

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени академика С. П. КОРОЛЕВА



Н. В. Афанасьев

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ  
ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

(обзор литературы)

С а м а р а 1 9 9 5

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

АМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С. П. КОРОЛЕВА

*Н. В. АФАНАСЬЕВ*

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*(обзор литературы)*

САМАРА 1995

УДК 678.01:536.495

**Термостойкость полимерных материалов:** Учеб. пособие / Н. В. Афанасьев. Самар. гос. аэрокосм. ун-т. Самара, 1995. 24 с.

ISBN 5-230-16976-1

Дан обзор имеющихся литературных данных по определению термостойкости полимерных материалов. Рассмотрены факторы, влияющие на термостойкость полимеров и материалов на их основе.

Пособие предназначено для студентов специальностей 200500, 131500, 101400, 101200, 130200, 130400, 130500.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр.: 42 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королева

Рецензенты: кафедра материаловедения электронной техники Московского государственного института электроники и математики (технического университета);  
док. техн. наук, проф. кафедры механики Российского химико-технологического ун-та им. Д. И. Менделеева  
О. Ф. Шленский

---

---

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов теплового разрушения полимерных материалов, вызванных воздействием тепловых потоков большой интенсивности, связано с практическими запросами современной техники. Многие химические технологии основаны на быстром нагреве исходных продуктов и веществ: переработка угля, терморасщепление графита, крекинг нефтепродуктов, пиролиз древесины, торфа, сланцев и т. п. Быстрый нагрев вещества происходит при горении и взрыве, обработке в инфракрасных печах, плазмохимических реакторах, гелиоустановках. Новые технологические приемы в машиностроении основаны на интенсивном нагреве материалов лучами лазера, потоками электронов. Мощные радиационные излучатели используют для термической закалки и упрочнения поверхностей изделий. Интенсивному тепловому воздействию подвергаются поверхности авиационно-космических аппаратов и их пусковых установок.

Многие проблемы и аспекты описания теплового разрушения полимерных материалов и его предупреждения подробно разработаны как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Изучено взаимодействие материалов с набегающими высокотемпературными потоками (работы М. К. Адамса, Ю. В. Полежаева, В. С. Авдуевского и др.). Выполнены исследования по термодинамике и кинетике процессов деструкции полимерных материалов и композитов (Н. Грасси, Х. Савада, Ван Кревелен, С. Мадорский и др.). Вместе с тем вопросам микрокинетики процессов термоллиза полимеров и композитов на их основе в условиях далеких от равновесных до последнего времени не уделялись достаточного внимания.

---

---

## 1. ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Развитие современной микроэлектроники, электротехники, самолетостроения и космонавтики вызвало необходимость создания полимерных материалов, отличающихся повышенной термостойкостью [1].

Жесткие требования к материалам предъявляются космической техникой. Тепловая защита летательных аппаратов должна противостоять кратковременному действию температур до  $5000^{\circ}\text{C}$ . Это достигается применением полимеров, которые при пиролизе приобретают структуру, обеспечивающую минимальную теплопроводность и достаточную прочность [1—3].

Используемые в технике полимерные материалы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие не только полимер, но и наполнители, стабилизаторы, пластификаторы, красители, отвердители и т. д. Это вызывает необходимость изучения их влияния на термическую стойкость полимерных композиционных материалов [2, 3]. Во многих случаях проблема повышения термостойкости полимеров связана с наличием различных дефектов и примесей в полимерах. Например, структура реального полимерного материала отличается от идеальной, рассматриваемой в теории.

Различают природные и синтетические полимеры — высокомолекулярные соединения с характерным цепным строением макромолекул. Механические свойства древесины, хлопка, льна обусловлены значительным содержанием в них высокомолекулярного полисахарида — целлюлозы. Торф, бурый уголь, каменные угли представляют собой продукты геологического превращения растительных тканей, главным образом целлюлозы и лиг-

нина, и также должны быть отнесены к высокомолекулярным соединениям. Достаточно полная классификация синтетических полимеров по различным признакам приведена в работах [1,4—6]. В основу химической классификации высокомолекулярных соединений В. В. Коршаком [5] положено строение основного звена макромолекулы. По этому признаку все полимеры делятся на гомо- и гетероцепные полимеры.

К числу гомоцепных полимеров относятся карбоцепные полимеры, макромолекула которых построена из атомов углерода. В зависимости от строения основной цепи макромолекулы карбоцепные полимеры, в свою очередь, можно разбить на линейные карбоцепные и карбоциклоцепные полимеры. Возможны полимеры смешанного типа, содержащие в цепи как циклы, так и алифатические группировки.










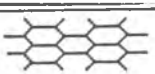
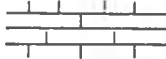

Гетероцепные полимеры, содержащие в цепи макромолекулы наряду с атомами углерода атомы азота, кислорода, серы и других элементов, также можно разбить на два класса: линейные гетероцепные полимеры (полиэфиры, полиамиды и другие) и гетероциклоцепные полимеры, содержащие в цепи гетероциклы (политиазолы, полиоксадиазолы и др.).

По строению полимерной цепи все полимеры делят на линейные, разветвленные, являющиеся растворимыми и (или) термопластичными, и сшитые сетчатые, которые можно определить как полициклические структуры, в которых циклы связаны поперечными мостиками, сконденсированы или соединены между собой, образуя спироциклические системы [7, 8]. Сетчатые полимеры отличаются друг от друга формой и размером молекул, а также структурой. Основные типы полимерных структур приведены в табл. 1 [7].

Полимеры, обеспечивающие стабильную работу изделий при повышенных температурах, называются термостойкими [9].

К числу термостойких относятся фторсодержащие полиолефины; линейные полимеры с ароматическими карбоциклами в цепи; ароматические полимеры с функциональными группами в цепи; гетероциклические цепные полимеры; полибензгетероциклические, а также лестничные полимеры.

Основные типы полимерных структур

Тип полимера	Разновидности полимерных структур	Условное обозначение
Линейные	Линейные с прямой цепью (карбин)	
	Линейные с зигзагообразной цепью (полиэтилен и др.)	
	Линейные циклоцепные (поли-и-фенилен и др.)	 
	Линейные спирановые	 
	Линейные лестничные или ленточные (пирроны и др.)	
Линейные разветвленные	Линейные разветвленные с большими беспорядочно расположенными разветвлениями	 
	Линейные разветвленные с короткими ответвлениями	
Плоскостные	Паркетные	
Пространственные (трехмерные)	Трехмерные беспорядочно сшитые сетчатые	
	Трехмерные регулярно сшитые сетчатые	

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Согласно [5] под термостойкостью понимают ту предельную температуру, при которой происходит химическое изменение структуры полимера, отражающееся на его свойствах, или, в соответствии с работой [10], это способность полимеров сохранять неизменным химическое строение при повышении температуры.

Термостойкость определяется той температурой, при которой начинается термическая деструкция полимеров, сопровождающаяся выделением летучих продуктов, а следовательно, умень-

шением массы полимера. Поэтому широкое распространение получил метод определения термостойкости по данным динамического термогравиметрического анализа (ТГА), полученным при различных скоростях нагревания образца [11].

Хотя термостойкость полимеров исчерпывающим образом характеризуется кривой ТГА, однако полученные результаты удобно выразить в тех или иных цифровых индексах, характеризующих различные точки кривой ТГА. Это температуры, при которых либо начинается потеря массы ( $T_0$ ), либо достигается определенное значение этих потерь: 10% ( $T_{10}$ ), 20% ( $T_{20}$ ), 30% ( $T_{30}$ ), 50% ( $T_{50}$ ) и т. п. Термостойкость можно характеризовать также и по потере массы в изотермических условиях при одной определенной температуре.

Проблемы, возникающие при определении длительной термостойкости, рассмотрены в монографиях В. В. Коршака [4—7], в которых при сравнительном анализе различных методик определения термостойкости особо отмечены подходы Горовица, Дойле, Мадорского и других [4, 5]. Горовиц и другие предложили для оценки термостойкости полимеров применять "температуру разложения", соответствующую температуре начала потери массы при нагревании.

Дойле предложил для характеристики термостойкости полимеров применять температурный индекс, называемый "интегральной процедурной температурой разложения". Эта температура определяется как интегральная температура улетучивания половины массы образца.

В методе изотермического термогравиметрического анализа количественная оценка термостойкости дается по потере массы полимера при нагревании его определенное время при заданных температурах. Получаемые с помощью изотермического метода результаты дают более полное представление о длительной термостойкости полимеров.

Методы определения термостойкости по потере массы нельзя использовать в качестве единственного и абсолютного критерия термостойкости полимера. Они могут использоваться лишь в качестве методов сравнительной оценки различных материалов. Данные ТГА, часто используемые в литературе для характеристики термостойкости, не позволяют в полной мере судить о свойствах полимеров как при длительном воздействии высоких



температур, так и при кратковременном воздействии тепловых потоков большой интенсивности [12].

### 3. ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Химические процессы, протекающие при высоких температурах, сопровождаются термической деструкцией или структурированием полимеров [13—19]. Реакции разложения принято подразделять на два основных класса — реакции деполимеризации и реакции заместителей [14, 15].

Реакции радикальной и нерадикальной деполимеризации характеризуются разрывом основной полимерной цепи, и продукты, образующиеся на каждой из промежуточных стадий, аналогичны исходному материалу в том смысле, что мономерные единицы все еще можно идентифицировать. Конечным продуктом могут быть мономер, как в случае полиметилметакрилата, или летучие продукты, образовавшиеся в результате фрагментации цепи, например, низшие алканы и алкены в случае полиэтилена.

Несмотря на то, что такие полимеры, как полиметилметакрилат, полистирол и полиэтилен, по-разному ведут себя в процессе деструкции, этот процесс может быть описан одной и той же схемой деполимеризации, включающей в себя следующие стадии [15]: статистическое инициирование (по закону случая); инициирование на концевых группах (с конца цепи); развитие цепи; реакцию, обратную росту цепи; внутримолекулярный перенос и разрыв; межмолекулярный перенос; разрыв цепи; обрыв цепи (рекомбинацией, диспропорционированием, мономолекулярный, рекомбинацией в "клетке" или диспропорционированием в "клетке").

Многие реакции деполимеризации протекают без участия свободных радикалов. К ним относятся процессы деструкции полиэфиров, полисилоксанов, полиуретанов и других полимеров.

В реакциях разложения с участием заместителей принимают участие группы, связанные со скелетом полимерной молекулы. В результате этих реакций происходит изменение химической природы повторяющегося элемента, хотя сама структура цепи может при этом оставаться целой.

Таким образом, характер распада полимерных молекул определяется их строением. С одной стороны, химически нестойкие

связи могут быть одинаково реакционноспособны, с другой стороны, концевые связи могут обладать повышенной реакционной способностью, что приводит к усложнению процесса деструкции. Кроме того, в полимерах могут быть связи с повышенной реакционной способностью — "слабые связи".

Ван Кревелен [17] различает два типа термической деструкции полимеров — цепную деполимеризацию и статистическую деструкцию. При этом цепная деполимеризация — это процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от конца полимерной цепи или по местам слабых связей, т. е. по существу реакция, обратная полимеризации. Деполимеризация начинается в точке, соответствующей некоторой предельной температуре. Статистическая деструкция осуществляется путем разрыва цепи по случайно распределенным местам вдоль макромолекулы и приводит к образованию смеси фрагментов; длина последних обычно превышает размер мономерного звена. Два названных типа термической деструкции могут осуществляться отдельно или в сочетании друг с другом.

Конкретные механизмы термической деструкции полимеров рассмотрены в работе [18]. К ним относятся следующие:

полная или частичная деполимеризация с иницированием на конце цепи;

полная или частичная деполимеризация каждого или одного из фрагментов с иницированием в любом месте полимерной цепи (по закону случая);

ступенчатая деполимеризация — отрыв мономера на концах полимерной цепи;

разрыв цепи по закону случая без развития кинетической цепи.

Специфика деструкции полимеров заключается в том, что единичный элементарный акт деструкции не приводит к полному исчезновению данной молекулы как химического соединения, но меняет его молекулярно — массовые характеристики [18].

В общем случае механизм элементарного акта деструкции может быть гомо — или гетеролитическим. Гомолитическими являются радикальные процессы. Они, как правило, имеют большие значения энергий активации. Гетеролитическими являются ионные процессы. Их протекание вызвано наличием в полимере каких — либо примесей (случайных остатков побочного продукта реакции при получении полимера в процессе поликонденсации,

остатков инициаторов, продуктов деструкции, агрессивных компонентов среды и т. д.). Ионные реакции обычно имеют меньшие значения энергии активации.

Термическая деструкция, протекающая по радикально – цепному механизму, имеет три кинетические стадии: иницирование, продолжение и обрыв цепи. На стадии иницирования происходит образование свободных радикалов. При рассмотрении кинетики деструкции следует различать распад макромолекул на стадии иницирования по концевой связи и по любой связи в главной цепи [16, 18, 19]. В первом случае происходит деполимеризация по закону концевых групп, во втором — распад по закону случая. Часто распад макромолекул по закону случая сопровождается деполимеризацией образующихся осколков, т. е. тип распада смешанный. При иницировании по закону случая разрыв макромолекул может происходить с одинаковой вероятностью в любом звене. При иницировании по концевой группе образование первичных радикалов происходит в результате отрыва концевой группы. Скорость иницирования термической деструкции полимеров может существенно зависеть от эффекта "клетки", приводящего к снижению выхода первичных радикалов вследствие их рекомбинации в месте образования и соответственно к повышению эффективной энергии активации процесса деструкции.

Продолжение кинетической цепи может осуществляться путем последовательного отщепления мономерных звеньев, приводящего к деполимеризации, а также путем меж – или внутримолекулярного переноса неспаренного электрона.

При гетеролитической деструкции разрыв макромолекул, как правило, происходит по закону случая по функциональным связям, активным в реакции с примесью.

Все особенности химических процессов деструкции полимеров отражаются на виде термогравиметрических кривых, вид которых определяется соотношением констант скоростей химической реакции в каждой точке температурной шкалы [18].

Несмотря на многообразие химических реакций при нагреве, все органические полимеры по отношению к тепловому воздействию были подразделены на две группы [14, 19].

**К первой группе** отнесены полимеры, которые под действием тепла претерпевают деструкцию с разрывом связей основной цепи и образованием низкомолекулярных газообразных и жидких летучих продуктов. Полимеры этого типа деструктируют при высоких температурах (300—600° С) практически нацело или образуют очень небольшое количество нелетучего остатка (кокса). В эту группу полимеров входит полиметилметакрилат, поли –  $\alpha$  –

метилстирол, полиоксиметилен, политетрафторэтилен, которые деполимеризуются почти со 100% — ным выходом мономера. Гидрированный полистирол, полиоксипропилен, полиметилакрилат, полипропилен, полиэтилен, полиэтилентерефталат и другие полимеры деструктурируют практически нацело при относительно небольшом выходе мономера. При пиролизе полимеров этой группы возможны два предельных случая: протекание процесса по механизму деполимеризации с образованием единственного продукта — мономера и распад макромолекул, не сопровождающийся образованием мономера. Однако термодеструкция довольно значительного числа полимеров аддитивного типа относится к промежуточному случаю пиролиза. Число полимеров, образующих при пиролизе единственный продукт — мономер, невелико. В подавляющем большинстве случаев пиролиз полимеров первой группы сопровождается выделением разнообразных продуктов.

**Вторая группа** включает полимеры, проявляющие склонность к интрамолекулярному отщеплению соответствующих атомов или групп, к реакциям циклизации, конденсации, рекомбинации и другим типам реакций, которые приводят к образованию нелетучих карбонизованных продуктов. К этой группе полимеров относятся поливиниловый спирт и его производные, хлорсодержащие полимеры винилового и диенового рядов, полиакрилонитрил, целлюлоза и многие полимерные ароматические и гетероциклические соединения. Общей чертой пиролитического процесса полимеров этой группы является образование в макромолекулах участков с сопряженными кратными связями, переход от линейной структуры к пространственно — сетчатой. В отличие от полимеров первой группы пиролиз подобных высокомолекулярных соединений характеризуется, как правило, экзотермическим тепловым эффектом.

Процессы пиролиза полимеров этой группы протекают в сторону уменьшения термодинамического потенциала или свободной энергии системы (если ее объем не меняется). В большинстве случаев пиролиз полимеров этой группы сопровождается выделением тепла. При этом энтропия образующейся системы также уменьшается, так как при структурировании, возникновении фрагментов с сопряженными связями увеличивается жесткость макромолекул, усиливается межмолекулярное взаимодействие, ограничивающее свободу движения молекул.

Другая подгруппа включает полимеры с ароматическими карбо — и гетероциклическими звеньями. Разрыв связей в цепях макромолекул этого типа сопровождается реакциями дегидрирования, сшивания, перегруппировкой и образованием конденсированных ароматических структур.

В связи с тем, что реакции с участием заместителей и реакции сшивания сопровождаются разрывом связей основной цепи макромолекул и улетучиванием низкомолекулярных продуктов деструкции, выход углеродного нелетучего остатка обычно не достигает теоретически рассчитанных значений, если исходить из содержания углерода в элементном составе звена. Однако замечено, что полимеры второй подгруппы характеризуются обычно более высоким выходом нелетучего остатка (высокими значениями коксовых чисел), нежели полимеры первой подгруппы [19].

Вторая подгруппа полимеров, склонных к карбонизации при пиролизе, характеризуется наличием в основной цепи макромолекул ароматических карбо- и (или) гетероциклических звеньев. Полимеры этой подгруппы обычно представляют собой жесткоцепные, сравнительно высокотермостойкие и теплостойкие вещества. Термостойкость и характер протекающих при пиролизе химических реакций подобных полимеров зависят от природы заместителей и природы мостиковых групп, находящихся между карбо- или гетероциклами.

К карбоцепным полимерам этой подгруппы можно отнести поликсилилен, полибензил, поликарбарилены (полифенилен, полинафтилен и т. д.), пространственно-сетчатые фенолоформальдегидные полимеры. К гетероцепным — ароматические простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полиазофенилены, полиимиды и другие полигетероарилены.

Процесс превращения полимеров в карбонизованные продукты многостадийный. Пиролиз полимеров при температурах до 600—700° С осуществляется в результате разрыва наименее прочных связей основной цепи (или связей в гетероциклах). При этом выделяется наиболее значительное количество летучих продуктов. Нелетучий остаток, обогащенный углеродом, в зависимости от химического строения исходного полимера может быть плавким и растворимым в органических растворителях либо неплавким и нерастворимым.

Подразделение полимеров на указанные две группы в известной мере не является строгим, так как направление химических реакций может изменяться в зависимости от внешних условий. В то же время следует учитывать, что полимеры с точки зрения структуры не являются идеальными системами. Разнозвенность молекулярной структуры полимеров оказывает существенное влияние на их термические свойства [6, 7].

Тип химических реакций при тепловом воздействии на полимер определяется природой и прочностью связей, составляющих его молекулу.

Введение в молекулы полимеров ароматических фрагментов или звеньев заметно способствует реакциям структурирования при пиролизе. Поэтому ароматические полиэфиры, полиамиды, полиуретаны могут быть отнесены ко второй группе полимеров, карбонизирующихся при пиролизе.

Термическое разложение полимеров как первой, так и второй группы может осуществляться по радикальному, ионному или молекулярному механизму цепным или нецепным путем. Цепная природа термического разложения многих высокомолекулярных соединений тесно связана с их полимерным строением, которое сказывается на направлении и скорости химического превращения веществ (проявление конформационных, конфигурационных и других эффектов) [19]. Влиянием конфигурационного эффекта (эффекта "соседа") прослеживается при пиролизе полимеров обеих групп. Для установления механизма пиролиза веществ важно знать природу активных центров.

#### **4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ**

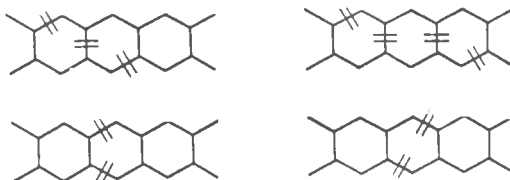
Термостойкость полимеров определяется структурой макро — молекул, стойкостью связей в макромолекуле при повышенных температурах, а также энергией межмолекулярного взаимодействия.

Термостойкость полимеров зависит от энергии диссоциации связей в макромолекуле [17]. Однако использование энергии диссоциации в качестве основного параметра при создании полимеров повышенной термостойкости ограничивается тем, что наряду с энергией основных связей определенный вклад в термостойкость полимеров вносят водородные связи, ван-дер-ваальсовы и дисперсионные силы, что вследствие обменного взаимодействия карбоциклических и гетероциклических ароматических ядер в цепи возникает дополнительная резонансная стабилизация, которая не учитывается энергией диссоциации.

Термостойкость полимеров повышается, если они состоят не из отдельных цепей, а из двух соединенных между собой цепочек (лестничные полимеры). Интерес к лестничным полимерам как и к полимерам, устойчивым к высоким температурам, обусловлен тем, что они термодинамически более стабильны по сравнению с обычными линейными или нелестничными полимерами, а тем, что реакции, приводящие к разрыву одной химической связи, не вызывают разрушения полимерной цепи, чем и объясняется их повышенная термическая стабильность.

Лестничные полимеры, в которых лестничные сегменты соединены друг с другом с помощью одинарных связей, называются полулестничными полимерами ("блок-лестничными" полимера).

На примере лестничных полимеров, состоящих из конденсированных шестичленных циклов, можно показать следующие комбинации связей, необходимые для разрушения макромолекул:



Тесслер [20] на основе подобных моделей, состоящих из шестичленных конденсированных циклов, выполнил статистический расчет процесса деструкции по методу Монте-Карло с использованием ЭВМ. При установлении ряда допущений (все макромолекулы имеют одинаковую длину цепей; все связи в цепях имеют, несмотря на их положение, одинаковую прочность; ско-

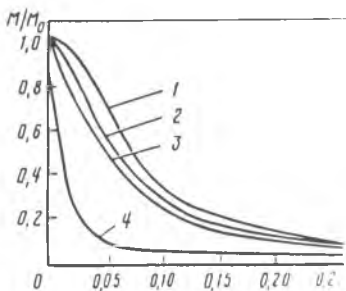


Рис. Статистические данные о деструкции лестничных, полулестничных и линейных полимеров (расчеты выполнены методом Монте-Карло) [27]:

1 — лестничный полимер (замкнутые двойные цепи); 2 — полулестничный полимер (одна одинарная связь на 24 цикла); 3 — полулестничный полимер (одна одинарная связь на 12 циклов); 4 — линейный полимер

рость деструкции пропорциональна общему числу связей) были определены зависимости отношения среднечисловой молекулярной массы ( $M$ ) к исходной молекулярной массе ( $M_0$ ) от времени (фактор времени  $kt = \ln B_0 / B$ , где:

$B_0$  — число связей в полимере до деструкции,  $B$  — число неразорвавшихся связей за время испытаний) (рис.). Если взять за основу идентичные реакции разложения, то можно отметить существенные разли-

чия между лестничными и линейными полимерами в отношении изменения молекулярной массы в процессе деструкции. В полимерах с простыми цепями с самого начала и до окончания процесса деструкции происходит резкое падение молекулярной

массы. Для лестничного полимера при деструкции вначале наблюдается индукционный период, характеризующийся незначительным изменением молекулярной массы. Однако после завершения периода индукции отношение  $M / M_0$  уменьшается на много медленнее, чем у линейного полимера. Согласно расчетам Тесслера (см. рис.) на основе строения полимера, занимающего промежуточное положение между линейными и лестничными полимерами, можно предсказать его поведение при деструкции. Как видно из рис., по термостойкости полулестничный полимер с одной простой связью на 12 циклов (фрагменты из двух конденсированных шестичленных циклов) значительно превосходит линейные полимеры. Деструкция полулестничного полимера с одной простой связью на 24 цикла (фрагменты из четырех конденсированных шестичленных циклов) протекает с индукционным периодом. Соединение лестничных сегментов простыми связями способствует повышению гибкости цепей, поэтому некоторые полулестничные полимеры являются плавкими продуктами.

Увеличение жесткости цепей линейных полимеров достигается введением в основную цепь карбо- или гетероциклов. Максимальная жесткость получается в том случае, когда ароматические ядра копланарны и сопряжены. Поэтому карбоциклические полиароматические углеводороды должны обладать более высокой термостойкостью, чем алифатические полимеры, включая полифторолефины. Вследствие высокой жесткости цепей ароматические полимерные углеводороды имеют очень высокую температуру плавления или вообще являются неплавкими продуктами.




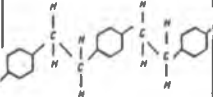

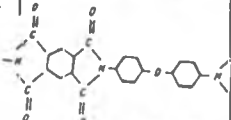
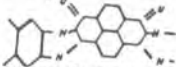

Дальнейшее повышение термической стойкости можно осуществить посредством замены слабых  $C-H$ -связей  $C-F$ -связями, например поли-*n*-ксилилен — политетрафтор-*n*-ксилилен.

Более высокую термостойкость по сравнению с карбоциклическими ароматическими полимерами имеют гетероциклические ароматические полимеры. С увеличением количества введенных гетероатомов в ароматические системы число наиболее слабых  $C-H$ -связей снижается. Реакция образования гетероциклов может одновременно служить для связи между собой различных полифункциональных мономеров (циклополиконденсация).

Влияние структуры макромолекул и химического строения полимеров на их термостойкость показано в табл. 2 [21].



Влияние структуры макромолекул  
и химического строения полимеров  
на их тепло- или термостойкость

Тип макромолекул	Структура макромолекул (схема)	Полимер	Тепло- или термостойкость, °С
Линейные макромолекулы, построенные из углеводородных цепей		Полиэтилен	100
Линейные макромолекулы, содержащие в углеводородной цепи гетероатомы		Полиэфир на основе адипиновой кислоты	70
Линейные макромолекулы, содержащие в цепи ароматические кольца и гетероатомы		Полигликольтерефталат	260
Линейные макромолекулы, содержащие в углеродной цепи ароматические кольца		Поликсилитен	400
Линейные макромолекулы, построенные из ароматических колец		Полифенилен	600
Полулестничные полимеры		Полидифенилсульфидпиромелитимид	Кратковременно 1000
Лестничные полимеры		Полиимидазобензофенантролин	Длительно 450 Кратковременно 480
Плоскостные полимеры		Графит	Длительно 300 3600

Общие закономерности пиролиза, а также взаимосвязь термических свойств и химического строения полимеров сформулированы Р. М. Асеевой и Г. Е. Заиковым [19]. К ним относятся следующие:

термостойкость полимеров и выход карбонизованного остатка при пиролизе возрастают с увеличением относительного содержания в основной цепи макромолекулы ароматических групп, приходящихся на звено;

с повышением степени ароматичности гетероциклов возрастает прочность связей в гетероцикле, увеличивается термостойкость гетероциклических полимеров;

при пиролизе разрываются прежде всего наименее прочные связи мостиковых групп, соединяющие между собой ароматические ядра или гетероциклы;

заместители ароматических ядер и гетероциклов, участвующие в реакциях межмолекулярного сшивания или внутримолекулярной циклизации, снижают скорость выделения летучих, увеличивают выход карбонизованного остатка. В противном случае вклад замещающих групп в образование кокса мал. Наблюдается отщепление заместителей и удаление их в виде летучих продуктов. Термостойкость полимеров при этом снижается;

термостойкость гетероцепных ароматических и гетероциклических полимеров в значительной степени зависит от устойчивости гетероатомных связей к гидролитическим, ионным реакциям;

уменьшение в звене макромолекулы числа подвижных атомов водорода, которые способны участвовать в реакциях передачи цепи и диспропорционирования, повышает термостойкость полимеров;

изомерия замещения ароматических колец влияет на термостойкость и склонность к образованию углеродного остатка полимеров при пиролизе. Метаизомеры менее термостойки, характеризуются меньшими коксовыми числами, чем параизомеры;

полимеры лестничного и пространственно-сетчатого строения более термостабильны, характеризуются большими коксовыми числами, нежели их линейные аналоги.

Высокая термостойкость материалов необходима при решении проблем, связанных с тепловой защитой космических аппаратов в плотных слоях атмосферы. Чтобы обеспечить максимальное поглощение тепла, обычно используют композиционные материалы, как правило, содержащие четыре основных компонента:

полимер, армирующие волокна, наполнитель, обладающий малой плотностью, и сублимационные добавки [3, 15].

Для этих целей используется ряд полимеров, однако среди них основные — фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы, а также силиконы. В этих материалах имеются поперечные связи и при нагревании они разлагаются с образованием обуглившегося слоя, обладающего требуемыми характеристиками. В первых двух полимерах этот слой углеродистый, а в третьем — кремнийсодержащий.

Армирующие волокна повышают прочность обуглившегося слоя: в частности, они скрепляют трещины, всегда возникающие в процессе разложения. Чаще всего используют кремнийсодержащие волокна, которые при очень высоких температурах образуют вязкий жидкий слой на поверхности. Углеродные волокна характеризуются меньшей массой, однако они могут подвергаться окислению.

Наполнители позволяют уменьшить теплопроводность материала и тем самым повысить эффективность защиты более глубоких слоев. Обычно применяют измельченную пробку или оксид кремния с микрочастицами сферической формы, которые в процессе выгорания служат также источниками образования углерод- или кремнийсодержащего поверхностного слоя. В качестве сублимационных добавок обычно используют полимеры, такие, как нейлон-6,6, которые плавятся и быстро разрушаются при относительно низких температурах с образованием большого количества газообразных продуктов.

Введение дисперсных наполнителей в полимеры приводит к существенным изменениям физико-химических и механических свойств полимерных систем [22], что вызвано снижением подвижности полимерных цепей в граничных слоях, ориентирующим влиянием поверхности, различными видами взаимодействий на границе раздела, а также влиянием наполнителей на химическую структуру и строение полимеров, полученных на твердой поверхности в процессах отверждения и полимеризации мономеров или олигомеров.

Изучая процесс термической деструкции наполненных полимеров, М. Т. Брык с соавторами [2, 3] указали на возможные основные типы взаимодействия и влияние наполнителей на протекание процессов деструкции полимеров различной природы. Так, если наполнитель инертный и не взаимодействует с поли-

мером, продуктами его деструкции и не оказывает каталитическое влияние на термодеструкцию полимера, то не наблюдается изменений в процессе деструкции полимера или незначительно повышается температура начала его деструкции, что может быть обусловлено снижением подвижности макромолекул в граничных слоях, упорядочивающим и ориентирующим влиянием твердой поверхности.

При химическом взаимодействии на границе раздела полимер — наполнитель с образованием нестойких промежуточных продуктов ускоряющее каталитическое влияние добавки может состоять в постоянно повторяющемся процессе образования и распада этих соединений.

Если дисперсный наполнитель взаимодействует с полимером или продуктами его распада с образованием новых поверхностных или фазовых соединений, то в зависимости от химической природы наполнителя и образующихся новых соединений термическая стабильность системы может увеличиваться или снижаться. В таких системах на ранних стадиях термообработки наблюдается, как правило, ускорение деструкции в результате протекания реакций взаимодействия, а при дальнейшей длительной термообработке оно сменяется замедлением процесса распада полимера.

Для полимеров, распадающихся по деполимеризационному механизму (например, полидиметилсилоксана), образование устойчивого комплекса между активными центрами деполимеризации и поверхностными атомами наполнителя может способствовать повышению термостойкости системы.

В реальных системах обычно встречаются одновременно не один, а несколько типов взаимодействия и характер влияния наполнителей на термостойкость полимеров существенно усложняется.

Анализ литературных данных свидетельствует о существенном влиянии химического строения, структуры и состава полимерных материалов на их термостойкость. Усилия специалистов в области химии и технологии полимеров в основном направлены на синтез новых термостойких полимеров различного химического строения и получение композиционных материалов на их основе. Вместе с тем имеется резерв повышения термостойкости полимерных материалов, в том числе и кратковременной, за счет усиления межмолекулярного взаимодействия в полимерах, по —

вышения энергии когезии и адгезии полимеров к наполнителям различной химической природы.

Химическая термостабильность полимеров при высоких температурах прежде всего зависит от прочности не только химических, но и межмолекулярных связей, а также от молекулярной подвижности структурных элементов [23]. Наличие в полисопряженных системах сильных межмолекулярных взаимодействий в значительной степени обуславливает их термическую стабильность, жесткость и ряд других специфических свойств. При этом отмечается, что термостойкость материала во многих случаях определяется не столько природой исходного полимера, сколько структурой полимерного продукта, образующегося при тепловых или иных энергетических воздействиях.

Сильное межцепное взаимодействие за счет водородных связей и ван-дер-ваальсовых сил, а также наличие симметрично построенных цепей требуются для кристаллизации полимера, приводящей к повышению его температуры плавления [24]. Так, высокую жесткость имеют незамещенные циклоцепные полимеры, водородные связи возникают при введении в полимерную цепь полярных групп, а ван-дер-ваальсово взаимодействие зависит от плотности упаковки полимерных цепей.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на процессы пластификации полимеров рассмотрено в работах [5, 25], в которых, в частности, на примере политетрафторэтилена и других полимеров показано, что увеличение содержания пластификатора приводит к снижению термостойкости полимера.

В работах [26, 27] предложены методы расчета температуры термодеструкции, при которой начинается интенсивная термическая деструкция полимеров. Расчеты проводились на основе данных о строении повторяющегося звена полимера или его концевых групп. Показана роль химических связей и межмолекулярного взаимодействия в устойчивости полимера к термическому воздействию и дана количественная оценка влияния различных атомов и атомных групп на термостойкость полимера. Предложена расчетная схема учета межмолекулярного взаимодействия в полимерах при вычислении температуры интенсивной термодеструкции.

Детальному анализу процессов терморазложения полимерных материалов в условиях кратковременного воздействия тепловых потоков большой интенсивности, определению характеристик

кратковременной термостойкости полимерных диэлектриков, а также влиянию химического состава и строения полимеров на их кратковременную термостойкость посвящены работы [28—41]. Было установлено, что в условиях быстрого нагрева температура полимерного вещества не может превысить некоторого определенного значения, названного предельной температурой термодразложения ( $T_l$ ). Для многих полимеров значение  $T_l$  не превышает 520—540 °С. Даже при наиболее высоких скоростях нагрева свыше  $10^{10}$  К/с (лазерный нагрев) зарождение микротрещин под действием давления продуктов разложения начинается при температуре  $T \leq T_l$ , регистрируемой по интенсивности собственного свечения дефектов [41, 42] вне горячих точек. Предельные температуры  $T_l$  являются важной характеристикой кратковременной термостойкости полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бюллер К. У. Тепло — и термостойкие полимеры /Пер. с нем. Н. В. Афанасьева и Г. М. Цейтлина. М.: Химия, 1984.
2. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989.
3. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
4. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
5. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
6. Цейтлин Г. М., Коршак В. В. Поведение полимеров при нагревании /МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1984.
7. Коршак В. В. Разнозвенность полимеров. М.: Наука, 1977.
8. Фрейзер А. Г. Высокотермостойкие полимеры /Пер. с англ. Под ред. А. Н. Праведникова. М.: Химия, 1971.
9. Выгодский Я. С. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 636.
10. Аскадский А. А. Термостойкость полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 636—638.
11. Савада Х. Термодинамика полимеризации /Пер. с англ. М.: Химия, 1979.
12. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ АН СССР. 1982. Т. 17. С. 84—143.
13. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров /Пер. с англ. Под ред. С. Р. Рафикова. М.: Мир, 1967.
14. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров /Пер. с англ. Под ред. Ю. М. Малинского. М.: ИЛ., 1959.
15. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров /Пер. с англ. Под ред. Г. Е. Заикова. М.: Мир, 1988.
16. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979.

17. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров /Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М.: Химия, 1976.
18. Павлова С. П., Журавлева И. В. Толчинский Ю. И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983.
19. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимеров. М.: Наука, 1981.
20. Tessler M. //J. Polymer Sci. 1966. Vol., A. 14. P. 2521—2532.
21. Menges G. Werkstoffkunde der Kunststoffe. 2 Auflage. München: Hanser, 1984.
22. Ливатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
23. Берлин А. А. //Успехи химии. 1975. Т. XI, № 3. С. 502—530.
24. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры /Пер. с англ. М.: Химия. 1972.
25. Долгопоск Б. А. //Высокомолекулярные соединения. 1971. Т. 13. С. 325—345.
26. Аскадский А. А. Структура и свойства термостойких полимеров. М.: Химия. 1981.
27. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
28. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Орешников В. Г. //Материалы радио — электроники. М.: МИРЭА, 1979. С. 61—66.
29. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Петрова Т. А. //Современные материалы радиоэлектроники. М.: МИРЭА, 1981. С. 75—79.
30. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Петрова Т. А. //ДАН СССР. 1981. Т. 256. № 4. С. 916—919.
31. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В. //Научные чтения по авиации и космонавтике. М.: Наука, 1981. С. 226—227.
32. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Мурашов Г. Г. //Электрорадиоматериалы и их применение. М.: МИРЭА. 1982. С. 73—80.
33. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Аксенов Л. Н. //Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации 1981 г. М.: Наука, 1983. С. 205.
34. Мурашов Г. Г., Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В. //Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации 1982 г. М.: Наука, 1984. С. 165.
35. Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В. //Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 1. С. 40—43.
36. Афанасьев Н. В., Шленский О. Ф., Матюхин А. А. //Физика диэлектрических материалов. М.: МИРЭА. 1985. С. 126—131.
37. Афанасьев Н. В., Шленский О. Ф., Вайнштейн Э. Ф. // Физика диэлектрических материалов. М.: МИРЭА. 1985. С. 132—138.
38. Афанасьев Н. В., Шленский О. Ф., Вайнштейн Э. Ф. //Материалы радиоэлектроники. М.: МИРЭА. 1986. С. 154—156.
39. Афанасьев Н. В., Шленский О. Ф., Вайнштейн Э. Ф., Баранова Е. А. // Электрофизика диэлектрических материалов. М.: МИРЭА. 1987. С. 98—102.
40. Афанасьев Н. В., Шленский О. Ф., Лясникова Н. Н. //Электрофизика диэлектрических материалов. М.: МИРЭА. 1987. С. 125—128.
41. Шестак Я. Теория термического анализа /Пер. с англ. М.: Мир. 1987.
42. Шленский О. Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. М.: Химия, 1973.
43. Шленский О. Ф., Шашков А. Г., Аксенов Л. Н. Теплофизика разлагающихся материалов. М.: Энергоатомиздат, 1985.

---

---

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	3
1. Термостойкие полимеры Классификация полимеров . . . . .	4
2. Характеристики термостойкости полимеров . . . . .	6
3. Особенности и механизмы термической деструкции политмеров . . . . .	8
4. Влияние химического строения и состава полимерных материалов на их термостойкость . . . . .	13
С п и с о к л и т е р а т у р ы . . . . .	21



*Афанасьев Николай Владимирович*

## ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редактор М. И. Л о г у н о в а  
Техн. редактор Н. М. К а л е н ю к  
Корректор Т. И. Щ е л о к о в а  
Компьютерная верстка О. А. К а р а с е в а

Лицензия ЛР № 020301 от 28.11.91.

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.п.л. 1,4.  
Усл.кр. – отг. 1,5. Уч. – изд.л. 1,5. Тираж 50 экз.  
Заказ 377 . Арт. С—116/95.

Самарский государственный аэрокосмический  
университет имени академика С. П. Королева  
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

---

Издательство Самарского государственного  
аэрокосмического университета.  
443001 Самара, ул. Ульяновская, 18.