

УДК 541.64:542.953

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИ-*n,n'*-ТЕРЕФТАЛОИЛ-Н-МЕТИЛГИДРАЗИД- 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

*Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Бибилейшвили Д. В.,
Петровский П. В., Волохина А. В., Раскина А. Б.*

Изучен процесс формирования макромолекул поли-*n,n'*-терефталоил-Н-метилгидразид-1,3,4-оксадиазолов в условиях высокотемпературной поликонденсации в олеуме. Проведенное методом спектроскопии ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ исследование позволило установить, что процесс образования этих сополимеров многостадиен и складывается из следующих этапов: омыление диметилтерефталата, образование олиго-1,3,4-оксадиазола с концевыми реакционноспособными карбоксильными и гидразидными группами, последующая циклоконденсация, обеспечивающая рост цепей макромолекул, метилирование 1,3,4-оксадиазольных фрагментов макромолекул метилсульфокислотой, образующей в результате омыления диметилтерефталата, и раскрытие 1,3,4-Н-метилоксадиазольного цикла при высаждении полимера в водную серную кислоту, приводящее к образованию Н-метилгидразидных фрагментов в цепях макромолекул. Разработаны методы количественной оценки содержания разных видов звеньев в цепях сополимеров на разных стадиях образования данного полимера.

Стимулом к развитию исследований в области поли-*n,n'*-терефталоил-Н-метилгидразид-1,3,4-оксадиазолов (ПМГ-ОД) (полимеров, способных образовывать высокопрочные и высокомодульные волокна) явилась разработка Бахом с сотр. метода, обеспечивающего синтез этих сополимеров на основе доступного промышленного сырья и последующую переработку их в волокна в условиях «реакционного формования» [1, 2]. Синтез осуществляют методом высокотемпературной поликонденсации сомономеров — терефталевой кислоты (ТФК), диметилтерефталата (ДМТ) с гидразинсульфатом (ГС) или метилгидразинсульфатом в олеуме [1]. Образующиеся при этом полимеры могут быть легко переработаны методом мокрого формования из сернокислотных реакционных растворов [2]. На основании анализа экспериментальных данных, приведенных в работе [1], можно было полагать, что процесс формирования макромолекул ПМГ-ОД многостадиен и связан с реализацией различных химических превращений, протекающих как в условиях высокотемпературной поликонденсации, так и при экструдировании реакционного прядильного раствора в коагулирующую среду. Поэтому разработка условий получения сополимеров желаемой структуры — задаваемое соотношение Н-метилгидразидных (МГ) и 1,3,4-оксадиазольных (ОД) фрагментов в целевом сополимере — неразрывно связана с изучением характера и последовательностью этих превращений. В связи с этим цель настоящего исследования — изучение процесса формирования макромолекул ПМГ-ОД и разработка методических подходов анализа химической структуры волокнообразующего полимера на разных стадиях его синтеза. При постановке исследования полагали, что наиболее информативным для решения вопроса о характере химических превращений, происходящих в реакционных олеумных растворах, будет метод спектроскопии ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$.

Сополимеры, содержащие фрагменты МГ и ОД в цепях макромолекул, получали методом высокотемпературной поликонденсации сомономеров (ДМТ и ТФК) с ГС (избыток до 5 вес.%) в 30%-ном растворе олеума при 140°, максимальное время син-

теза составляло \sim 12 ч. При варьировании соотношений ДМТ и ТФК были получены сополимеры I–IV, мольное соотношение ДМТ и ТФК, используемое для синтеза этих сополимеров составляло: 1:0 (сополимер I); 0,75:0,25 (сополимер II); 0,5:0,5 (сополимер III) и 0,25:0,75 (сополимер IV). Полимеры выделяли осаждением из 50%-ной H_2SO_4 при 40°. Для определения вязкости пробу поликонденсационного раствора разбавляли конц. H_2SO_4 до концентрации 0,5 г/дл; измерения проводили при комнатной температуре; η_{sp} составляла для сополимера I 4,00, для сополимера II 3,92, для сополимера III 4,05 и для сополимера IV 4,20 дл/г. Поли-*n,n'*-терефталоил-N-метилгидразид (ПМГ) был синтезирован методом межфазной поликонденсации по ранее описанной методике; η_{sp} для 0,5%-ного раствора в ДМСО 0,45 дл/г [3]. Модельные соединения N-метил-N,N'-дibenzoилгидразин, 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол были получены по известным методикам [4, 5]; T_g их соответственно составляла 143,5 и 137,0° (по литературным данным, 143,5 [4] и 138,0° [5]). Все модельные соединения и полимеры были идентифицированы методом ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Спектры ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ были получены на спектрометре «Bruker» NX-90 (рабочая частота 22,635 МГц). Во всех случаях (полимеры, низкомолекулярные соединения) исследовали спектры 10%-ных растворов в олеуме; в отдельных случаях дополнительно исследовали спектры вышеуказанных веществ в 96 и 70%-ной H_2SO_4 .

Изучение процесса формирования макромолекул ПМГ-ОД в условиях синтеза было проведено для двух случаев. В первом случае в качестве кислотной компоненты использовали ДМТ, во втором – эквимольная смесь ДМТ:ТФК=1:1, температурно-временные условия синтеза в обоих случаях были идентичны.

Изучение спектров ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ реакционного раствора на разных стадиях реакции, в котором в качестве кислотной компоненты использовали ДМТ (рис. 1), показало, что на стадии полного растворения исходных мономеров наряду с сигналами от ядер атомов углерода ароматических циклов, лежащих в области δ =139–119 м.д., наблюдаются сигналы в области сильных магнитных полей при δ =60,80 м.д. и в области, характерной для сигналов ядер атомов углерода карбонильных групп и 1,3,4-оксадиазольного цикла при 176,95, 175,45 и 165,85 м.д. (рис. 1, спектр 1) [6]. Из сопоставления спектров ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ индивидуальных соединений и реакционных проб было установлено, что сигнал при δ =60,80 м.д. может быть отнесен к углероду метильной группы метилсерной кислоты (рис. 1, спектр 6). Отсутствие в спектре реакционной пробы сигналов ядер атомов углерода карбонилов и метильных групп ДМТ соответственно при 175,60 и 63,20 м.д. (рис. 1, спектр 7) и метильной группы метанола при δ =54,05 м.д. (рис. 1, спектр 8) позволяет полагать, что в процессе растворения мономеров практически полностью происходит омыление ДМТ в ТФК, приводящее в образованию в системе сильного метилирующего агента – метилсерной кислоты [7].

Далее в соответствии с данными, приведенными в работе [6], а также на основании анализа спектров ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ индивидуальных соединений (ТФК, дигидразид терефталевой кислоты и 2,5-фенилен-1,3,4-оксадиазол (рис. 1)) было установлено, что интенсивный сигнал при 165,85 м.д. обусловлен наличием в реакционной пробе фрагментов, содержащих 1,3,4-оксадиазольные циклы, а менее интенсивные сигналы при δ =176,95 и 175,45 м.д. – наличием в реакционном растворе высокой концентрации концевых карбоксильных групп (δ =176,95 м.д. (рис. 1, спектр 9) и концевых гидразидных групп (δ =175,45 м.д. (рис. 1, спектр 10)).

В спектре ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ следующей реакционной пробы (время реакции 1 ч) (рис. 1, спектр 2) сигналы, характерные для ядер атомов углерода карбонилов концевых групп, не проявляются; по-видимому, это обусловлено их относительно малой концентрацией в реакционном растворе, которая ниже пороговой чувствительности метода ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$. Так как вязкость реакционного раствора существенно возрастает с увеличением продолжительности реакции (η_{sp} через 1 ч составляет 3,99 дл/г), и при этом незначительно изменяется интенсивность сигнала при δ =165,85 м.д., мы полагаем, что в условиях исследуемой реакции образование полимерной цепи реализуется за счет конденсации олиго-1,3,4-оксадиазолов по концевым карбоксильным и гидразидным функциональным группам, т. е. в соответствии с данными, опубликованными нами ранее [6].

Необходимо отметить, что в спектре ЯМР $^{13}C\{-^1H\}$ этой реакционной пробы проявляются новые сигналы малой интенсивности при δ =164,20 и

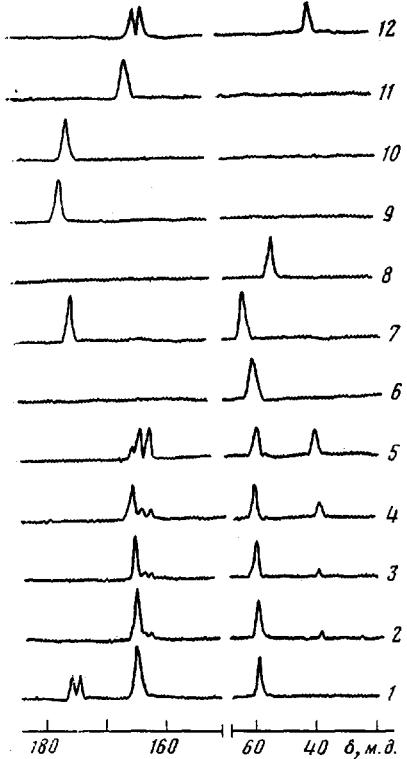


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ 10%-ных растворов низкомолекулярных соединений и проб реакционного раствора в олеуме (кислотная компонента – диметилтерефталат) в области сигналов ядер атомов углерода карбонилов, гетероциклов и метильных групп: 1 – стадия полного растворения мономеров; 2–5 – реакционный раствор через 1 (2), 3 (3), 6 (4) и 12 ч (5) от начала реакции; 6 – метилсерная кислота; 7 – диметилтерефталат; 8 – метиловый спирт; 9 – терефталевая кислота; 10 – дигидразид терефталевой кислоты; 11 – 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол; 12 – 2,5-дифенил-1,3,4-N-метил-оксадиазол

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ проб реакционного раствора в олеуме (кислотная компонента смесь ДМТ : ТФК = 1 : 1) в области сигналов ядер атомов углерода карбонилов, гетероциклов и метильных групп: 1 – стадия полного растворения мономеров; 2–5 – реакционный раствор через 1 (2), 2 (3), 6 (4) и 12 ч (5)

Рис. 3. Содержание 1,3,4-N-метил-оксадиазольных фрагментов в полимере в зависимости от времени синтеза. Кислотная компонента ДМТ (1) и эквимольная смесь ДМТ : ТФК (2)

162,80 м.д. (рис. 1, спектр 2), а также при $\delta=40,25$ м.д. Поскольку с увеличением продолжительности реакции интенсивность этих сигналов возрастила (рис. 1, спектры 3–5), а интенсивность сигнала от атомов углерода ОД-цикла ($\delta=165,85$ м.д.) соответственно убывала, было проведено выяснение природы указанных сигналов.

Исходя из представлений, развиваемых в работе [1], появление этих сигналов может быть обусловлено метилированием ОД-фрагментов макромолекул метилсерной кислотой, образующейся в условиях реакции. С целью подтверждения этого предположения в условиях, идентичных условиям синтеза полимера (140° , время реакции 12 ч) в среде олеума была проведена обработка 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола метилирующим агентом [7] – метилсерной кислотой. Как видно из спектра ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$, для 2,5-дифенил-1,3,4-N-метилоксадиазола (рис. 1, спектр 12) характерны сигналы при $\delta=164,20$ и $162,80$ м.д. (сигналы ядер атомов углерода гетероцикла) и при $\delta=40,25$ м.д. (сигналы ядер атомов углерода метильной группы в цикле).

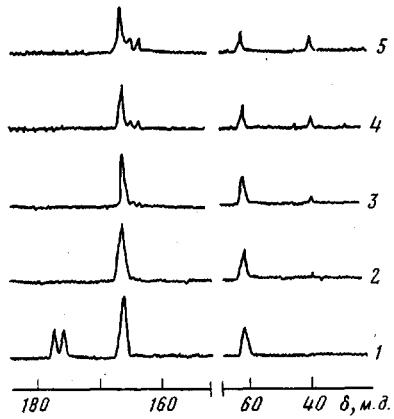


Рис. 2

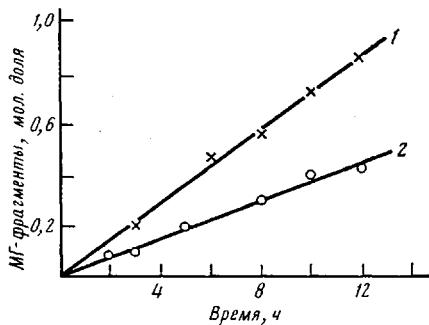
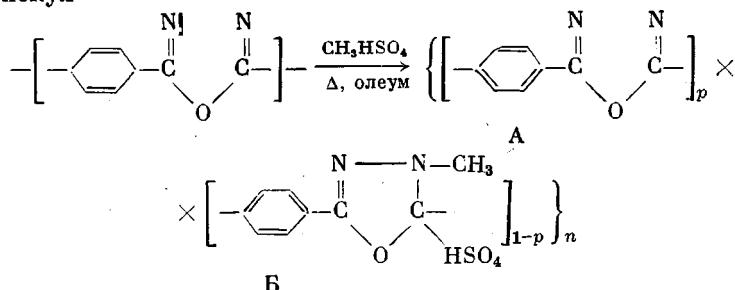


Рис. 3

Следует отметить, что протекание процесса метилирования 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола и макромолекул поли-*n,n'*-терефталоил-1,3,4-оксадиазола сопровождается гипсохромным сдвигом максимумов поглощения в УФ-спектрах (для 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола $\lambda_{\text{макс}}=305$ нм, а для 2,5-дифенил-1,3,4-N-метилоксацидазола — 285 нм и далее $\lambda_{\text{макс}}$ поли-*n,n'*-терефталоил-1,3,4-оксадиазола равно 350 нм, а поли-*n,n'*-терефталоил-1,3,4-N-метилоксацидазола — 300 нм), что, по-видимому, связано с деароматизацией 1,3,4-оксадиазольного цикла в результате метилирования и нарушением системы сопряжения.

Полученные данные — экспериментальное подтверждение представлений, развивающихся в работе [1], свидетельствуют о том, что в условиях синтеза наблюдается метилирование ОД-фрагментов (NM-ОД) цепей макромолекул



Необходимо отметить, что хотя с увеличением продолжительности процесса интенсивность сигналов при 164,20 и 162,80 м.д. возрастила, однако даже через 12 ч реакции в реакционной пробе образующегося полимера регистрировали сигнал при $\delta=165,85$ м.д., характерный для ОД-цикла. Следовательно, в условиях проведения реакции образуется полимер разновинного строения, построенный из фрагментов А и В.

Второй случай, рассмотренный нами, был связан с изучением процесса формирования макромолекул ПМГ-ОД при использовании в качестве кислотной компоненты смеси сомономеров (ТФК и ДМТ — в мольном соотношении 1 : 1). Проведенное изучение спектров ЯМР ^{13}C -{'Н} реакционных проб на разных этапах реакции (рис. 2) показало, что процесс формирования макромолекул развивается аналогичным образом: реакция омыления ДМТ, образование олиго-1,3,4-оксадиазола с концевыми карбоксильными и гидразидными реакционноспособными группами (рис. 3, кривая 1), их конденсация, обеспечивающая рост цепей макромолекул и метилирование ОД-фрагментов цепей макромолекул.

Для оценки количественного содержания каждого типа звеньев в полимере также использовали спектроскопию ЯМР ^{13}C -{'Н}. При исследовании спектров ЯМР ^{13}C -{'Н} 10%-ных растворов модельных соединений — 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола и 2,5-дифенил-1,3,4-N-метил оксадиазола и их смесей в олеуме с заведомо известным мольным соотношением компонентов было установлено, что отношение интегральных интенсивностей сигналов ядер атомов углерода гетероциклов этих соединений с достаточно высокой точностью отвечает относительному содержанию этих веществ в смеси. Это позволило по спектрам ЯМР ^{13}C -{'Н} реакционных растворов полимеров оценивать количественное содержание фрагментов типа А и Б на разных этапах реакции на основании величин интегральных интенсивностей соответствующих сигналов.

Результаты определения степени метилирования ОД-фрагментов в полимерах I и III на разных этапах реакции (анализ реакционных проб) представлены на рис. 3 и в таблице. Из полученных данных следует, что при использовании в качестве кислотной компоненты ДМТ (время реакции 12 ч) степень метилирования образующегося сополимера составляет 0,89, а при использовании эквимольной смеси ДМТ и ТФК не превышает 0,45.

Для образующихся полимеров характерна устойчивость их в концентрированной серной кислоте (90—96%-ной). В спектрах ЯМР ^{13}C -{'Н}

Структурные и вязкостные характеристики сополимеров I–IV

Обозначение полимера	Соотношение сомономеров в кислотной компоненте		$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Соотношение фрагментов М-ОД и ОД в полимере (время реакции 12 ч)	$\eta_{\text{пр}}$ полимера, дл/г (96%-ная H_2SO_4)	Соотношение фрагментов МГ и ОД в волокне
	ДТМ	ТФК				
I	1,0	0	4,0	0,89/0,11	0,08	0,79/0,21
II	0,75	0,25	3,92	0,73/0,27	0,08	0,69/0,31
III	0,50	0,50	4,05	0,45/0,55	0,13	0,41/0,59
IV	0,25	0,75	4,20	0,23/0,77	0,21	0,21/0,79

реакционного раствора, разбавленного серной кислотой до указанных концентраций, регистрировали лишь сигналы, характерные для ядер атомов углерода циклов ОД и М-ОД, а величина $\eta_{\text{пр}}$ уменьшалась со временем незначительно. Необходимо отметить, что гомо-поли-N-метилгидразид в аналогичных условиях растворения в серной кислоте претерпевал деструкцию: в спектре ЯМР ^{13}C -{ ^1H } наблюдали лишь сигналы, характерные для продуктов глубокой деструкции (ТФК ($\delta=176,95$ м.д.) и метилгидразинсульфата ($\delta=38,60$ м.д.)); величина $\eta_{\text{пр}}$ уменьшалась от 0,45 до 0,06 дл/г. Различие в поведении этих полимеров при растворении в серной кислоте подтверждает отсутствие фрагментов МГ в полимере, находящемся в реакционном растворе.

Для выявления сути процессов, протекающих в макромолекулах при высаждении полимера, было проведено изучение спектров ЯМР ^{13}C -{ ^1H } сополимеров I и III в условиях разбавления реакционного раствора водной серной кислотой до концентрации 70% (коагуляция сополимеров наблюдается в 60–50%-ной H_2SO_4). В спектрах сополимеров регистрировали быстро исчезающие в условиях съемки сигналы при $\delta=168,10$, 171,10 и $\delta=37,80$ м.д. и появляющиеся при этом новые при $\delta=176,95$ (ТФК) и $\delta=38,60$ м.д. (метилгидразинсульфат), интегральная интенсивность которых возрастала по мере уменьшения интенсивности первых.

Поскольку в спектре свежеприготовленного раствора ПМГ 70%-ной H_2SO_4 также наблюдали быстро исчезающие в условиях съемки сигналы при $\delta=171,10$, 168,10 и 37,80 м.д. и появление устойчивых сигналов при $\delta=176,95$ и 38,60 м.д., полагали, что они характерны для атомов углерода карбонильных групп в МГ-фрагменте (хим. сдвиги сигналов ядер атомов углерода карбонилов – CONH– N(CH₃)CO-фрагмента в ДМСО соответственно составляют 170,60, 164,30 и 38,00 м.д.). Из сопоставления полученных данных следует, что в процессе высаждения сополимеров в водную серную кислоту происходит гидролиз 1,3,4-N-метил-оксадиазольного цикла, приводящий к образованию МГ-фрагментов в цепях макромолекул. Вероятно, меньшая гидролитическая стабильность 1,3,4-N-метилоксадиазольных фрагментов по сравнению с их незамещенным аналогом связана с вышеупомянутой деароматизацией системы. Наличие в спектрах ЯМР ^{13}C -{ ^1H } этих полимеров интенсивных сигналов, характерных для ядер атомов углерода карбонила ТФК и метильной группы метилгидразинсульфата, свидетельствует о том, что МГ-фрагменты сополимеров неустойчивы в серной кислоте и во времени претерпевают дальнейшую деструкцию. Полученные результаты находятся в соответствии с результатами изучения кислотного гидролиза бензогидразида в зависимости от концентрации серной кислоты, согласно которым скорость гидролиза существенно убывает с уменьшением концентрации серной кислоты [9].

В связи с этим актуальна разработка методических подходов, обеспечивающих возможность проведения количественного анализа содержания фрагментов МГ1 и 1,3,4-ОД в волокнообразующих полимерах.

Для количественной оценки содержания ОД- и МГ-фрагментов использовали различия в поведении этих фрагментов в 96%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре (ОД-фрагменты практически устойчивы в этих растворах [6], а МГ претерпевают глубокую деструкцию, сопровождающую

образованием ТФК и метилгидразинсульфата). При исследовании спектров ЯМР ^{13}C - $\{\text{H}\}$ 10%-ных растворов модельных соединений (2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола и метилгидразинсульфата) и их смесей с заведомо известным мольным соотношением исходных компонентов в 96%-ной H_2SO_4 было установлено, что отношение интегральных интенсивностей сигналов ядер атомов углерода гетероцикла и метильной группы метилгидразина с достаточной точностью отвечают относительному содержанию этих веществ в смеси. Это позволило на основании спектров ЯМР ^{13}C - $\{\text{H}\}$ растворов полимеров (волокна) оценивать количественное содержание ОД- и МГ-фрагментов в образцах на основании величин интегральных интенсивностей соответствующих сигналов при $\delta=165,85$ и $38,60$ м.д. Для проведения количественной оценки приготавливали 10-ные растворы полимеров (волокно) в 96%-ной H_2SO_4 и выдерживали их при комнатной температуре в течение 48 ч (величина η_{sp} в H_2SO_4 составляла 0,06 дл/г и оставалась в дальнейшем неизменной), а затем снимали спектры ЯМР ^{13}C - $\{\text{H}\}$. Результаты оценки количественного содержания ОД- и МГ-фрагментов в волокнообразующих сополимерах, полученных при различных соотношениях ДМТ и ТФК, приведены в таблице.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволили выявить характер и последовательность химических реакций, протекающих в процессе синтеза ПМГ-ОД и предложить методику оценки количественного содержания различных типов фрагментов в сополимере на разных стадиях формирования макромолекул ПМГ-ОД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bach H. C., Dobinson F., Lea K. R., Saunders Y. H. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 2125.
2. Bach H. C., Dobinson F. Pat. 2257706 (BRD).—Printed in Chem. Absrs., 1973, v. 79, p. 43592.
3. Iwakura Y., Uno K., Hara S., Kurosawa S. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 12, p. 3357.
4. Stolle R. Berichte, 1908, B. 41, S. 3289.
5. Stolle R. J. Pract. Chem., 1904, B. 69, S. 157.
6. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Волохина А. В., Раскина А. Б., Бибилишвили Д. В., Петровский П. В., Астафьев С. А., Окромчедидзе Н. П., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 36.
7. Iwakura Y., Uno K., Hara S., Kurosawa S. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 12, p. 3381.
8. Раскина А. Б., Гусева М. А., Шаблыгин М. В., Бондарева Л. В., Волохина А. В., Берестнева Г. Л., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 54.
9. Греков А. П., Сухорукова С. А. Полимеры на основе гидразина. Киев: Наук. думка, 1976, с. 22.

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

Поступила в редакцию
20.IX.1983

STUDY OF THE PROCESS OF FORMATION OF POLY-*n, n'*-TEREPHTHALOYL-N-METHYLHYDRAZIDE-1, 3, 4-OXADIAZOLS

Korshak V. V., Berestneva G. L., Bibileishvili D. V., Petrovskii P. V., Volokhina A. V., Raskina A. B.

Summary

The process of formation of poly-*n, n'*-terephthaloyl-N-methylhydrazide-1,3,4-oxadiazols macromolecules by high-temperature polycondensation in oleum has been studied. The existence of following stages of this process was shown by ^{13}C - $\{\text{H}\}$ NMR method: saponification of dimethylterephthalate, formation of oligo-1,3,4-oxadiazol having the end reactive carboxyl and hydrazide groups, subsequent cyclocondensation providing the growth of macromolecular chains, methylation of 1,3,4-oxadiazol fragments with methylsulfonic acid being formed as a result of saponification of dimethylterephthalate and opening of 1,3,4-N-methyloxadiazol cycle at precipitation of the polymer into aqueous sulfuric acid resulting in formation of N-methylhydrazide fragments. The methods of quantitative evaluation of content of various units in copolymers on various stages of the process were worked out.