

УДК 541.64:677.4

**О ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИФЕНИЛЕН-1,3,4-
ОКСАДИАЗОЛОВ И ВОЛОКОН НА ИХ ОСНОВЕ**

*Горшак В. В., Берестнева Г. Л., Волохина А. В.,
Раскина А. Б., Бибилешишвили Д. В., Петровский П. В.,
Астафьев С. А., Окромчедлидзе Н. П., Кудрявцев Г. И.*

С помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ изучены закономерности синтеза волокнообразующих полифенилен-1,3,4-оксадиазолов, получаемых одностадийным методом в олеуме. Исследована химическая структура волокон, полученных на основе этих полимеров. Показано, что степень циклизации волокон на основе полифенилен-1,3,4-оксадиазолов близка к 100%-ной.

Прогресс в области получения термостойких волокон на основе ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов в существенной мере связан с разработкой Ивакурой с сотр. одностадийного метода синтеза полифенилен-1,3,4-оксадиазолов (ПОД) [1].

Получаемые этим методом ПОД имеют доступную и дешевую промышленную сырьевую базу (тере- и изофталевые кислоты, гидразинсульфат, серная кислота и олеум) и могут быть легко переработаны в волокна методом мокрого формования из сернокислотных реакционных растворов [2].

Высокие термические характеристики ПОД [3, 4] в сочетании с хорошими деформационно-прочностными характеристиками волокон [5], получаемых из этих полимеров, делают их весьма перспективными для промышленного развития. Однако представления о химическом строении полимеров, полученных этим методом, до настоящего времени остаются противоречивыми и неясными. Это касается в первую очередь вопроса о наличии в цепях макромолекул полимера гидразидных фрагментов: согласно работам [6, 7], их количество может достигать 35 мол. %. Поскольку присутствие гидразидных фрагментов в макромолекулах, согласно работам [8, 9], должно приводить к существенному падению ММ полимера в процессе формования, а также к снижению термических [10] и прочностных характеристик волокон в условиях эксплуатации при повышенных температурах, представлялось актуальным проанализировать возможность присутствия этих фрагментов в цепях макромолекул в растворе, а также в сформованных волокнах ПОД и оценить их содержание.

ПОД получали методом высокотемпературной поликонденсации эквимольных количеств терефталевой кислоты с гидразинсульфатом (избыток до 5 вес.%) в 20%-ном олеуме при температуре 120–130° в течение 1,5 ч [1], полимер выделяли осаждением в 50%-ную H_2SO_4 при 25–40°. Значение логарифмической вязкости η^1 реакционного раствора при комнатной температуре в 96%-ной H_2SO_4 составляло 2,6 дL/g. Поли-(*n*-фенилен)гидразид (ПГ) был синтезирован по ранее описанной методике [3] методом низкотемпературной поликонденсации дигидразида и дихлорангидрида терефталевой кислоты в растворе гексаметилфосфорамида. Низкомолекулярные модельные соединения N,N' -дибензоилгидразид (ДБГ) и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол (ОД) получали также по известным методикам [11], $T_{\text{пл}}$ первого соединения 240° (лит. данные 239–241° [11]), $T_{\text{пл}}$ второго 137° (лит. данные 138° [11]). Все полученные низкомолекулярные соединения и полимеры были идентифицированы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Спектры ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ были получены на ЯМР спектрометре «Bruker HX-90» (рабочая частота 22,635 МГц).

¹ $\eta = \lg \eta / \eta_c \cdot \frac{1}{c}$ [13].

Во всех случаях исследовали спектры ЯМР ^{13}C { ^1H } 10%-ных растворов реакционных проб, отбираемых на разных стадиях синтеза ПОД. Кроме того, были получены и проанализированы спектры ЯМР ^{13}C { ^1H } поли-(*n*-фенилен)гидразида и ряда низкомолекулярных соединений: ДБГ, ОД, терефталевой кислоты, дигидразида терефталевой кислоты в 100%-ной H_2SO_4 . Термические превращения в полимерах и низкомолекулярных модельных соединениях изучали с помощью реакционной газовой хроматографии по ранее опубликованным методикам [10, 12]. Летучие продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 5); для анализа использовали детектор по теплопроводности с программируенным подъемом температуры в колонках до 140° (скорость подъема температуры 16 град/мин), колонки длиной 2,5 м, наполненные «Рогарас-*Q*» (80–100 меш), расход газа-носителя (аргон) составлял 30 мл/мин. Динамический термогравиметрический анализ образцов полимеров проводили в атмосфере аргона на термовесах «Chromo» типа В-60 фирмы «ДАМ» с параллельным хроматографированием газообразных продуктов термодеструкции при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Изучение спектров ЯМР ^{13}C { ^1H } реакционных растворов показало, что на ранних стадиях реакции (1, 3, 5, 10 мин) в спектрах ЯМР ^{13}C { ^1H } реакционного раствора в области, характерной для сигналов атома углерода карбонильных групп и гетероциклов наряду с интенсивными сигналами

при $\delta=165,85$ м.д. наблюдали менее интенсивные, $\delta=176,95$, 175,70 и 175,45 м.д. (рис. 1, *a*). Как следует из сопоставления спектров ЯМР ^{13}C { ^1H } низкомолекулярного ОД (рис. 1, *b*) и спектров

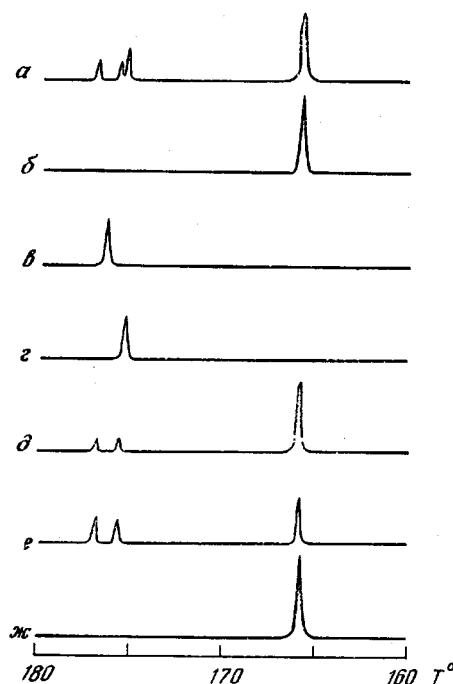


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C { ^1H } 10%-ных растворов полимеров и модельных соединений в олеуме в области сигналов углерода карбонилов и гетероцикла: *a* – реакционный раствор ($t=5$ мин); *b* – ОД; *c* – терефталевая кислота; *g* – дигидразида терефталевой кислоты; *d* – реакционный раствор ($t=18$ мин); *e* – дифензоилгидразида в условиях синтеза ПОД; *f* – реакционный раствор ПОД после синтеза

Рис. 2. Зависимость η от времени синтеза ПОД

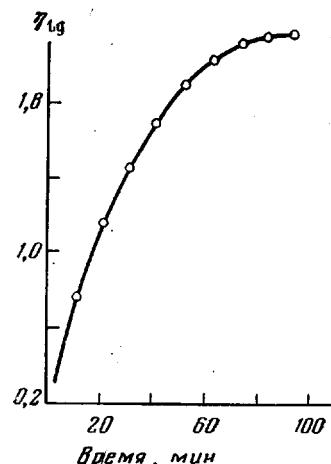


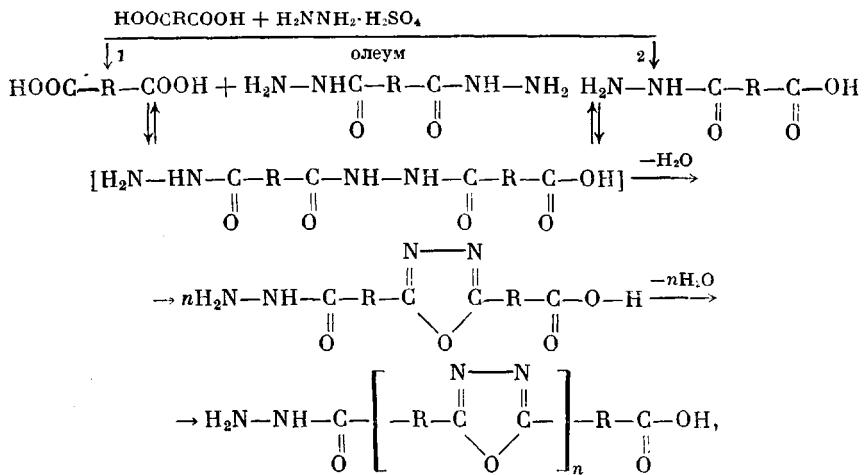
Рис. 2

реакционных проб (рис. 1, *a*), наиболее интенсивный сигнал при $\delta=165,85$ м.д. обусловлен наличием в системе углерода пятичлененного 1,3,4-оксадиазольного цикла. Далее, из сравнения спектров ЯМР ^{13}C { ^1H } терефталевой кислоты, дигидразида терефталевой кислоты и спектров растворов на ранних стадиях реакции можно полагать, что сигнал при $\delta=176,95$ м.д. обусловлен наличием в реакционной системе карбонила карбоксильной группы исходной терефталевой кислоты, а на более поздних стадиях реакции – концевой карбоксильной группы растущей полимерной цепи, что подтверждается спектром ЯМР ^{13}C { ^1H } исходной терефталевой кислоты в олеумном растворе ($\delta=176,40$ м.д.) (рис. 1, *c*). Сигналы при $\delta=175,70$ и 175,45 м.д. мы относим к карбонилу гидразидной группы (хим.

сдвиг атома углерода карбонила в дигидразиде терефталевой кислоты составляет $\delta=175,45$ м.д.). Поэтому сигнал при $\delta=175,45$ м.д связан с присутствием на начальных стадиях реакции в реакционном объеме дигидразида терефталевой кислоты (при достижении вязкости полимера $\eta>1$ этот сигнал исчезает (рис. 1, δ)). Наличие второго сигнала при $\delta=175,70$ м.д может быть обусловлено различным окружением атома углерода карбонильной группы в этом фрагменте. Сравнительно одинаковая интенсивность сигналов карбонилов карбоксильной группы $\delta=176,95$ м.д и сигнала при $\delta=175,70$ м.д позволяет отнести последний к карбонилу концевой гидразидной группы.

Эти представления подтверждаются результатами изучения спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ДБГ и ПГ. Так, например, в спектре раствора ПГ (рис. 1, e) после прогревания до температуры реакции 140° присутствуют два сигнала от карбонильных углеродов при $\delta=176,95$ и $175,70$ м.д, сигнал от углерода 1,3,4-оксадиазольного цикла при $\delta=165,85$ м.д и сигналы от углеродов ароматических ядер в диапазоне $139\text{--}119$ м.д.; т. е. в условиях проведения синтеза гидразидный фрагмент является практически неустойчивым и претерпевает либо глубокую деструкцию, либо внутримолекулярную циклизацию.

Особый интерес, с нашей точки зрения, представляет обнаруженный факт — наличие уже на самых ранних стадиях реакции ($\eta\sim0,1\text{--}0,2$ дL/g) очень интенсивного сигнала от углерода 1,3,4-оксадиазольного цикла при $\delta=165,85$ м.д (рис. 2). На основании сопоставления полученных результатов можно полагать, что рассматриваемая реакция полициклоконденсации протекает по возможным схемам 1 или 2



т. е. образование полимерной цепи реализуется путем конденсации олиго-1,3,4-оксадиазолов по концевым функциональным группам. Действительно, вязкость системы во времени возрастает (рис. 2) при незначительном изменении интенсивности сигнала при $\delta=165,85$ м.д (рис. 1, a , δ , φ). Отсутствие сигнала от углерода карбонила гидразидного фрагмента в спектре реакционного раствора позволяет полагать, что эта форма хотя и является промежуточной, но крайне нестабильна, т. е. время жизни ее в шкале времени ЯМР мало, что следует из анализа спектров ЯМР ДБГ и ПГ в их растворах в олеуме. В спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ реакционного раствора на стадии завершения синтеза ПОД (рис. 1, φ) регистрируется лишь сигнал от ядер углеродов ароматического и 1,3,4-оксадиазольного циклов, т. е. спектр полимера идентичен спектру модельного ОД. Отсутствие сигналов карбонилов концевых групп обусловлено, по-видимому, лишь их относительно малой концентрацией в реакционном растворе, которая ниже «пороговой» чувствительности метода ЯМР $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$.

Учитывая возможность кислотного гидролиза 1,3,4-оксадиазольного цикла цепи макромолекул [8, 9], можно было ожидать, что процесс формирования волокна из сернокислотных ванн может сопровождаться различ-

ными химическими превращениями: раскрытием 1,3,4-оксациазольного цикла и последующим, как следует из вышеизложенного, гидролитическим распадом гидразидного фрагмента. По-видимому, глубина таких процессов будет в значительной мере определяться технологическими параметрами процесса получения волокна. Так, волокно ПОД, растворенное в H_2SO_4 (98%), хотя и давало спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, идентичный спектру реакционного раствора, однако вязкость полимера после переосаждения несколько уменьшается: от $\eta=2,6$ до 2,2 дл/г.

Можно полагать, что отсутствие в этом спектре ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ сигналов ядер углерода карбонилов гидразидных фрагментов обусловлено тем, что, как было обнаружено нами, а также в работах [8, 9], деструкция этих фрагментов цепей макромолекул протекает практически уже в процессе растворения в 98–96%-ной H_2SO_4 .

Обработка волокна ПОД в более жестких условиях (расторжение его в 70%-ной H_2SO_4 и последующее прогревание раствора при 100° в течение 10 ч) приводила к очень сильному падению вязкости полимера от $\eta=2,2$ до 0,2 дл/г. В спектре ЯМР раствора такого полимера наряду с сигналами углерода цикла ОД наблюдали сдвиги при $\delta=176,95$ и 175 м.д., характерные для углерода концевых карбоксильных и гидразидных групп макромолекулы. Наблюдаемое падение вязкости полимера и наличие значительного количества концевых групп свидетельствует о глубокой деструкции поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксациазола, вызванной кислотным гидролизом цикла ОД в вышеуказанных условиях.

Тем не менее, нам представлялось целесообразным проанализировать независимым методом возможность присутствия гидразидных фрагментов в волокнах на основе ПОД и оценить их содержание.

С этой целью был проведен сравнительный анализ продуктов, образующихся при термических превращениях ряда низкомолекулярных модельных соединений и полимеров: ДБГ, ОД, ПГ, поли(*n*-фенилен)гидразид-1,3,4-оксациазола со степенью циклизации $P=65\%$, полученного по реакции

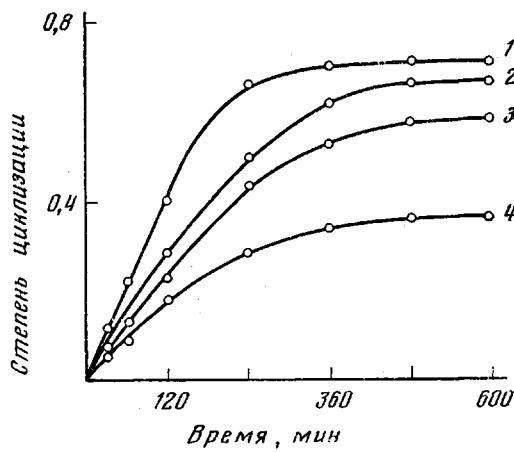


Рис. 3. Кинетические кривые реакции термической полилицизации ПГ при 315 (1), 300 (2), 290 (3) и 260° (4)

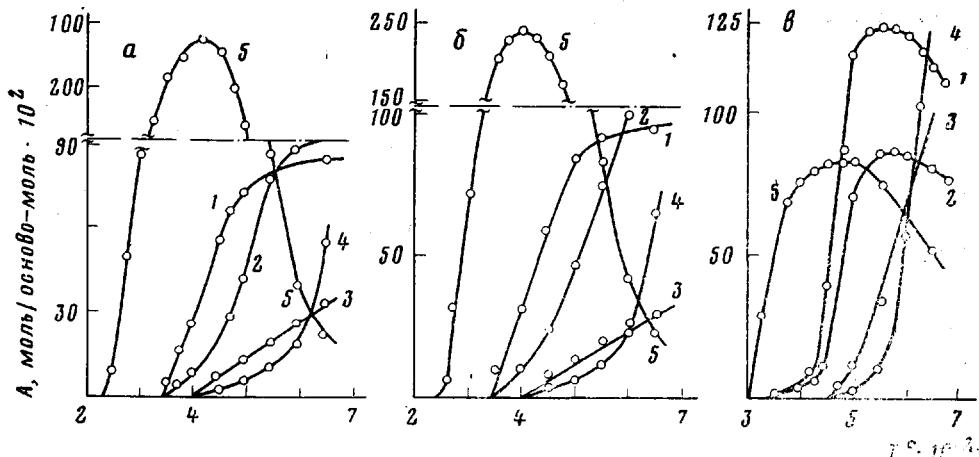


Рис. 4. Сравнительный газохроматографический анализ продуктов пиролиза ДБГ (a), ПГ (b) и ПОД ($P=0,65\%$) (c): 1 – N_2 , 2 – CO_2 , 3 – CO , 4 – H_2 и 5 – H_2O

термической внутримолекулярной поликлодегидратации ПГ (рис. 3), и, наконец, волокон на основе поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола, полученных из сернокислотных реакционных растворов.

Термические превращения этих веществ изучали в изотермических условиях с помощью реакционной газовой хроматографии [12] (рис. 4) и в динамических режимах подъема температур динамическим термогравиметрическим анализом в атмосфере аргона с параллельным хроматографированием летучих продуктов газовыделения.

Как следует из результатов сравнительного газохроматографического

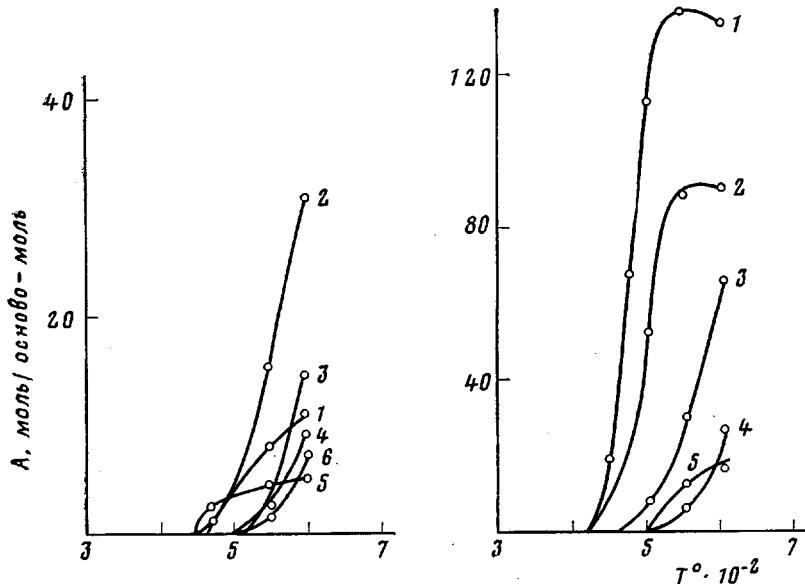


Рис. 5. Сравнительный газохроматографический анализ продуктов пиролиза ОД (а) и волокна ПОД (б): 1 – N_2 , 2 – CO_2 , 3 – CO , 4 – H_2 , 5 – H_2O , 6 – CH_4

анализа летучих, образующихся в изотермических условиях нагревания этих веществ в аргоне (рис. 4), ДБГ, ПФГ и поли-(*n*-фенилен) гидразид-1,3,4-оксадиазол ($P \sim 65\%$) в широком диапазоне температур претерпевают лишь термическую внутримолекулярную циклодегидратацию, сопровождающуюся выделением низкомолекулярного продукта реакции — воды. Лишь при температурах, превышающих 330 – 350° наблюдали выделение газообразных продуктов H_2 , N_2 и CO_2 , обусловленное термодеструкцией гидразидных фрагментов [10].

В аналогичных условиях пиролиза ОД (рис. 5, а) и поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазола (рис. 5, б) образование газообразных продуктов наблюдали лишь выше температуры 430° . При прогревании волокна ПОД, свободного от сорбционной влаги, при температурах 330 – 400° наблюдали выделение лишь следов воды, варьировавшееся от партии к партии в пределах $0,01$ – $0,02$ моль/осново-моль. Выделение следов воды может быть обусловлено либо циклодегидратацией имеющихся в цепи в крайне малом количестве гидразидных фрагментов (до 1 – 2%), либо реакцией конденсации концевых групп полимера.

Незначительные количества воды регистрировали также при температурах выше 500° . Образование ее, по-видимому, связано со вторичными реакциями продуктов деструкции 1,3,4-оксадиазольного цикла, бензольных ядер и концевых групп. Измеряемые количества газообразных летучих CO_2 и N_2 регистрировали лишь выше 430° , т. е. термическое поведение волокон ПОД практически идентично поведению ОД. Особо наглядно четкое различие в термическом поведении волокон ПОД и полифениленгидразид-1,3,4-оксадиазолов, полученных термической циклизацией

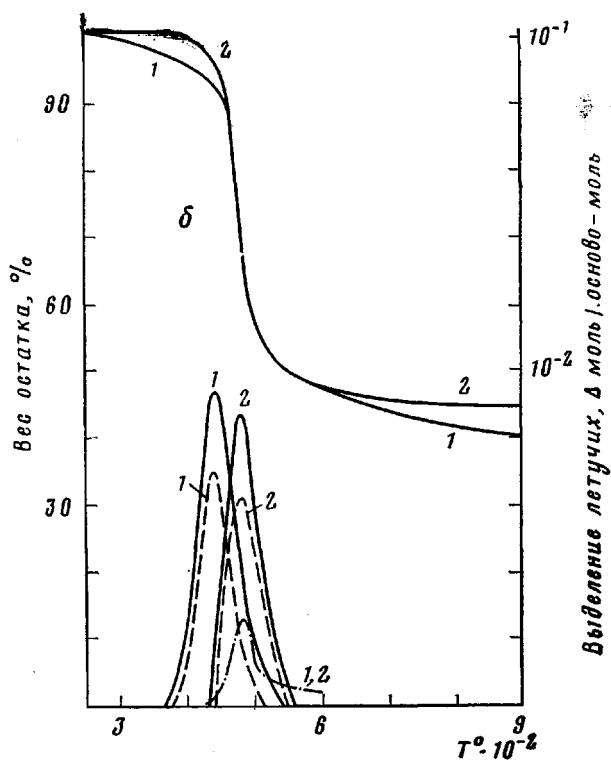


Рис. 6. Интегральные кривые потери веса (а) и дифференциальные кривые газовыделения полифениленгидразид-1,3,4-оксадиазола ($P \sim 60\%$) (1) и волокна ПОД (2) в вакууме (б): сплошные линии — CO_2 , пунктирные линии — N_2 , штриховые линии — CO

($P \sim 65\%$), прослеживается не только в изотермических, но и в динамических условиях нагревания (рис. 6).

Таким образом, из сопоставления полученных результатов можно считать, что молекулы ПОД сравнительно однородны по структуре, а степень их циклизации приближается к количественной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iwakura J., Uno K., Hara S. J. Polymer Sci., 1965, v. 3, № 1, p. 45.
2. Imai Y. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 1, p. 225.
3. Frazer A., Sweeny W., Wallenberger E. J. Polymer Sci. A-2, 1964, v. 2, № 3, p. 1157.
4. Frazer A., Wallenberger F. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 3, p. 1137.
5. Информация ВНИИВ. Химич. волокна, 1971, № 2, с. 64.
6. Одноралова Б. Н., Садекова Р. А., Левитес Л. М., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 842.
7. Одноралова Б. Н., Кудрявцев Г. И., Садекова Р. А., Левитес Л. М., Шаблыгин М. В. Химич. волокна, 1975, № 2, с. 10.
8. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тур Д. Р., Хомутов В. А. Изв. АН СССР. Серия химич., 1969, № 12, с. 2721.
9. Ефимова С. Г., Волохина А. В. Химич. волокна, 1973, № 5, с. 57.
10. Коршак В. В., Хомутов В. А., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 2662.
11. Curtius Th. J. prakt. Chem., 1894, B. 50, № 2, S. 299.
12. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 710.
13. Северс Э. Т. Реология полимеров. М.: Химия, 1966, с. 100.

ON CHEMICAL STRUCTURE OF POLYPHENYLENE-1,3,4-OXADIAZOLS AND FIBERS ON THEIR BASIS

*Korshak V.V., Berestneva G.L., Volokhina A.V., Raskina A.B.,
Bidleishvili D.V., Petrovskii P.V., Astaf'ev S.A.,
Okromtchedlidze N.P., Kudryavtsev G.I.*

S u m m a r y

The regularities of the synthesis of fiber-forming polyphenylene-1,3,4-oxadiazoles by one-stage method in oleum solution have been studied by C¹³ – {¹H} NMR spectroscopy. The chemical structure of fibers obtained on the basis of these polymers was studied. The degree of cyclization of these fibers reaches almost 100%.
