

Термостойкость полиэпоксидов сравнительно высока. Полимеры начинают разлагаться при 300–310°, а при 350–420° деструкция протекает с максимальной скоростью, причем наблюдается совпадение температур максимальной скорости деструкции, полученное по данным ДТА и ТГА (рис. 3). До 420° полиэпоксиды теряют в весе ~50–55%, а распад полимеров заканчивается при 450–480° (таблица).

Кинетические параметры термической деструкции лигнин-эпоксидных компаундов

Лигнин, вес.%	Интервал тем- ператур по ДТГ, °C	E_a , ккал/моль	Порядок реакции	Потеря в весе при 300–420°, %
16,7	350–420	32,2±2	0,30	55
23,0	350–420	38,3±2	0,24	52
33,0	350–420	48,0±2	0,22	46
90,0	300–400	12,7±2	0,50	22

По кривым ТГА методом Фримена и Кэрола [6] были рассмотрены энергии активации деструкции E_a , соответствующие участкам интенсивного разложения лигнин-эпоксидных полимеров, причем энергия активации процесса деструкции в значительной мере зависит от содержания лигнина в компаунде.

Новочеркасский политехнический
институт

Поступила в редакцию:
2 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ванина, А. Законщикова, Гидролизная пром-сть, 1970, № 1, 10.
2. Г. А. Часовщикова, Ф. Ф. Кошелев, Ю. Д. Кораблев, Б. Г. Богомолов, В. М. Спиричнова, Сб. Полимеры, Изд-во МГУ, 1965, стр. 414.
3. В. Е. Гуль, М. С. Курило, Е. Г. Любешкина, Высокомолек. соед., A12, 1869, 1970.
4. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Пласт. массы, 1966, № 1, 63.
5. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Докл. АН СССР, 165, 110, 1965.
6. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
7. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
8. О. П. Грушников, В. В. Елкин, Достижения и проблемы химии лигнина, «Наука», 1973.

УДК 541.64:536.495

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ
ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ**

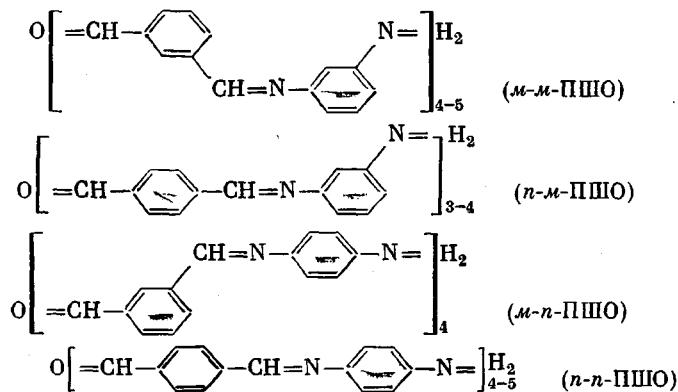
Василенко Н. А., Праведников А. Н.

Известно, что термическая устойчивость полисопряженных систем обусловлена как прочностью связей в макромолекулах, так и жесткостью полимерных цепей и значительным межмолекулярным взаимодействием [1]. Вместе с тем, связь термостойкости полишиффовых оснований со строением полимеров большинством авторов рассматривается только на основе представлений о повышенной устойчивости связей в полисопряженных молекулах. С этих позиций трактуется зависимость термостойкости полишиффовых оснований от химического строения их цепей (наличия несопряженных фрагментов, типа ароматического радикала и т. п.) [2–6]. И лишь в сообщении [5] указана структура порошка исследованного полимера.

Цель настоящей работы – установление влияния жесткости макромолекул и структуры полимеров на термическую устойчивость полишиффовых оснований (ПШО). В качестве объекта исследования были выбраны

полностью ароматические полишиффовы основания — полимерные аналоги N-бензальанилина: *мета*-*мета*-, *пара*-*мета*-, *мета*-*пара*- и *пара*-*пара*-изомеры поли-(кислальфенилендиамина), отличающиеся жесткостью полимерных цепей.

Изомерные поли-(кислальфенилендиамины):



были получены поликонденсацией соответствующих диаминов с диальдегидами в различных растворителях (ледяной уксусной кислоте, бензоле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде). Методы синтеза и очистки полимеров описаны в работе [7]. Химическое строение полишиффовых оснований подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

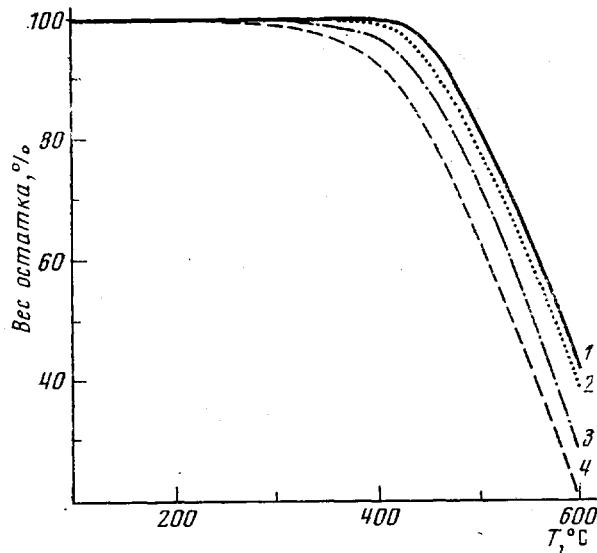


Рис. 2. Кривые ТГА полишиффовых оснований в атмосфере гелия при скорости нагревания 6 град/мин: 1 — *n-n*-ПШО, 2 — *m-n*-ПШО, 3 — *n-m*-ПШО, 4 — *m-m*-ПШО

(Следует указать, что *m-m*- и *n-m*-ПШО, синтезированные в ледяной уксусной кислоте, имеют строение уксусно-кислых солей [7]. В связи с этим термическую устойчивость указанных образцов *m-m*- и *n-m*-ПШО не исследовали.) Структура порошков полимеров определена с помощью рентгеноструктурного анализа. Было установлено, что порошки *n-m*-, *m-n*- и *n-n*-ПШО являются кристаллическими, а порошки *m-m*-ПШО — полностью аморфными; причем рентгенограммы полимеров одного и того же строения, но полученных в различных растворителях, идентичны (рис. 1, см. вклейку к стр. 457).

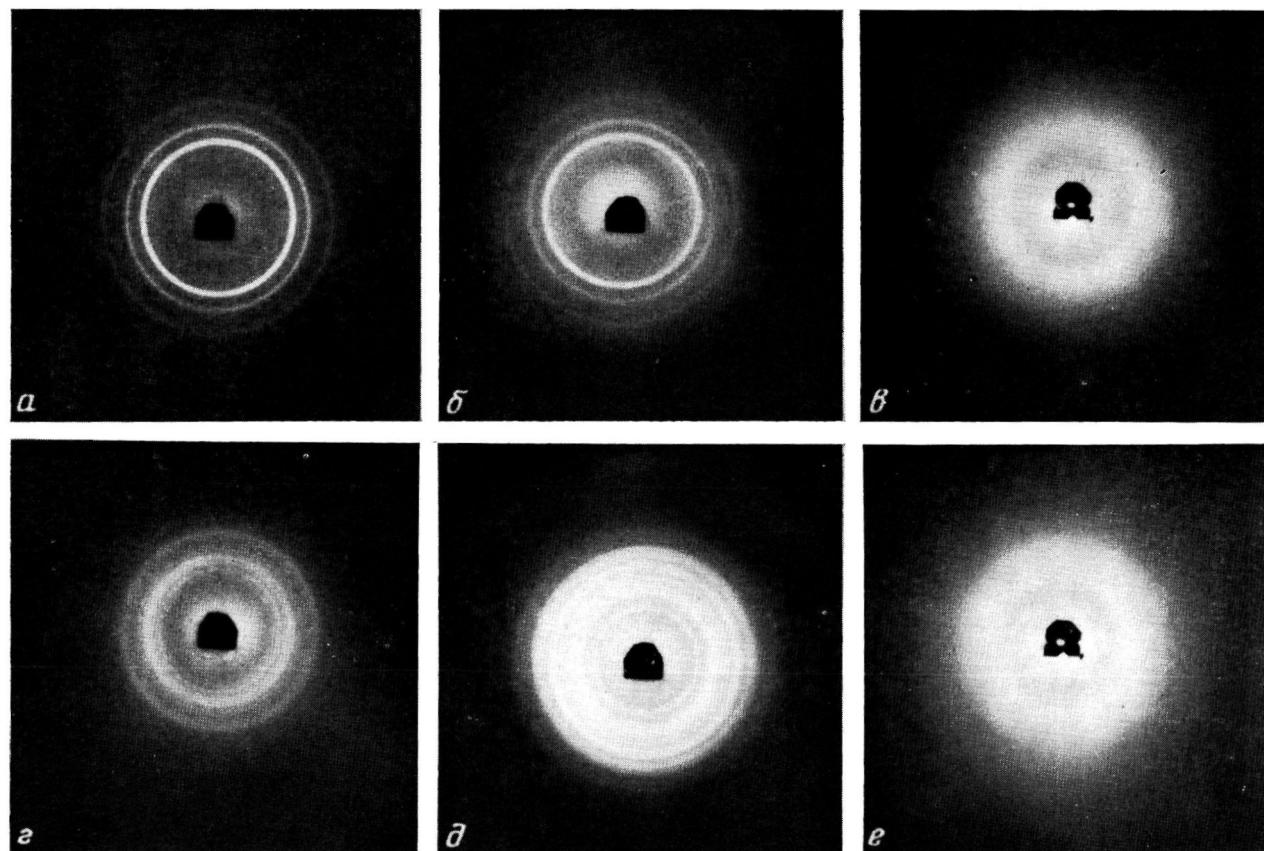


Рис. 1. Фоторентгенограммы (20°) порошков полимеров:
а — *n-n*-ПШО, полученного в ДМФ; б — *n-n*-ПШО, полученного в уксусной кислоте; в — *n-n*-ПШО, прогретого при 420° ; г — *m-n*-ПШО, полученного в уксусной кислоте; д — *n-m*-ПШО, полученного в ДМСО; е — *m-m*-ПШО, полученного в ДМФ

На рис. 2 приведены кривые динамического ТГА (сняты в атмосфере гелия) изомерных поли-(ксилальфенилендиаминов). Как можно видеть, наименьшую устойчивость к нагреванию проявляет полимер *мета*-*мета*-строения (предел термостойкости, $T_{\text{пред}}$ соответствует 365°), а наибольшую — *n-n*-ПШО ($T_{\text{пред}}=425^{\circ}$); *пара*-*мета*- и *мета*-*пара*-изомеры по термической устойчивости занимают промежуточное положение ($T_{\text{пред}}=380$ и 395° соответственно). По достижении 600° весовые потери *m-m*-ПШО составляют 80%, тогда как *n-n*-ПШО разлагается на 60%; другие два изомера теряют 65–70% веса.

Устойчивость полишиффовых оснований при нагревании на воздухе несколько ниже, чем в инертной атмосфере; пределы термостойкости всех изомеров поникаются на 10 – 15° (рис. 3). Различий в термостойкости полишиффовых оснований, полученных в разных растворителях, не обнаружено.

Аналогичные закономерности прослеживаются и для процессов термического разложения структурных полисопряженных углеводородных аналогов поли-(ксилальфенилендиаминов) — изомерных полии-(ксилилиденов) [8], а также полиазосоединений и полиазизинов [9]. Таким образом, полишиффовые основания проявляют устойчивость к воздействию высоких температур, свойственную линейным полимерам с системой сопряженных связей [9].

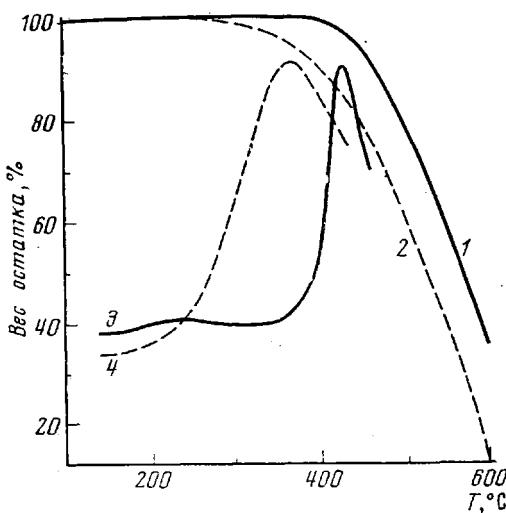
Рис. 3. Кривые ТГА (1, 2) и ДТА (3, 4) *n-n*-ПШО (1, 3) и *m-m*-ПШО (2, 4) при нагревании на воздухе со скоростью 6 град/мин

соких температур, свойственную линейным полимерам с системой сопряженных связей [9].

Сравнение величин суммарных энергий активации процессов термодеструкции *n-n*- и *m-m*-ПШО (в области температур, соответствующих пределу термостойкости полимеров) в гелии показывает, что эти величины близки между собой. Так, значение E_a для *n-n*-ПШО соответствует 23,8, а для *m-m*-ПШО — 22,7 ккал/моль. Это дает основание полагать, что для обоих изомеров разрыв полимерной цепи является следствием вторичных цепных радикальных процессов, причем развитие указанных процессов определяется кинетическими факторами. С этих позиций представляется возможным объяснить взаимосвязь характера строения макромолекул рассмотренных полишиффовых оснований и их термостойкости. А именно, понижение предела термической устойчивости *m-n*-, *n-m*- и, в особенности, *m-m*-ПШО по сравнению с *пара*-*пара*-изомером связано с уменьшением жесткости системы при введении *мета*-фениленовых фрагментов.

Обращают на себя внимание некоторые отличия в характере кривых ТГА *n-n*- и *m-m*-ПШО (рис. 2 и 3). В то время как начало весовых потерь *n-n*-ПШО проявляется на кривой ТГА в виде резкого перегиба в области 400° , кривая ТГА *m-m*-ПШО имеет небольшой наклон уже в области 200° (причем, за начальный период полимер теряет 5–7% веса). Аналогичные отличия наблюдаются и в характере кривых ДТА изомеров на воздухе (рис. 3).

Отмеченные отличия в поведении при нагревании *m-m*- и *n-n*-ПШО, по-видимому, возможно объяснить, исходя из характера структуры изомеров. Как известно, развитие термодеструкционных процессов в полимерах в значительной степени определяется подвижностью макромолекул. Протекание этих процессов должно облегчаться для рыхлого аморфного по-



лимера *мета*-*мета*-строения. Развитие реакций деструкции *м*-*м*-ПШО, по-видимому, происходит по мере размягчения образца. Постепенное нарастание скорости термоокислительной деструкции *м*-*м*-ПШО иллюстрируется плавным изменением кривой ДТА (рис. 3). В кристаллическом полимере этот процесс носит иной характер. Как можно судить по виду кривых ДТА и ТГА *n*-*n*-ПШО (рис. 3), полимер устойчив вплоть до температуры плавления, после чего происходит бурное развитие реакций термоокислительной деструкции. При этом *n*-*n*-ПШО утрачивает кристалличность (рис. 1).

Различия в скорости протекания деструкционных процессов изомеров в начальный период нагревания могут быть до некоторой степени связанны и с отличием в пористости их порошков. Так, удельная поверхность порошка *м*-*м*-ПШО, для которого отмечается потеря в весе уже при 200°, составляет 130 м²/г. Удельная поверхность *n*-*n*-ПШО намного ниже и равна 4,1 м²/г.

Таким образом, термическая устойчивость полишифтовых оснований, как и других полисопряженных систем, в значительной степени определяется жесткостью макромолекул и характером твердой фазы полимеров.

Фоторентгенограммы полишифтовых оснований снимали на разборной рентгеновской острофокусной трубке с использованием СuK_α-излучения (Ni-фильтр) в плоскокассетных камерах при расстоянии образец — пленка порядка 30 мм при комнатной температуре.

Измерение удельной поверхности полишифтовых оснований проводили по низкотемпературной адсорбции азота или криогена порошком полимера. Расчет величины удельной поверхности производили по методике, предложенной в работе [10].

Термическую устойчивость полишифтовых оснований в динамическом режиме нагревания изучали на дериватографе в гелии и на воздухе; скорость подъема температуры 6 град/мин. Величина навески полимера соответствовала 50 мг. При исследовании тепловых эффектов термодеструкции использовали в качестве эталона сравнения прокаленную окись алюминия; навески эталона и полимера 200 мг. Расчет суммарной энергии активации термодеструкции проводили по термогравиметрическим кривым по формуле

$$\ln \left[\ln \frac{W_i}{W} \right] = - \frac{E_a}{RT} + \ln \frac{A\Delta T}{(RH)},$$

где W_i и W — весовые проценты остатка полимера при температурах T_i (°К) и T (причем, $T > T_i$), E_a — суммарная энергия активации термодеструкции, R — газовая постоянная, A — фактор частоты, RH — скорость нагревания образца, $\Delta T = T - T_i$; [11]. Изменение веса образца определяли через каждые 10°. Строили графическую зависи-

мость $\ln \left[\ln \frac{W_i}{W} \right]$ от T^{-1} , из которой находили энергию активации термодеструкции.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Успехи химии, 44, 502, 1975.
2. S. S. Stivala, G. R. Sacco, L. Reich, J. Polymer Sci., B2, 943, 1964.
3. A. D. Delman, A. A. Stein, B. B. Simms, J. Macromolec. Sci., A1, 147, 1967.
4. G. F. D'Alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, T. F. Huemmer, J. Macromolec. Sci., A1, 1161, 1967.
5. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2014.
6. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., 7, 835, 1965.
7. Н. А. Василенко, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 1741, 1975.
8. H. Hörrhold, J. Opfermann, Makromolek. Chem., 181, 105, 1970.
9. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. А. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хугарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
10. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 29, 1610, 1955.
11. L. Reich, J. Polymer Sci., B3, 231, 1965.