

УДК 541.64:536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
КАРДОВОГО ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА
И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ**

*Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н.,
Грибова И. А., Виноградова О. В., Чатова Л. Л.,
Виноградова С. В., Тур Д. Р., Зарубина И. В.*

Изучены термическая, термоокислительная, термогидролитическая деструкция поли-1,3,4-оксадиазола на основе 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты и дигидразида изофталевой кислоты и модельного соединения бис-4,4'-(5-фенил)-1,3,4-оксадиазолдифенилосида, а также термоокислительная деструкция полиоксадиазола в присутствии наполнителей в диапазоне температур 350–500°. Показано, что в интервале 350–400° как влага, так и кислород активизируют разложение полимера и модельного соединения, однако наиболее сильное влияние оказывает влага. При температурах выше 400° скорость их окисления резко возрастает в среде кислорода. Анализ данных по термоокислительной деструкции при 400° композиций на основе полиоксадиазола и дисульфида молибдена, графита или меди позволяет заключить, что в присутствии наполнителей создаются условия для более глубокого термоокислительного разложения полимера.

Большой интерес представляет использование кардовых поли-1,3,4-оксадиазолов (ПОД) в качестве связующих наполненных полимерных систем [1, 2]. Стабильность свойств этих материалов под действием эксплуатационных факторов, таких как повышенные температуры, влажность, окислительные среды и т. д., зависит в значительной степени от устойчивости полимерного связующего.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению деструктивных превращений ПОД при трех факторах воздействия (температура, влага, кислород), а также исследованию термоокислительной устойчивости полиоксадиазола в присутствии наполнителей.

В качестве объекта исследования был выбран кардовый ПОД на основе 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты и дигидразида изофталевой кислоты [3, 4], синтезированный одностадийной полициклизацией в полифосфорной кислоте на опытной установке¹. Исследованный полимер не подвергали дополнительной очистке; он имел приведенную вязкость 0,8 дL/g (тетрахлорэтан, 20°, $c=0,5$ г/dL). Температура размягчения полимера, определенная по термомеханической кривой 360° при нагрузке 0,04 МПа.

Исследование деструкции проводили в изотермических условиях нагревания в интервале температур 350–500° в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и в атмосфере, насыщенной парами воды или в присутствии 1,5–2,0 молей сухого кислорода на 1 осново-моль полимера [5].

Изучение термической деструкции ПОД в вакууме в изотермических условиях нагревания показало, что до 400° разложение полимера протекает с незначительным выделением газообразных продуктов деструкции (табл. 1, рис. 1). Повышение температуры приводит к более глубокому спаду ПОД, что сопровождается увеличением количества выделяющихся продуктов деструкции, основную массу которых составляют окислы углерода и азот. Следует отметить, что полученные экспериментальные дан-

¹ Авторы выражают благодарность А. Я. Чернихову за предоставление ПОД для проведения испытаний.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов деструкции поли-1,3,4-оксациазола

Температура деструкции, °C	Условия проведения деструкции *	Количество газообразных продуктов деструкции, моль/осново-моль		
		CO	CO ₂	N ₂
350	а	Следы	0,04	0,03
	б	0,03	0,67	0,39
	в	0,04	0,10	0,48
400	а	Следы	0,01	0,03
	б	0,23	1,30	0,81
	в	0,10	0,64	0,50
450	а	0,02	0,15	0,16
	б	0,45	1,31	0,83
	в	0,53	1,29	0,54
500	а	0,05	0,97	0,27
	б	0,45	1,56	0,85
	в	0,85	1,64	1,04

* а — вакуум, б — насыщенные пары воды, в — сухой кислород.

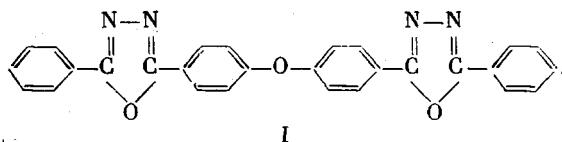
Таблица 2

Состав газообразных продуктов деструкции бис-4,4'-(5-фенил)-1,3,4-оксациазолдифенилоксида

Температура деструкции, °C	Условия проведения деструкции	Количество газообразных продуктов деструкции, моль/моль		
		CO	CO ₂	N ₂
350	а	Следы	Следы	Следы
	б	»	0,51	0,16
	в	0,02	0,18	0,09
400	а	Следы	Следы	0,02
	б	0,13	0,66	0,73
	в	0,09	0,28	0,39
500	а	0,02	0,07	0,20
	б	0,18	0,89	0,85
	в	0,13	1,06	0,49

ные по деструкции ПОД в условиях вакуума находятся в хорошем соответствии с данными [6, 7].

С целью изучения характера разложения оксациазольного цикла без учета вклада лактонного цикла 4',4''-дифенилфталидикарбоновой кислоты было проведено исследование термической, термоокислительной и термогидролитической устойчивости низкомолекулярного модельного соединения бис-4,4'-(5-фенил)-1,3,4-оксациазолдифенилоксида [8]



синтезированного из дигидразида 4,4'-дикарбоксидифенилоксида и хлористого бензоила в среде пиридина с последующей циклодегидратацией в среде хлорокиси фосфора. Исследуемое вещество имело т. пл. 239–241°.

Исследование термической деструкции в вакууме модельного соединения I показало, что начало его разложения находится в той же температурной области, что и полимера ПОД (табл. 2). Состав газообразных продуктов распада этого соединения аналогичен продуктам распада ПОД. Однако в отличие от полимера при разложении модельного соединения при 500° преобладает выделение азота, а не CO₂ (табл. 2, рис. 2).

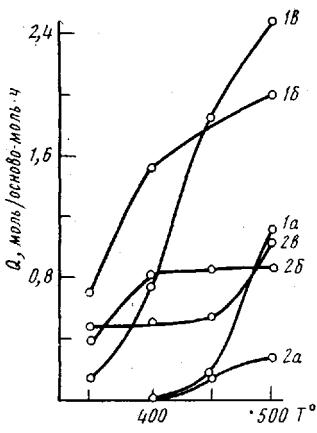


Рис. 1

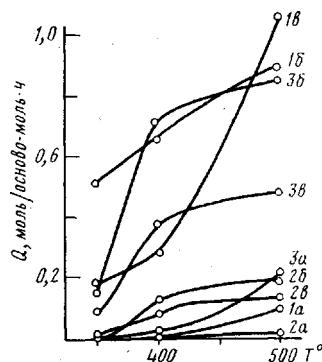


Рис. 2

Рис. 1. Количество Q газообразных продуктов деструкции ПОД, образующихся при нагревании в вакууме ($1a$, $2a$), в атмосфере насыщенных паров воды ($1b$, $2b$) и в среде сухого кислорода ($1c$, $2c$). $1a$, $1b$ и $1c$ – окись углерода; $2a$, $2b$, $2c$ – азот

Рис. 2. Количество образующихся газообразных продуктов разложения бис-4,4'-(5-фенил)-1,3,4-оксадиазолдифенилоксида при нагревании в вакууме ($1a$, $2a$, $3a$), в атмосфере насыщенных паров воды ($1b$, $2b$, $3b$) и в среде сухого кислорода ($1c$, $2c$, $3c$). $1a$, $1b$, $1c$ – двуокись углерода, $2a$, $2b$, $2c$ – окись углерода; $3a$, $3b$, $3c$ – азот

Анализ полученных данных по термической деструкции ПОД и модельного соединения I дает основание полагать, что оба соединения устойчивы к действию температур до 400° .

При температуре деструкции полимера выше 400° значительно увеличивается разложение лактонного цикла, о чем можно судить по выделению двуокиси углерода. Оксадиазольный цикл в этих условиях деструктирует менее интенсивно (количество выделившегося азота при 450° составляет $0,16$ моль/осново-моль, а при 500° – $0,27$ моль/осново-моль).

Ранее было показано [9], что присутствие влаги оказывает заметное влияние на характер и глубину разложения соединения, включающего 1,3,4-оксадиазольный цикл. В связи с этим представлялось интересным проследить влияние влаги на высокотемпературное разложение исследуемого ПОД.

Исследование термогидролитической деструкции ПОД показало, что влага способствует деструктивным процессам, развивающимся в полимере под действием температуры. Наиболее сильное влияние она оказывает на начальные стадии распада полимера при 350 – 400° (табл. 1, условия б). Действительно, если в случае деструкции в вакууме при 400° образуется $0,01$ и $0,03$ моль/осново-моль CO_2 и азота, то во влажной атмосфере эти величины соответственно имеют значения $1,30$ и $0,81$ моль/осново-моль.

Полученные результаты дают основание полагать, что интенсификация распада полимера в присутствии влаги связана с ионными реакциями, в результате которых в области температур 350 – 400° заметно увеличивается распад оксадиазольного и лактонного циклов соответственно, увеличиваются количества окислов углерода и азота.

Протекание ионных реакций при разложении ПОД подтверждается изучением деструктивных превращений во влажной атмосфере модельного соединения. Количественное сопоставление продуктов деструкции соединения I в условиях вакуума и влажной атмосферы (табл. 2) свидетельствует о гидролитическом расщеплении оксадиазольного цикла. Если в области температур 350 – 450° в вакууме двуокись углерода практически отсутствует, то в присутствии влаги ее количество достигает $0,5$ – $0,6$ молей на 1 моль вещества. Аналогично наблюдается и увеличение количества азота. Например, если при 400° в вакууме образуется $0,20$ моля азота, то во влажной атмосфере – $0,73$ моля на 1 моль вещества (табл. 2).

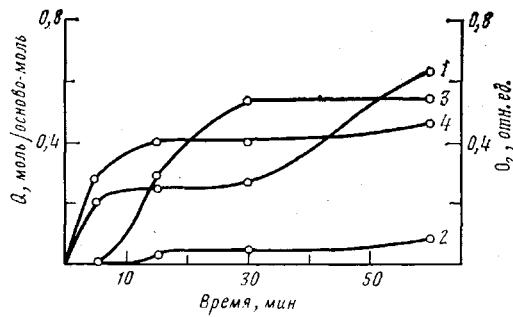


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые выделения газообразных продуктов термоокислительной деструкции ПОД при 400°: 1 – двуокись углерода, 2 – окись углерода, 3 – азот, 4 – относительное количество поглощенного кислорода

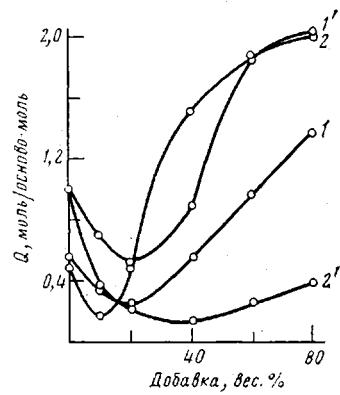


Рис. 4

Рис. 4. Изменение количества окислов углерода (1, 1') и азота (2, 2') в условиях окислительной деструкции при 400° в зависимости от состава композиции на основе ПОД и дисульфида молибдена (1, 2) и графита (1', 2')

Интенсификация гидролитического распада оксациазольного цикла приводит и к ускорению гомолитических реакций. На примере окиси углерода, образующейся в результате гомолитического распада оксациазольного цикла [6, 7], видно, что при 400° в вакууме образуются только следы CO, а во влажной атмосфере – 0,13 моль на 1 моль вещества (табл. 2, рис. 2).

Анализ газообразных продуктов термогидролитической деструкции модельного соединения позволяет заключить, что распад оксациазольного цикла в области температур 350–500° протекает по гомолитическому и гетеролитическому механизмам, причем практически во всем исследованном интервале температур наблюдаются гетеролитические реакции.

Поскольку в реальных условиях эксплуатации на полимерные материалы кроме температуры и влаги оказывает влияние и кислород, было подробно изучено поведение полимера и модельного соединения в присутствии сухого кислорода.

Проведенное исследование показало, что, хотя кислород и активизирует разложение полимера и модельного соединения, однако вплоть до 400° влага оказывает большее влияние на характер их разложения (табл. 1 и 2; рис. 1 и 2). Выше 400° в среде кислорода резко усиливается окисление полимера и модельного соединения.

В случае деструкции ПОД при 400° в среде сухого кислорода в первые 5 мин нагревания полимера происходит интенсивное поглощение кислорода и выделение двуокиси углерода (рис. 3). Увеличение количества поглощенного кислорода наблюдается в течение первых 15 мин нагревания, после чего устанавливается равновесие, в результате которого 50% кислорода, находящегося в системе, не поглощается полимером.

Из анализа кинетических данных видно, что в первые 5 мин нагревания деструктивные превращения в ПОД связаны в основном с разрушением лактонного цикла фталидных группировок (судя по выделению CO₂), а не оксациазольного цикла. Этот вывод подтверждается тем, что образование продуктов распада оксациазольного цикла [9] – азота и окиси углерода – протекает с индукционным периодом, который длится 5–10 мин. Увеличение времени нагревания ПОД от 15 до 30 мин не приводит к заметному возрастанию количества выделяющегося CO₂. Однако в этот период увеличивается количество азота и в меньшей степени – окиси углерода. После 30 мин нагревания при 400° наступает равновесие в процессе деструкции оксациазольного цикла. Так, через 30 и 60 мин выделяется 0,54 и 0,55 моль/осново-моль азота.

Через 30 мин нагревания наблюдается увеличение количества CO₂,

Таблица 3

Относительное количество поглощенного кислорода и состав газообразных продуктов термоокислительной деструкции композиций при 400° за 1 ч нагревания

Состав композиции	Относительное количество поглощенного кислорода	Газообразные продукты деструкции *, моль/осново-моль	
		сумма окислов углерода	азот
100 вес. % ПОД	0,49	0,74	0,50
40 вес. % ПОД + 60 вес. % MoS ₂	0,99	2,20	0,65
40 вес. % ПОД + 60 вес. % графита	0,99	1,72	0,21
90 вес. % ПОД + 10 вес. % меди	0,82	2,67	0,40
100 вес. % графита	0,30	0,01	—

* Вычислено с учетом полимерной части композиции.

Таблица 4

Состав газообразных продуктов термоокислительной деструкции композиций в зависимости от содержания дисульфида молибдена при 400° за 1 ч нагревания

Содержание компонентов в композиции, вес. %		Относительное кол-во поглощенного кислорода		Количество газообразных продуктов деструкции, моль/осново-моль		
ПОД	MoS ₂	эксперимент	расчет	CO ₂	CO	N ₂
100	—	0,49	—	0,65	0,35	0,55
90	10	0,99	0,53	0,36	Следы	0,18
80	20	0,99	0,57	0,18	0,04	0,33
60	40	0,99	0,65	0,57	0,01	1,48
40	60	0,99	0,73	0,97	Следы	1,89
20	80	0,99	0,81	1,35	»	1,96
—	100	0,89	—	—	—	—

что может быть связано как с интенсификацией разложения лактонного цикла, так и с окислением углеродной части макроцепи полимера.

Таким образом, исследование термической, термогидролитической и термоокислительной деструкции ПОД и модельного соединения показало, что в области температур 350–400° как влага, так и кислород активизируют процесс их разложения, однако наиболее сильное влияние оказывает влага. При температурах выше 400° скорость окисления полимера и модельного соединения в среде кислорода резко возрастает.

Поскольку в многокомпонентных системах природа наполнителя играет существенную роль в формировании и свойствах материала, было проведено изучение влияния введения графита, дисульфида молибдена и меди, а также соотношения компонентов на термоокислительную устойчивость композиций на основе ПОД при 400°. Составы исследованных модельных композиций и результаты испытаний приведены в табл. 3.

Количественное сопоставление продуктов разложения композиций и ПОД показало, что наполнители способствуют окислению полимерной матрицы, в результате чего выделяется значительно большее количество окислов углерода (табл. 3). Из полученных данных видно, что природа наполнителя оказывает влияние на глубину разложения полимера. Так, композиция с медью выделяет окислов углерода в 3,6 раза больше, чем ненаполненный ПОД, композиция с дисульфидом молибдена в 3 раза, а с графитом – в 2,3 раза больше. При этом следует отметить, что композиции при 400° за 1 ч поглощают практически весь кислород, взятого в реакцию окисления.

Данные табл. 3 показывают, что природа наполнителя не оказывает существенного влияния на глубину разложения оксацизольного цикла, судя по образованию азота в условиях термоокислительного воздействия.

Исследованные наполнители способствуют в основном разложению лактонного цикла и в какой-то степени окислению углеродной части макромолекулы.

Значительные различия в характере окисления композиций и ПОД могут быть связаны не только с природой наполнителя, но и с их количественным соотношением в композициях. Поэтому были исследованы композиции, содержащие различные количества дисульфида молибдена и графита при 400° в присутствии кислорода в количестве 2 моль/осново-моль полимера.

Из табл. 4 и рис. 4 видно, что характер окисления полимера меняется в зависимости от соотношения компонентов композиций. Несмотря на то что во всех композициях наблюдается полное поглощение кислорода, находящегося в системе, количество продуктов окисления (CO_2 и CO) меняется не аддитивно. Экспериментально установлено, что во всех случаях поглощается значительно большее по сравнению с вычисленным количеством кислорода. При этом чем меньше полимера в композиции, тем в большей степени приближаются экспериментальные данные по поглощению кислорода к вычисленным.

В то же время в композициях, содержащих 40–80 вес.% дисульфида молибдена наблюдается ускорение разложения полиоксациазольного цикла в полимере.

Анализ данных, приведенных на рис. 4 и в табл. 4, позволяет заключить, что присутствие в композициях относительно небольших количеств дисульфида молибдена (10–30 вес.%) и графита (20–40 вес.%) понижает скорость окисления и соответственно скорость разложения ПОД. Этот экспериментальный факт связан, по всей вероятности, с влиянием развитой поверхности наполнителей на устойчивость ПОД к термоокислительной деструкции.

Анализ данных, приведенных выше, позволяет заключить, что характер термохимических превращений в композициях, содержащих исследованные наполнители, аналогичен характеру превращений в поли-1,3,4-оксациазоле, однако в присутствии наполнителей создаются условия для более глубокого термоокислительного разложения полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Грибова И. А., Виноградова О. В., Чатова Л. Л., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Савинский Ю. Э., Гильбург А. В., Черных А. Я. В кн.: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». Новочеркаск, 1980, с. 185.
2. Коршак В. В., Грибова И. А., Виноградова О. В., Гуреева Г. И., Чатова Л. Л., Тахадзе З. Д., Гуров А. А., Петренко А. В., Дородникова Н. В. В кн.: Тез. докл. Всес. науч.-техн. конф. «Влияние среды на взаимодействие твердых тел при трении». Днепропетровск: Изд-во Днепропетровск. ун-та, 1981, с. 107.
3. Виноградова С. В., Коршак В. В., Тур Д. Р. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 6, с. 396.
4. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Виноградова С. В., Гергая М. С., Тур Д. Р. Химия гетероцепочных соед., 1971, № 11, с. 1457.
5. Циргиладзе М. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980, с. 38.
6. Родз В. В., Бондаренко Е. М., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 7, с. 1509.
7. Бондаренко Е. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1969, с. 110.
8. Астафьев С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978, с. 33.
9. Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н., Гливка Л. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1506.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
23.VI.1983

STUDY OF THERMAL DEGRADATION
OF CARD POLY-1,3,4-OXADIAZOL AND ITS COMPOSITIONS.

*Korshak V. V., Pavlova S.-S. A., Gribkova P. N.,
Gribova I. A., Vinogradova O. V., Chatova L. L.,
Vinogradova S. V., Tur D. R., Zarubina I. V.*

S u m m a r y

Thermal, thermooxidative and thermohydrolytic degradation of poly-1,3,4-oxadiazol on the basis of 4,4'-diphenylphthalidedicarboxylic acid and dihydrazide of isophthalic acid and of model compound *bis*-4,4'-(5-phenyl)-1,3,4-oxadiazoldiphenyloxide have been studied as well as thermooxidative degradation of polyoxadiazol in the presence of fillers in the 350-500° temperature range. In the 350-400° range oxygen and especially moisture are shown to activate the decomposition of the polymer and model compound. Above 400° the rate of oxidation is sharply increased in the presence of oxygen. The analysis of data on thermooxidative degradation at 400° of compositions on the basis of polyoxadiazol and molybdenum disulfide, graphite or copper permits to conclude that in the presence of fillers more intensive thermooxidative degradation of the polymer is possible.