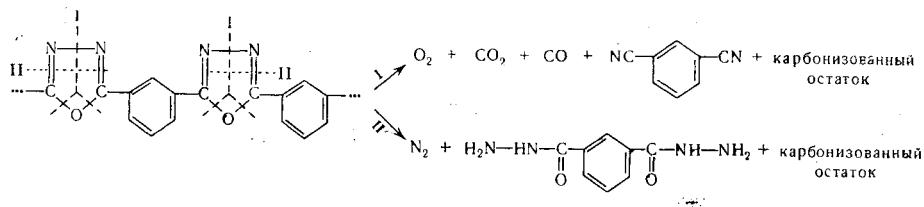


УДК 678.6:678.01:54

О МЕХАНИЗМЕ ДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИ-2,5-(1,3-ФЕНИЛЕН)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА

B. B. Родз, E. M. Бондаренко

Ранее нами было высказано предположение [1], что распад поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола (ПМФ-3) протекает по двум направлениям:



В пользу такого предположения свидетельствовал состав продуктов распада ПМФ-3. Однако вопрос о количественной оценке каждого из направлений деструкции решен не был.

Как было показано ранее [1], потери веса ПМФ-3 вплоть до  $400^\circ$  обусловлены, главным образом, выделением воды, что связано с завершением

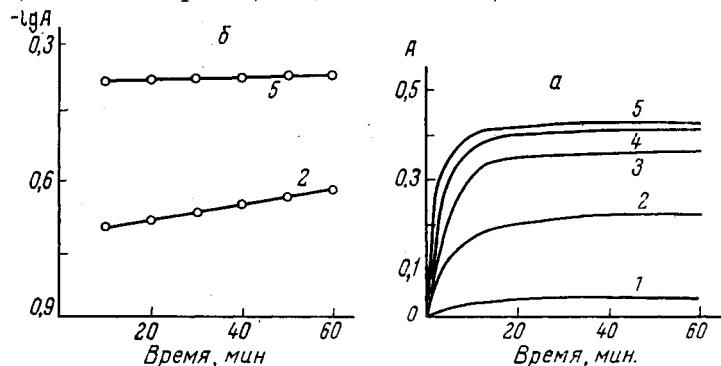


Рис. 1. Кинетика образования двуокиси углерода (а) при термо-деструкции ПМФ-3 и полулогарифмические аноморфизы (б) некоторых кривых:

1 — 400; 2 — 425; 3 — 450; 4 — 475; 5 — 500°.  $A$  — Количество вещества в молях на 1 моль структурной единицы

процесса полициклизации. При температурах выше  $425^\circ$  в продуктах деструкции ПМФ-3 появляется заметное количество газообразных и низкомолекулярных веществ, причем процесс деструкции ПМФ-3 заканчивается в течение первого часа нагревания.

Анализ кинетических кривых газовыделения указывает на то, что образование азота, окиси и двуокиси углерода (рис. 1) протекает как реакция

первого порядка, подчиняясь уравнению Аррениуса. Процесс разложения ПМФ-3, по-видимому, протекает по радикальному механизму, что в частности, подтверждают спектры ЭПР, согласно которым концентрация радикалов в твердом остатке довольно высока и составляет около  $10^{19}$  спинов/г.

Анализ продуктов деструкции ПМФ-3 (см. таблицу) позволяет считать, что процесс разложения полимера начинается с гомолитического расщепления связи С—О—С, результатом чего прежде всего является выделение окислов углерода и кислорода. Разрыв связей кислород — углерод сопровождается разрушением N—N связей, что приводит к образованию заметных количеств изофтальдинитрила. Однако деструкция ПМФ-3 протекает одновременно и по другому направлению. При этом разрушаются связи С—N, что ведет к образованию газообразного азота и дигидразида изофтальевой кислоты.

Как видно из таблицы и рис. 2, преобладающим является первое направление распада ПМФ-3. При относительно низких температурах ( $350$ — $400^\circ$ ) доля первого направления распада ПМФ-3 заметно превышает второе. Однако с ростом температуры вероятность протекания первой реакции снижается и при  $500^\circ$  достигает 51 %. Количественные характеристики направления распада полимера по составу как газообразных, так и низкомолекулярных продуктов разложения практически совпадают до  $400^\circ$ . Выше этой температуры соотношение твердых низкомолекулярных продуктов распада ПМФ-3 свидетельствует о более заметном преобладании первого пути разрушения полимера, нежели это следует из анализа соответствующих данных о газообразных продуктах. Такое явление сле-

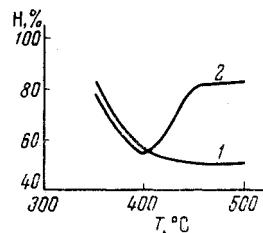


Рис. 2. Изменение первого направления (Н, %) термического распада ПМФ-3 с ростом температуры исходя из состава газообразных (1) и твердых (2) продуктов деструкции

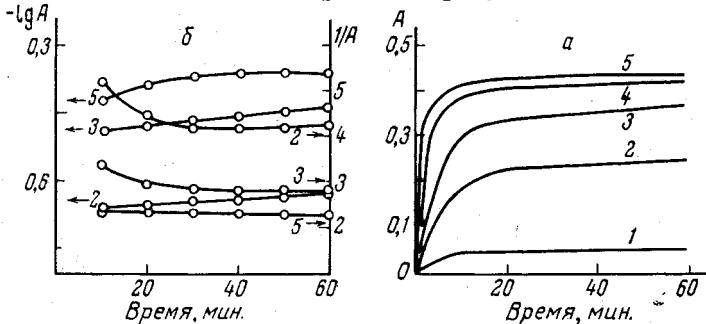


Рис. 3. Кинетика образования двуокиси углерода (а) при термоокислении ПМФ-3 и анаморфозы (б) некоторых кривых:  
1 — 400; 2 — 425; 3 — 450; 4 — 475; 5 — 500. А — см. рис. 1

дует, видимо, объяснить тем, что при температурах выше  $400$ — $425^\circ$  дигидразид изофтальевой кислоты достаточно быстро разрушается с образованием ряда олигомерных соединений, количество которых заметно растет с повышением температуры деструкции (см. таблицу).

Таким образом, наиболее слабым местом в цепи ПМФ-3 является оксациазольный цикл, причем легче всего в нем разрушаются связи С—O—С и N—N. Найденные закономерности хорошо согласуются с расчетными данными об энергии связей в замещенных 1,3,4-оксациазолах [2].

Выделение двуокиси углерода при термическом распаде ПМФ-3 очевидно является следствием вторичного процесса — окисления кислородом, выделяющимся на первом этапе реакции. Скорость этой реакции заметно возрастает с температурой, о чем свидетельствует, в частности, уменьшение мольной доли кислорода в продуктах термической деструкции ПМФ-3

## Состав продуктов распада ПМФ-3 за 1 час

Температура, °C	Общие потери веса, %	Количество волды, %	Низкомолекулярные продукты						Газообразные продукты								
			общее количество, %		изофталодинитрил вес, %	A·10 <sup>3</sup>	дигидразид изо- фталевой кислоты вес, %		A·10 <sup>3</sup>	олигомерные соединения, вес, %		общее колич- чество, %	вес, %	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
			вес, %	A·10 <sup>3</sup>			вес, %	A·10 <sup>3</sup>		вес, %	A·10 <sup>3</sup>			вес, %	A·10 <sup>3</sup>	вес, %	A·10 <sup>3</sup>
Т е р м о д е с т р у к ц и я																	
350	2,7	1,5	0,55	0,3	0,7	0,15	0,2	0,1	0,65	6,1	0,1	—	93,8	0,5	0,1	0,2	
375	4,6	2,0	1,2	0,5	1,2	0,4	0,6	0,3	1,4	14,9	0,8	—	84,8	1,6	0,3	0,7	
400	8,8	2,5	3,4	0,8	2,0	1,1	1,7	1,4	2,9	34,8	4,1	1,7	1,6	62,6	5,1	0,9	2,1
425	15,9	2,6	7,9	2,9	6,8	2,4	3,7	2,6	5,4	40,3	24,5	2,7	16,9	54,7	23,9	2,3	16,2
450	24,3	2,6	13,0	7,2	16,8	2,5	3,9	3,3	8,7	44,7	36,5	0,9	5,1	51,4	36,6	3,0	26,0
475	34,3	2,6	19,2	11,9	27,7	3,6	5,5	3,7	12,5	46,5	42,1	0,5	3,6	49,7	41,9	3,3	30,2
500	49,1	2,7	22,8	14,4	33,6	4,3	6,6	4,1	14,6	47,2	45,6	0,4	3,4	49,1	43,0	3,3	30,9
Т е р м оокисление																	
350	3,8	1,7	0,95	0,55	1,3	0,2	0,3	0,25	1,15	5,9	0,1	—	94,0	0,5	0,1	0,2	
375	5,9	2,1	1,7	0,7	1,7	0,6	0,9	0,4	2,1	14,6	0,8	—	85,2	1,6	0,2	0,5	
400	11,3	2,6	4,3	1,1	2,6	1,4	2,3	1,8	4,4	33,1	3,9	1,5	1,4	64,6	5,3	0,8	1,9
425	19,2	2,7	8,8	2,3	5,4	3,1	4,8	3,4	7,7	39,7	24,1	2,6	16,3	55,5	24,3	2,2	15,5
450	29,3	2,8	14,5	6,7	15,6	3,7	5,8	4,1	12,0	44,2	36,1	0,7	5,0	52,3	37,0	2,8	24,2
475	38,4	2,8	19,8	10,2	23,8	4,8	7,4	4,8	15,8	46,0	41,7	0,4	2,9	50,4	42,3	3,2	29,3
500	42,6	2,9	21,9	11,4	26,6	5,6	7,7	4,9	17,8	46,7	45,1	0,3	2,6	49,8	43,5	3,2	29,3

\* A в молях на 1 моль структурной единицы.

выше 425° (см. таблицу). Однако можно, по-видимому, считать, что при таком окислении имеет место эффект клетки, поскольку выделение двуокиси углерода протекает как реакция первого порядка, подчиняясь уравнению Аррениуса (рис. 1).

Такую точку зрения подтверждают также результаты исследования продуктов разложения ПМФ-3 в атмосфере кислорода (120 мм рт. ст.). В этом случае почти полностью сохраняются закономерности термического разложения полимера. Как видно из таблицы, при этом отмечено образование тех же продуктов разложения ПМФ-3, что и при их термическом разложении. Основное отличие проявляется лишь в кинетике выделения CO<sub>2</sub>. Как видно из рис. 3, кинетика образования двуокиси углерода точно следует уравнению первого порядка только до 425°. Выше этой температуры процесс выделения CO<sub>2</sub> описывается дробным порядком реакции, при 475—500° — приближаясь ко второму порядку. Такое явление свидетельствует о том, что здесь имеет место не только эффект клетки, но и обычное окисление. Такие кинетические данные позволяют считать, что окисление ПМФ-3 не идет через образование перекисей или гидроперекисей. Найденные закономерности подтверждают высказанное ранее мнение [1, 3] о том, что в полностью ароматических макромолекулярных системах кислород не является инициатором распада полимера.

## Выводы

1. Изучен механизм деструкции поли-2,5-(1,3-фенилен)-1,3,4-оксадиазола (ПМФ-3) и показано, что наиболее слабым местом в цепи полимера является оксадиазольный цикл. Легче всего в нем разрушаются связи C—O—C и N—N.

2. Установлено, что при окислении ПМФ-3 кислород не является инициатором распада полимера.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 I 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русланов, Докл. АН СССР, 171, 355, 1966.
2. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русланов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А9, 1429, 1967.
3. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафикова, Вестн. технико-экономич. информации, 1964, № 12, 13.

## TO MECHANISM OF POLY-2,5-(1,3-PHENYLENE)- -1,3,4-OXADIAZOLE DEGRADATION

*V. V. Rode, E. M. Bondarenko*

### Summary

The weakest place in the poly-2,5-(1,3-phenylene)-1,3,4-oxadiazole (PMPH-3) at degradation is oxadiazole cycle. The bonds C—O—C and N—N are ruptured firstly. At oxidation of PMPH-3 oxygen is not the initiator of the polymer degradation.