

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLIV

1975 г.

Вып. 3

УДК 547.91; 547.928

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

A. A. Berlin

В статье рассмотрено влияние π-электронной делокализации, обусловленной полисопряжением в макромолекулярных структурах на термическую и термоокислительную стабильность полимеров. Приводятся данные, указывающие на активацию термоокисления активными центрами, возникающими при разрыве напряженных химических связей в процессе термолиза.

Рассматриваются некоторые общие вопросы и успехи синтеза полисопряженных термостойких олигомеров и высокополимеров.

Библиография — 76 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	502
II. Особенности структуры и термохимической стойкости полисопряженных систем	505
III. Пути синтеза термостойких органических полимеров	511
IV. Роль полисопряжения в термостабильности полимерных веществ	524

I. ВВЕДЕНИЕ

При тепловых воздействиях на полимерный материал возможны два рода превращений, обуславливающих обратимые и необратимые изменения его физико-механических свойств.

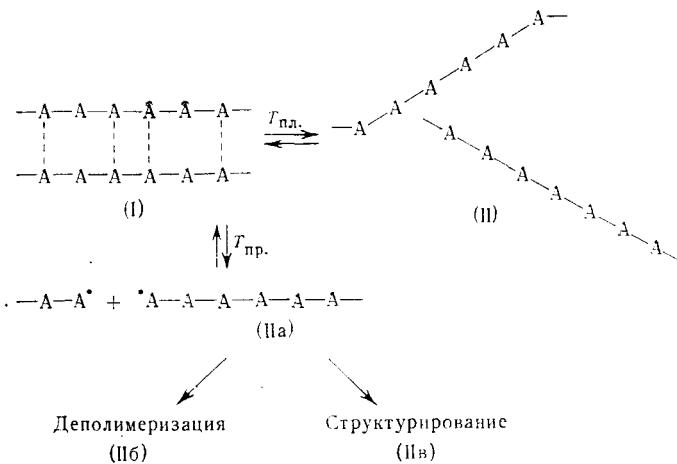
Первый тип процессов связан с фазовыми превращениями или изменениями молекулярной подвижности в области аморфного состояния полимеров. Такие превращения следует характеризовать как деформативную термостойкость или термофизическую стабильность (ТФС) полимерных веществ и материалов.

В отличие от этого, необратимые изменения физико-механических свойств полимеров чаще всего связаны с химическими изменениями полимера, вызванными действием температуры и среды. Их следует называть химической термостабильностью или термохимической стойкостью (ТХС).

В отсутствие активной среды, например кислорода, термохимическая деструкция может носить более или менее обратимый характер, хотя достижение полной обратимости процесса практически затруднено из-за не исчезающей вероятности аномальной рекомбинации и структурирования.

Изменение ТФС полимерных материалов в процессе переработки и эксплуатации в большинстве случаев связано с процессами деструкции и структурирования, т. е. с их химической термостабильностью. Поэтому ТХС, пожалуй, является основной характеристикой, позволяющей определять температурный интервал использования полимера для практических целей. Таким образом, имеются два состояния, наиболее опасные для эксплуатации: плавление (или размягчение) и деструкция полимера (начиная с некоторой предельной температуры ($I_{\text{пр.}}$)).

Для наглядности представим это схемой:



Термические условия перехода от I к II или от I к IIIa определяются уменьшением термодинамического потенциала $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ и в случае равновесного состояния характеризуются температурами фазового перехода или химического превращения, выражаемыми зависимостью:

$$T_t = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \text{ Очевидно, что значение } T_t \text{ тем выше, чем меньше } H_t \text{ и } \Delta S.$$

Такие условия могут быть реализованы в полимерных системах, макроцети которых не содержат химически слабых связей и характеризуются высоким межмолекулярным взаимодействием (H_t мало), а также незначительным увеличением S_{II} по сравнению с S_I . Последнее возможно в жестких системах, когда уменьшение длины цепи при деструкции обусловливает резкое падение гибкости, а также при протекании процессов структурирования.

Хотя приведенные соображения относятся к термическим превращениям полимеров, они имеют определенное значение для процессов термоокисления, инициированных разрывом химических связей.

Необратимый характер термоокисления и структурирования усложняет термодинамическую трактовку связи структуры и ТХС полимеров, выдвигая на первый план кинетическое рассмотрение процесса.

Так как ТХС полимеров при высоких температурах ($> 300^\circ$) прежде всего зависит от прочности химических и межмолекулярных связей и молекулярной подвижности структурных элементов, необходимо рассмотреть вопрос о влиянии электронной делокализации по цепям макромолекул на термостойкость полимерных веществ.

Такой подход к проблеме термостойкости тем более оправдан, что характер электронной делокализации (сопряжения) по большим фрагментам полимерных цепей должен влиять не только на прочность связей их соединяющих, но и на молекулярную подвижность и межмолекулярное взаимодействие.

Мы неоднократно указывали, что повышение термостойкости (в химическом и физическом смысле) для органических полимеров требует «конструирования» макромолекул с развитой системой сопряжения π -электронной делокализацией¹⁻³. Можно показать, что электронная делокализация определяет термостабильность не только так называемые

мых органических полимеров, но и полимеров с неорганическими цепями.

Действительно, из данных табл. 1, почерпнутых из ряда источников^{4, 5}, следует, что во всех случаях многоцентровость и поляризация связи являются факторами повышения ее прочности. Принятие этого положения позволяет сделать вывод, что возможны три основные пути построения макромолекул высокотермостойких полимеров.

1. Создание полисопряженной системы кратных связей, ароматических или (и) гетероциклических ядер. В этом случае в полимерной цепи имеются протяженные фрагменты, в которых реализуется тот или иной тип π -сопряжения. Такие системы обладают значительной жесткостью и образуют прочные надмолекулярные структуры⁶.

ТАБЛИЦА 1
Влияние делокализации π и p -электронов на энергию связи

Тип связи	Тип сопряжения	Энергия связи, ккал/моль	Тип связи	Тип сопряжения	Энергия связи, ккал/моль
C _{алиф.} —C _{алиф.}	—	83,0	C _{алиф.} —Si	—	78,0
C _{аром.} —C _{аром.}	π — π	98,0 (105)	Si—O	p — d_v	106,0
C _{алиф.} —NH	—	82,0	B—N	p — p_v	115,0
C _{аром.} —NH	p — π	110,0	B—O	p — p_v	113,0
C _{алиф.} —O	—	93,0			
C _{аром.} —O	p — π	107,0			

Стрелки: — делокализация π -электронов;
 — — делокализация со смещением p -электронной плотности;
 d_v и p_v — электронные вакансии.

2. Построение макромолекул за счет дативных «квазикумуленовых»⁷ связей, образующихся при делокализации p -электронов одного из гетероатомов на d - или p -электронные вакансии другого, связанного с ним

элемента (например, ). К числу таких соединений относятся полисилоксаны и другие элементоорганические^{8, 9} и неорганические^{10, 11} полимеры. Для этого типа веществ (во всяком случае с p , d -сопряжением) гибкость цепи не создает условий, препятствующих делокализации, так как она (гибкость) реализуется не столько за счет вращения вокруг валентных связей, сколько вследствие деформирования валентных углов⁷. Иными словами, здесь возможно сочетание высокой эластичности и ТХС полимерного вещества.

3. Создание блок-сополимерных структур, включающих фрагменты π -электронного сопряжения¹ и элементоорганические или неорганические фрагменты с p , d -делокализацией валентных электронов. Для таких структур можно ожидать интересного сочетания физико-механических свойств, характерных для полимерных полисопряженных систем (ПСС) и соединений с дативными связями².

В данной статье мы рассмотрим некоторые вопросы, связанные с термостойкостью органических полимеров, в которых существуют более или менее протяженные фрагменты π -сопряжения.

II. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

В настоящее время показано, что высокая термохимическая стойкость ПСС связана с процессами, приводящими в отсутствие кислорода к развитию цепи полисопряжения. При этом конечным результатом таких превращений является графит, аморфный углерод или продукты, близкие к ним по электронному строению. Это обстоятельство необходимо особо учитывать при изучении деструктивных превращений полигетероариленов.

Можно утверждать, что переход «насыщенных»* полимеров в ПСС и далее в графит или аморфный углерод протекает с уменьшением свободной энергии системы. Так, расчеты показывают¹², что при термодеструкции полиэтилена и ряда других высокополимеров термодинамическая выгодность графитообразования значительно превышает другие химические превращения.

Из сказанного следует:

1. Использование полисопряженных систем для получения термостойких материалов тем целесообразнее, чем ближе такие полимеры по своей структуре и термодинамическим характеристикам к графиту.

2. Распространенное мнение о том, что первичная структура полимера дает достаточные критерии для суждения о его термостойкости не может считаться правильным. Действительно, учитывая энергетическую выгодность перехода к более развитому сопряжению, можно утверждать, что оценка ТХС полимера должна базироваться не только на заданной (исходной) структуре полимера, сколько на учете химических превращений и природы конечных продуктов, образующихся при действии тепла и среды.

Например, такие полимеры как целлюлоза, поливиниловый спирт, поливинилацетат, поликарилонитрил и т. п. способны образовывать высокотермостойкие пленки и волокна вследствие деструктивных превращений, ведущих к ПСС, а при 2000° — к графитоподобным структурам^{3, 13}. То же можно сказать о почти бесцветном политетрафенилфенилене, описанном в работе¹⁴. Из-за большого числа заместителей фениленовые звенья в таком полимере расположены антикопланарно. Политетрафенил фенилен (в виде пленки) при нагревании отщепляет бензол, приобретает окраску, теряет растворимость и становится paramagnитным. Неудивительно поэтому, что весовые потери при нагреве (400—500°) быстро определяются, и материал выдерживает длительный нагрев, особенно в отсутствие кислорода.

3. Учитывая, что рост цепи полисопряжения при термолизе ПСС связан со значительными контракциями и сопровождается деструктивными процессами, логично обратить особое внимание на синтез полисопряженных полимеров лестничной и блок-лестничной структуры^{15, 16}, а также полимерных цепей с регулярно чередующимися ответвлениями, включающими фрагменты полисопряжения.

В связи с этим понятен все возрастающий интерес к синтезу и исследованию таких структур¹⁷.

Ранее указывалось, что для ПСС характерно образование прочных ассоциатов за счет донорно-акцепторного межмолекулярного взаимодействия. Такие ассоциаты, по-видимому, составляют микрофазу системы, ухудшают растворимость ПСС, повышают их температуры размягчения или течения по сравнению с насыщенными аналогами⁶.

* «Насыщенными» полимерами мы называем полимерные вещества, в которых отсутствуют π-связи, сопряженные по большим фрагментам или всей макромолекуле.

Экспериментально было показано, что по своей структуре полисопряженные полимеры следует относить к микрогетерогенным системам, так как ассоциативные образования ($d=10-50 \text{ мк}$) упаковываются в более крупные сферические надмолекулярные образования ($d=1-5 \text{ мк}$) (рис. 1)⁶. Несмотря на то, что вопрос об особых межмолекулярных силах в ПСС и их определяющем значении для физики и химии полисопряженных систем рассматривался еще в 1958 г.² до последнего времени он не привлекал должного внимания исследователей. Лишь недавно эта проблема была снова поднята в связи с изучением особенностей формирования полисопряженных цепей⁷ и структуры органических полупроводников¹⁸⁻²⁰.



Рис. 1. Электронная микрофотография неоттененной реплики с аморфного сополимера бензола и нафтилена (реплика пла- тиноуглеродная)

Для выяснения этого вопроса было проведено калориметрическое определение энергии сопряжения и рассчитан вклад в нее межмолекулярного π-электронного взаимодействия в индивидуальных и полимерных углеводородах — олигоарилвиниленах и полиариленах⁶. При этом разность между полной энергией сопряжения и энергией сопряжения в бензольных кольцах принималась за критерий оценки межмолекулярного обменного взаимодействия π-электронов полисопряженных цепей и называлась «энергией стабилизации структуры» (ΔH_s).

Оказалось, что для индивидуальных полиеновых углеводородов, содержащих концевые фенильные группы, имеется дополнительный вклад энергии стабилизации — $\Delta H_s = 6,0 - 12,0 \text{ ккал/моль}$, что заметно превышает известные значения энергии сопряжения для бутадиена-1,3 и его винилогов (2—4 ккал/моль). Объяснять такое различие внутримолекулярной делокализацией было бы неверно. Разумнее считать, что наблюдаемые значения обусловлены, в основном, межмолекулярным обменным взаимодействием.

При переходе к полимерам с системой сопряжения значения ΔH_s могут превышать найденные для соответствующих моделей, а в расчете на средний макромоль достигать сотен килокалорий. Отмеченные свойства полисопряженных систем указывают на значительное межмолекулярное взаимодействие и стремление их макромолекул к образованию ассоциатов.

Наличие в полисопряженных системах сильных межмолекулярных взаимодействий в значительной степени обуславливает их термическую стабильность, жесткость и ряд других специфических свойств.

Имеющиеся данные указывают на высокую радикальную реакционную способность ПСС и ее активацию содержащимися в них парамагнитными центрами (ПМЦ) (эффект «локальной активации»)^{6, 21}.

Именно поэтому при термической, а при более низких температурах и при термоокислительной деструкции ПСС или «насыщенных» полимеров, способных превращаться в ПСС в условиях нагрева, наблюдается автоторможение^{22, 23}. Так, термоокислительная деструкция полисопряженного полимера — полифенилацетилена по сравнению с его гидрированным аналогом (полистиролом) протекает со значительно меньшей скоростью и глубиной превращения (рис. 2)²²⁻²³. При повышении температуры эффект автоторможения термической деструкции ПСС про-

является вплоть до глубокой карбонизации полимера. При этом пространственное сшивание в случае ПСС уменьшает скорость процесса. Обратные результаты наблюдаются при термоокислительной деструкции. В этом случае нерастворимые и неплавкие сетчатые полимеры оказываются менее термостабильными, чем их плавкие и растворимые аналоги (рис. 3). Такая специфика поведения ПСС, по-видимому, объясняется следующим.

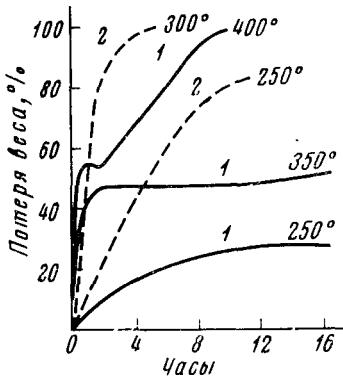


Рис. 2

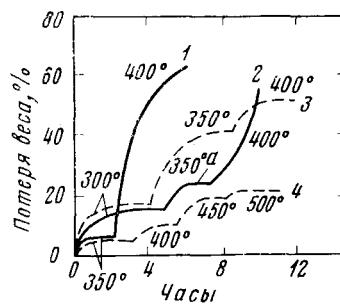


Рис. 3

Рис. 2. Термоокислительная деструкция полифенилацетилена и полистирола: 1 — полифенилацетилен ($M_n=5000$), 2 — полистирол ($M_n=9000$)

Рис. 3. Кривые потери веса на воздухе и в аргоне поли-2-метил-5-этилпирролидина ($M_n=1700$) и его пространственно-сетчатого нерастворимого блок-сополимера с *p*-диэтинилбензолом: 1 — блок-сополимер на воздухе, 4 — то же в аргоне, 2 — полипропилен (растворимая фракция) на воздухе (а — точка, соответствующая превращению в неплавкий нерастворимый полимер), 3 — то же в аргоне

Деструкция ПСС начинается с разрыва слабых связей прежде всего в участках нарушенного сопряжения. Возникающие при этом радикалы способны реагировать с образованием более термодинамически устойчивой полисопряженной структуры. Этот процесс связан с ростом контракций и внутренних напряжений, способных при температурах, близких к температуре карбонизации, в свою очередь, порождать локальный разрыв связей. Образующиеся при деструкции макрорадикалы застывают в жестком полимере, теряя подвижность тем в большей степени, чем большей жесткостью обладает каркас полимерного вещества. Наличие радикальных центров, характеризующихся сравнительно низким потенциалом ионизации, катализирует процесс термоокисления. При этом возможна активация кислорода, вследствие образования комплекса с переносом заряда (КПЗ).

Иная картина наблюдается при термодеструкции ПСС. В случае термораспада в отсутствие кислорода застрявшие радикалы, по-видимому, играют роль ловушек, связывающих активные центры продуктов распада, ответственных за развитие деструктивных процессов.

Убедительным доказательством возникновения активных центров в процессе термолиза является обнаруженная нами реакционная способность термолизованных при 450—500° пространственно-сетчатых полимеров (фенольноформальдегидные резиты, полимеры и сополимеры *p*-диэтинилбензола). Такие полимеры проявляют полупроводниковые

свойства и являются типичными ПСС; они содержат конденсированные ароматические структуры с парамагнитными центрами в концентрации 10^{19} — 10^{20} спин/г и узким сигналом ЭПР (синглет) шириной линии = 3—4 эрст.^{3,18}. Оказалось, что свежеприготовленные в вакууме 10^{-3} — 10^{-5} мм рт. ст. продукты термолиза обладают следующей спецификой: 1) их термоокисление при 300° переходит в режим горения²¹; 2) они являются эффективными катализаторами радикальной полимеризации акрилатов и ряда других электроноакцепторных мономеров (рис. 4)²⁵; 3) выдерживание термолизатов в атмосфере кислорода, арго-

Рис. 4. Скорость полимеризации метилметакрилата (ММА), катализированной обесфеноленным термолизованным фенолформальдегидным резитом, в зависимости от содержания в нем ПМЦ: 0 — MMA без катализатора, 1 — MMA с 2% термолизованного резита с конц. ПМЦ $2 \cdot 10^{18}$ спин/г, 2 — то же $1,7 \cdot 10^{21}$ спин/г, 3 — то же $5 \cdot 10^{21}$ спин/г

Рис. 5. Термоокислительная деструкция термолизованного резита при 300° ($P=1$ ат): 1 — «свежетермолизованный» резит, 2 — резит после 12 час. выдержки в кислороде, 3 — резит после 36 час. выдержки в кислороде, 4 — фенол, содержащий резит

Рис. 6. Каталитическая активность термолизованного резита (ТР) в полимеризации метилметакрилата. Длительность выдержки ТР на воздухе: 1 — 60 мин., 2 — 30 мин., 3 — 10 мин.

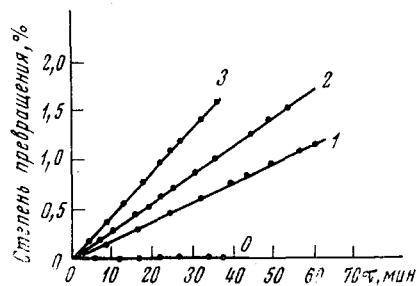


Рис. 4

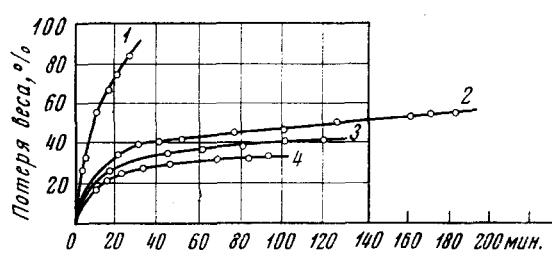


Рис. 5

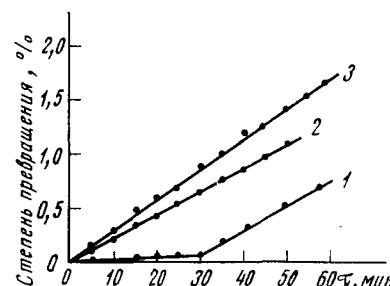


Рис. 6

на или в вакууме или наличие в термолизуемых полимерах пластифицирующих веществ, инактивирующих радикалы (например, диоксидифениленметанов или фенолоспиртов в случае фенольноформальдегидных олигомеров) обуславливает уменьшение числа ПМЦ, резкое снижение скорости окисления термолизатов и их каталитической активности в radicalной полимеризации (рис. 5, 6).

Аналогичные закономерности наблюдались при исследовании термической и термоокислительной деструкции ПСС гетероцепной структуры. В качестве примера приведем данные, относящиеся к полидифениламину (ПДА)^{3,26}. Выше 400° скорость деструкции ПДА как в аргоне, так и в кислороде очень низка. Лишь на начальных участках кинетических кривых наблюдаются существенные весовые потери, связанные с летучестью низкомолекулярных фракций и образующихся при деструкции осколков линейных молекул полимера. Вследствие этого начальные потери возрастают с уменьшением молекулярного веса ПДА от 2000 до 800. По мере того как полимер в процессе деструкции «сшивается» и

теряет растворимость, скорость процесса в аргоне замедляется (рис. 7). В кислороде кинетика деструкции имеет более сложный характер. После образования трехмерной структуры и полной потери растворимости процесс развивается ускоренно, что связано с экзотермичностью реакций, идущих с участием кислорода, и вкладом термомеханической деструкции напряженных структур. На начальном нестационарном участке ПДА остается полностью растворимым в полярных растворителях, причем его молекулярный вес возрастает до 6000—8000. В дальнейшем с приближением к началу ускоренного распада растворимость полимера быстро уменьшается.

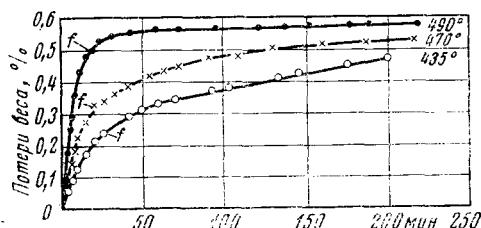


Рис. 7

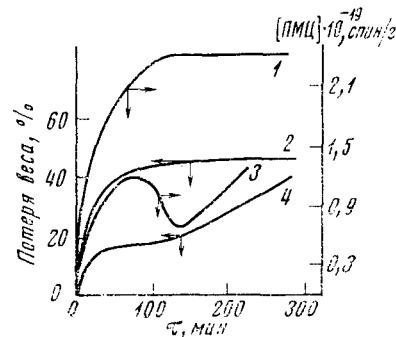


Рис. 8

Рис. 7. Весовые потери при термической деструкции полидифениламина в атмосфере аргона ($\bar{M}_n = 820$)

Рис. 8. Изменение концентрации ПМЦ и весовых потерь при термолизе и термоокислении полидифениламина; 1, 2 — в атмосфере аргона, при 490°, 3, 4 — на воздухе, 412° (в точке перегиба кривых 3 и 4 полимер теряет растворимость и плавкость)

Рис. 9. Скорость весовых потерь при нагревании полидифениламина в аргоне и на воздухе

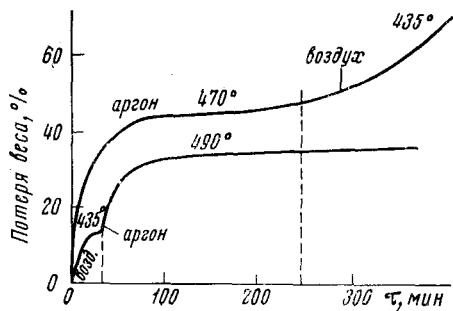


Рис. 9

Анализ продуктов деструкции ПДА на воздухе показал, что основными газообразными продуктами на ускоренном участке являются CO_2 и NO_2 . По-видимому, деструкция начинается с присоединения молекул кислорода по двойной связи в хинониминной структуре и образования циклической перекиси, распадающейся с выделением NO_2 .

Согласно кинетическим данным в ходе деструкции ПДА на воздухе концентрация ПМЦ возрастает на начальных стадиях распада, затем уменьшается и снова начинает возрастать почти одновременно с заметным увеличением скорости распада (рис. 8). Характер изменения концентрации ПМЦ в аргоне аналогичен характеру соответствующих кривых весовых потерь.²⁶

Если образец, предварительно подвергнутый термообработке в аргоне до потери растворимости, поместить в кислород, то концентрация ПМЦ в полимере быстро уменьшается, а скорость его распада автокаталитически возрастает. Наоборот, предварительное термоокисление повышает термическую стабильность полимера (рис. 9). Обнаруженная

закономерность, по-видимому, связана с увеличением концентрации застравших при термолизе ПДА активных радикалов и их разрушении («выжигании») при предварительном термоокислении полимера.

Уширение сигнала ЭПР и появление в нем тонкой структуры указывает на то, что природа образующихся центров отлична от природы ПМЦ исходного полимера, связанной с низколежащими триплетными уровнями.

В кислороде процессы конденсации протекают с большей скоростью, и время формирования полностью сходит структуры сокращается. На начальных этапах образования сетки парамагнитные центры способны вступать в реакции с активными радикалами и расходоваться. По мере увеличения жесткости структуры растет скорость образования новых

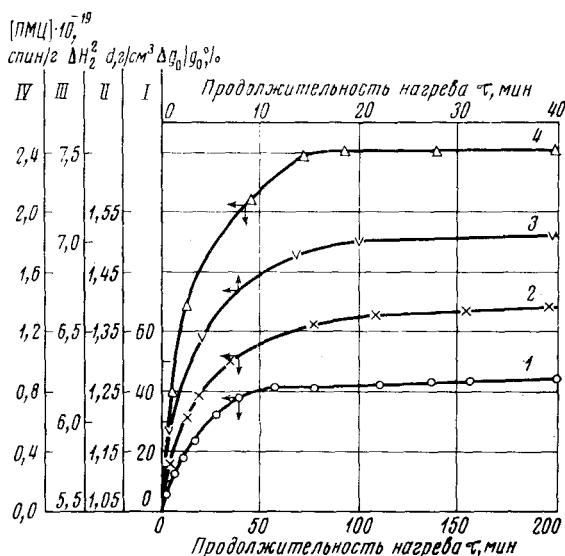


Рис. 10. Кинетика весовых потерь и изменений свойств термолизата полидифениламина ($M_n = 2000$) в атмосфере аргона при 470° : 1 — потери веса, 2 — изменение плотности, 3 — изменение второго магнитного момента спектров ЯМР, 4 — изменение концентрации парамагнитных центров по данным ЭПР

активных радикалов (в результате разрыва напряженных связей) и концентрация ПМЦ достигает предельного значения.

Правильность развиваемых представлений может быть подтверждена данными, указывающими на корреляцию скорости термодеструкции ПДА со скоростью роста плотности, повышением концентрации ПМЦ и уменьшением молекулярной подвижности структурирующегося полимера в процессе его тепловой обработки (рис. 10).

Общее для ПСС^{20, 21} запределивание кривой деструкции ПДА в изотермических условиях совпадает с завершением (в данных условиях) процесса перестройки структуры полимера и образованием более термически устойчивых фрагментов конденсированных ароматических ядер. Такой процесс может повторяться при повышении температуры, обусловливая ступенчатый вид кривых весовых потерь.

Таким образом, наличие кислорода должно способствовать «выгоранию» наиболее напряженных участков и формированию более устойчивых структур. Из приведенных на рис. 9 кривых видно, что предварительная обработка ПДА на воздухе при 435° существенно повышает его термостабильность в аргоне при 490° , в то время как термообработка ПДА в аргоне, напротив, снижает его термоокислительную стойкость. В последнем случае структура, формирующаяся при термообработке,

содержит реакционные центры, которые в атмосфере O_2 способны вступать в реакцию еще на стадии образования сетки.

Все вышесказанное указывает на инициирующую роль активных центров, возникающих при термолизе сетчатых полимеров. По-видимому, при образовании термолизатов протекают релаксационные процессы, приводящие к уменьшению активной поверхности и частичной гибели ПМЦ. При наличии в сетчатом полимере низкомолекулярных веществ, способных реагировать с образующимися радикалами и оказывать пластифицирующее действие, повышается вероятность гибели «застрявших» радикалов, что увеличивает термоокислительную стабильность полисопряженного полимера^{22–24}.

Таким образом, для описания высокотемпературной деструкции жестких структурированных систем и ПСС неприменимы тривиальные соображения об эффекте «клетки» как факторе торможения цепного процесса. Рассмотренные данные должны учитываться при разработке путей синтеза и стабилизации термостойких органических полимеров.

III. ПУТИ СИНТЕЗА ТЕРМОСТОЙКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Рассматривая процесс формирования макромолекул полисопряженных полимеров, следует учитывать большую склонность этих веществ к образованию прочных ассоциатов за счет интермолекулярного обменного взаимодействия делокализованных по цепи сопряжения неспаренных электронов и π -электронов кратных связей⁶. Поэтому при отсутствии пространственных препятствий рост цепи макромолекул ПСС сопровождается их агрегированием и связанным с этим ухудшением растворимости образующегося полимера. Непосредственным следствием этого является уменьшение доступности реакционных групп для реагента и изменение их реакционной способности за счет резонансной стабилизации, обусловленной интра- и интермолекулярной делокализацией π -электронов^{3, 6}. Отмеченная специфика формирования макромолекул ПСС затрудняет получение высокомолекулярных полимеров и их переработку в различные изделия и материалы. В связи с этим возникают трудности синтеза растворимых или плавких олигомеров и высокополимеров с системой сопряжения, способных превращаться в пространственно-сетчатые, паркетные и лестничные полимеры на стадии переработки. Указанные трудности в синтезе ПСС могут быть преодолены при использовании реагентов, позволяющих получать полисопряженные макромолекулы с боковыми ответвлениями или группами, препятствующими плотной упаковке цепей. Наряду с этим приобретают значение методы, основанные на синтезе ПСС, содержащих полярные и, в частности, ионогенные группы, обусловливающие специфическую сольватацию и растворимость полимера в полярных средах.

Для получения высокомолекулярных ПСС (например, полигетероариленов), кроме упомянутых методов, часто пользуются двухстадийным методом, включающим образование растворимых полимеров, в которых π -электронная делокализация ограничена малыми структурными элементами, с последующим их превращением в ПСС за счет внутримолекулярных реакций.

Учитывая способность молекул ПСС к ассоциации, затрудняющей или исключающей их переработку в виде растворов или расплавов, превращение высокополимера в ПСС в процессе синтеза может быть целесообразно в том случае, если структура макромолекул образующегося полисопряженного высокополимера неблагоприятна для их плотной упа-

ковки. Таким образом, решение проблемы целенаправленного синтеза способных к переработке высокотермостойких органических полимеров возможно лишь при учете специфики структуры и свойств полисопряженных полимеров. Значительные успехи, достигнутые в этой области, подтверждают правильность положения о том, что научной базой высокотермостойких полимеров является учение о полимерах с развитой системой π -электронного сопряжения.

Основываясь на отмеченной выше специфике формирования и структуры ПСС, можно наметить следующие основные направления синтеза олигомеров и высокополимеров, пригодных для эксплуатации при высоких температурах и воздействии радиации.

1. Синтез растворимых и плавких олигомеров с системой полисопряжения и разработка методов их превращения в пространственно- или плоскосетчатые структуры без существенного нарушения полисопряжения и создания молекулярных дефектов.

Для достижения этой цели необходимо наличие в макромолекулах боковых групп, препятствующих плотной упаковке, но способных в условиях термолиза (или радиолиза) связывать макромолекулы без значительного вклада деструкционных превращений, обусловливающих весовые потери, рост контракции и напряжений.

2. Получение растворимых высокомолекулярных соединений с валентно насыщенными цепями, содержащих группы, необходимые для образования ПСС в ходе реакций внутримолекулярной циклизации и отщепления, и в ряде случаев — структурные элементы с π -электронным сопряжением. Отметим, что на стадии синтеза можно получить пригодный для переработки полимер лишь при наличии в макромолекулах заместителей, препятствующих плотной упаковке, или ионогенных групп.

3. Создание методов синтеза блок-сополимеров, содержащих различные полисопряженные фрагменты или сочетающие участки с «насыщенной» и полисопряженной структурой. Особое значение могут приобрести блок-сополимеры, содержащие элементоорганические блоки и фрагменты π -электронного, например, ароматического полисопряжения.

В последнем случае возможно получение не только пластиков, но и эластомеров, сочетающих высокую теплостойкость и прочность.

1. Полисопряженные олигомеры

Синтез растворимых олигомеров, пригодных для получения термостойких сетчатых полимеров, успешно осуществлен применительно к ПСС, содержащим ароматические или гетероциклические ядра, соединенные непосредственно или при помощи гетероатомов (полигетероарилены).

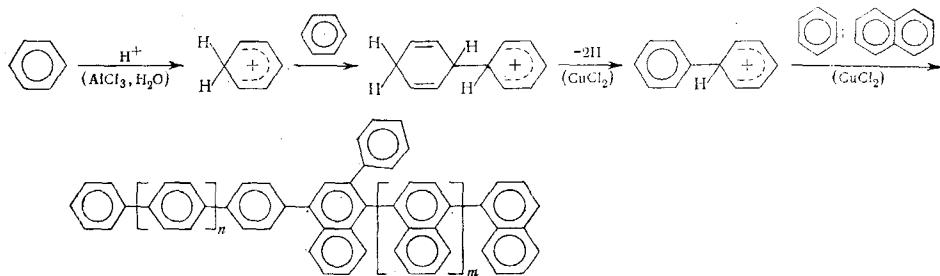
Из полисопряженных карбоцепных соединений особый интерес представляют разветвленные олигоарилены²⁷⁻²⁹ и лестничные олигомеры дизамещенного бутадиона-1,3³⁰⁻³³. Пригодные для переработки растворимые и плавкие (до 250—400°) олигоарилены ($M_n=1000-3000$) были получены путем катионной дегидросополиконденсации бензола с ароматическими углеводородами в присутствии кислот Льюиса и дегидрирующих агентов (хлорная медь, нитробензол и др.).

Невозможность синтеза высокомолекулярных полиариленов в расплаве и растворах, по-видимому, обусловлена отмеченной выше характерной для ПСС инактивацией реакционного центра в донорно-акцепторных комплексах, образуемых растущими цепями полимера.

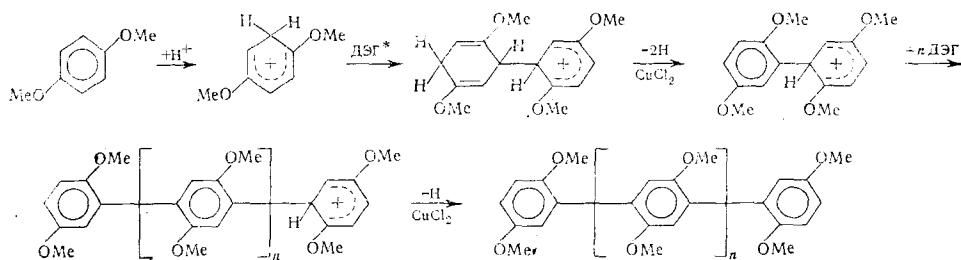
Растворимые и плавкие полимеры нафталина, антрацена, а также их сополимеры с бензолом²⁷⁻²⁸, так же, как и полимеры и сополимеры

ди- и терфенилов²⁹, обладают ТСХ на воздухе до 500° и в атмосфере инертного газа до 900°.

Вероятный механизм окислительной поликонденсации ароматических углеводородов может быть выражен схемой, аналогичной схеме Ковачика³⁴:



Методы поликонденсации в присутствии кислот Льюиса и окислителей недавно были распространены на гидрохинон и его производные, что привело к синтезу растворимых олигохинонов и олигоалкоксифениленов с $M_n = 1000—1500$. Такие полимеры устойчивы на воздухе до 350° и представляют значительный интерес для получения термостойких пластиков и электроннообменных материалов с высокой электроннообменной емкостью (9—17 мг·экв/г.)³⁵.



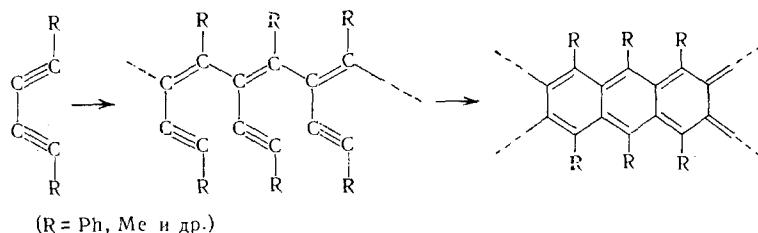
Для синтеза растворимых полиариленов были использованы различные модификации реакций Вюрца — Фиттига, Ульмана и ряда других, при этом ароматические мономеры содержали в качестве заместителей фенильные, метильные и нитрогруппы^{3, 14}.

Перспективным путем получения пригодных для переработки олигоариленов является метод высокотемпературной (340—450°) дегидрополиконденсации аценоевых углеводородов и их производных в присутствии парамагнитных полимеров с системой сопряжения, играющих роль активаторов процесса. Полученный таким образом растворимый олигоантрацен по теплостойкости превосходил аналог, синтезированный с применением льюисовских кислот^{36, 37}.

Значительный интерес представляет синтез растворимых полисопряженных олигомеров лестничной структуры. Такие вещества были полу-

* (ДЭГ — диаметиловый эфир гидрохинона).

чены при термической ($195\text{--}400^\circ$) и катализитической $\{(C_4H_9)_3Al + TiCl_3, 50\text{--}70^\circ\}$ полимеризации 1,4-дифенил- и 1,4-диметилбутадиена-1,3³⁰⁻³²:



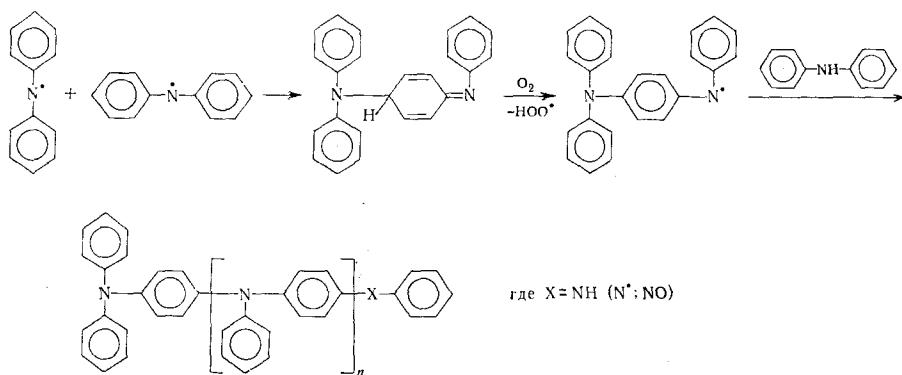
Лестничный олигодифенилбутадиин с $M_n=3000\text{--}5000$ легко растворим в ароматических углеводородах, хлороформе, диоксане и т. п.

Высокотемпературная обработка пленок циклизированного олигодифенилбутадиена при $1000\text{--}3000^\circ$ сопровождается относительно небольшими потерями веса (15—35%) и приводит к углероду с графитоподобной структурой. Электропроводность полученных образцов при 300° составляет $1,7\text{--}15 \text{ om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, энергия активации проводимости $0,04\text{--}0,06 \text{ эв}$.

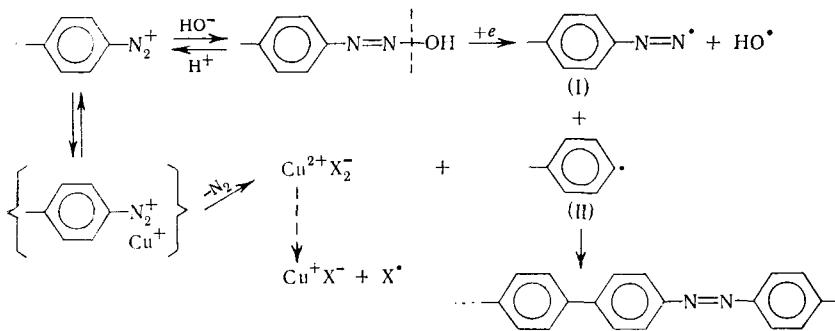
Продукты высокотемпературной обработки олигодифенилбутадиена не теряли в весе при нагревании на воздухе до 700° .

Интересные возможности в направленном синтезе ПСС открывает окислительная поликонденсация вторичных ароматических аминов³³⁻⁴⁰. Экспериментально установлено, что при проведении окисления аминов кислородом в расплаве при $200\text{--}250^\circ$ образуются растворимые, плавкие олигомеры с $M_n=1500\text{--}3000$, обладающие высокой ТХС (температура прогрессирующего распада $450\text{--}500^\circ$) и способные ингибировать термоокислительную и радиационную деструкцию карбо- и гетероциклических полимеров.

Имеющиеся данные позволяют предложить следующую схему образования полиариленполиаминов:

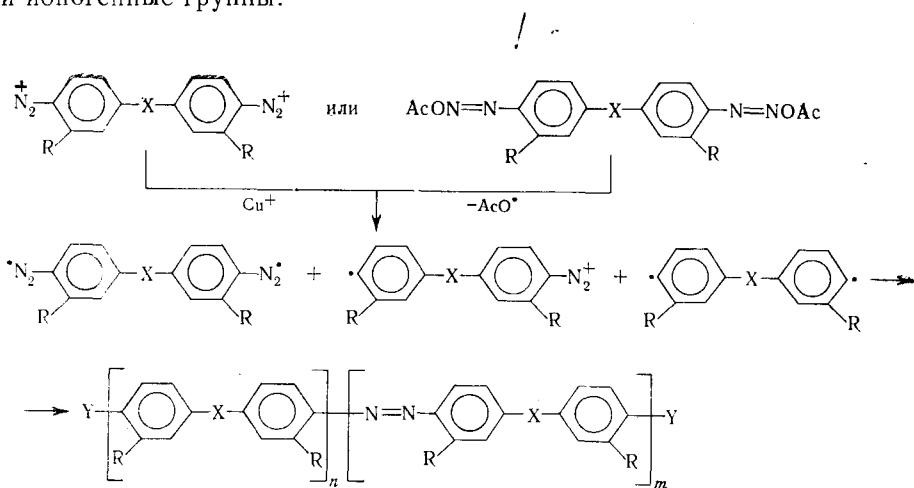


Большие перспективы в синтезе растворимых и плавких полисопряженных олигомеров открывает описанный в работах^{41, 42} метод полидеазотирования ароматических бис-диазониевых солей и бис-нитрозоациламинов. Эта реакция является примером неравновесной поликонденсации, протекающей по радикальному механизму. В случае дезаминации ароматических бис-диазониевых солей в присутствии восстановителей процесс, по-видимому, протекает по схеме^{42, 43}:



Взаимодействие радикальных центров растущей цепи с анионами хлора в окислительно-восстановительном реакционном комплексе приводит к обрыву цепи. При этом выделяется электрон, захватываемый катионом окисленной меди. Прекращение роста цепи может происходить только благодаря превращению конца растущей полимерной молекулы в малоактивный стабильный радикал со значительной долей хиноидной структуры. Содержание связанного азота в синтезированных олигомерах зависит от их структуры и изменяется от 1—2 до 7—8%.

Для получения растворимых олигоазоариленов с $M_n = 4000—8000$ необходимо применять *бис*-диазонии или *бис*-нитрозоациламины, содержащие в ароматическом ядре разрыхляющие фенильные, алкильные или ионогенные группы:



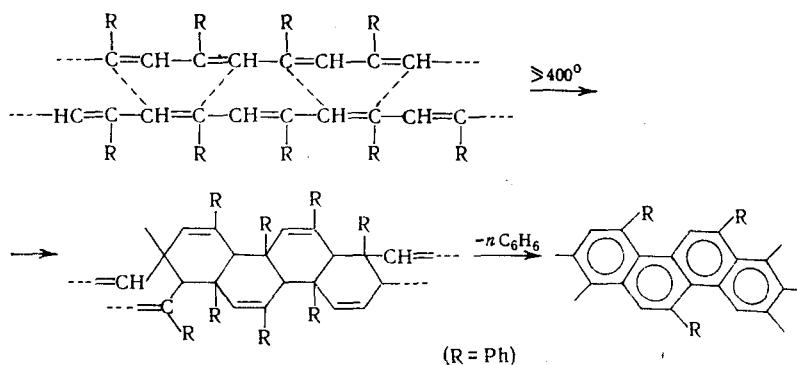
где X — отсутствует или O , S , CH_2 ; $\text{R} = \text{H}$, Alk , Ar , COOH , OH , SO_3H , NO_2 , NHCOR .

По ТХС олигоазоарилены близки к олигофениленам или соответствующим олигоариленам^{41, 49}. Любопытно отметить, что элементный состав прогретых при $500—700^\circ$ олигоазоариленов изменяется незначительно, при этом азогруппы, находящиеся в сопряжении с бензольными кольцами, сохраняются в олигомере до $700—1000^\circ$.

Метод полидеазотирования может быть применен для получения олигогетероариленов, содержащих металлоценовые группы⁴⁴. Такие полимеры обладают высоким показателем ТХС в инертной атмосфере (до $700—800^\circ$), однако в присутствии кислорода деструктируют при 350° .

Рассматривая полисопряженные олигомеры, содержащие разрыхляющие фрагменты, следует учитывать возможность повышения их термостойкости с сохранением растворимости путем соответствующих тепловых обработок. Возможность такой модификации основана на регулировании фрагментов конденсированной ароматики, содержащей разрыхляющие группы^{22, 32, 45}.

Так, полифенил-, полифенокси- и полипиридилацетилены после непродолжительного (1,5—2 часа) нагревания при 350—400° превращаются в темноокрашенные растворимые олигомеры, содержащие конденсированные ароматические структуры^{22, 32}. При этом, протекают процессы деструкции с частичным отщеплением боковых радикалов, например, применительно к термолизу полифенилацетиена:



При 400° полифенилацетилен теряет 50% веса (отщепление H₂, C₆H₆, C₁₂H₁₀), а образующийся черный полимер сохраняет растворимость, обладает более высокой термостойкостью (рис. 11), электропроводностью^{2, 45} и концентрацией ПМЦ (рост последней — на три порядка) по сравнению с исходным.

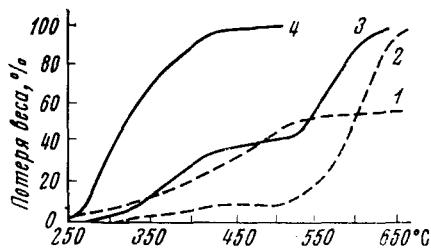
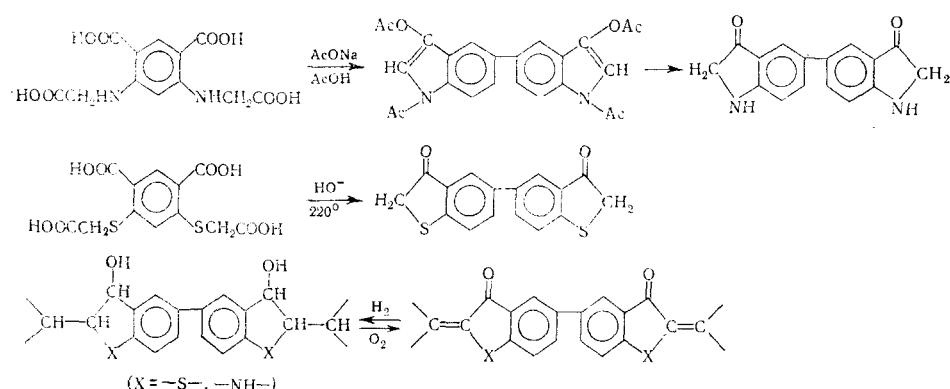


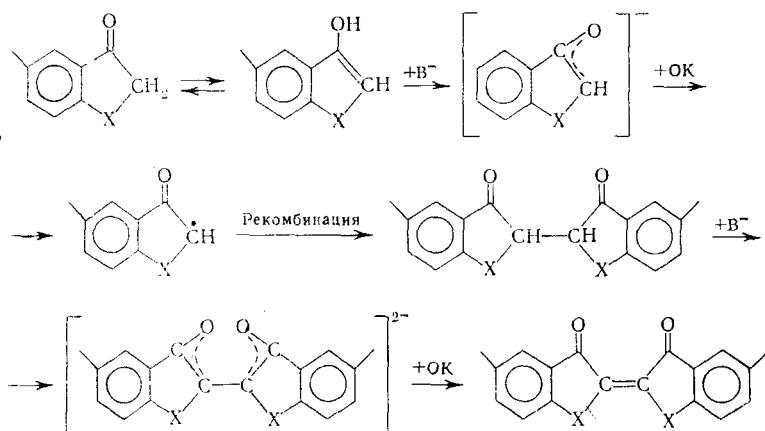
Рис. 11. Термическая и термоокислительная деструкция растворимых полифенилацетиленов, полученных при 150°^{3, 4} и 400°^{1, 2}; 2, 3 — синтез в присутствии O₂, 1, 4 — синтез в вакууме. В точке а полимер теряет плавкость и растворимость

Наряду с вышеуказанным методом получения растворимых ПСС, большое значение приобретает недавно разработанный принцип обратимого превращения нерастворимых полимеров в растворимые путем окислительно-восстановительных реакций в полисопряженных олигомерах и полимерах^{46, 47}.

Этот метод аналогичен кубовому способу крашения. Первыми представителями «кубовых» полимеров являлись полилиндигоиды. Синтез полилиндиго и политиоиндиго был осуществлен с использованием метода окислительной поликонденсации^{42, 46, 47}.



Основываясь на данных спектров ЭПР, полученных в ходе процесса, и исследования продуктов, образующихся при обрыве растущих цепей на стабильном радикале (1,1-дифенил-2-пикрилгидразиле), можно предложить следующий механизм окислительной полимеризации индооксила и его аналогов⁴²:



где B- основание, OK - окислитель (O_2 и др.)

Полииндиго и политиоиндиго представляют собой олигомерные ПСС с $M_n = 4000$ и обладают обычными для этого типа веществ магнитными и полупроводниковые свойствами. Наряду с этим, полимерные индигоиды (особенно политиоиндиго) отличаются высокой термостабильностью (до 400—500°) и легко восстанавливаются гидросульфитом в лейкоформу, растворимую в водно-щелочном растворе. При окислении лейкоформы на воздухе снова образуется полииндиго. Эти переходы обратимы⁴². Кубовое крашение полимерными индигоидами позволяет повысить термостабильность и прочность ряда синтетических волокон (рис. 12). Наряду с этим, полииндигоиды перспективны для получения теплостойких покрытий и в качестве смол, обладающих электронообменными и катализитическими свойствами.

В связи с вышесказанным приобретают большую актуальность работы, направленные на изыскание новых путей синтеза растворимых оли-

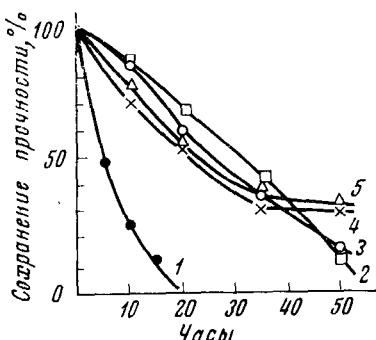


Рис. 12. Прочность волокна на основе бициклического лактама и капролактама на воздухе при 200°: 1 — контрольный образец; образцы стабилизированные: 2 — тиоиндиго, 3 — индиго, 4 — политиоиндиго, 5 — полииндиго

гомерных карбо- и гетероариленов, например, олигоариленазометинов^{48, 49}, олигоариленацетиленов^{50, 51} и ряда других полисопряженных олигомеров.

2. Превращение полисопряженных олигомеров в сетчатые полимеры

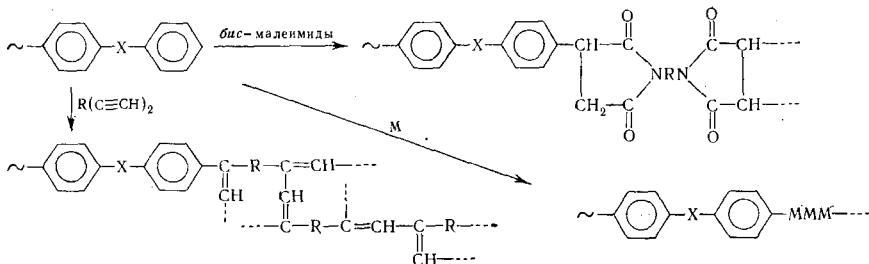
Переход от полисопряженных олигомеров к полимерным материалам и изделиям требует создания рациональных методов, позволяющих осуществлять на стадии переработки превращение плавких композиций в термостойкие продукты, обладающие комплексом заданных физико-механических свойств.

Рассмотрим наметившиеся к настоящему времени пути «отверждения» ПСС.

a. Взаимодействие полисопряженных олигомеров с соединениями, содержащими кратные связи.

В ряде работ показано, что полиарилфенилены, полиарилены и полигетероарилены, содержащие парамагнитные центры, способны при 150—200° к спонтанной трехмерной блок-сополимеризации с *p*-диэтилbenзолом и *bis*-малеимидами ароматических диаминов или их аналогами («квазирадикальная блок-полимеризация»)^{52—56}.

При этом содержащие ПМЦ полисопряженные олигомеры инициируют полимеризацию электроно-акцепторных мономеров^{25, 54, 56, 57}:

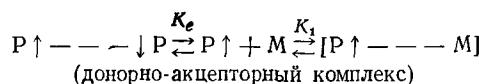


где X = *C₆H₄*, *N=N*, >*CO*, >*SO₂* и др.; R = арилен; M — мономер

Открытие этой, специфической для ПСС, реакции позволило осуществить синтез термостойких растворимых и пространственно-сетчатых блок-сополимеров. При этом были подобраны такие системы совместимых ПСС и мономеров (в ряде случаев ПСС — мономер-растворитель),

композиции на основе которых обладали текучестью при повышенной температуре, необходимой для формования изделия. Следует обратить особое внимание на то, что «отверждение» композиции за счет квазирадикальной блок-сополимеризации не требует применения специальных катализаторов и не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов, могущих усложнить технологию переработки и ухудшить свойства материала.

Исследование механизма квазирадикальной блок-сополимеризации было проведено на системах полифенилацетилен — малеиновый ангидрид и полифенилацетилен — метилметакрилат^{56–58}. Методом ЯМР было показано, что первичным актом является образование КПЗ между полисопряженным олигомером и мономером:

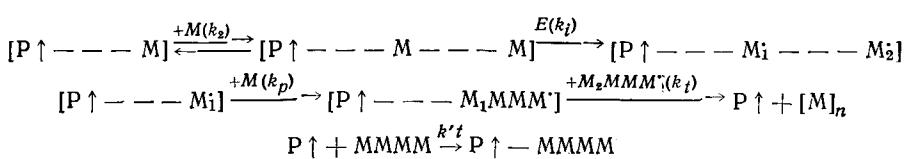


где $\text{P} \uparrow \cdots \downarrow \text{P}$ — ассоциированные макромолекулы полифенилена, содержащие парамагнитные центры (символ \uparrow означает наличие неспаренных электронов), M — молекула мономера, P — полисопряженный полимер.

Образование комплекса $[\text{P} \uparrow \cdots \text{M}]$ возможно лишь при условии плотной «упаковки» ПСС и мономера и повышенной электрофильности последнего. Поэтому лимитирующее полимеризацию π -комплексообразование при прочих равных условиях зависит от структуры и конфигурации ПСС и мономера.

Толчком к началу реакции является, по всей вероятности, термическое возбуждение компонентов реакционной смеси в бирадикальное состояние, с последующей изомеризацией в монорадикалы, которые и ведут цепную полимеризацию в контакте с поверхностью частиц ПСС. Образование блок-сополимера, по-видимому, есть следствие обрыва или передачи растущей цепи.

В первом приближении такой механизм процесса можно выразить схемой:

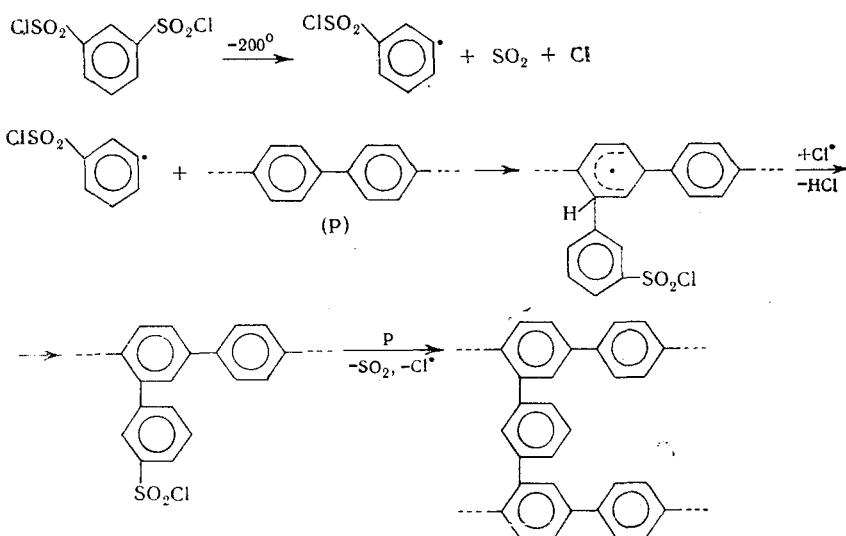


Основываясь на этой схеме, легко предсказать, что при повышении температуры и проведении реакции в гомогенном расплаве или растворе выход блок-сополимера должен увеличиваться. В том случае, когда в качестве катализатора используется нерастворимая полимерная полисопряженная система, например, пиролизат фенольноформальдегидного резита^{55, 59} и процесс проводится при умеренной температуре ($\leq 100^\circ$), образуется стереорегулярный гомополимер. Кроме того, из схемы следует, что скорость реакции должна быть пропорциональной концентрации ПСС в степени $n < 1$ и концентрации мономера в степени $n > 1$. Все эти предположения находятся в хорошем согласии с опытом²⁹. Применение растворимых и плавких композиций полиариленов с различными сшивающими агентами в качестве связующих для пластиков, армированных углеродными или асбестовыми волокнами, позволяет получать

теплостойкие материалы, пригодные к длительной эксплуатации при $300-350^\circ$ ²⁰. Такие полимерные системы перспективны также для создания теплостойких покрытий и kleев.

б. Образование сеток в полисопряженных олигомерах при радикальном замещении

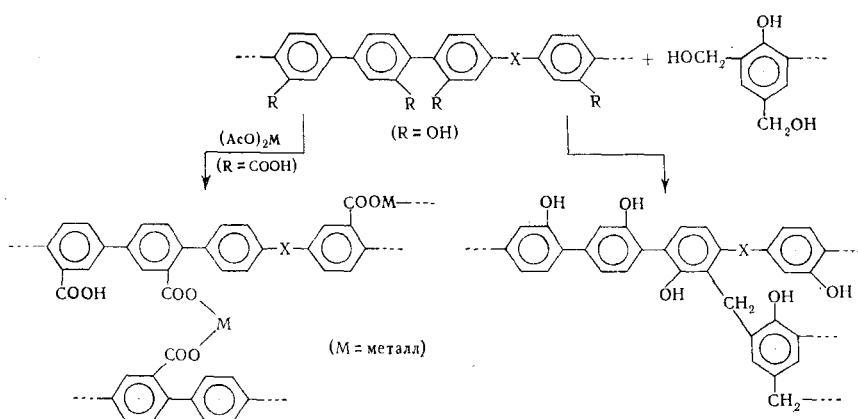
Этот метод основан на взаимодействии ПСС с арильными радикалами, образующимися при высокотемпературной ($150-200^\circ$) деструкции ароматических дисульфохлоридов и некоторых других соединений. Из большого числа возможных сшивывающих агентов практическое значение получили *p*- и *m*-фенилендисульфохлориды⁶⁰.



Недавно было предложено эту реакцию использовать для синтеза олигофенилена ($M_n = 1775$) и последующего его сшивания при переработке⁶¹. Реакция сопровождается хлорированием и отщеплением побочных продуктов, что в ряде случаев затрудняет переработку и делает этот метод менее перспективным по сравнению с методом квазирадикальной блок-сополимеризации. Тем не менее, с применением дисульфохлоридов бензола и дополнительной термообработки получены высокопрочные асбо- и углепластики^{60, 61}.

в. Превращение полисопряженных олигомеров в пространственно-сетчатые полимеры за счет реакций функциональных групп

Гидроксил- или карбоксилсодержащие полифенилены и полизофенилены реагируют с метилольными производными фенолов, фенольно-формальдегидными резолами, эпоксидными олигомерами, солями металлов и т. п. с образованием неплавких термостойких «сшитых» полимеров:



Этот метод «отверждения» ПСС имеет некоторые преимущества по сравнению с радикальным замещением (например, отсутствие химически агрессивных продуктов реакции), но требует наличия функциональных групп в макромолекулах ПСС. Известные способы синтеза карбоксильных олигомеров рассчитаны на применение в качестве исходного сырья ароматических или гидроароматических углеводородов. Для их превращения в полимеры, способные к «отверждению» при взаимодействии с указанными конденсирующими реагентами, необходимо введение в ароматические ядра гидроксильных⁶¹, карбоксильных² или аминогрупп.

В связи с вышеизложенным значительный интерес представляет описанная выше реакция полидеазотирования ароматических бис-диазониев, позволяющая непосредственно переходить к олигоариленам и олигогетероариленам, содержащим практически любые функциональные группы в полисопряженных макромолекулах, и осуществлять их превращение в различные типы сетчатых полимеров^{2, 42}.

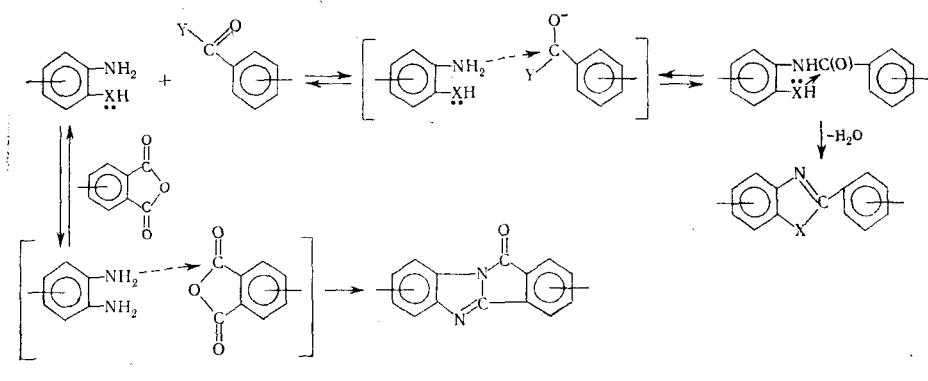
3. Синтез высокомолекулярных полисопряженных полимеров

Основываясь на представлениях химии полисопряженных полимеров, можно утверждать, что создание высокомолекулярных ПСС возможно лишь тогда, когда преодолеваются трудности роста цепей непрерывного полисопряжения. Такой результат может быть достигнут при условии максимального исключения π -электронной делокализации по большим фрагментам макромолекул в стадии роста цепи, так как только в этом случае уменьшаются возможности межмолекулярной агрегации и инактивации реакционного центра (см. выше). В тех случаях, когда ставится цель получения растворимого высокомолекулярного полисопряженного вещества, необходимо, кроме того, конструировать макромолекулы таким образом, чтобы они содержали разрыхляющие группы или разнородные фрагменты, препятствующие плотной упаковке цепей.

Наиболее просто поставленные задачи решаются для «насыщенных» высокополимеров, способных переходить в ПСС за счет реакций внутримолекулярного отщепления^{2, 48}. Примерами такого рода процессов могут служить: термоокислительная дегидратация полисахаридов, дегидроциклизация полиакрилонитрила, дегидрохлорирование поливинилхлорида, дегидратация поливинилового спирта и т. д.

Значительно позже (с 1960 г.) аналогичный прием был применен к процессам поликонденсации, приводящим к получению полипиромеллитимида и ряда других полигетероциклоариленов (см. например⁶³), а с 1966 г.— к синтезу фенилзамещенных полифениленов^{27, 29}. В процессе синтеза полигетероциклоариленов при росте цепи образуются соединения (например, поликарбоксиамиды, поли-*o*,*o*-карбоксиаминоимиды и др.), в которых π -электронное сопряжение ограничивается ароматическими ядрами и непосредственно с ними связанными группами. Поэтому проведение поликонденсации в мягких условиях при 20—70° в сильно полярных средах позволяет на первой стадии получать высокомолекулярные цепи, которые затем превращаются в высокополимерные ПСС по реакциям внутримолекулярной циклизации и отщепления. Такой переход может быть осуществлен при синтезе или последующей переработке форполимера в изделие.

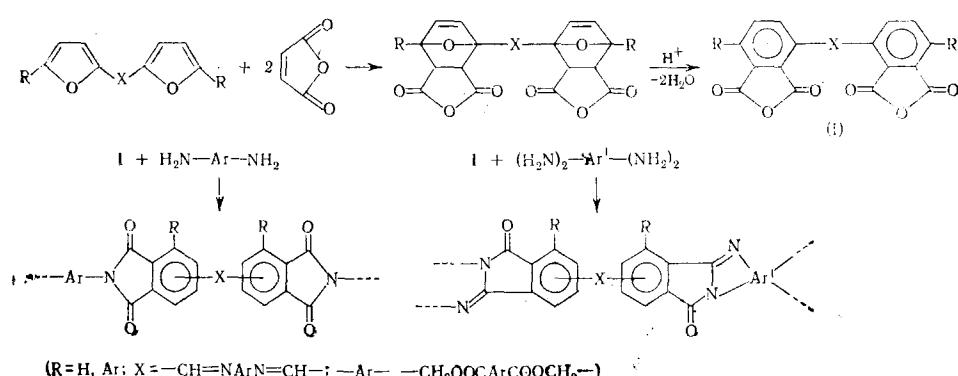
Для получения растворимых, практически полностью циклизованных полигетероциклоариленов необходимо вводить в цепи разрыхляющие группы, например, фенильные. Таким путем были синтезированы ароматические полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы, полиимидазопирролоны, полибензимидазобензофенантролины, полихиноксалины и многие другие полигетероарилены^{17, 63}. Общность принципа, положенного в основу синтеза высокополимеров с сопряженными ароматическими и гетероциклическими ядрами иллюстрируется схемой:



Перспективным направлением в области полигетероциклических ПСС является синтез растворимых полиимидазопирролонов, полибензимидазобензофенантролинов (пирронов) и полихиноксалинов полуустничной, лестничной и блок-лестничной структуры^{1, 17}.

Из растворов пирронов получены прочные высокотермостойкие волокна, пленки, пенопласти, устойчивые в инертной атмосфере до 800° и не изменяющие физико-механические свойства при облучении с дозой 10⁴ мегарад^{16, 17}.

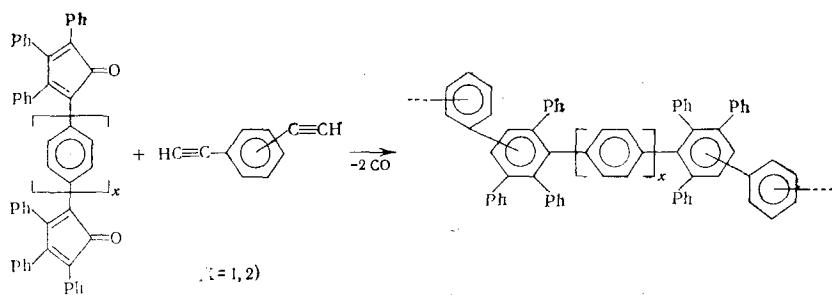
Для развития химии полигетероариленов интересен недавно описанный метод синтеза полиимидов и полиимидазопирролонов с применением ароматизированных *бис*-аддуктов малеинового ангидрида и различных *бис*-диенофильных соединений, например⁶⁴:



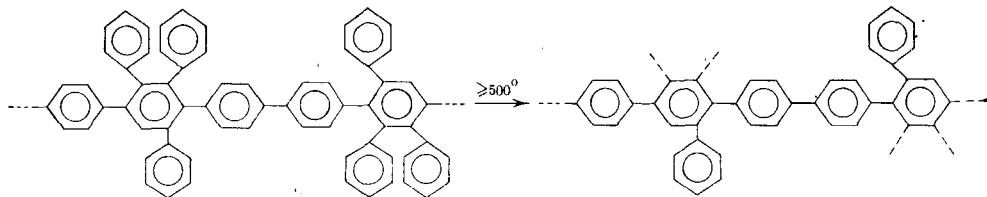
Исследование циклополиконденсации диангидридов тетракарбоно-вых кислот с ди- и тетраминами^{64, 65} показало, что наиболее полная циклизация достигается при проведении процесса в одну стадию в среде полифосфорной кислоты при 200–250°. По-видимому, при внутримолекулярной циклизации предварительно полученных полiamидокислот и, особенно, полiamиноамидов малая подвижность структурных элементов цепи затрудняет контакт реакционных групп, что ограничивает развитие цепи сопряжения и повышает долю слабых связей в полимере. С другой стороны, двухстадийная циклополиконденсация практически мало пригодна для получения толстослойных изделий, склеивания монолитных материалов и производства армированных пластиков, так как процесс циклизации протекает при сравнительно высокой температуре и сопровождается выделением летучих продуктов. В связи с этим большую актуальность приобретает проблема получения растворимых, но достаточно высокомолекулярных гетероциклоцепных ПСС. Этим условиям удовлетворяют полимеры, содержащие фрагменты, нарушающие симметрию структуры и уменьшающие плотность упаковки макромолекул^{6, 63}. Интересные возможности открывает применение «реакционных пластификаторов», облегчающих течение пирронов и их сшивание в условиях литья под давлением, прессования⁶⁶, а также использование для переработки пирронов их олигомерных аналогов.

В последнее время, наряду с высокомолекулярными ПСС гетероциклоцепного типа, все большее значение приобретают ароматические карбокиклоцепные ПСС.

Так было показано, что полиприсоединение ароматических диацетиленовых углеводородов (например, *p*-диэтинилбензола) к бис-тетрафенилциклопентадиенонам (тетрациклонам) в среде толуола при 180–250° с количественным выходом приводит к слабо окрашенному аморфному растворимому в бензole полифенилполифенилену¹⁴.



Молекулярный вес фенилированного полифенилена составляет 20 000—100 000. Полимер теряет 30—35% веса в атмосфере азота при 575°, переходя в нерастворимый продукт коричневого цвета, устойчивый до 800° в инертной среде. При этом протекают реакции дефенилирования и сшивания¹⁴.



В процессе термообработки и дефенилирования в полимере появляются парамагнитные центры, и он приобретает повышенную электропроводность.

Наблюдаемые закономерности легко объяснить, если учесть, что ароматические ядра в полифенилполифениленах антикопланарны, и поэтому сопряжение распространяется не более чем на два бензольных кольца. В результате этого создаются благоприятные условия для получения высокомолекулярного полимера, который сам по себе не должен рассматриваться как термостойкий. Однако при термолизе, вследствие отщепления объемных групп, изменяется конформация цепи и образуется более копланарно построенный, полисопряженный полифенилен, чем и обусловливаются термостойкость и другие свойства конечного материала. Таким образом, пример с фенилированным полифениленом по смыслу аналогичен весьма многочисленным фактам, известным для различных полигетероариленов и гетероциклоцепных полимеров.

Все это в совокупности с ранее рассмотренными данными дает основание говорить об определяющей роли полисопряжения в процессах формирования термостойких полимеров и их последующих превращениях при энергетических воздействиях.

IV. РОЛЬ ПОЛИСОПРЯЖЕНИЯ В ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

За пятнадцать лет, прошедших со времени первой публикации, обосновавшей концепцию полисопряжения и ее приложение для синтеза термостойких и полупроводниковых полимеров², пройден большой путь и достигнуты весьма значительные результаты.

В настоящее время растет число исследователей, склоняющихся к принятию этих представлений и опирающихся на них при разработке рациональных путей получения полимерных материалов, обладающих высокой прочностью и термостойкостью (см. например, ^{48, 67, 68}).

Однако в ряде работ ^{69, 70} проблема термостойкости полимерных веществ рассматривается без учета π-электронной интра- и интермолекулярной делокализации, т. е. в отрыве от основных представлений химии и физики полисопряженных систем. В этих исследованиях учитывается различие химической природы циклов и других групп в звеньях, конформация цепей и межмолекулярное взаимодействие в исходных полимерах. При этом полностью игнорируется роль π-электронной делокализации (сопряжения) по фрагментам или цепи макромолекул и ее вклад в межмолекулярное взаимодействие и надмолекулярное структурообразование полимерных веществ; кроме того, не учитывается, что термо-

стойкость материала во многих случаях определяется не столько природой исходного полимера, сколько структурой полимерного продукта, образующегося при тепловых или иных энергетических воздействиях. Между тем, как показано выше, именно электронная делокализация в цепях исходного полимера и продуктов его термических превращений определяет внутреннюю энергию и стабильность материала в жестких условиях переработки и эксплуатации.

Следует особенно учитывать, что при высокотемпературных воздействиях в органическом полимере протекают сложные химические и структурные превращения, обусловливающие: 1) развитие фрагментов конденсированных ароматических или гетероароматических циклов, а, следовательно, снижение внутренней энергии и повышение термостабильности системы и 2) связанное с этим увеличение жесткости макромолекулярных цепей и образование пространственно-сетчатых полисопряженных структур.

Процессы второй группы сопровождаются ростом контракции и внутренних напряжений и активируют локальный термокрекинг наиболее напряженных связей. Таким образом, наблюдаемые при высокотемпературном воздействии химические и структурные превращения в полимере создают предпосылки для образования реакционноспособных σ -радикалов, подобно тому, как это имеет место при механической деструкции макромолекулярных веществ⁷¹.

Структурирование и накопление σ -радикалов, по-видимому, и есть основная причина невысокой стабильности многих циклоцепных полимеров при высокотемпературных термоокислительных воздействиях. Для таких систем термоокисление инициируется реакциями образующихся σ -радикалов, «замороженных» в сетке, с кислородом на поверхности образца. Тепло, выделяющееся при этом взаимодействии, активирует соседние связи и группировки к последующему развитию деструктивных процессов. Кроме того, из-за ограниченной молекулярной подвижности сетки часть тепла, выделяющейся при взаимодействии кислорода с радикалом, не успевает рассеиваться на тепловые колебания решетки и может излучаться в виде хемилюминесцентного свечения⁷², также активирующего развитие термоокисления, подобно тому, как это недавно было показано для хемилюминесцентного инициирования полимеризации⁷³.

Не исключено также, что в этом процессе определенную роль играют «горячие» радикалы⁷⁴. Тепловыделение и автокатализический характер высокотемпературного окисления жестких сетчатых полимеров (ПСС), возможно, и обусловливает экспериментально наблюдаемое тепловое воспламенение термолизованных резитов²⁴. В пользу этого предположения свидетельствует рассмотренная выше корреляция роста плотности и падения молекулярной подвижности структурирующегося термолизата с нарастанием степени превращения и скорости термоокисления, а также каталитическая активность термолизованных при 450° образцов резита в реакциях радикальной полимеризации. Отмечавшаяся нами потеря воспламеняемости и каталитической активности после блокирования активных центров указанных веществ²⁴ также подтверждает предложенную гипотезу.

Представления и экспериментальные факты, рассмотренные в настоящей статье, позволяют сделать вывод, что успех в области синтеза органических полимеров с высокой термоокислительной стойкостью не может быть достигнут на базе жесткоцепных, лестничных, паркетных или сетчатых структур, не включающих фрагментов, повышающих тепловую подвижность молекулярного каркаса. Как известно, в настоящее

время часто основываются на прямо противоположной точке зрения по этому вопросу.

Концепция полисопряжения и представления химии и физики полисопряженных систем применимы и к ароматическим карбо- и гетероцептным полимерам. Обычно такие вещества как фенольноформальдегидные резиты, ароматические полиамиды, полиимиды и т. п. рассматриваются как насыщенные полимеры, включающие разделенные теми или иными группами ароматические циклы. Такие полимеры по прочности и термостойкости превышают ациклические аналоги и в ряде случаев (полипиромеллитимида) близки к полифениленам и полициклогетероариленам, содержащим большие фрагменты непрерывного сопря-

ТАБЛИЦА 2

Полисопряжение в ароматических полиамидах⁷⁵

№ № образцов	Строение молекулы	$\eta_{уд.}$	Длинноволновая полоса поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$	Концентрация ПМЦ, $10^{-16}, \text{спин/г}$
1	Бензанилид	—	276	не обнаружено
2	Терефталамид	—	304	не обнаружено
3	<i>m</i> -фениленанилид	—	300	не обнаружено
4	Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	0,88	280	4,6
5	Поли- <i>m</i> -фенилентерефталамид	0,58	300	8,2
6	Поли- <i>p</i> -фениленизофталамид	1,22	305	9,2
7	Поли- <i>p</i> -фенилентерефталамид	1,27	330	16,0
8		0,04	314	2,2
9		0,14	318	5,6
10	Поли- <i>p</i> -фенилентерефталамида различного молекулярного веса	0,35	330	12,3
11*		1,27	330	16,0
12*		1,27	330	24,6

* Образцы 11 и 12 получены осаждением полимера 7 из разбавленного раствора в серной кислоте (осадитель — вода и этиленгликоль, соответственно). При этом степень кристалличности полимера значительно снижалась.

жения. Отсюда делается вывод, что термостойкость органических полимеров определяется наличием стабильных циклов и связанных с этим жесткостью макромолекулярных цепей^{14, 69, 70}. Такие представления вряд ли затрагивают основную суть явления, хотя и отражают некоторые ее следствия.

Недавние квантово-химические и спектральные исследования показали, что ароматические полиамиды, полиимиды и другие типы полигетероариленов относятся к полисопряженным полимерам (ПСС)⁷⁵. При

этом наличие мостиковых CH_2 , O , $\text{C}=\text{O}$, SO_2 групп не исключает π -электронную делокализацию по протяженным фрагментам макромолекулы⁷⁵. Для указанных полимерных веществ были найдены высокие значения π -электронного обменного взаимодействия по цепи, батохромные сдвиги в УФ-спектрах поглощения при росте длины макромолекулы, а также характерный для ПСС узкий синглет в ЭПР-спектре с *g*-фактором свободного электрона, растущий по интенсивности с увеличением молекулярного веса (табл. 2, 3).

В этих же работах установлено, что наличие *m*-замещенных ароматических звеньев (например, в полизофтalamидах), так же, как и наличие электроноакцепторных мостиковых групп в аминной компоненте, снижает эффект полисопряжения вследствие изменения электронной

ТАБЛИЦА 3

Длинноволновые полосы поглощения полиамидов различного строения⁷⁵

№ № пп	Полиариленамиды	Длинноволновая полоса поглощения, $\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$
1		304
2		280
3		330
4		345
5		300
6		305
7		280
8		360
9		330
10		320
11		330
12		300
13		320
14		305
15		330
16		330
17		310
18		300
19		290
20		330

конфигурации молекул. Все это соответствует имеющимся представлениям о полисопряжении и свойствах ПСС^{18, 41, 76}.

Интересно отметить, что теплостойкость и ряд физических свойств ароматических полиамидов и полиимидов коррелируют с их эффективным сопряжением, на что неоднократно обращалось внимание (см., например,^{17, 18, 22}). В полимерах с разобщенными ароматическими или гетероароматическими ядрами, так же как и в ряде насыщенных ациклических полимеров, способных при энергетических воздействиях к элиминированию групп, в исходном состоянии эффект полисопряжения может не проявляться. Однако при различных энергетических воздействиях такие системы превращаются в ПСС с более или менее существенными структурированием и контрактацией, зависящими от природы и структуры полимерного вещества и условий обработки.

Итак, мы обращаем внимание на роль полисопряжения — электронной делокализации по протяженным фрагментам макромолекул и их ассоциатам, которая, по нашему мнению, определяет термостойкость и другие свойства полимеров. Это не значит, конечно, что автор отрицает обсуждавшуюся в литературе связь между структурой звена наличием так называемых «слабых связей» и термостойкостью, или влияние жесткости цепи на деструктивную стойкость и прочность полимеров. Однако все это не представляется нам основой, которая могла бы быть принята для понимания специфики деструкции высокотермостойких полимеров и разработки путей их направленного синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. Вузов, сер. Химия и хим. технол., 1958, № 4, 122.
2. А. А. Берлин, Хим. пром., 1960, 375; 1960, 444; 1962, 880.
3. А. А. Берлин, Материалы Симпозиума в Варне «Полимеры 1973», 1973, стр. 31—42, Plaste und Kautschuk, 21, 486 (1974).
4. В. Н. Веденев, Л. В. Гурвиц, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, «Энергия разрыва химических связей», Изд. АН СССР, М., 1962.
5. А. А. Тагер, Физическая химия полимеров, «Химия», М., 1968, стр. 23—24.
6. А. А. Berlin, J. Macromol. Sci., A5, 1187 (1971), Высокомол. соед., 13, 2429 (1971).
7. Е. М. Шусторович, Электронное строение молекул с кратными связями в основной цепи, «Наука», М., 1967.
8. К. А. Анорианов, Полимеры с неорганическими главными цепями, «Наука», М., 1962.
9. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, «Наука», М., 1966.
10. А. А. Берлин, В. П. Парини, Усп. химии, 18, 768 (1949); Хим. наука и пром., 1, 44 (1956).
11. Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грэхема, «Мир», М., 1965.
12. L. A. Wall, SPE Journ., 1960, 810.
13. Р. М. Асеева, З. С. Смуткина, А. А. Берлин, В. М. Касаточкин, в сб. Структурная химия углерода и углей, «Наука», М., 1969, стр. 161.
14. J. K. Still, F. W. Harris, R. O. Rakutis, H. Mukamal, J. Polymer Sci., B4, 791 (1966).
15. А. А. Берлин, М. Г. Чайсер, в сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 256.
16. F. A. Arnold, J. Polymer Sci., B7, 749 (1969).
17. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, Г. М. Шамраев, Усп. химии, 40, 513 (1971).
18. А. А. Берлин, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель и др., Химия полисопряженных систем, «Химия», М., 1972.
19. Я. М. Фрейманис, Труды II Совещ. по органическим полупроводникам «Зинанте», Рига, 1968, стр. 63.
20. А. А. Berlin, J. Polymer Sci., C29, 187 (1969).
21. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 59, Высокомол. соед. A13, 276 (1971).
22. А. А. Берлин, Г. В. Белова, в сб. Успехи химии и физической химии полимеров, «Химия», М., 1970, стр. 3.
23. Г. В. Белова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1970.
24. В. В. Яркина, Кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1968.
25. А. А. Берлин, А. П. Фирсов, В. В. Яркина, Высокомол. соед., B10, 724 (1968).

26. А. А. Берлин, А. А. Иванов, И. И. Миротворцев, М. А. Суханов, ДАН, 216, 833 (1974).
27. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, Высокомол. соед., Б9, 423 (1967).
28. В. А. Григоровская, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1970.
29. N. Biloš, L. I. Müller, J. Macromol. Sci., A1, 183 (1967); A3, 501 (1969).
30. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, Р. Р. Шифрина, Высокомол. соед., А9, 2219 (1967).
31. М. Г. Чайсер, М. И. Черкашин, М. Я. Кушнерев, Т. И. Процук, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А10, 916 (1968).
32. М. Г. Чайсер, кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1968.
33. P. Teyste, A. C. Korn-Girard, J. Polymer Sci., A2, 2849, (1964).
34. P. Kovacic, F. W. Goch, C. E. Stephan, Там же А2, 1193 (1964).
35. А. В. Рагимов, С. М. Садых-Заде, Г. Ш. Закиров, А. А. Берлин, Высокомол. соед. (в печати).
36. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Высокомол. соед., 8, 1976, (1966); А10, 1578, 2310 (1968).
37. В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, А. А. Берлин, в сб. Доклады Юбилейной сессии по полимерам ИХФ АН СССР, изд. ИХФ АН СССР, М., 1970, стр. 140.
38. А. А. Berlin, А. А. Ivanov, J. J. Mirotovtsev, J. Polymer Sci., C40, 175 (1972).
39. А. А. Берлин, А. А. Иванов, И. И. Миротворцев, М. А. Суханов, В. Н. Тимохов, Высокомол. соед., А16, № 9 (1974).
40. И. И. Миротворцев, Кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1973.
41. Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, А. А. Берлин, Высокомол. соед., 4, 662 (1962).
42. А. А. Берлин, Высокомол. соед., А15, 256 (1973).
43. Hayama Shigeru, Nino Shago, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 357 (1974); перевод Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1974, № 23, 11.
44. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомол. соед., 5, 331 (1963).
45. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изд. АН СССР, сер. хим., 1967, 2953.
46. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. Н. Зеленецкий, Высокомол. соед. А10, 2076 (1968).
47. А. А. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1864, 1970, 1168.
48. G. E. D'Allelio и др., J. Macromol. Sci., A3, 411 (1969).
49. Б. Э. Давыдов, Ю. В. Коршак, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 204.
50. И. Л. Котляровский, Л. Б. Фишер, А. Л. Слинкин, А. А. Дулов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, 950.
51. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомол. соед., 2, 1824 (1960).
52. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Там же, 1, 1817 (1959).
53. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изд. АН СССР, сер. хим., 1962, 1312.
54. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, ДАН, 140, 368 (1961); Высокомол. соед., 8, 736 (1966).
55. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, Высокомол. соед., Б9, 91 (1967) Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2065.
56. И. Д. Калихман, Б. Г. Задонцев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А11, 1318 (1969).
57. А. А. Берлин, М. В. Божилова, Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, И. М. Понайотов, Там же, А14, 1906 (1972).
58. М. В. Божилова, Кандид. диссерт. ИХФ АН СССР, М., 1972.
59. А. А. Берлин, Изв. Вузов, сер. Химия и химич. технол., 1974 (в печати).
60. J. F. L. Ehlers, R. L. Buchenauer, I. L. Burkett, J. Polymer Sci., A-1, 5, 1802 (1967).
61. J. R. Ensor, F. Long, R. J. Roberts, British Polymer J., 2, 1264 (1970); перевод Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1971, № 12, 11.
62. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 1, 2057 (1963).
63. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры «Наука», М., 1968.
64. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Высокомол. соед. Б10, 315 (1968); Сб. препринтов симпозиума, Будапешт, 1969 г. т. 1, стр. 18, Франц. пат. 2080900 (7/I—1970); «Listes», № 47, 26/XI—1971, № 21, 25/V—1973.
65. Б. И. Западинский, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1972.
66. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Авт. свид. СССР, 275376; Бюлл. изобр., 1970, № 22.
67. J. Champetier, Chim. Ind.—gen. Chim., 104, 2290 (1971); перед Экспресс-информация «Термостойкие пластины», 1972, № 9, 1.
68. J. Fontan-Janes, J. B. Bade, H. Urrutia, J. de Abayo, Chim. Ind.—Gen. Chim., 104,

- 2551 (1971); перевод Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1972, № 14, 1.
69. В. В. Коршак, В. С. Виноградова, Усп. химии, 37, 2024 (1968).
70. Д. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», М., 1971.
71. К. Симонеску, К. Опреа, Механохимия высокомолекулярных соединений. «Мир», М., 1970.
72. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, А. П. Постников, П. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Р. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966.
73. А. А. Берлин, Р. Ш. Френкель, ДАН, 214, 839 (1974).
74. Ф. Годеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», М., 1966.
75. В. Кособуцкий, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структур. химии, 12, 822 (1971).
76. А. А. Овчинников, Н. Н. Украинский, Г. Ф. Кренцель, Усп. физ. наук, 108, 81 (1972).

Институт химической физики, АН СССР,
Москва
