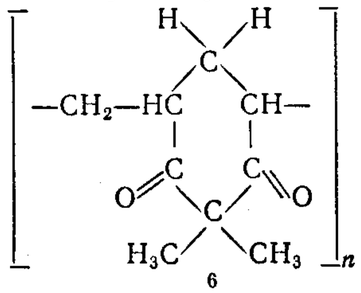
(13)

Полимер, полученный по реакции (12), быстро размягчался при температуре 350—400° С и растворялся только в горячих растворителях. Растворимая фракция полимера, плавящаяся при 170—200° С, имела молекулярный вес 400. Прямые измерения молекулярного веса нерастворимой фракции не были проведены, однако можно предположить, что он равен приблизительно 2000. По данным термогравиметрического анализа этот полимер при нагревании до 680° С теряет только 38,5% своей первоначальной массы.

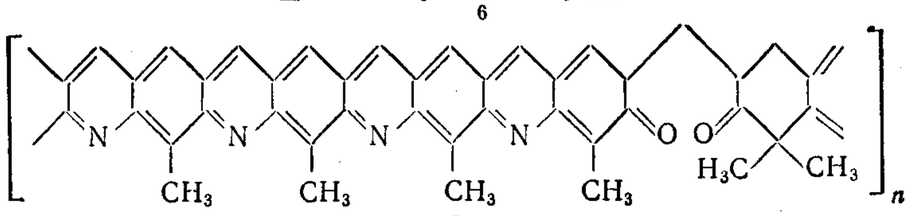
Полимер, синтезированный по реакции (13), растворялся в хлороформе и размягчался при 143—150° С. Данные термогравиметрического анализа показывают, что температура, при которой наблюдается 50%-ная потеря массы образца, для этого лестничного полимера равна 400° С, а для линейного полиэфирного аналога (политетраметиленадипата) она составляет 300° С.

ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 4, 4-ДИМЕТИЛГЕПТАДИЕН-1, 6-ДИОНА-2, 5

Циклополимеризация этого мономера приводит к образованию циклического полидиона (6) [22]; последующее монооксимирование и дегидратация при повышенных температурах дает продукт, элементарный анализ и ИК-спектр которого подтверждают строение (7):



6

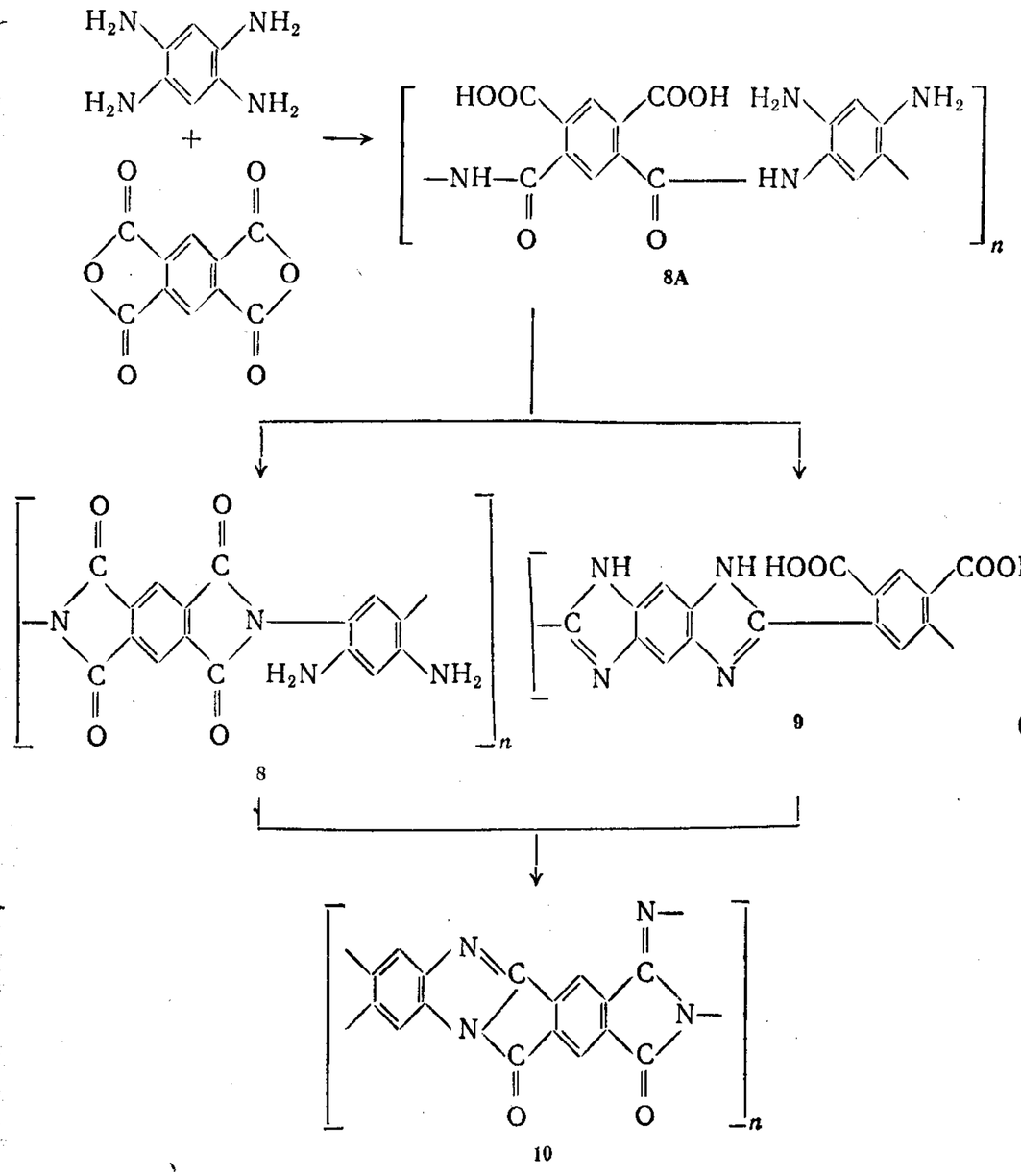


7

Термогравиметрический анализ также подтверждает это строение, так как при 300—500° С наблюдается 20%-ная потеря массы, а при дальнейшем нагревании до 900° С — лишь незначительное дополнительное выделение летучих. Это можно объяснить тем, что при нагревании разрушаются только неароматические циклы цепи, а лестничные участки полимера сохраняются неизменными. Лестничная структура, как и следовало ожидать, стабильна при 900° С.

ПОЛИИМИДАЗОПИРРОЛОНЫ

Лестничные полимеры этого класса изучены наиболее подробно [23–25]. Синтезируются они из ароматических тетрааминов и диангидридов тетракарбоновых кислот по схеме:



8A

8

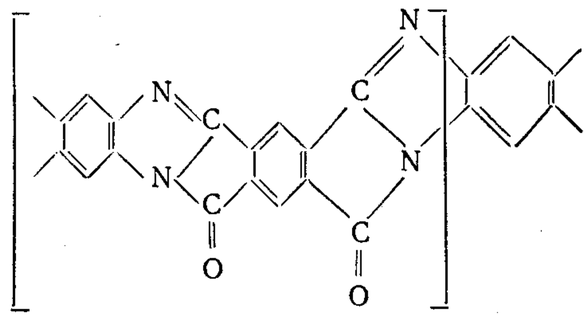
9

(14)

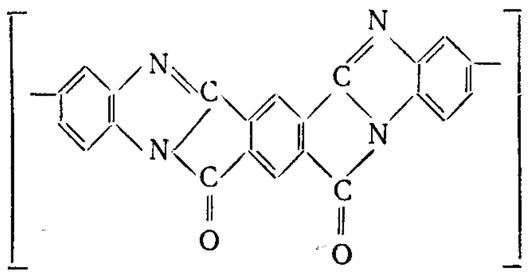
10

Первичным продуктом поликонденсации в большинстве случаев является полиамидоаминокислота (**8А**) и небольшое количество полибензимидазолкислоты (**9**). При нагревании сначала образуется главным образом полиаминоимид (**8**), который так же, как и полибензимидазолкислота, при дальнейшем нагревании при повышенных температурах превращается в полиимидазопирролон (**10**)[24].

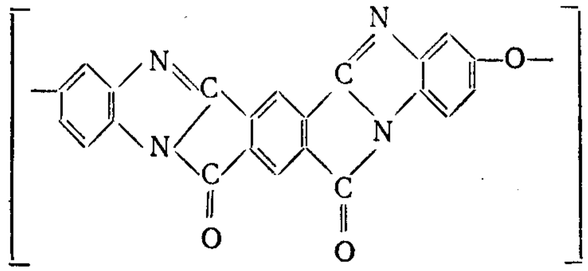
Полимеры, имеющие полностью лестничную структуру, были получены при использовании в качестве тетраамина 1,2,4,5-тетрааминобензола; в случае 3,3′-диаминобензидина образуются псевдолестничные, или полулестничные, структуры. Синтезированы также полимеры типов (**11**), (**12**) и (**13**):



11



12



13

Строение этих полимеров подтверждено химическим и спектральным анализами; изучены их физические и химические свойства. Пленки из полиимидазопирролонов проявляют очень высокую стойкость к действию радиации[25].

При дифференциальном термическом анализе полулестничного полимера на основе 3,3′-диаминобензидина и пиромеллитового

диангидрида (**12**) не обнаружено экзо- или эндотермических пиков ниже 600° С. По данным термогравиметрического анализа, значительной потери массы образцов не наблюдается вплоть до 550—600° С (рис. 4), а максимальная скорость потери массы близка к скорости разложения пиролитического графита[25]. Сравнение данных термогравиметрического анализа полулестничного полимера на основе 3,3′,4,4′-тетрааминодифенилового эфира и пиромеллитового диангидрида в вакууме (**13**) с данными для соответствующего полиимида[25] (рис. 5) показывает более высокую стабильность полулестничной структуры. Аналогичное сравнение этих данных с данными для полибензимидазолов (см. гл. IV) также показывает, что полулестничные полимеры термически более стабильны. Сообщается, что полностью лестничные полимеры

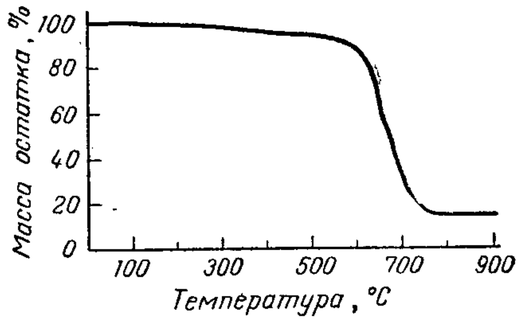


Рис. 4. Кривая ТГА полимера (**12**) в атмосфере сухого воздуха (скорость нагревания 6 *град/мин*)[24].

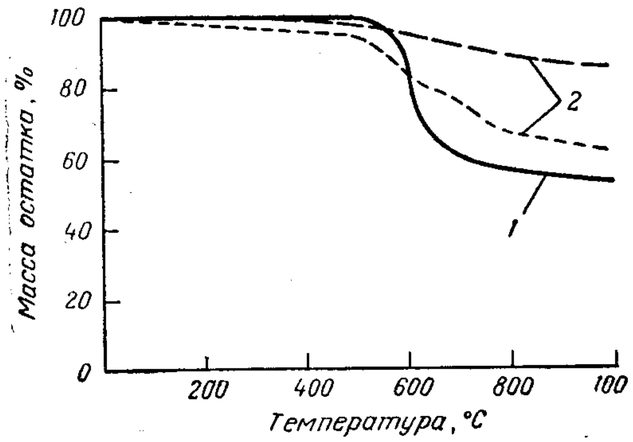
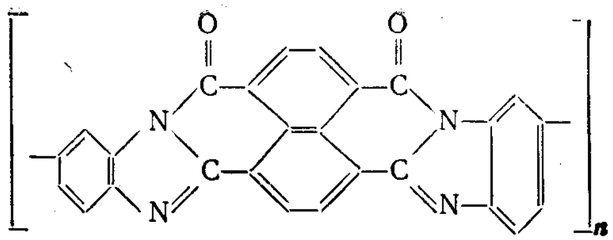


Рис. 5. Кривые ТГА полимера (**13**) и полиимида в вакууме (скорость нагревания 6 *град/мин*)[25]:
1 — полиимид; *2* — полимер (13).

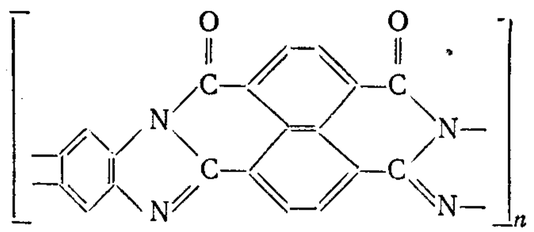
обладают еще более высокой стабильностью[25], однако количественные данные для таких структур отсутствуют.

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОБЕНЗОФЕНАНТРОЛИНЫ

Эти полимеры отличаются от рассмотренных выше полиимидазопирролонов только присутствием в молекуле конденсированного шестичленного циклического диимида (**14**) и (**15**):



14



15

Синтез этих полимеров осуществляется поликонденсацией диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с ароматическими тетрааминами в полифосфорной кислоте при температурах до 220° С [26, 27]. Как и в случае полиимидазопирролонов, при использовании 3,3′-диаминобензидина образуется полулестничный полимер (**14**), а при взаимодействии с 1,2,4,5-тетрааминобензолом — лестничный полимер (**15**).

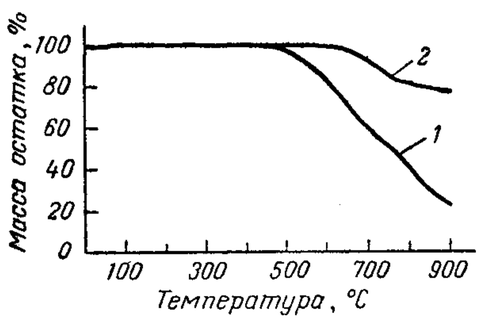


Рис. 6. Кривая ТГА полимера (**14**) на воздухе (*1*) и в атмосфере азота (*2*) (скорость нагревания 150 *град/ч*) [26].

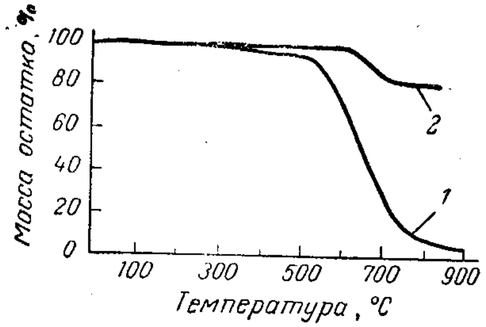


Рис. 7. Кривая ТГА полимера (**15**) на воздухе (*1*) и в атмосфере азота (*2*) (скорость нагрева 150 *град/ч*) [26].

Термогравиметрический анализ полимеров (**14**) и (**15**) показывает (рис. 6 и 7), что в атмосфере азота заметной потери массы образцов не наблюдается до 600° С, а на воздухе — вплоть до 500° С. Меньшая стабильность лестничного полимера (**15**) по сравнению с полимером (**14**) может быть объяснена неполной циклизацией полимера (**15**) [26].

ЛИТЕРАТУРА

1. Houtz R. C., Textile Res. J., **20**, 786 (1950).
2. Vosburgh W. G., Textile Res. J., **30**, 882 (1960).
3. Burlant W. J., Parsons J. L., J. Polymer Sci., **22**, 249 (1956).
4. Топчиев А. В., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Кренцель Б. А., Кустанович И. М., Полак Л. С., ДАН СССР, **128**, 312 (1959).
5. Grassie N., McNeill I. C., J. Polymer Sci., **27**, 207 (1958).
6. Ehlers G. F. L., WADS-TR-61-622, February, 1962.
7. Brown J. F., J. Polymer Sci., **C1**, 83 (1963).
8. Tocker S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 640 (1963).
9. Angelo R., J. Polymer Sci., in press.

9b. Angelo R., Wallach M. L., Ikeda R. M., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **8**, № 1, 221 (1967).

10. Gaylord N. G., Kossler I., Stolka M., Vodehnal J., J. Polymer Sci., **A2**, 3969 (1964).
11. Gaylord N. G., Kossler I., Stolka M., Vodehnal J., J. Am. Chem. Soc., **85**, 64 (1963).

12a. Gaylord N. G., Kossler I., Stolka M., Vodehnal J., J. Polymer Sci., **A2**, 3987 (1964).

12b. Gaylord N. G., Kossler I., Matyska B., Mach K., Polymer Preprints, **8**, № 1, 174 (1967).

13. Overberger C. G., Ozaki S., Mukamal H., J. Polymer Sci., **B2**, 627 (1964).
14. Пат. ФРГ 1179716 (1964).
15. Пат. ФРГ 1179715 (1964).
16. Пат. ФРГ 1179228 (1965).
17. Reimschuessel H. K., Boardman F., AFML-TR-369, November, 1964.

18a. Marvel C. S., ML-TDR-65-39, Part II, February, 1965.

18b. Marvel C. S., Okada M., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **8**, № 1, 229 (1967).

18c. Jadamus H., DeSchryver F., DeWinter W., Marvel C. S., J. Polymer Sci., A—1, **4**, 2831 (1966).

18d. Marvel C. S., DeSchryver F., J. Polymer Sci., A—1, **5**, 542 (1967).

19a. Inone H., Imoto E., Bull. Univ. Osaka, Prefect. Ser., **A10**, 61 (1961).

19b. Stille J. K., Mainen E. L., J. Polymer Sci., **B4**, 39, 665 (1966); Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **8**, № 1, 244 (1967).

20. Loire N. P., AFML-TR-64-338, October, 1964.

21a. Bailey W. J., Fetter E. J., Economy J., J. Org. Chem., **27**, 3479 (1962).

21b. Bailey W. J., Feinberg B. D., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **8**, № 1, 165 (1967).

22. DeWinter W., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A2**, 5123 (1964).
23. Dawans F., Marvel C. S., J. Polymer Sci., **A3**, 3549 (1965).
24. Colson J. G., Michel R. H., Paufler R. M., J. Polymer Sci., A—1, **4**, 59 (1966).
25. Bell V. L., Pezdirtz G. P., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **6**, № 2, 747 (1965); Bell V. L., Jewell R. A., Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **8**, № 1, 235 (1967); J. Polymer Sci., A1, **5**, 5439 (1967).
26. Van Deusen R. L., J. Polymer Sci., **B4**, 211 (1966).
27. Берлин А. А., Лиогонький Б. И. и др., Изв. АН СССР, Сер. хим. наук, **1966**, 945.

ГЛАВА VII

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

В гл. I указывалось, что окончательная оценка термостойкости любого полимера дается практикой, поэтому настоящая глава посвящена обсуждению областей применения рассмотренных ранее полимеров. Многие из них не выпускаются в промышленном масштабе, поэтому бóльшая часть данных получена на лабораторных или опытных партиях образцов. Следует ожидать, что свойства материалов на основе этих сравнительно новых полимеров в будущем могут быть улучшены, и это необходимо учитывать при рассмотрении приведенных ниже данных.

КЛЕИ

Из рассмотренных ранее полимеров полибензимидазолы [1–3], полибензоксазолы [6, 7], полибензотиазолы [6, 7], полиимиды [3–7], поли-1,3,4-оксадиазолы [8], поли-1,2,4-оксадиазолы [8], полифениленсульфиды [8] и полихиноксалины [6, 7] изучены с точки зрения возможности их использования в качестве высокотемпературных клеев. Полибензимидазолы и полиимиды изучены наиболее полно, поэтому они, главным образом, и обсуждаются ниже.

Клеи на основе полиимидов обладают высокой термической стабильностью, но имеют более низкий предел прочности при сдвиге по сравнению с промышленными эпоксифенольными клеями (табл. 1) [3]. Однако полиимидные клеевые соединения сохраняют свыше 50% исходной прочности после выдерживания в течение 1000 *ч* при 300° С, тогда как эпоксифенольные клеи полностью теряют прочность уже через 100 *ч*[3]. Свыше 50% исходной прочности полиимидные клеи сохраняют при нагревании их в течение 24 *ч* при 360° С, в то время как эпоксифенольные соединения при этой температуре полностью разрушаются через 1 *ч*[3]. Кроме того, клеи на основе полиимидов обнаруживают высокую стойкость к действию воды, солевого тумана, ракетного топлива и гидравлического масла [3, 5]. Начальная прочность на сдвиг клеевых соединений внахлестку при использовании адгезивов на основе полибензимидазолов очень высока и сравнима с прочностью, достигаемой в случае промышленных эпоксифенольных клеев [1–3] (табл. 1). При повышенных температурах эти клеи, подобно полиимидным, превосходят по прочности эпоксифенольные клеи [1–3], но при длительной выдержке при повышенных температурах полибензимидазолы теряют прочность в большей степени, чем полиимиды. Например, через 100 *ч* при 300° С прочность клеевого шва снижается наполовину, а через 200 *ч* при этой же температуре она становится ниже прочности полиимидного шва. Аналогичные результаты получены и при более высоких температурах (360° С) [1–3]. Интересно, что полибензимидазольные клеи не проявляют очень высокой устойчивости к гидролизу, которой следовало ожидать на основании гидролитических испытаний этого полимера в массе [5]. Таким образом, как полиимидные, так и полибензимидазольные клеи значительно

Таблица 1. Предел прочности при сдвиге клеевых швов внахлестку при использовании различных клеев [1–5]

Температура измерения, °С	Условия старения клеевого шва	Предел прочности при сдвиге, *кГ/см²*			
		полиимид	композиция на основе полиимида	композиция на основе полибензимидазола	эпоксифенольный клей
25	—	175	196	280	>280
300	1 *ч* при 300° С	126	112	245	147
300	100 *ч* при 300° С	126	133	175	0
300	200 *ч* при 300° С	133	98	77	0
300	500 *ч* при 300° С	112	91	49	—
300	1000 *ч* при 300° С	98	98	0	—
360	1 *ч* при 360° С	98	91	140	63
360	10 *ч* при 360° С	91	77	140	0
360	24 *ч* при 360° С	91	84	63	0
360	60 *ч* при 360° С	0	77	0	—
77	Выдерживание в воде в течение 30 суток при 25° С	154	147	133	182
77	Выдерживание в течение 30 суток при 45° С и 100%-ной относительной влажности	161	133	133	203
77	Обрызгивание 5%-ным солевым раствором в течение 30 суток при 40° С	154	140	133	224
77	Выдерживание в течение 7 суток в ракетном топливе IP-4	161	161	273	>280
77	Выдерживание в течение 7 суток в гидравлическом масле	154	161	273	>280
77	—80° С	196	252	280	>280

превосходят эпоксифенольные. Полибензимидазолы дают более прочные клеевые соединения, чем полиимиды, однако последние обладают более высокой термической стабильностью.

Для оценки полибензоксазолов, полибензотиазолов и полихиноксалинов как адгезивных материалов в настоящее время имеется лишь ограниченное количество данных. Во всех случаях (табл. 2) эти полимеры дают клеевые соединения, прочность которых находится лишь на уровне приемлемых значений (выше 70 *кГ/см²*), однако они устойчивы к действию очень высоких температур (400° С и выше) [6, 7]. Данные о длительных испытаниях этих материалов при более низких температурах (300—360° С) отсутствуют, однако, основываясь на результатах таких испытаний для полибензимидазолов (по термической стойкости эти полимеры подобны полибензимидазолам), можно ожидать, что прочность этих клеев в условиях длительных испытаний будет близка к прочности клеев на основе полибензимидазолов.

Таблица 2. **Предел прочности при сдвиге клеевых швов при использовании клеев на основе различных ароматических гетероциклических полимеров** [6]

Температура измерения, °С	Условия старения клеевого шва	Предел прочности при сдвиге, *кГ/см²*		
		полихиноксалины	полибензотиазолы	полибензоксазолы
25	—	161	151	137
326	—	148	127	121
360	1 *ч* при 360° С	99	108	84
360	10 *ч* при 360° С	58	40	29
425	—	86	77	70
425	1 *ч* при 425° С	65	36,5	30
535	—	56	42	36,5
535	1 *ч* при 535° С	16	24,5	16

Поли-1,3,4-оксадиазолы, поли-1,2,4-оксадиазолы и полифенилен-сульфиды также были исследованы с точки зрения выяснения их пригодности для использования в качестве клеев [8]. К сожалению, клеевые соединения на основе этих полимеров не обладают достаточной прочностью, поэтому нельзя сделать никаких оценок относительно их использования в качестве высокотемпературных адгезивов.

ПОКРЫТИЯ

Из всех рассмотренных выше полимеров полиимиды изучены наиболее полно с точки зрения возможности их использования в качестве эмалей для проводов и покрытий для бумаги (последняя область применения рассмотрена на стр. 278). Полиимидные

покрытия кроме высокой термостабильности обладают стойкостью к действию влаги, растворителей, жиров, смазочных масел, экзотических жидкостей и сильных кислот [4]. Более того, они сохраняют свои свойства в широком интервале температур от —250 до 300° С и выше. Эти покрытия имеют высокую теплопроводность, на что указывает их высокая поглощающая способность (0,92—0,93) в видимой и близкой инфракрасной областях и высокая излучательная способность (0,9) при температурах 40—350° С и выше.

При высокотемпературных электрических испытаниях алюминиевая фольга толщиной 0,0254 *мм*, покрытая полиимидной пленкой толщиной 0,0127 *мм*, выдерживала прохождение электрического тока силой 200 *а* и напряжением 3 *в* при температуре поверхности 350° С в течение продолжительного времени [4]. При прохождении тока силой 120 *а* и напряжением 2 *в* непокрытая фольга сгорала при 260—315° С [4].

Сравнение исходных свойств проводов, покрытых полиимидом, со свойствами проводов, покрытыми другими промышленными эмалями, показывает явное превосходство полиимидных эмалей [4] (табл. 3).

Таблица 3. **Свойства проводов, покрытых полиимидной эмалью и некоторыми промышленными эмалями (медная проволока № 18)**

Показатели	Полиимид	Тефлон	Композиция на основе поливинилформаля	Эмаль лектон
Тепловая классификация, °С	220	180	105	125
Увеличение диаметра провода, *мм*	0,071	0,076	0,076	0,076
Электрическая прочность, *кв/мм*				
в сухом состоянии	134	75	79	107
в мокром состоянии	75	47,5	23,7	39,6
Электрическое сопротивление изоляции	Не ограничено			
Диэлектрическая проницаемость				
при 100 *гц*	3,6	2,0	3,71	3,67
при 1000 *гц*	3,6	2,0	3,64	3,48
Тангенс угла диэлектрических потерь				
при 100 *гц*	0,004	0,0002	0,0275	0,0390
при 1000 *гц*	0,004	0,0002	0,0220	0,0370
Абразивная прочность по методу General Electric Co., число скребков	15—34	1—4	60—80	35—50
Абразивная прочность по методу NEMA *, *кГ*	1,3—1,5	Очень низкая	1,5—1,7	1,3—1,5
Температура продавливания, °С **	500	325	240	300
Экстрагируемость, %	1	1	3,0—6,0	0,5—1,0
Стойкость к тепловому удару, °С	До 425	До 215	До 124	До 175
Способность к спайке	Плохая		Удовлетворительная	Хорошая

* Испытания в одном направлении.
** См. примечание к табл. 19.

Сравнение сроков службы обмоточных проводов, покрытых различными эмалями (рис. 1), показывает, что полиимидные покрытия очень долговечны [4, 10]. Аналогичные результаты для эмалей из сополиамидимидов свидетельствуют о том, что снижение продолжительности сроков службы этих эмалей обусловлено введением в полимер амидных групп и еще раз демонстрируют более высокую стабильность ароматической гетероциклической структуры [4, 10].

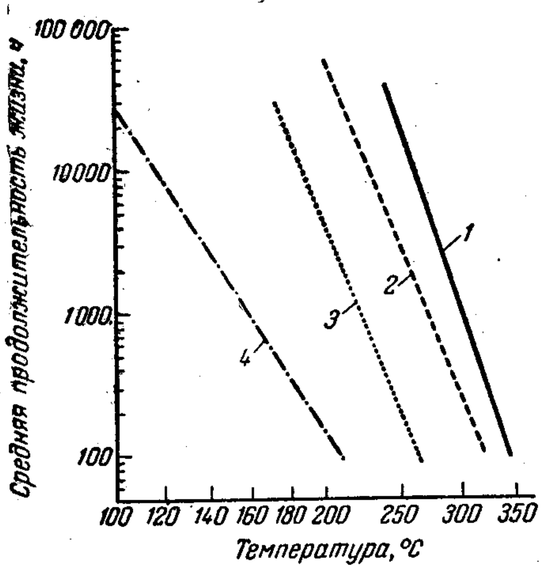


Рис. 1. Долговечность эмалей для изоляции проводов. Испытания по AIEE 57 [3, 10]:

1 — полиимид; *2* — сополиамидимид; *3* — полиэфир; *4* — поливинилформаль.

СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ (СТЕКЛОПЛАСТИКИ)

Полибензимидазолы [1—3], полибензотиазолы [6, 7], полибензоксазолы [6, 7], полиимиды [3, 7], поли-1,3,4-оксадиазолы [8] и сополиамидимиды [9, 10] были исследованы также с точки зрения возможности их использования в качестве связующих для слоистых пластиков. Наиболее интенсивно изучались полибензимидазолы и полиимиды.

Стеклопластики на основе полиимидных связующих имеют очень высокую термостойкость, характерную для самих полиимидов (табл. 4). По величине предела прочности при статическом изгибе эти материалы превосходят стеклопластики на основе полисилоксанов, сравнимы со стеклопластиками на основе сополиамидимидов, но уступают эпоксидным и полибензимидазольным стеклопластикам. Однако при температурах 300—320° С предел прочности при статическом изгибе слоистых пластиков на основе полиимидов и сополиамидимидов выше предела прочности стеклопластиков как с эпоксидным, так и с полисилоксановым связующим. Эти материалы сохраняют свою прочность даже после длительного выдерживания их при 300—320° С, тогда как композиции на основе эпоксидных смол или полисилоксанов полностью теряют прочность при 320° С. Слоистые пластики на основе сополиамидимидов при длительном нагревании при температуре выше 300° С имеют более низкую прочность при изгибе, чем материалы на основе полиимидов.

Влияние амидных групп в сополиамидимидах на электрические свойства слоистых пластиков при повышенных температурах очень хорошо демонстрируется зависимостью изменения коэффициента мощности от температуры (рис. 2) [9]. Резкое изменение наклона кривых в случае композиций на основе сополиамидимидов наблю-

Таблица 4. Предел прочности при статическом изгибе стеклопластиков на основе различных связующих [1—7, 9, 10]

Температура испытаний, °С	Условия старения стеклопластика	Предел прочности при статическом изгибе, *кГ/см²*				
		полиимид	сополиамидимид	эпоксидная смола	полисилоксан	полибензимидазол
25	—	3080	3150	4900	2730	7950
25	Кипячение в воде в течение 2 *ч*	2940	—	—	—	5200
300	0,5 *ч* при 300° С	2310	1540	1540	1400	5220
300	100 *ч* при 300° С	2200	1540	1470	1330	5180
300	200 *ч* при 300° С	1950	1470	1400	1330	3500
300	500 *ч* при 300° С	1500	1260	1330	1190	1060
300	1000 *ч* при 300° С	1160	560	—	—	560
300	1500 *ч* при 300° С	855	0	—	—	—
300	2000 *ч* при 300° С	970	0	—	—	—
320	0,5 *ч* при 320° С	1820	1290	—	—	7850
320	100 *ч* при 320° С	2010	1540	—	—	3280
320	200 *ч* при 320° С	1660	1260	—	—	850
320	500 *ч* при 320° С	960	700	—	—	0
320	1000 *ч* при 320° С	203	0	—	—	—
360	0,5 *ч* при 360° С	1090	—	—	—	6250
360	16 *ч* при 360° С	1300	—	—	—	850
360	34 *ч* при 360° С	910	—	—	—	440
425	0,5 *ч* при 425° С	1090	—	—	—	4670

дается при температурах приблизительно на 200° С более низких, чем в случае полиимидных композиций.

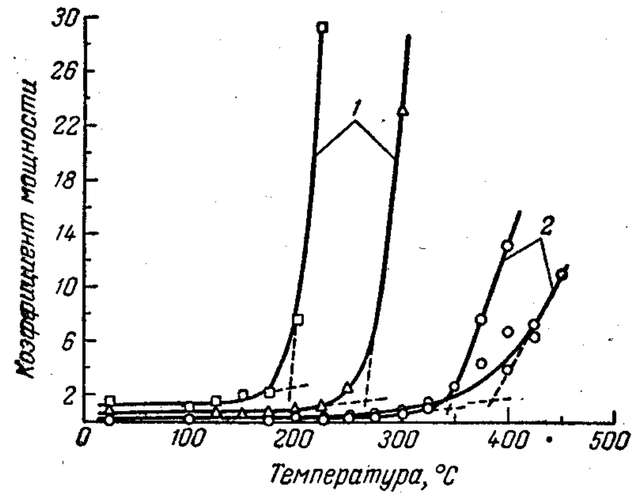


Рис. 2. Влияние температуры на коэффициент мощности (100 tg δ) для некоторых ароматических полиимидов при частоте 1 *Кгц*. Пересечение пунктирных линий соответствует приблизительным значениям температуры стеклования (T_c) полимера:

1 — сополиамидимиды; *2* — полиимиды.

Слоистые пластики на основе полибензимидазолов ведут себя подобно адгезивам на основе этого полимера. Эти материалы при

комнатной температуре имеют очень высокий предел прочности при статическом изгибе (см. табл. 4), значение которого очень быстро снижается после выдерживания их при повышенных температурах в течение длительного периода времени [1–3]. Такое поведение полибензимидазольных пластиков обусловлено не только окислением самого полибензимидазола, но еще и очень низкой их плотностью из-за выделения больших количеств летучих продуктов в процессе отверждения этих материалов. В результате проводимых в настоящее время исследований удалось получить опытные композиции с более высокой плотностью, материалы на основе которых лучше сохраняют прочность при повышенных температурах.

В изделиях, полученных навивкой пропитанных моноволокон, полиимиды проявляют очень высокую термическую стабильность и сохраняют свои свойства при повышенных температурах [3].

Намоточные изделия на основе полиимидов имеют высокие значения предела прочности при растяжении как при комнатной температуре, так и при 300° С (табл. 5).

Таблица 5. **Предел прочности при растяжении (метод кольца) намоточных изделий из различных композиций** [1–7]

Связующее	Предел прочности при растяжении, *кГ/см²*	
	при 30° С	0,5 *ч* при 300° С
Полиимид	12 900	12 000
Полибензимидазол	11 200	8 400
Эпоксидная смола	12 000	7 800
Полисилоксан	9 800	6 270

Предел прочности при сдвиге (табл. 6) этих материалов имеет лишь минимально допустимые значения, но при температурах 300° С и выше они сохраняются лучше, чем значения предела прочности композиций на основе полибензимидазолов или других смол, применяемых в настоящее время в промышленности.

Таблица 6. **Предел прочности при сдвиге намоточных изделий из различных композиций** [1–7]

Связующее	Содержание связующего, %	Предел прочности при сдвиге, *кГ/см²*			
		при 30° С	30 *мин* при 130° С	30 *мин* при 300° С	10 *мин* при 360° С
Полиимид	16	312	260	139	68,5
Полибензимидазол	13,6	427	—	—	93,5
Эпоксидная смола	19,0	546	382	73,0	1,1
Полисилоксановая смола	24,2	219	98	3,2	2,6

Была сделана предварительная оценка возможности использования полибензоксазолов, полибензотиазолов и полихиноксалинов в качестве связующих для слоистых пластиков [6, 7]. В большинстве случаев предел прочности при статическом изгибе композиций на основе этих материалов имеет слишком низкое значение, которое быстро уменьшается при высокотемпературной обработке.

ВОЛОКНА

Наиболее широко высокотермостойкие полимеры используются в виде волокон. С этой целью кроме ароматических гетероциклических полимеров исследованы также полифениленамиды [11–16],

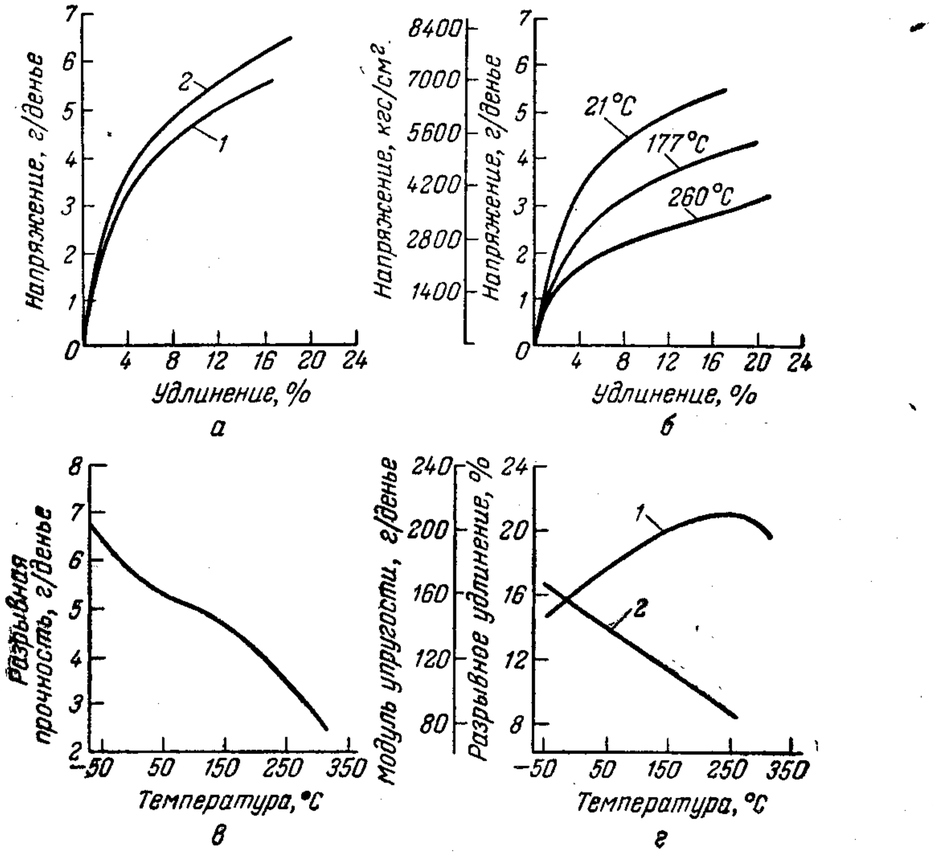


Рис. 3. Механические свойства моноволокон из термостойкого полиамида номекс. (Образцы, испытанные при повышенных температурах, выдерживали при нагревании в течение 5 *мин* в атмосфере сухого воздуха [12]):

а – кривые напряжение – деформация при 21° С и различных скоростях деформации (*1* – скорость деформации 10 %/*мин*; *2* – скорость деформации 150 000 %/*мин*); *б* – кривые напряжение – деформация при различных температурах; *в* – зависимость разрывной прочности от температуры; *г* – зависимость модуля упругости (*1*) и разрывного удлинения (*2*) от температуры.

полифениленгидразиды [17], полифениленсульфонамиды [18], полиалкилтерефталамиды [19] и сополифениленамиды [20]. Из этих полимеров полифениленамиды изучены наиболее полно. Ароматические полиамиды, как, например, волокно номекс, выпускаются в промышленном

Таблица 7. **Типичные свойства полиамидных волокон номекс при 21° С** [12]

Показатели	Испытания прямого образца	Испытания в петле
Разрывное усилие (пряжа 200 *денье*), *кГ*		
при 65%-ной относительной влажности	1,1	1,04
в мокром состоянии	0,82	—
Разрывная прочность, *г/денье*		
при 65%-ной относительной влажности	5,5	5,2
в мокром состоянии	4,1	—
Относительное удлинение, %		
при 65%-ной относительной влажности	17	14
в мокром состоянии	14	
Плотность, *г/см*^{3}	1,38	
Удельная теплоемкость, *кал/г · град*	0,29	
Коэффициент линейного расширения в интервале температур 21—204° С (после тепловой усадки при 260° С), *мм/мм · град*	$2{,}02 \cdot 10^{-5}$	
Теплопроводность при толщине слоя 2,54 *см*, *ккал/м*^{2} *· ч · град*	4,4	
Количество шлихты на волокне и пряже, %	1,3	

масштабе и обладают комплексом хороших физико-механических и химических свойств. Эти материалы могут быть широко использованы в промышленности и в военной технике при температурах вплоть до 250—300° С (рис. 3, табл. 7). Прочность и модуль упругости волокон при 285° С составляют приблизительно 50% от значений прочности и модуля при комнатной температуре [11]. Кроме того, они обладают исключительной стойкостью к окислению при повышенных температурах, сохраняя половину прочности после термообработки в течение более 1000 *ч* при 260° С и в течение более 200 *ч* при 300° С. При более низких температурах (~ 200° С) свойства волокон практически не изменяются в течение нескольких тысяч часов (рис. 4) [12]. Как и следовало ожидать, эти волокна в отличие от большинства синтетических волокон не плавятся и с большим трудом воспламеняются только при внесении в открытое пламя. Горение волокна быстро прекращается при удалении из пламени. Волокна обладают также комплексом других ценных свойств: высокой прочностью, укрывистостью, стабильностью размеров, устойчивостью к действию химических реагентов и растворителей [12] (табл. 8).

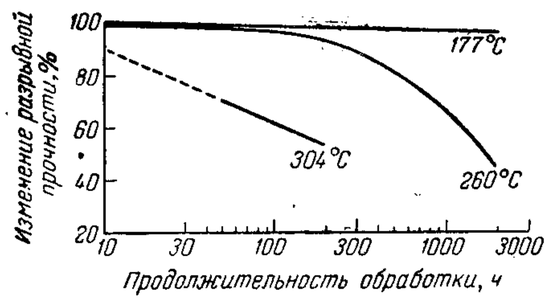


Рис. 4. Изменение разрывной прочности волокон из полиамида номекс после обработки горячим сухим воздухом при различных температурах. Образцы испытаны при 21° С и 65%-ной относительной влажности [12].

Таблица 8. **Химическая стойкость полиамидов типа номекс** [12]

Реагенты	Концентрация, %	Температура, °С	Продолжительность испытания, *ч*	Снижение разрывной прочности, %				
				0—9	10—24	25—44	45—79	80—100
Кислоты								
Бензойная	100	21	10	+	—	—	—	—
Муравьиная	90	21	10	+	—	—	—	—
Соляная	10	95	8	—	—	—	+	—
	35	21	10	+	—	—	—	—
	35	21	100	—	—	—	+	—
Азотная	10	21	100	+	—	—	—	—
	70	21	100	—	—	—	+	—
Надуксусная	100	21	10	+	—	—	—	—
Серная	10	21	100	+	—	—	—	—
	10	60	1000	—	—	+	—	—
	60	60	100	—	—	+	—	—
	70	21	100	+	—	—	—	—
	70	95	8	—	—	—	+	—
Щелочи								
Гидроокись аммония	28	21	100	+	—	—	—	—
Гидроокись натрия	10	21	100	+	—	—	—	—
	10	60	100	—	+	—	—	—
	10	95	8	—	—	—	+	—
Гидроокись натрия	40	21	10	+	—	—	—	—
	50	60	100	—	—	—	—	+
Прочие реактивы								
N,N-Диметилформамид	100	70	168	+	—	—	—	—
Этиленгликоль	100	70	168	+	—	—	—	—
Ракетное топливо	100	70	168	+	—	—	—	—
Перхлорэтилен	100	70	168	+	—	—	—	—
Фенол	100	21	10	+	—	—	—	—
Хлорид натрия	0,5	21	10	+	—	—	—	—
	0,5	60	100	—	—	+	—	—
Гипохлорит натрия	0,4	21	10	+	—	—	—	—
Растворитель Стоддарда	100	21	10	+	—	—	—	—
Ксилол	100	70	168	+	—	—	—	—
Выдерживание в запаянных ампулах								
Воздух + 5% воды + +5% SO_2	—	175	100	—	—	—	+	—
Фреон-22	—	180	1000	+	—	—	—	—
Гексафторид серы	—	180	1000	—	+	—	—	—
Водяной пар	—	155	100	—	—	+	—	—

Свойства других R-фениленовых волокнообразующих полимеров исследованы пока только на лабораторных или опытных образцах. Свойства полифениленгидразидных волокон близки к свойствам полиамидных волокон [17] (табл. 9, рис. 5), а при нагревании выше

Таблица 9. **Свойства волокон из полигидразидов** [17]

Показатели	Полиизофталгидразид	Сополигидразид изофталевой и терефталевой кислот (чередующийся)
Разрывная прочность, *г/денье*	5,2	6,0
Относительное удлинение при разрыве, %	14	8
Начальный модуль упругости, *г/денье*	115	151
Прочность в узле, *г/денье*	2,1	1,0
Удлинение в узле, %	7,0	4,2
Начальный модуль упругости в узле, *г/денье*	50	90
Температура слипания волокна, °С	320	335
Остаточное влагосодержание, %	4,5	4,3
Плотность, *г/см*^{3}	1,443	1,452

260° С эти волокна превращаются в более стабильные поли-1,3,4-оксадиазольные волокна [17]. Волокна из полифениленсульфонамидов [18] и поли-N-алкилтерефталамидов [19] имеют очень высокую температуру размягчения, но их термическая стабильность ниже ста-

Таблица 10. **Свойства волокна из полностью ароматических чередующихся сополиамидов** [20]

Показатели	Волокно				
	МММ-М	МММ-Р	МММ-В	МММ-N	PMP-P
Разрывная прочность, *г/денье*	5,1	6,0	5,9	6,3	6,2
Относительное удлинение при разрыве, %	3,7	23	16	19	20
Начальный модуль упругости, *г/денье*	89	101	93	94	70
Остаточное влагосодержание, %	—	5,2	—	4,5	—
Плотность, *г/см*^{3}	1,35	1,36	—	1,35	1,36

Примечание.

МММ-М —HN⟨⟩CONH⟨⟩NHCO⟨⟩NH⟨⟩CO—

МММ-Р —CO⟨⟩CO—

МММ-В —CO⟨⟩⟨⟩CO—

МММ-N —CO⟨naphthalene⟩CO—

PMP-M —HN⟨⟩CONH⟨⟩NHCO⟨⟩NHCO⟨⟩CO—

бильности ароматических полиамидов. Недавно было опубликовано сообщение о свойствах волокон из упорядоченных сополиамидов [20]. Свойства этих волокон в целом аналогичны свойствам волокон из ароматических полиамидов (рис. 6 и табл. 10 и 11), стабильность их также сравнима со стабильностью полиамидных волокон.

Все исследования волокон из ароматических гетероциклических полимеров находятся в настоящее время на стадии лабораторных или опытных ис-

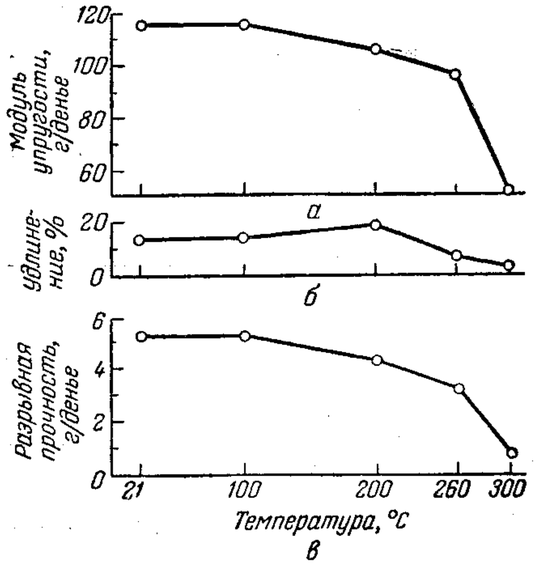


Рис. 5. Зависимость модуля упругости (*а*), относительного удлинения (*б*) и разрывной прочности (*в*) волокна из полиизофталгидразида (см. табл. 9) от температуры [17].

пытаний. Свойства волокон из полибензимидазолов подобны свойствам исходного полимера [21, 22] (табл. 12). Эти волокна по сравнению с волокнами из ароматических полиамидов менее долговечны при выдерживании на воздухе при 300° С.

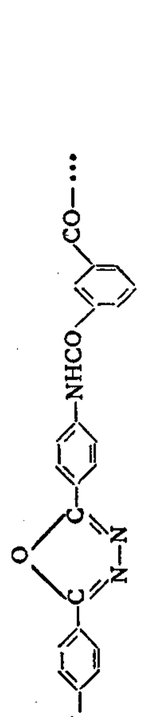
Таблица 11. **Механические свойства волокон из полностью ароматических упорядоченных сополиамидов при повышенных температурах** [20]

Показатели	Температура, °С								
	100	150	200	250	300	350	400	450	нулевой прочности
Разрывная прочность, *г/денье*									
МММ-М	4,6	—	3,0	—	1,4	0,5	—	—	> 400
МММ-Р	—	4,0	—	—	2,0	1,1	0,8	0,6	485
МММ-В	3,4	—	—	1,6	—	0,67	0,6	0,2	> 450
МММ-N	5,6	—	—	—	2,0	1,2	0,86	—	455
PMP-M	—	4,9	—	3,3	2,3	1,0	—	0,4	470
Удлинение при разрыве, %									
МММ-М	24	—	29	—	21	15	—	—	> 400
МММ-Р	—	12	—	—	11	11	11	5	485
МММ-В	13	—	—	15	—	13	13	7	> 450
МММ-N	—	—	—	—	19	24	10	—	455
PMP-M	—	20	—	21	19	14	—	5	470
Модуль упругости, *г/денье*									
МММ-М	85	—	68	—	11	7	—	—	> 400
МММ-Р	—	107	—	—	50	24	16	—	485
МММ-В	58	—	—	58	—	6	6	—	> 450
PMP-M	—	6	—	46	36	14	—	13	470

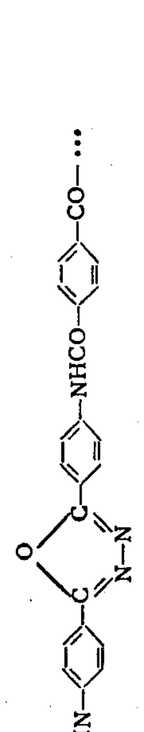
Таблица 12. Свойства волокон из ароматических гетероциклических полимеров [20—26]

Полимер	Свойства при 30° С			Свойства при повышенных температурах	
	измерения на прямых образцах		измерения в петле	Время прогрева при 283° С, при котором происходит снижение прочности на 50%, ч	время прогрева при 400° С, при котором происходит снижение прочности на 50%, ч
	разрывная прочность, г/денье	относительное удлинение при разрыве, %	модуль упругости, г/денье	прочность при 300° С, % от прочности при 30° С	
Полимид	6,9	13	78	43	750	6
Полибензимидазол	4,9	21	115	75	<250	3
Поли-1,3,4-оксадиазол	5,3	10	216	60	>1000	24
Поли-1,3,4-тиадиазол	3,5	14	78	60	—	24
Поли-N-фенилтриазол	3,1	8	86	32	>100	<50
Полиоксадиазоламид I *	6,7	11	114	37	>≈>168	—
Полиоксадиазоламид II **	6,5	7	126	34	>168	>6
Политиазоламид ***	3,4	1,3	88	47	96	—
Политиазоламид ****	7,8	4	168	40	—	—

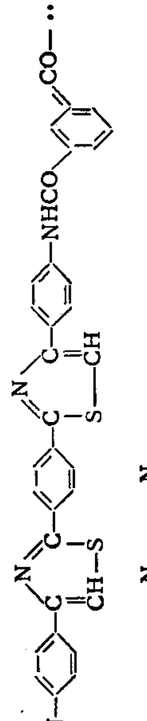
* Полиоксадиазоламид I



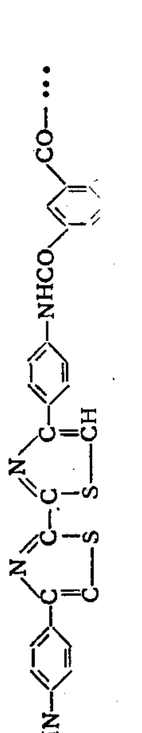
** Полиоксадиазоламид II



*** Политиазоламид



**** Полибитиазоламид



При температуре выше 300° С полибензимидазольные волокна по стабильности при длительной экспозиции на воздухе уступают волокнам из других ароматических гетероциклических полимеров и лишь незначительно превосходят ароматические полиамидные волокна. Интересным свойством полибензимидазольных волокон является сохранение прочности при повышенных температурах. В некоторых случаях, например в устройствах для торможения, это свойство может иметь большое значение [21, 22].

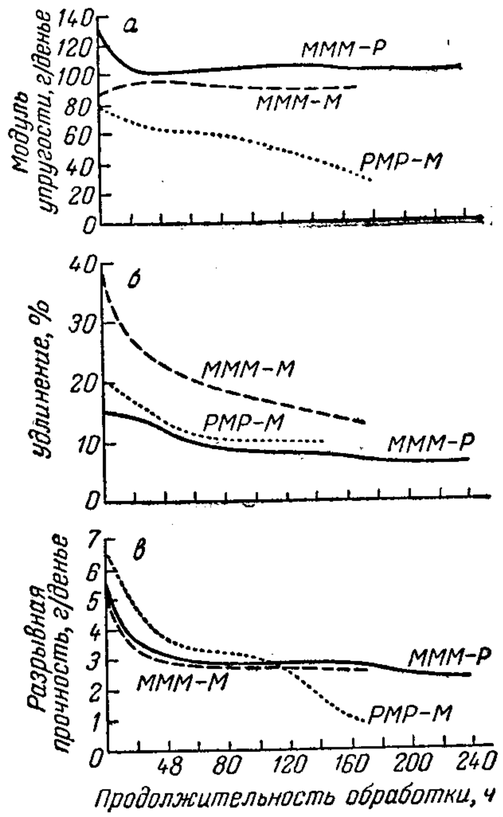


Рис. 6. Зависимость модуля упругости (*а*), относительного удлинения (*б*) и разрывной прочности (*в*) волокон из упорядоченных сополиамидов от продолжительности обработки их горячим воздухом при 300 °С[20] (обозначения сополиамидов см. в табл. 10).

Из полиимидов были получены волокна с очень высокой разрывной прочностью и хорошей стабильностью при длительном выдерживании их на воздухе при температурах выше 300° С [23] (см. табл. 12). Эти свойства в сочетании с исключительно высокой химической стойкостью полиимидов позволяют применять полиимидные волокна в тех случаях, когда необходима термическая стабильность, превышающая стабильность полиамидных ароматических волокон [23].

Из поли-1,3,4-оксадиазолов и поли-1,3,4-тиадиазолов также были получены волокна и проведена оценка их термостойкости [24, 25] (см. табл. 12). Оба эти полимера очень долговечны при нагревании на воздухе. Из поли-1,3,4-оксадиазолов получены волокна высокой прочности [24], а прочность волокон из поли-1,3,4-тиадиазолов лежит в практически приемлемых пределах [25]. Волокна из этих полимеров при термических испытаниях на воздухе оказались наиболее устойчивыми по сравнению с волокнами из всех рассмотренных ранее ароматических гетероциклических полимеров, поэтому они могут найти значительное применение.

Поли-N-фенилтриазолы также изучены с точки зрения получения из них высокотермостойких волокон [26]. Эти волокна по физическим свойствам до некоторой степени подобны волокнам из поли-1, 3, 4-тиадиазолов, но, к сожалению, имеют довольно низкую термическую стабильность (см. табл. 12).

Волокна из упорядоченных ароматических гетероциклических сополиамидов по механическим свойствам и термической

стабильности превосходят волокна из полностью ароматических полиамидов, но уступают волокнам из ароматических гетероциклических полимеров, содержащих те же самые структурные единицы [20] (см. табл. 12).

Единственным примером волокна из лестничного полимера является «черный орлон», представляющий собой пиролизованное полиакрилонитрильное волокно [27, 28]. Это волокно обладает сравнительно невысокими механическими показателями, однако при внесении в открытое пламя на очень короткое время, выдержке при 500° С в течение 5 *мин* или при 760° С в течение 10 *сек* его свойства не изменяются.

ПЛЕНКИ

Бо́льшая часть рассмотренных выше испытуемых полимеров была приготовлена в виде пленок, однако достаточно полно были изучены свойства только полиимидной пленки. В результате был получен промышленный продукт — полиимидная пленка с торговым названием «каптон».

Эта пленка обладает хорошими механическими свойствами в широком интервале температур (от температуры жидкого гелия до 450° С), высокими значениями предела прочности при растяжении и ударной прочности, хорошим сопротивлением истиранию [24]. При комнатной температуре ее свойства сравнимы со свойствами полиэфирной пленки типа майлар (табл. 13). Пленка имеет умеренно высокое значение коэффициента диэлектрической проницаемости, низкий тангенс угла диэлектрических потерь, высокое объемное и поверхностное электрическое сопротивление и высокую электрическую прочность (табл. 14).

Таблица 13. **Механические и физические свойства полиимидной (каптон) и полиэфирной (майлар) пленок** [29]

Показатели	Метод испытания по ASTM	Температура, °С	Каптон	Майлар
Предел прочности, *кГ/см²*				
при растяжении	D-882	25	1 750	1 610
		200	1 190	490
при продавливании	D-774	25	5,25	2,10
Напряжение, *кГ/см²*				
в точке течения	—	25	980	840
		200	630	70
при 5%-ной деформации	D-882	25	910	910
Относительное удлинение, %	D-882	25	70	100
		200	90	
Модуль упругости, *кГ/см²*		25	30 000	Большое
	D-882			38 500
		200	18 200	3 500
Плотность, *г/см³*	—	25	1,42	1,40
Кинетический коэффициент трения (пленка — пленка)	D-1505	25	0,42	0,45
Поверхностный фактор, *м²/кг · мм*	—	25	0,702	0,729

Таблица 14. **Электрические свойства полиимидной (каптон) и полиэфирной (майлар) пленок** [30]

Показатели	Метод испытания по ASTM	Температура, °С	Каптон	Майлар
Электрическая прочность при 60 *гц* (толщина образца 0,0254 *мм*), *кв/мм*	D-149	25	276	276
		150	236	197
Диэлектрическая проницаемость при 1000 *гц*	D-150	25	3,5	3,1
		200	3,0	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1000 *гц*	D-150	25	0,003	0,0047
		200	0,002	0,01
Удельное объемное электрическое сопротивление, *ом · см*	D-257	25	10^{18}	10^{18}
		200	10^{14}	$5 \cdot 10^{11}$
Удельное поверхностное электрическое сопротивление при напряжении 1 *кв* и относительной влажности 50%, *ом*	D-257	25	10^{16}	10^{16}

Хотя обычно на электрические свойства материалов влияют температура и частота, их влияние на свойства полиимидной пленки значительно меньше, чем на свойства пленки майлар. Тангенс угла диэлектрических потерь для полиимидной пленки практически не изменяется в интервале температур 50—200° С, а диэлектрическая проницаемость остается постоянной при изменении частоты для всего исследованного диапазона температур. Тангенс угла диэлектрических потерь при комнатной температуре возрастает с увеличением частоты, а при более высокой температуре не зависит от частоты.

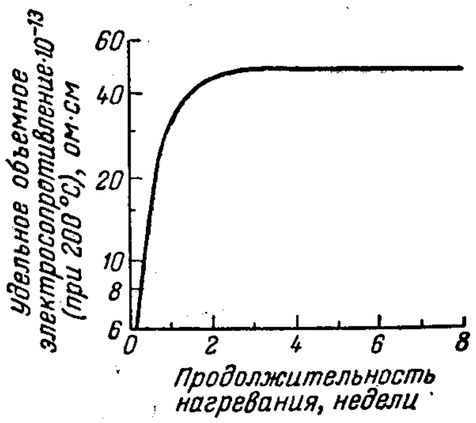


Рис. 7. Влияние продолжительности нагревания при 300° С полиимидной пленки каптон толщиной 0,0254 *мм* на удельное объемное электрическое сопротивление. Сопротивление измеряли при 200° С [29].

Температура нулевой прочности полиимидных пленок (температура разрушения образца под нагрузкой 1,4 *кГ/см²* в течение 5 *сек*) составляет 800° С, а температура продавливания равна 435° С. При внесении в открытое пламя полиимидная пленка только обугливается, но не плавится [30].

При термическом отжиге в течение 8 недель при 300° С объемное электросопротивление пленки в течение первых двух недель

возрастает, а затем остается постоянным (рис. 7). В этих же условиях электрическая прочность через 8 недель составляет 90% от исходной величины. Экстраполяция результатов термических испытаний показывает, что пленка станет хрупкой при нагревании в течение 10 лет при 260° С.

ПОЛИМЕРНАЯ БУМАГА

Хотя был проведен ряд работ по использованию рассмотренных выше полимеров для изготовления бумаги, результаты исследования только одного класса полимеров оказались достаточными. Полимерная бумага выпускается в промышленном масштабе из ароматических полиамидов типа номекс.

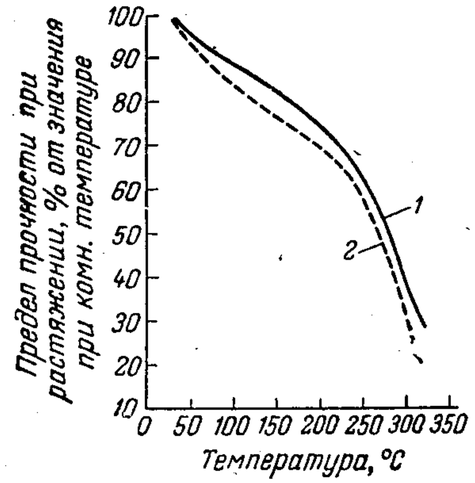


Рис. 8. Зависимость предела прочности при растяжении бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [31]:

1 — в продольном направлении; *2* — в поперечном направлении.

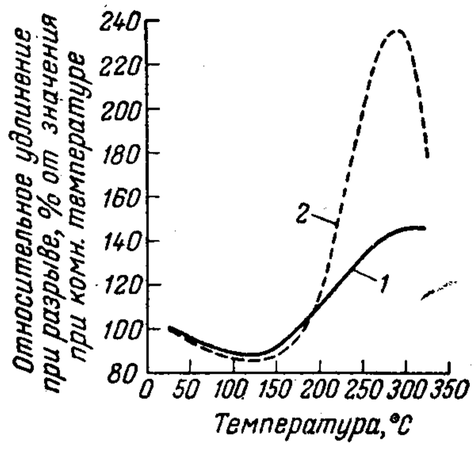


Рис. 9. Зависимость относительного удлинения при разрыве бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [31]:

1 — в продольном направлении; *2* — в поперечном направлении.

Полиамидная бумага, подобно полиамидным волокнам, не плавится, разрушается под действием огня, но не горит. Она имеет такие же электрические, термические, механические и химические свойства, как и полиамидные волокна [11].

Показатели механических свойств бумаги из ароматических полиамидов приведены в табл. 15 и показаны на рис. 8 и 9.

Предел прочности при растяжении бумаги медленно уменьшается с повышением температуры, но при 225° С он еще сохраняет 68% своего значения при комнатной температуре.

Относительное удлинение при разрыве полиамидной бумаги остается практически постоянным при повышении температуры вплоть до 200° С [31]. Очень толстые листы бумаги обладают высокой стабильностью размеров: усадка при 285° С составляет менее 1%, а с уменьшением толщины бумаги возрастает до 2%. Повышение относительной влажности до 65% не влияет на размеры бумаги,

Таблица 15. Физические свойства бумаги из полиамида типа номекс

Показатели	Толщина бумаги, *мм*								Метод испытаний по ASTM
	0,051	0,076	0,127	0,178	0,254	0,381	0,510	0,760	
Предел прочности при растяжении, *кГ/см*									
в продольном направлении	3,94	6,61	10,55	21,5	30,4	50,4	78,7	98,4	D-828-60
в поперечном направлении	2,32	4,11	6,26	12,2	17,9	32,2	44,7	68,0	
Относительное удлинение, %									
в продольном направлении	7	10	10	15	17	22	19	19	D-828-60
в поперечном направлении	6	9	9	12	13	15	15	15	
Прочность на раздир по Эльмендорфу, *Г*									
в продольном направлении	95	150	290	380	550	850	1100	2000	D-689
в поперечном направлении	140	250	470	620	900	1400	2100	2700	
Прочность на раздир по Финчу, *кГ/см*									
в продольном направлении	2,32	4,11	7,70	13,7	17,9	19,7	26,8	34,0	D-827-47
в поперечном направлении	1,07	1,79	3,22	3,93	5,72	7,69	9,65	13,6	
Усадка при 285° С, %									
в продольном направлении	1,6	1,2	0,9	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	—
в поперечном направлении	1,9	1,6	1,3	1,0	0,4	0,4	0,4	0,4	—
Теплопроводность, *ккал · ч/см · м² · град*	—	—	—	—	9,4	—	—	—	C-177-45
Масса 1 *м²* бумаги, *г*	40,5	64,2	108	172	246	372	508	778	

даже при 95%-ной влажности увеличение размеров бумаги составляет менее 2% (табл. 16) [31].

Таблица 16. **Зависимость стабильности размеров бумаги из полиамида типа номекс от относительной влажности** [31]

Показатели	Относительная влажность, %			
	сушка в печи	50	65	95
Толщина бумаги 0,076 *мм*				
Влагосодержание, %	0	2,9	4,9	7,7
Увеличение размеров, %				
в продольном направлении	0	0,4	0,6	0,9
в поперечном направлении	0	0,5	0,5	1,6
Толщина бумаги 0,254 *мм*				
Влагосодержание, %	0	3,5	5,1	8,4
Увеличение размеров, %				
в продольном направлении	0	0,4	0,6	1,1
в поперечном направлении	0	0,5	0,9	1,8

Электрические свойства полиамидной бумаги приведены в табл. 17. Удельное объемное электрическое сопротивление бумаги при комнатной температуре и обычной влажности составляет

Таблица 17. **Электрические свойства полиамидной бумаги номекс** [31]

Показатели	Толщина бумаги, *мм*							
	0,051	0,076	0,127	0,178	0,254	0,381	0,510	0,760
Электрическая прочность, *кв/мм* *	17,7	19,7	23,6	29,5	29,5	31,5	27,5	23,6
переменный ток, быстрое нагружение								
переменный ток, выдержка в течение 1 *мин*	—	—	—	—	23,6	—	—	—
переменный ток, выдержка в течение 1 *ч*	—	—	—	—	19,7	—	—	—
постоянный ток, быстрое нагружение	—	—	—	—	47,3	—	—	—
Диэлектрическая проницаемость при 1000 *гц* **	2,2	2,3	2,6	2,8	2,9	3,1	3,4	3,3
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1000 *гц* **	0,008	0,010	0,011	0,013	0,014	0,015	0,016	0,016

* По ASTM D-149, диаметр электрода 50,8 *мм*.
** По ASTM D-150, 202, диаметр электрода 25,4 *мм*, давление 1,4 *кГ/см²*.

$1{,}3 \cdot 10^{16}$ *ом·см* и не зависит от толщины листа. Сопротивление несколько уменьшается с ростом температуры, но при 250° С еще превышает 10^{11} *ом·см* (рис. 10). Диэлектрическая проницаемость бумаги остается низкой в широком интервале температур и частот (рис. 11), а тангенс угла диэлектрических потерь в отличие от тангенса угла диэлектрических потерь других изоляционных материалов достигает минимального значения при 180° С (рис. 12). Электрическая прочность бумаги не зависит от температуры вплоть до 200° С, а при 250° С сохраняется около 95% ее значения при комнатной температуре [31].

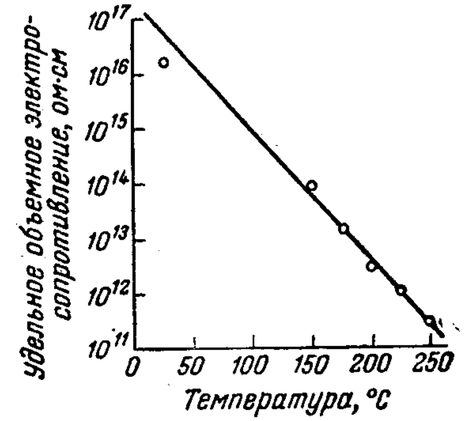


Рис. 10. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [31].

Термостойкость полиамидной бумаги соответствует термостойкости исходного полимера, что обеспечивает сохранение бумагой электрических и механических свойств при длительном выдерживании ее при высоких температурах. Из рис. 13—15 видно, что полиамидная бумага может сохранить электрическую прочность по крайней мере до 11,8 *кв/мм*, а предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве — приблизительно до 50% от исходных значений при непрерывной эксплуатации в течение 10 лет при 220° С. Устойчивость бумаги к длительным тепловым воздействиям соответствует минимуму требований, предъявляемых к материалам класса Н [31].

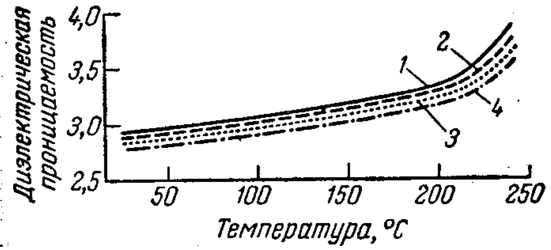


Рис. 11. Зависимость диэлектрической проницаемости бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм*, от температуры [31]:
1 — 100 *гц*; *2* — 1000 *гц*; *3* — 10 *Кгц*; *4* — 100 *Кгц*.

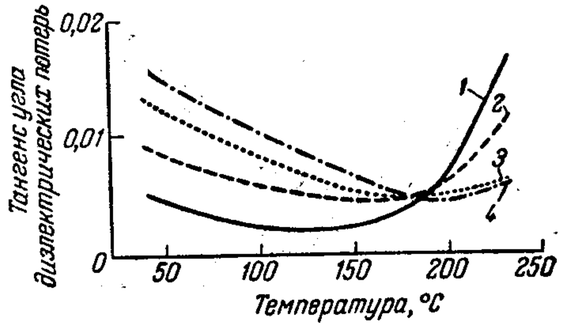


Рис. 12. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [31]:
1 — 100 *гц*; *2* — 1000 *гц*; *3* — 10 *Кгц*; *4* — 100 *Кгц*.

Подобно ароматическим полиамидным волокнам, полиамидная бумага обладает очень высокой устойчивостью к воздействию различных химических реагентов (табл. 18).

Таблица 18. **Химическая стойкость полиамидной бумаги номекс** [31]

Реагент	Температура, °С	Продолжительность действия, сутки	Предел прочности при растяжении, % от исходного
Серная кислота, 70%-ная	21	100 *ч*	100
	95	8 *ч*	50
	21	100 *ч*	50
Гидроокись натрия, 10%-ная	21	100 *ч*	100
	95	8 *ч*	50
Тетрахлорэтилен	70	7	99
Ксилол	70	7	97
Этиленгликоль	70	7	93
N,N-Диметилформамид	70	7	93
Фреон F-11, F-12, F-22	25	150	100
Фреон F-11	150	150	95
Фреон F-12	150	150	100
Фреон F-22	150	150	80

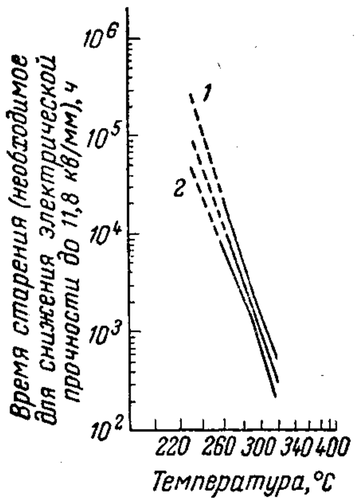


Рис. 13. Зависимость продолжительности эксплуатации бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [31] (шкала соответствует обратной абсолютной температуре):

1 — верхний 95%-ный предел надежности; *2* — нижний 95%-ный предел надежности. Время экстраполировали по формуле

$$T = \frac{8262}{°C + 273} - 11{,}44.$$

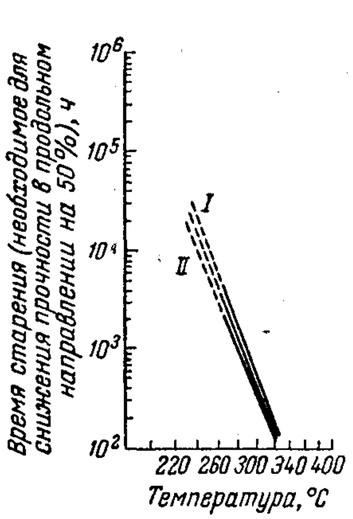


Рис. 14. Зависимость продолжительности эксплуатации бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [31] (шкала соответствует обратной абсолютной температуре):

I — верхний 95%-ный предел надежности; *II* — нижний 95%-ный предел надежности. Время экстраполировали по формуле

$$T = \frac{7461}{°C + 273} - 10{,}40.$$

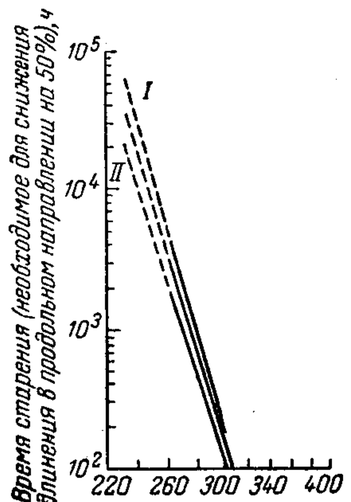


Рис. 15. Зависимость продолжительности эксплуатации бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [31] (шкала соответствует обратной абсолютной температуре):

I — верхний 95%-ный предел надежности; *II* — нижний 95%-ный предел надежности. Время экстраполировали по формуле

$$T = \frac{9851}{°C + 273} - 14{,}97.$$

Сообщается также о свойствах полиамидной бумаги, покрытой полиимидной пленкой [33]. Такая бумага обладает уникальным

Таблица 19. Механические свойства покрытой полиимидом полиамидной бумаги при комнатной температуре [33]

Показатели	Полиамидная бумага								Стеклоткань, покрытая полиимидом			Полиимидная пленка	Примечания
	толщина 0,051 и 0,063—0,077 *мм*			толщина 0,127 и 0,129—0,142 *мм*			толщина 0,254 и 0,267—0,280 *мм*		толщина, *мм*				
	непокрытая	покрытая, стадия В *	отвержденная	непокрытая	покрытая, стадия В *	отвержденная	непокрытая	покрытая, стадия В *	0,102	0,178	0,254		
Предел прочности при растяжении, *кГ/см²*	—	—	—	840	840	840	—	—	1540	1960	2240	1 750	
Модуль упругости, *кГ/см²*	—	—	—	1960	2220	2100	—	—	$7 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	30 000	
Относительное удлинение (в продольном направлении), %	—	—	—	10	9	8	—	—	3	3	2	70	
Прочность на раздир (в продольном направлении) по Эльмендорфу, *кГ/см*	18,9	7,9	13,0	22,8	20,8	17,7	21,6	10,6	12,2	22,4	63,0	3,15	
Плотность, *г/см³*	0,73	0,95	0,93	0,87	0,90	0,90	0,96	0,98	1,9	1,7	1,7	1,42	
Температура продавливания, °С	—	—	400	390	390	430	—	—	—	—	—	525	
Влагопоглощение, %	6	14	2	7	6	4	7	6	2	2	2	2	Новый показатель ** В течение 48 *ч* при 21° С и 95%-ной относительной влажности
Масса 1 *м²* бумаги, *г*	40,5	77,8	57,5	108	125	118	247	274	267	98	347	370 *	
Масса 1 *м²* покрытия, *г*	—	37,2	16,9	—	16,9	10,1	—	27	20,3	50,7	162	—	

* На стадии полиамидокислоты.

** В соответствии с ASTM D-876-61 стальной шарик диаметром ~ 1,6 *мм* прижимают к листовому материалу нагрузкой в 1 *кГ*. Установку помещают в печь и повышают температуру со скоростью 0,5 *град/мин*. Температуру продавливания определяют как температуру, при которой происходит замыкание между шариком и стальной пластинкой, покрытой исследуемой пленкой, при напряжении 110 *в*.

сочетанием свойств полиимидов и полиамидов. В табл. 19 и 20 сравниваются механические и электрические свойства (при комнатной температуре) полиамидной бумаги, покрытой и непокрытой полиимидом. Покрытая бумага имеет несколько более высокую температуру продавливания и более низкое влагопоглощение. Электрические свойства покрытой бумаги улучшаются также и за счет более высоких показателей электрических свойств самих полиимидов [33].

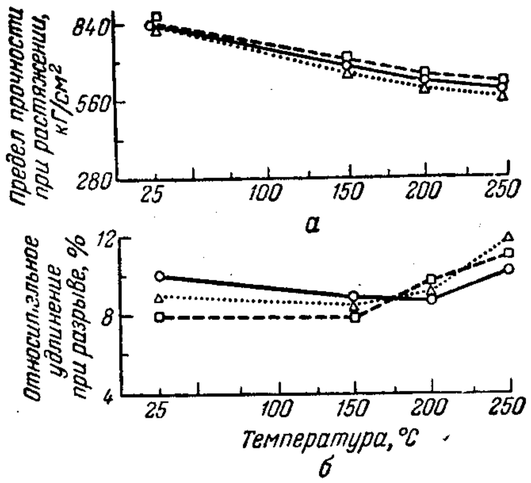


Рис. 16. Зависимость предела прочности при растяжении (*а*) и относительного удлинения при разрыве (*б*) бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,127 *мм* от температуры [33]:
○ – непокрытая бумага; △ – бумага, покрытая полиамидокислотой (стадия В); □ – бумага, покрытая полиимидом.

Таблица 20. **Электрические свойства покрытой полиимидом полиамидной бумаги при комнатной температуре** [33]

Показатели	Палиамид						Стеклоткань, покрытая полиимидом			Полиимидная пленка	Примечания
	толщина 0,051 и 0,063–0,077 *мм*			толщина 0,127 и 0,129–0,142 *мм*			толщина 0,254 и 0,267–0,280 *мм*			толщина, *мм*				
	непокрытая	покрытая, стадия В *	отвержденная	непокрытая	покрытая, стадия В *	отвержденная	непокрытая	покрытая, стадия В *	отвержденная	0,102	0,178	0,254		
Электрическая прочность, *кв/мм*														
плоский электрод диаметром 5,1 *см*	16,7	33,4	27,3	23,6	25,6	27,3	29,5	33,4	37,4	19,7	38,4	23,6	273	
электрод с закругленными краями	23,6	33,4	39,4	25,6	31,5	29,5	33,4	37,4	35,4	—	—	—	—	ASTMD-149–59
после перегиба образца	16,7	13,8	21,6	19,7	21,6	21,6	25,6	23,6	21,6	—	—	—	—	Бумагу сначала перегибали затем расправляли и измеряли электрическую прочность
Тангенс угла диэлектрических потерь *	0,022	0,028	0,009	0,013	0,017	0,017	0,020	0,030	0,020	0,005	0,005	0,005	0,003	ASTM D-150 при 1 *кГц*
Диэлектрическая проницаемость *	4,4	6,6	5,8	5,9	4,8	4,1	5,1	5,1	5,3	3,5	3,3	3,3	3,5	ASTM D-150 при 1 *кГц*
Удельное объемное электрическое сопротивление, *ом · см*	$9 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{16}$	$2{,}5 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{17}$	$1{,}4 \cdot 10^{16}$	$12 \cdot 10^{16}$	$1{,}8 \cdot 10^{17}$	$10^{13}–10^{14}$	$10^{13}–10^{14}$	$10^{13}–10^{14}$	10^{18}	ASTMD-257–58

* В соответствии с ASTM D-150 в качестве электродов использована электропроводящая серебряная краска.

При повышенных температурах механические свойства покрытой и непокрытой полиимидной бумаги практически одинаковы;

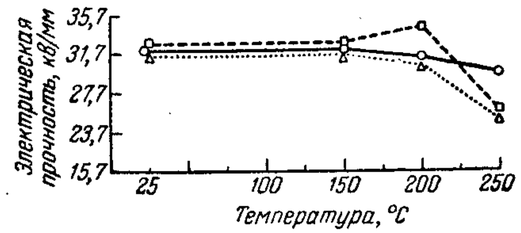


Рис. 17. Зависимость электрической прочности бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [33] (диаметр электрода 6,35 *мм*):
○ – непокрытая бумага; △ – бумага, покрытая полиамидокислотой (стадия В); □ – бумага, покрытая полиимидом.

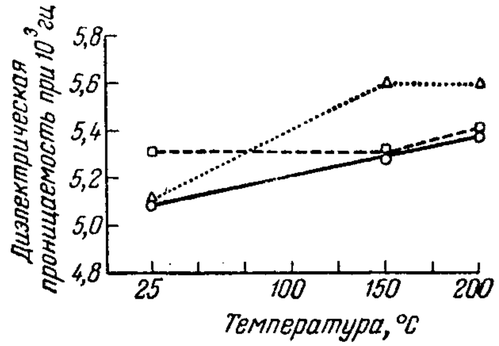


Рис. 18. Зависимость диэлектрической проницаемости бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [33] (в качестве электрода использована серебряная краска; диаметр 2,54 *см*):
○ – непокрытая бумага; △ – бумага, покрытая полиамидокислотой (стадия В); □ – бумага, покрытая полиимидом.

при увеличении температуры наблюдается лишь незначительное снижение предела прочности при растяжении и увеличение относительного удлинения при разрыве (рис. 16, *а, б*). Электрические свойства покрытой и непокрытой полиамидной бумаги при повышенных температурах близки между собой (рис. 17—19).

Большое преимущество таких покрытых структур заключается в возможности использования их в качестве теплостойких герметизирующих материалов.

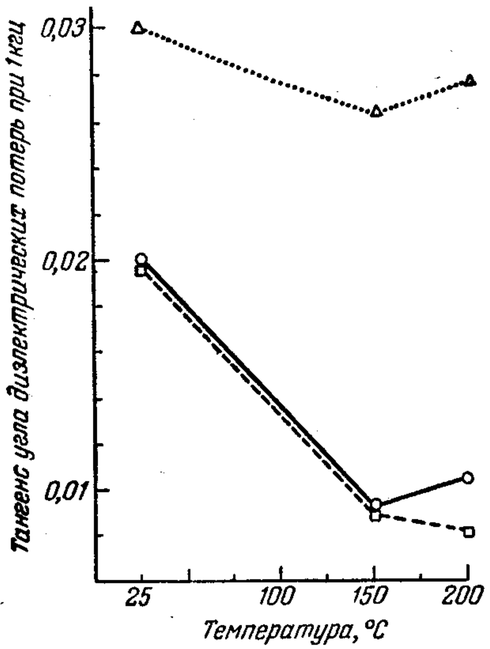


Рис. 19. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь бумаги из полиамида типа номекс толщиной 0,254 *мм* от температуры [33] (в качестве электрода использована серебряная краска; диаметр 2,54 *см*):

○ — непокрытая бумага; △ — бумага, покрытая полиамидокислотой (стадия В); □ — бумага, покрытая полиимидом.

ЛИТЬЕВЫЕ СМОЛЫ

Использованию рассмотренных выше полимеров в качестве литьевых смол уделялось мало внимания. Это связано прежде всего с тем, что переработка этих полимеров в изделия сильно затруднена. Единственным исключением являются полиимиды [34, 35].

Полиимидные смолы представляют собой прочные жесткие материалы с высокой термической, абразивной и радиационной стойкостью. Они обладают всеми свойствами, характерными для других материалов на основе полиимидов, которые обсуждались ранее [34].

Изделия из полиимидов можно эксплуатировать на воздухе в течение длительного времени при 260° С, а в инертной атмосфере — при 325° С. Кратковременно эти материалы можно нагревать до 450° С. Кроме того, испытания в лабораториях и на полигонах литьевых изделий в установках с жидким азотом показывают, что эти материалы могут быть использованы и при очень низких температурах.

Полиимидные смолы сохраняют высокую прочность при растяжении, жесткость (табл. 21) и высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах. Кроме того, вследствие неплавкости полиимидные смолы могут найти применение в устройствах, в которых важную роль играет износостойкость и трение материала. Температура трущейся полиимидной поверхности достигает выше 350° С, после чего наблюдается быстрое увеличение скорости истирания, указывающее на достижение предельного для материала значения *PV*. Для полиимидов возможны кратковременные значения *PV*, превышающие 35 *кг · м/сек · см²* (без применения

Таблица 21. **Механические и термические свойства полиимидных смол** [34]

Свойства	Метод определения по ASTM	Температура, °С	Показатели
Предел прочности, *кГ/см²* при растяжении	D-708	23	945
		150	680
		250	540
		316	350
		400	245
при сдвиге	D-732	23	835
при сжатии	D-695	23	1 710
Модуль при статическом изгибе *кГ/см²*	D-790	—190	36 000
		23	31 500
		200	15 750
		250	14 700
		400	6 300
Относительное удлинение при разрыве, %	D-708	25	6—8
Коэффициент линейного расширения · 10^5	—	23—399	5—6,3
Теплопроводность, *ккал · см/м² · °С · ч*	—	—	27,0
Удельная теплоемкость, *ккал/кг · °С*	D-648	—	1,06
Теплостойкость при нагрузке 120 *кГ*, °С	D-648	—	>245

смазки). Условия эксплуатации определяются скоростью истирания поверхности материала [34, 35] (табл. 22).

Таблица 22. **Коэффициент трения и износостойкость при трении полиимидной смолы по углеродистой стали** [34]

Среда	Коэффициент трения *	Скорость истирания, *мм*/1000 *ч*
Воздух	0,17	1,62
Азот	0,10	0,0127
	0,05	0,508

* Исходная поверхность полирована (движение вперед и назад, длина пути 20—25 *см*).

По электрическим свойствам полиимидные смолы подобны другим материалам на основе полиимидов; они сочетают высокую электрическую прочность с низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (табл. 23). Как и другие полиимидные материалы, полиимидные смолы обладают очень высокой химической стойкостью к действию органических растворителей и кислот.

Таблица 23. **Электрические свойства некоторых пластиков** [84]

Показатели	Метод испытаний по ASTM	Полиимид	Диаллилфталатная смола *	Фенопласт **	Фторуглеродная смола
Кратковременная электрическая прочность, *кв/мм* (при толщине 3,18 *мм*)	D-149	15,7	17,7	11,8—17,7	15,7
Диэлектрическая проницаемость при 10^6 *гц*	D-150	3,4	3,4	4—7	2,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 *гц*	D-150	0,003	0,01	0,03—0,07	0,0002
Удельное объемное электрическое сопротивление, *ом · см*	D-257	10^{17}	10^{16}	10^{11}	10^{18}
Дугостойкость, *сек*	D-495	230	118	5	—

* Ненаполненная.
** Наполненная целлюлозой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levine H. H., Smith M. B., Sheratee M. B., Kjoller K. J., Janis E. C., ML-TDR-64-8, Vol. 1, November, 1963.
2. Levine H. H., O'Neal J. R., Kjoller K. J., Noto V. H., Wrasidlo W., Sheratte M. B., AFML-TR-64-365, Pt. 1, Vol. 1, December, 1963.
3. Courtright J. R., Ikeda C. K., Paper presented at SPE Regional Meeting, San Diego, Calif, 1964.
4. Machine Design, **36,** 234 (1964).
5. New Product Technical Information, PI-3301 FGR-Polyimide Adhesive and Binder, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., 1964.
6. Hergenrother P. M., Kukmeyer J. L., Levine H. H., High Temperature Structural Adhesives, Contract NOW-64-0524-C, April, 1964.
7. Hergenrother P. M., Kukmeyer J. L., Levine H. H., High Temperature Structural Resins, Contract NOW-64-0524-C, May, 1965.
8. Levine H. H., Loire N. P., Wrasidlo W., Sanderson V. E., ML-TDR-64-8, Vol. II, November, 1963.
9. Freeman J. H., Traynor E. J., Miglarese J., Lunn R. H., SPE Trans., **2,** № 3, 216 (1962).
10. Freeman J. H., Frost L. W., Bower G. M., Traynor E. J., SPE Trans., **5,** № 2, 75 (1965).
11. McCune L. K., Textile Res J., **32,** 762 (1962).
12. New Product Technical Bulletin, NP-33, Properties of «Nomex» High Temperature Resistant Nylon Fiber, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc. (1964).
13. Mikolajewski E., Swallow V. E., Techn. Note CPM, 57, January, 1964.
14. Romeyn H., ML-TDR-64-275, August, 1964.
15. Bockman H., ML-TDR-64-208, September, 1964.
16. Ross J. H., Littke C. O., RTD-TDR-63-4031, October, 1964.
17. Frazer A. H., Wallenberger F. T., J. Polymer Sci., **A2,** 1147 (1964).
18. Sundet S. A., Murphey W. A., Speck S. B., J. Polymer Sci., **40,** 389 (1959).
19. Shashoua V. E., Eareckson W. M., J. Polymer Sci., **40,** 343 (1959).
20a. Preston J., Dobinson F., J. Polymer Sci., **B2,** 1171 (1964).
20b. Preston J., Black W. B., J. Polymer Sci., **3,** 845 (1965).
20c. Preston J., Black W. B., J. Polymer Sci., **4,** 267 (1966).
20d. Preston J., Smith R. W., J. Polymer Sci., **4,** 1033 (1966).
20e. Preston J., J. Polymer Sci., A—1, **4,** 529 (1966).
20f. Preston J., Dobinson F., J. Polymer Sci., **4,** 2093 (1966).
20g. Preston J., Black W. B., там же., J. Polymer Sci., **C19,** 17 (1967).
20h. Weiss J. O., Morgan H. S., Lilyquist M. R., J. Polymer Sci., **19,** 29 (1967).
20i. Preston J., Smith R. W., Stehman C. J., J. Polymer Sci., **19,** 7 (1967).
21. Singleton R. W., Noether H. D., Tracey J. F., IR-8-163A (I), August, 1965.
22. Singleton R. W., Noether H. D., Tracey J. F., J. Polymer Sci., **C19,** 65 (1967).
23. Irwin R. S., Sweeny W., J. Polymer Sci., **C19,** 41 (1967).
24. Frazer A. H., Fitzgerald W. P., Reed T. A., ML-TDR-64-285, August, 1964.
25. Frazer A. H., Fitzgerald W. P., Reed T. A., Wilson L. W., AFML-TR-221, Pt. 1, July, 1965.
26. Holsten J. R., Lilyquist M. R., J. Polymer Sci., **C19,** 77 (1967).
27. Houtz R. C., Textile Res. J., **20,** 786 (1950).
28. Vosburgh W. G., Textile Res. J., **30,** 882 (1960).
29. Machine Design, **36,** 232 (1964).
30. Technical Information Bulletin, H-1, «Kapton», Polyimide Film Summary of Properties, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., 1965.
31. New Product Technical Bulletin, NP-31, Properties and Processing of «Nomex» High Temperature Resistant Nylon Paper, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., 1964.
32. Clay W. R., EIEET-137-12, Elect. Insul. Conf., Washington, February, 1962.
33. New Product Technical Properties and Processing of Heat-Sealatle «Pyre-ML» Polyimide—Coated «Nomex» Nylon Paper, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., 1964.
34. Machine Design, **36,** 230 (1964).
35. Todd N. W., Paper presented at SPE Regional Meeting, Milwaukee, Wis., 1964.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Акриловые пластики 18, 29
Алюминий-азотсодержащие полимеры 223
Алюминий-кислородсодержащие полимеры 222
Ароматические полиамиды 76 сл.
  на основе алифатических и циклоалифатических диаминов 77
  — — ароматических диаминов и дикарбоновых кислот 87 сл.
  термостойкость 92, 93
Ароматические полиангидриды 94 сл.
Ароматические полигидразиды 83 сл.
Ароматические полиимиды 151 сл.
Ароматические поликарбонаты 96 сл.
Ароматические полимеры 42 сл.
  с гетероциклами 132 сл.
  с функциональными группами в цепи 76 сл.
Ароматические полимочевины 126
Ароматические полиоксадиазолы 166 сл.
Ароматические полипиразолы 177 сл.
Ароматические полисульфиды 118 сл.
Ароматические полисульфонамиды 122
Ароматические полисульфонаты 122 сл.
Ароматические полисульфоны 124
Ароматические политетраазопирены 188 сл.
Ароматические поли-1,3,4-тиадиазолы 183 сл.
Ароматические политиазолы 185 сл.
Ароматические полиуретаны 126
Ароматические поли-4-фенил-1,2,4-триазолы 190 сл.
Аррениуса график 162, 163
Аррениуса уравнение 26, 36

Бор-азотные полимеры 201 сл.
Борсодержащие полимеры 199 сл.
  с кислородом в цепи 204
Борсодержащие полисилоксаны 220
Бор-фосфорные полимеры 206
Бумага полимерная 35, 278 сл.

«Внутренняя» температура плавления 13
Волокна 85, 249, 269 сл.

Гетероароматические полигидразиды 84
Гетероциклические полимеры 274
График Аррениуса 162, 163

Деполимеризация 23
Деструкция
  полиимидов 160 сл.
  политиазолов 187, 188
Диеновые полимеры 250 сл.
Дипольный эффект 22
Дисперсионный эффект 22
Диспропорционирование 25, 57
Дифференциальный термический анализ 14, 15, 28, 30 сл.
  полигидразидов 86, 87
  поликарбонатов 99
  поли-*n*-ксилилена 65—67
  поли-1,3,4-оксадиазолов 174, 175
  полипиразолов 180
  полипиромеллитимидов 160
  политерефталамидов 81, 82
  поли-4-фенил-1,2,4-триазолов 191
  поли-*n*-фенилена 50
  полифениленсульфидов 119, 120, 121
  полифениленсульфонов 124, 125
Долговечность 36
  эмалей 266

Индуктивный эффект 22
Инициирование 24
«Интегральная температура разложения» 33
Ион-радикал 46

Каптон 276, 277
Карбоцепные полимеры, содержащие элементы IV группы 224, 225
Клеи 35, 262 сл.
Константы скорости реакции 26
Координационные полимеры см. Хелатные полимеры
Кремнийсодержащие полимеры 212 сл.

Лаки 35
Лестничные полимеры 38, 246 сл.
  на основе винилбутадиена и циклических *бис*-диенофилов 255
  — — 4,4-диметилгептадиен-1,6-диона-2,5 256
Лиганды 228 сл.
Литьевые смолы 286 сл.

Майлар 276, 277
Методы
  закручивания шнура 28, 31
  кольца и шара 29
Модификация полимеров 37
Модуль эластичности 19
Молекулярный вес 13, 46
Мышьяксодержащие полисилоксаны 220, 227, 228

Намоточные изделия 268
Неорганические полимеры 37, 198 сл.
«Нестереоселективная» полимеризация 246
Номенкс 270, 271, 278—282

Обратимые изменения свойств 13 сл.
Обрыв цепи 25
Окислительное сочетание 45
Олово-кислородсодержащие полимеры 223
Органические полимеры с жесткими цепями 37
Органо-неорганические полимеры 198, 212 сл.
Относительная термостойкость 33

Передача цепи 25
Пленки 35, 276 сл.
Плотность 19
Покрытия 264 сл.
Полиакрилонитрил 248
Полиалкиленфенилены 67 сл.
Полиалюмосилоксаны 216
Полиамиды 18, 19, 20, 270, 271, 278
  ароматические см. Ароматические полиамиды
  содержащие фосфор 211
Поли-О-ациламидоксимы 167
Полибензоборимидазолины 203, 205
Полибензилы см. Полиметиленфенилены
Полибензимидазобензофенантролины 259
Полибензимидазолы 132 сл., 136, 204, 274

Полибензоксазиноны 192 сл.
Полибензоксазолы 144 сл.
Полибензотиазолы 147 сл.
Полиборазены 199
Полиборазины 199, 200
Полиборамиды 203
Полибормочевины 204
Полибутадиен 14, 15, 250
Поливинилацетат 13, 29
Поливинилизоцианаты 252
Поливинилформаль 18, 19
Поливинилхлорид 18, 29
Полигерманоксаны 223
Полигидразиды 272, 273
  ароматические см. Ароматические полигидразиды
Полидиоксины 255
Полидитиазолы 186, 187
Полиизопрен 250
Полиизоцианбораны 200
Полиимидоазопирролоны 257
Полиимиды 265—267, 274, 276, 277, 284, 286, 287
  ароматические см. Ароматические полиимиды
Поли-*n*-ксилилены 55 сл.
Поли-*n*-ксилилидены 68 сл.
Полимеризация циклогексадиена-1,3 44
Полимеры
  амидов фосфокислот 210
  n-винилфенилборной кислоты 205
  из гексаалкилборазолов 205
Полимеры
  из органоборных кислот 204
  содержащие фосфор в низшем валентном состоянии 209
  фосфоновых кислот 210
  фосфориламидов 209
Полиметакрилонитрил 248
Полиметаллосилоксаны 215
Полиметиленфенилены 51 сл.
Полимочевины 126
Полиоксадиазоламид 274
Полиоксадиазолы ароматические см. Ароматические полиоксадиазолы
Поли-1,2,4-оксадиазолы 166
Поли-1,3,4-оксадиазолы 168 сл., 274
Полиорганоантимонийсилоксаны 221
Полиорганогермансилоксаны 221
Полиорганометаллсилоксаны 216
Полиорганотитансилоксаны 218
Полиорганостанносилоксаны 218
Полиперфтор-*n*-фенилен 43, 50
Полипиразолы ароматические см. Ароматические полипиразолы
Полиплумбоксанорганосилоксаны 222
Полирекомбинация 67
Полисилоксаны 212 сл.
Полистирол 13, 18, 19, 29
Полисульфоны 56
Политерефталамиды 77 сл.
Политетраазопирены 188 сл.
Политетрафторэтилен 18, 19, 20
Политиазоламиды 274
Поли-1,3,4-тиазолы 183 сл., 274
Полиуратены 20, 126
Полифенилалюмосилоксаны 217
Полифениленоксиды см. Простые ароматические полиэфиры
Поли-*n*-фениленсиланы 226
Полифениленсульфиды см. Ароматические полисульфиды
Полифениленсульфоны 124
Полифенилентриазолы 191
Поли-*n*-фенилены 42 сл.
Полифенилсилсесквиоксаны 249 сл.
Поли-4-фенил-1,2,4-триазолы 190 сл.
Полифосфаты 209
Полифосфиматы 209
Полифосфинобораны 206
Полифосфонитрилы 207
Полифталамиды 77
Полифталоцианины 233 сл.
Полихиназолиндионы 192 сл.
Полихиноксалины 181 сл., 253
Полихинонимины 252
Полихинонтиоэфиры 252
Полихинонэфиры 252
Полихлоропрен 250
Полицианбораны 200
Полициантерефталидины 70
Полишиффовые основания 235
Полиэпоксиды 29
Полиэтилен 19, 29

Полиэтилентерефталат 14, 15
Полиэфиры 20, 29, 104
  борной кислоты 204
Простые ароматические полиэфиры 110 сл.
  синтез 110, 111
  термостойкость 112, 113, 115—117
Прочностные свойства полимеров 18, 19
«Прыгающая замазка» 221

Разложение 12, 21 сл., 27
Резонансная стабилизация 22
Рекомбинация 23, 24, 25, 68, 248
Рост цепи 24, 25, 46

Свойства полимеров 35
Серусодержащие полисилоксаны 221
Сетчатые полимеры 246
Скорость реакции разложения 26
Слабые звенья 22
Сложные ароматические полиэфиры 102 сл., 105
Слоистые пластики 35, 266 сл.
Сополиамиды 89, 91, 266, 267, 272, 273
Сополиангидриды 95
Сополиимиды 164, 165
Сополиэфиры 104, 106
Спектры
  полиимидов 154
  поли-*n*-ксилилиденов 69
  поли-*n*-фенилена 47
  полициантерефталилидена 70
Спироциклические системы 246
Старение 34
Стеклопластики 266 сл.
Структура полимеров 36
«Структурно-селективная» полимеризация 246
Ступенчатая деполимеризация 24
Сшивание 27

Термогравиметрический анализ 28, 31, 32 сл., 48
  бор-азотных полимеров 201, 203
  бор-фосфорных полимеров 206
  германийсодержащих полимеров 226
  оловосодержащих полимеров 226
  полиалюмосилоксанов 217
  полибензимидазобензофенантролинов 260
  полибензимидазолов 139—143
  полибензоксазинонов 194
  полибензоксазолов 147
  полибензотиазолов 150
  полигидразидов 86
Термогравиметрический анализ
  полиимидазопирролонов 259
  поликарбонатов 100
  поли-*n*-ксилилена 63, 64
  полимеров, содержащих алюминий и кислород 222
  поли-1,3,4-оксадиазолов 174, 175
  полиорганостанносилоксанов 220
  полиорганотитансилоксанов 219
  полипиразолов 180
  полипиромеллитимидов 158
  полисульфонатов 123
  политерефталамидов 81
  политетраазопиренов 189
  политиазолов 184, 187
  полиуретанов 126
  поли-*n*-фенилена 49
  полифениленоксидов 113, 114, 118
  полифениленсульфидов 119, 121
  полифениленсульфонов 125, 126
  поли-4-фенил-1,2,4-триазолов 191
  полихиназолиндионов 193
  полихиноксалинов 182, 183, 254
  полиэфиров 109, 110, 113, 114
  силоксанов 213
  сополиимидов 165
  ферраценсодержащих полимеров 241
  фосфор-азотсодержащие полимеры 208, 212
  хелатных полимеров 231, 232, 235
Термостойкость 11 сл.
  и структура 36 сл.
  определение 27 сл.

Температуры
плавления 12, 16, 17
— полисульфонамидов 122
— полисульфонатов 122
— политерефталамидов 78, 80
— полиэфиров 107—109
стеклования 12, 13
Тензиметрический метод 28, 30
Теплоемкость 19
Теплопроводность 19
Теплостойкость 28 сл.
по Вика 29
по Мартенсу 29

Ударная вязкость 18
Уравнение Аррениуса 26

Фазовые переходы 12, 13
Феноло-формальдегидные смолы 18, 29, 288
Ферроценсодержащие полимеры 198, 239 сл.
Фосгенирование 96
Фосфорсодержащие полимеры 207 сл.
Фосфорсодержащие полисилоксаны 221
Фторированные полифенилены 51
Фторированный полимер 288

Хелатные полимеры 37, 85, 198, 228 сл., 233 сл., 237 сл.
Хлорированные полифенилены 51

Целлюлоза и ее производные 18, 19, 20, 29
Циклизованные полимеры 250 сл.

Черный орлон 249

Электрические свойства 20
Элементоорганические полимеры
Эмали 35, 265
Энергия
активации 26
диссоциации связи 21
резонанса 22, 104
Этилцеллюлоза 18
Эффект
поляризационных сил 108
сопряжения 108

А. Г. Фрейзер

Высокотермостойкие полимеры
(перевод с английского)

Издательство «Химия», М., 1971 г.
296 с. УДК [678.6+678.84/.86] : 678.01 : 536.495

Редактор *А. А. Рогайлина*
Технический редактор *В. В. Коган*
Художник *К. М. Егоров*
Корректоры *Н. К. Базыкина, Т. Р. Киприянова*

Подписано к печати 12/IV 1971 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Печ. л. 18,5.
Уч.-изд. л. 19.97. Тираж 3700 экз. Типогр. бум. № 2. Цена 2 р. 24 к.
Тем. план 1971 г. № 112. Зак. 934.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР,
Измайловский проспект, 29.