

начальных стадиях обработки происходит как замещение метильных групп ПДМС на атомы кислорода плазмы, так и их окисление. На последующих стадиях действие кислородной плазмы сводится в основном к отщеплению метильных групп с образованием силоксановых связей; при этом концентрация кислорода в расчете на один атом кремния не изменяется.

Плотность сшивок  $n$  в зависимости от времени обработки кислородной плазмой можно оценить из очевидного соотношения

$$n = n_{\text{Si}} (1/2a_1 + a_2),$$

где  $n_{\text{Si}}$  — плотность атомов кремния ( $\text{см}^{-3}$ );  $a_1$  и  $a_2$  — атомные доли кремния в группах  $(\text{CH}_3)-\text{Si}(-\text{O})_3$  и  $\text{Si}(-\text{O})_4$ . При этом мы исходим из предположения, что каждая такая группа отвечает образованию межцепных силоксановых связей. Поэтому результаты расчетов дают верхнюю оценку количества сшивок в обработанных образцах.

Образец, №	1	2	3	4	5	6
Плотность сшивания $n \cdot 10^{-22}, \text{ см}^{-3}$	0	—	0,13	0,18	0,21	0,26

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов А. А., Завин Б. Г., Рабкина А. Ю., Левин В. Ю. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 328.
2. Clark D. T., Dilks A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 543.
3. Горелова М. М., Левин В. Ю., Дубчак И. Л., Жданов А. А., Макарова Л. И., Стражук И. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 588.
4. Clark D. T., Dilks A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 957.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
7.VII.1988

УДК 541.64:542.938:543.422.23

## ГИДРОЛИЗ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В ЯМР-СПЕКТРАХ

Гребенкин А. Н., Антонов Н. Г., Кольцов А. И.

Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД) является одним из полиоксадиазолов, нерастворимых в органических растворителях. Это затрудняет использование некоторых традиционных методов исследования структуры полимеров. Применение спектроскопии ЯМР позволяет преодолеть эти трудности. Так, в работе [1] методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения были изучены закономерности синтеза ПОД одностадийным методом в олеуме. В этой же работе была показана принципиальная возможность изучения этим методом термической деструкции ПОД в серной кислоте. Однако детального изучения кинетики процессов структурных превращений ПОД в таком процессе проведено не было. С целью ликвидации этого пробела, а также для выяснения возможности использования более доступного и количественного метода спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  предпринята настоящая работа.

Исследовали волокна из ПОД, полученные по методике [2]. Для приготовления образцов в качестве растворителя использовали серную кислоту  $\text{D}_2\text{SO}_4$  (степень дейтерирования 99%). Концентрация растворов 50 г/л. Спектры снимали при 150 и 200° на приборе 60HL (JEOL).

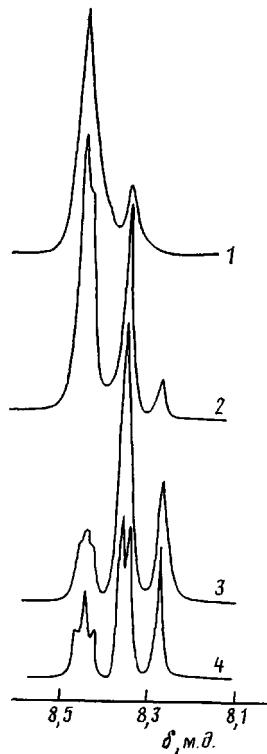


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  сернокислотного раствора поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола: Исходный (1) и прогретые при 150° в течение 6 (2) и 48 ч (3, 4). Первые три спектра сняты при 150°, последний (4) — при 200°

Рис. 2. Кинетика гидролиза поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола в  $\text{D}_2\text{SO}_4$  при 150°.  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  — нормированные интенсивности сигналов протонов *n*-фениленового фрагмента соответственно в структурах I, II и III ( $I_1+I_2+I_3=1$ )

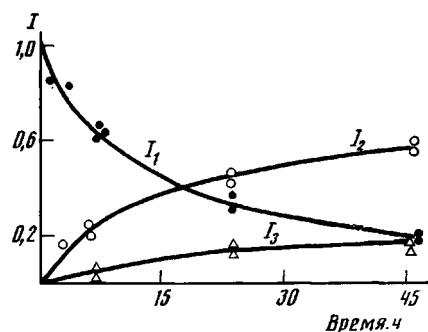


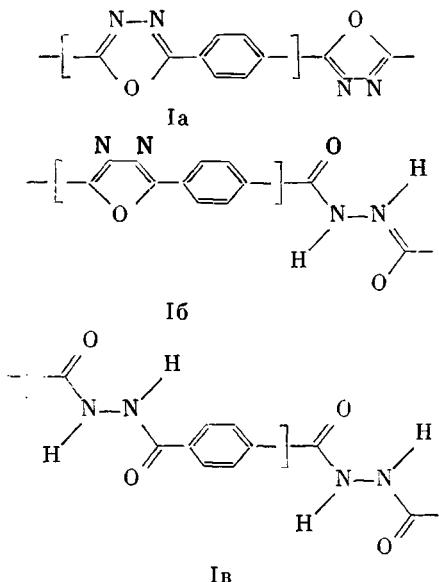
Рис. 2

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  парафениленового фрагмента исходного и прогретого ПОД приведены на рис. 1. Исходный сигнал 8,45 м.д. представляет собой одиночную линию. С прогреванием появляются две новые линии, что свидетельствует об образовании структур, отличных от исходной. Наиболее высокопольный синглетный сигнал 8,25 м.д., появляющийся только при длительном прогревании, имеет меньшую, чем два других сигнала, ширину (типичную для низкомолекулярных соединений) и хим. сдвиг, точно совпадающий с хим. сдвигом протонов терефталевой кислоты. Последнее обстоятельство было установлено добавлением к исследуемому раствору полимера этой кислоты. При этом наблюдалось увеличение интенсивности указанного сигнала.

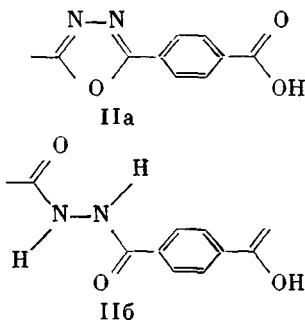
Сигнал 8,35 м.д., расположенный между исходным сигналом и сигналом терефталевой кислоты, естественно приписать фрагментам, где полный гидролиз, т. е. разрыв цепи с образованием карбоксильной группы, произошел с одной стороны от фениленовой группы. Указанное отнесение сигналов согласуется со спектром модельного соединения, представляющего собой смесь терефталевой кислоты и гидразинсульфата (в мольном соотношении 2:1), прогретую в  $\text{D}_2\text{SO}_4$  20 мин. В спектре этого соединения наблюдаются две одиночные линии, одна из которых принадлежит терефталевой кислоте, другую, более низкопольную, отстоящую на 0,1 м.д. от линии терефталевой кислоты, можно отнести к триадам типа терефталевая кислота — оксадиазол (или гидразид) — терефталевая кислота.

В отличие от сигнала терефталевой кислоты исходный и промежуточный сигналы расщеплены на компоненты, что четко видно на спектрах образцов, подвергнутых длительному прогреванию (рис. 1). Все линии имеют малую ширину, что, по-видимому, обусловлено низкой ММ полимерных (олигомерных) цепей вследствие деструкции полимера при прогревании. Расщепление низкопольного сигнала объясняется, видимо, тем,

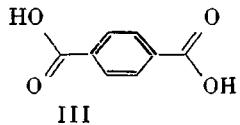
что помимо исходной структуры I<sub>a</sub>, где группа  $-C_6H_4-$  соседствует с двумя оксдиазольными циклами, появляются триады I<sub>b</sub> и I<sub>c</sub> с одной или двумя гидразидными группами, образующимися после гидролитического раскрытия оксдиазольных циклов, предполагаемого и в других работах [3]



Расщепление сигнала 8,35 м.д. может быть обусловлено неэквивалентностью протонов ароматического цикла в концевых триадах II<sub>a</sub>, а также существованием триад II<sub>b</sub> с раскрытым оксдиазольным циклом



Терефталевая кислота



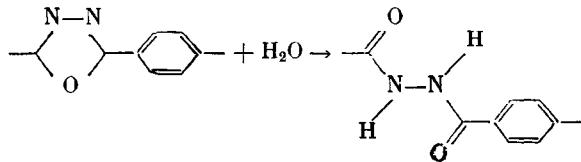
имеет узкий синглетный сигнал.

Таким образом, гидролитическая деструкция ПОД в серной кислоте отчетливо проявляется в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  высокого разрешения. Эти спектры позволяют количественно исследовать кинетику термической деструкции ПОД.

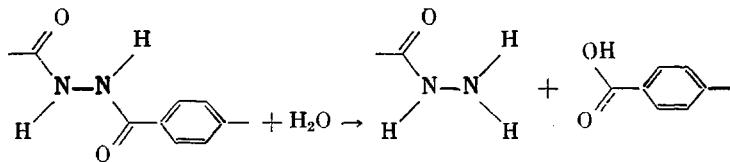
На рис. 2 представлены зависимости от времени прогревания при 150° нормированных интенсивностей трех сигналов ЯМР  $^1\text{H}$  ПОД в  $\text{D}_2\text{SO}_4$ . За двое суток прогревания деструкция протекает на большую глубину. Доля карбонильных групп в концевых карбоксильных группах, равная  $I_1/I_2+I_3$  (в структурах II и III), не превышающая в исходном полимере

0,01, в прогретом превосходит 0,3. Величина, обратная доле концевых групп, характеризует среднечисленную степень поликонденсации  $\bar{n} = (I_1/I_2 + I_3)^{-1}$ . В данном случае  $\bar{n} \approx 3$  (состояние  $\bar{n}=1$  соответствует полному гидролизу полимера до терефталевой кислоты и гидразина).

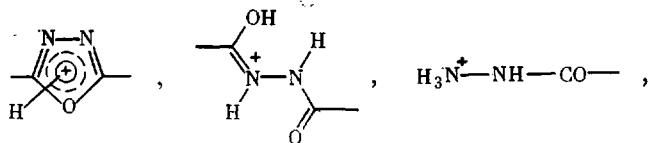
Считая деструкцию простой реакцией<sup>1</sup>, описываемой уравнением  $I_1 = \exp(-k_1 t)$  ( $I_1$  равна доле внутренних звеньев цепи), мы оценили константу  $k_1$  из кривых на рис. 2 для раствора ПОД в  $D_2SO_4$ . Она оказалась равной  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Константа  $k_1$  характеризует вероятность более медленной из двух стадий гидролиза



или



В качестве дополнения к изложенному выше необходимо отметить, что в сернокислотных растворах звенья ПОД должны протонироваться и содержать фрагменты типа



с противоионом  $HSO_4^-$  (протонирование ароматических полиамидов установлено ранее [4]). Поскольку скорость протонирования — депротонирования велика в шкале ЯМР, наблюдаются общие сигналы протонированных и непротонированных форм.

Авторы благодарят М. М. Котона за ряд ценных замечаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Волохина А. В., Раскина А. Б., Бибилиешвили Д. В., Петровский П. В., Астафьев С. А., Окромчедлидзе Н. П., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 36.
- Ефимова С. Г., Ивлева М. М., Калащик А. Т., Попик Н. И., Никитина О. А., Маркова Р. А., Окромчедлидзе Н. П. // Хим. волокна. 1985. № 6. С. 33.
- Коршак В. В., Виноградова А. В., Тур Д. Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 12. С. 2721.
- Грибанов А. В., Кольцов А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 69.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11.VII.1988

---

<sup>1</sup> Указанное приближение допустимо в случае достаточной концентрации воды в кислоте. Для 98%-ной  $D_2SO_4$  и 5%-ной (по весу) концентрации полимера на начальном этапе процесса гидролиза концентрация молекул воды превосходит концентрацию гидразидных звеньев.