

## ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАК КРИТЕРИЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ И ВОЛОКОН

*Л. С. Эфрос, Л. Е. Утевский*

Один из важнейших технических показателей термостойких полимеров — термостойкость — обычно характеризуют температурой, при которой они способны длительное время сохранять в значительной степени свои физико-механические свойства, находясь в атмосфере воздуха. В качестве характеристик термостойкости можно также использовать продолжительность термостарения, при которой теряется определенная часть прочности (обычно 50 %), или степень сохранения прочности при определенной температуре. Следует отметить, что эта температура работоспособности полимеров всегда существенно ниже температуры первого перегиба на кривых ТГА и температуры плавления, также используемых в качестве характеристик термостойкости полимеров [1]. Таким образом, рассматриваемая в данной работе термостойкость полимеров и волокон определяется процессами достаточно большой продолжительности (порядка десятков и сотен часов), но протекающими при сравнительно невысоких для данных полимеров температурах. С большой долей вероятности можно утверждать, что причиной деструкции полимеров в этих условиях являются окислительные процессы, идущие по типу окислительного дегидрирования.

Приняв это утверждение, легко прийти к выводу, что в первом приближении термостойкость полимера должна быть тем выше, чем меньше водорода он содержит. Справедливость этого важного вывода, казалось, можно строго проверить, сопоставляя с экспериментально найденной термостойкостью известных полимеров их водородный показатель, представляющий собой отношение числа атомов водорода к числу других атомов, входящих в состав элементарного звена полимера.

В табл. 1 дан ряд полимеров, из которых получены или могут быть получены термостойкие волокна. Наиболее высокий водородный показатель (0,555) имеют ароматические полиамиды (образец 1), обладающие сравнительно невысокой термостойкостью. Рабочая температура большинства волокон из ароматических полиамидов не превышает 280° [1—3]. Поли-*p*-фенилентиазол (образец 3), полиоксадиазоламиды (образцы 4 и 5), полипирамиды (образцы 7—9) имеют водородные показатели в интервале 0,389—0,53. Волокна из этих полимеров могут работать при 300° [1]. Более высокую термостойкость имеет черный орлон (образец 17), полученный дегидрированием полиакрилонитрильного волокна. Сравнение исходного полиакрилонитрильного волокна (водородный показатель 0,75; рабочая температура не выше 150—200°) с черным орлоном (водородный показатель — 0,250; рабочая температура — 400—600°) наглядно иллюстрирует связь водородного показателя и термостойкости.

Высокая термостойкость лестничных полимеров (образцы 15 и 16), позволяющая использовать изделия из них при 400° [4], может быть объяснена не столько необходимостью разрыва в них при термодеструкции нескольких связей одновременно, сколько низкими водородными показателями этих полимеров (0,278—0,214).

Сопоставление имеющихся в литературе [1] данных о термостойкости (времени сохранения 50 %-ной прочности при термостарении на воздухе при 283°) различных волокон из ароматических полимеров (образцы 1—6, 11, 12) с величинами их водородного показателя позволяет говорить о количественной корреляции этих величин, по крайней мере, для ряда полимеров (рис. 1). Сопоставление другой имеющейся в литературе [5] характеристики (температуры эксплуатации) с величинами водородного по-

Таблица 1

## Величины водородного показателя различных термостойких полимеров

Образец, №	Строение элементарного звена	Брутто- формула	Водород- ный по- казатель
1		H <sub>10</sub> C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	0,555
2		H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	0,529
3		H <sub>20</sub> C <sub>22</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	0,526
4		H <sub>12</sub> C <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	0,500
5		H <sub>14</sub> C <sub>22</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,483
6		H <sub>14</sub> C <sub>22</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,483
7		H <sub>12</sub> C <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	0,444
8		H <sub>14</sub> C <sub>23</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	0,438
9		H <sub>14</sub> C <sub>25</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	0,389
10		H <sub>16</sub> C <sub>34</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	0,372
11		H <sub>4</sub> G <sub>6</sub> ON <sub>2</sub>	0,364

Таблица 1 (продолжение)

Образец, №	Строение элементарного звена	Брутто- формула	Водород- ный по- казатель
12		H <sub>10</sub> C <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	0,345
13		H <sub>10</sub> C <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	0,345
14		H <sub>10</sub> C <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S	0,323
15		H <sub>10</sub> C <sub>36</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	0,278
16		H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	0,250
17		H <sub>6</sub> C <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	0,214

которого также показывает роль водородного показателя в определении термостойкости (рис. 2).

Приведенные данные в общем виде свидетельствуют о наличии корреляции между водородным показателем и термостойкостью и подтверждают правильность предположения о существе процессов термоокислительной деструкции полимеров.

К сожалению, как уже указывалось, термостойкость — не абсолютный, а технический показатель. При его определении, как правило, не выясняется степень завершенности реакций в полимере, степень очистки полимера, наличие примесей металлов переменной валентности, даже следы которых могут катализировать процессы деструкции. Таким образом, литературные данные о термостойкости в большинстве случаев характеризуют свойства изучаемого образца продукта и могут сильно отличаться от свойств чистого полимера определенного строения.

Тем не менее представляется, что водородный показатель можно использовать и для прогнозирования термостойкости полимеров. При этом, однако, не следует его абсолютизировать: способность органического соединения подвергаться окислительному дегидрированию зависит не только от количества содержащихся в нем атомов водорода, но и от распределения электронной плотности в макромолекуле.

Так, например, в работе [6] показано, что полиамиды и полийимиды низкоосновных аминов должны обладать большей устойчивостью к термоокислительным воздействиям, чем из высокоосновных. Другими словами, повышение

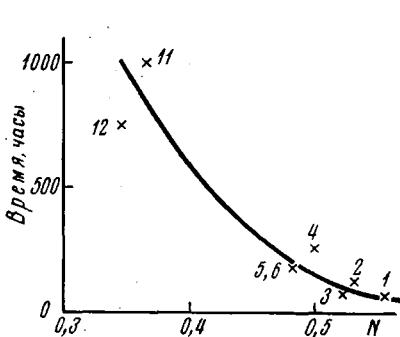


Рис. 1

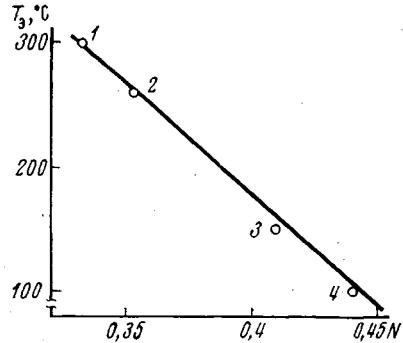


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени сохранения 50%-ной прочности волокон при термостарении при 283° от величины водородного показателя полимеров  $N$ . Номера точек соответствуют номерам полимеров в табл. 1

Рис. 2. Зависимость температуры эксплуатации ( $T_g$ ) полимеров от величины их водородного показателя:

1 —  $\text{—Ar—O—Ar—SO}_2\text{—}$ ; 2 —  $\text{—SO}_2\text{Ar—O—Ar—Ar—}$ ; 3 —  $\text{—O—Ar—C(CH}_3)_2\text{—Ar—}$   
 $\text{O—Ar—SO}_2\text{—Ar; } 4 = \text{—O—Ar—C(CH}_3)_2\text{—Ar—C(CH}_3)_2\text{—Ar—O—Ar—SO}_2\text{Ar—(Ar—n-C}_4\text{H}_9\text{)}$

шение электронодонорной способности амидогрупп приводит к снижению термостойкости полиамидов или неполноте зациклизованных полимеров.

Особую роль может играть межмолекулярное взаимодействие, весьма сильное в термостойких полимерах и, в особенности, в ориентированных волокнах из этих полимеров.

Скорее всего межмолекулярное взаимодействие в термостойких полимерах может идти путем образования комплексов с переносом заряда, свидетельством чего и является наличие неспаренных электронов, обнаруживаемое методом ЭПР в ароматических полиамидах [7].

Образование радикалоподобных центров должно облегчать течение термоокислительной деструкции полимеров и приводить к снижению их термостойкости, тем большему, чем более интенсивным является межмолекулярное взаимодействие.

Некоторое представление о влиянии межмолекулярного взаимодействия на термостойкость волокон можно получить, сопоставляя характеристики тепло- и термостойкости гомо- и сополиамидов с различным соотношением звеньев изофталевой и терефталевой кислот, приведенные в работе [8]. Вряд ли вызывает сомнение связь межмолекулярного взаимодействия с такими характеристиками волокон, как теплостойкость (сохранение прочности при разрыве при повышенных температурах) и температура начала интенсивной деформации по термомеханическим кривым (ТМК).

Как видно из табл. 2, эти показатели уменьшаются, а термостойкость волокон, напротив, увеличивается по мере увеличения содержания изофталевой кислоты в сополиамидах. Таким образом, усиление межмолекулярного взаимодействия приводит к снижению термостойкости волокон.

Таблица 2

## Термические характеристики волокон на основе гомо- и сополиамидов

Содержание мономерных звеньев кислоты в сополиамидах, мол. %		Сохранение прочности после 75 час. термостарения при 300° на воздухе, %	Относительная прочность, % от исходной		Температура начала интенсивной деформации по ТМР, °C
терефталевой	изофталевой		при 300°	при 400°	
100	0	13	60	32	450
75	25	35	60	25	435
50	50	41	50	10	400
25	75	50	45	10	250
0	100	70	45	20	250

Этим же можно объяснить пониженную термостойкость более упорядоченных и лучше ориентированных волокон на основе *n*-фенилендиамина и терефталевой кислоты или *n*-аминобензойной кислоты типа PRD-49 или В, сравнительно с волокном «Номекс» на основе *m*-фенилендиамина и изофталевой кислоты [1—3].

Ленинградский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского института  
искусственных волокон

Поступила в редакцию  
28 I 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», 1971, стр. 274.
2. Plastica, 25, 437, 1972; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1973, № 4, 12.
3. Rubber World, 167, 20, 1973, Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1973, № 32, 14.
4. M. M. Котон, Пласт. массы, 1970, № 4, 59.
5. Mater. plast. ed elast., 38, 1043, 1972; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1973, № 15, 19.
6. В. К. Беляков, Высокомолек. соед., Б15, 99, 1973.
7. В. К. Беляков, Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 657, 1972.
8. Е. П. Краснов, С. Н. Харьков, В. П. Напасников, В. С. Захаров, Л. П. Гречушкина, Б. Б. Лавров, Химич. волокна, 1972, № 5, 28.

УДК 541.64 : 547(678.3 + 672)

## СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АНТРАЦЕНА И ФЛУОРЕНА

А. И. Левченко, Н. И. Шишкина, Т. Н. Плиев

Специфические особенности строения молекул винилариловых эфиров (расположение кратной связи (C=C) рядом с электроотрицательным гетероатомом кислорода, связанного с ароматическими радикалами различного строения) представляют большой интерес для химии мономеров и полимеров [1]. В отличие от других производных этилена процесс полимеризации винилариловых эфиров в значительной степени определяется взаимным влиянием двух ненасыщенных углеводородных радикалов, связанных атомом кислорода [2]. В молекуле происходит сопряжение неподеленной пары электронов кислородного атома как с π-электронами винильной группы, так и с электронами ароматического ядра, что является причиной