

BIREFRINGENCE MEASUREMENTS OF POLYMERS  
BY THE POLARIZATION-SPECTRAL METHOD

*Kornyukhina T. A., Kochervinskii V. V., Zelenov Yu. V.*

Summary

The birefringence coefficient of samples with a large path difference (from the 5-th order upwards) of ordinary and extraordinary rays has been found by the spectral decomposition of interference colors of polymer placed between crossed polarizers. The birefringence coefficient is determined from the position of the narrow absorption bands in the spectra of the interference colors of the samples and from their thickness.

УДК 541.64:543.544

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н.,  
Постникова Л. В., Дорошенко Ю. Е., Зимин Ю. Б.*

Метод газовой хроматографии применен для исследования кинетических закономерностей реакции термической твердофазной циклизации гетероцепных полимеров. Показана возможность данного метода для изучения одно- и двухстадийных реакций циклизации при получении гетероциклических соединений.

Одним из новых видов полимерных реакций, с помощью которых получают многие гетероциклические полимеры, является реакция твердофазной термической полициклоконденсации. В связи с этим актуальной является проблема исследования этих реакций, в частности разработка методических подходов, с помощью которых можно изучать закономерности этих процессов. Использование методов ИК-спектроскопии [1, 2] или изотермической термогравиметрии [3] связано с рядом недостатков и ограничений в их применении. Недостатки ИК-спектроскопического метода — сравнительно низкая точность измерений и возможность проведения исследований лишь на тонких пленочных образцах, порядка 3—5 мкм. В случае использования изотермической термогравиметрии необходимо полное удаление растворителей и экстрагентов, сорбционной влаги и других летучих из исследуемых полимеров, что для ряда полимеров практически нереализуемо. Оба эти способа не позволяют оценить возможность протекания вторичных реакций в процессе термической полициклоконденсации полимеров, вследствие чего возникают существенные ошибки при определении величины степени конверсии (степени циклизации).

В работе [4] был предложен газохроматографический метод исследования кинетических закономерностей реакции термической полициклоконденсации полипамидокислот (ПАК). Принцип предлагаемого метода [4] заключается в непрерывном выделении низкомолекулярных продуктов из зоны реакции потоком газоносителя в разделительную систему хроматографа. Однако с нашей точки зрения этот метод имеет лишь ограниченное применение, поскольку характеризуется рядом недостатков: влияние скорости газоносителя на степень превращения полимера, возможность проведения исследований лишь с малыми навесками (около 5 мг), возможность исследования только быстро протекающих реакций, трудности анализа сопутствующих вторичных реакций, связанных с выделением газообразных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  и т. д.).

В данной работе для исследования закономерностей вышеуказанных термических реакций предлагается метод, основанный на приемах статической газовой хроматографии. Метод состоит в количественном проведении в инертной атмосфере реакции термической полициклоконденсации с использованием в единой схеме микрореактора и хроматографа. Используемый микрореактор был описан ранее и применялся при исследовании пиролиза полимеров и низкомолекулярных соединений [5].

Принцип изучения кинетики основан на периодическом накоплении продуктов реакции при малых временных экспозициях в среде аргона и их количественном хроматографировании. Времена экспозиций в каждом отдельном случае — в зависимости от температуры реакции и химического строения исследуемого вещества — выбирали таким образом, чтобы исключить возможность взаимодействия продуктов реакции с реакционными фрагментами или образующимися циклическими группировками в условиях проведения эксперимента, в первую очередь реакций гидролиза или алкоголиза. Критерием проведения реакций в жестких условиях было обнару-

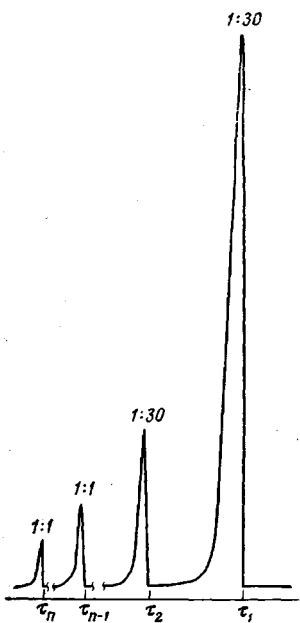


Рис. 1

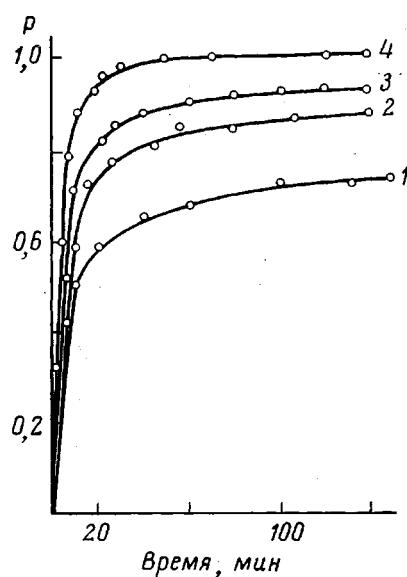


Рис. 2

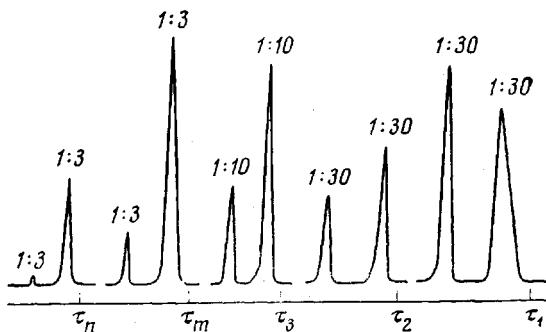


Рис. 3

Рис. 1. Характерная хроматограмма выделения метанола во времени I при циклизации полiamидоэфира I

Рис. 2. Кинетические кривые выделения метанола при циклизации полiamидоэфира I при температурах 200 (1), 250 (2), 275 (3) и 300° (4):  
 $P$  — степень превращения

Рис. 3. Характерная хроматограмма выделения воды и метанола при циклизации 2,5-(дикарбометокси)-*N,N'*-бис-(*o*-аминофенил)терефталамида

жение следов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{H}_2$  в хроматографируемых продуктах реакции термического превращения *o*-замещенных амидов или гидразидов. Преимуществами предлагаемого полупроточного метода по сравнению с проточным [4] являются: исключение влияния скорости газа-носителя на ход превращения; возможность использования больших навесок, что обеспечивает более высокую точность количественного определения выхода низкомолекулярных продуктов реакции; возможность проведения исследования на пленочных образцах толщиной до 50—100 мкм, волокнах, порошках; возможность контроля за течением побочных процессов и, наконец, что особенно важно для исследуемых реакций — возможность изучения процессов, длительно протекающих во времени. Вышеуказанный метод позволяет проводить исследование реакции термической поликликлонденсации в присутствии растворителей, экстрагентов, катализаторов и т. д. Сопоставление параллельных опытов свидетельствует о хорошей воспроизводимости получаемых результатов.

Степень циклизации определяли на основании количественного анализа выделяющихся низкомолекулярных продуктов основной реакции (воды, метанола и т. д.)

и возможных вторичных реакций (термического декарбоксилирования и др.), приводящих к выделению  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и др.

Исследование реакций термической циклоконденсации полимеров и модельных соединений проводили с помощью хроматографов ЛХМ-8МД и Хром-З.

Воду, метанол, газы определяли с детектором по теплопроводности с использованием программируенного подъема температуры (12 град/мин) до 150°; колонки длиной 2,2 м, наполненной порапаком Q (или K); газ-носитель (argon) – 40 мл/мин. Растворители и экстрагенты определяли с пламенно-ионизационным детектором с использованием программируенного подъема температуры (12 град/мин); колонки длиной 3,2 м, наполненной хромосорбом W (жидкая фаза 5% полизиленгликольадипината); газ-носитель (argon) – 40 мл/мин.

На заключительных стадиях реакции при определении высоких степеней превращения определение малых количеств выделяющейся воды целесообразно проводить с помощью реакционной газовой хроматографии. С этой целью использовали реакционное разложение гидрида или карбида кальция выделяющейся водой и регистрировали количество образующихся газообразных продуктов — водорода или ацетилена.

Для исследования кинетики реакций полициклоконденсации полимеров и модельных соединений использовали навески от 10 до 50 мг, предварительно высушенные до постоянного веса в вакууме. При определении величины эффективных навесок учитывали содержание сорбционной влаги, удаляемой при подсушке непосредственно в микрореакторе, а также растворителей, экстрагентов и т. д.

Для исследуемых внутримолекулярных реакций термической циклоконденсации степень превращения определяется как  $P_t = x/c$ , где  $c$  — число молей реакционных фрагментов, содержащихся в эффективной навеске, равное количеству молей низкомолекулярных продуктов реакции (воды, метанола и т. д.), которое может выделяться по теории;  $x$  — число молей реакционных фрагментов, превратившихся в циклические к моменту  $t$ , равное количеству молей низкомолекулярных продуктов реакции (воды, метанола и т. д.), выделившихся из эффективной навески к моменту  $t$ .

Этим методом нами изучена кинетика реакций термической циклоконденсации ряда полигидразидов и  $\alpha$ -замещенных полiamидов, а также моделирующих их соединений.

В качестве примера приводим изучение закономерности реакции полициклоконденсации поли-(4,4'-дифениленоксид-2,5-бис-(карбометокси))терефталамида (I).

На рис. 1 приведена характерная хроматограмма выделения метанола во времени при циклизации соединения I. Хроматограмма представляет собой ряд пиков выделяющегося метанола за времена  $t_1$ ,  $t_2$ , ...,  $t_n$ .

Количество молей метилового спирта, выделившееся за время  $t_1$ , пропорционально площади пика  $S_1$ , за время  $t_2 = S_1 + S_2$ ; за время  $t_n = S_1 + S_2 + \dots + S_n$  и равно  $m_t = \Sigma S \cdot k$ , где  $m_t$  — количество молей метилового спирта, выделившееся к моменту  $t$ ;  $k$  — поправочный коэффициент, определяемый на основании калибровочного графика.

В табл. 1 приведены количественные данные для расчета степени превращения соединения I при 275°. Процесс циклизации не сопровождается выделением побочных газообразных продуктов; аналогичным способом были оценены степени превращения на разных стадиях реакций и при разных температурах (рис. 2).

С нашей точки зрения такой методический подход при изучении реакции термической циклоконденсации наиболее целесообразно использовать для исследования закономерностей длительных многостадийных реакций, например образования полибензоиленбензимидазолов [ПББИ].

Поскольку в процессе термической циклоконденсации  $\alpha$ -карбоксиаминоамидов в качестве низкомолекулярного продукта реакции выделяется вода, особенно важным является определение оптимальных условий удаления сорбционной влаги из исследуемого вещества. Целесообразно использование какого-либо независимого метода контроля за возможностью образования циклической структуры вещества непосредственно при подсушке в микрореакторе, в частности может быть использован метод ИК-спектроскопии.

Известно, что реакция термической циклизации полiamidoаминоислот протекает двухстадийно и связана с последовательным образованием имидного и бензимидазольного циклов. Поскольку на каждой из стадий низкомолекулярным продуктом реакции является вода, то оценить глубину конверсии на каждой стадии не представлялось возможным. Поэтому глубину конверсии можно оценить условно — по валовому выходу низкомолекулярного продукта реакции (воды).

В случае использования полiaminoamidoэфира (ПААЭ) в качестве исходного для получения ПББИ удается раздельно оценить степень конверсии на стадиях образования имидного и бензимидазольного циклов.

В качестве примера на рис. 3 приведена характерная хроматограмма выделения продуктов реакции циклизации 2,5-дис-(карбометокси)- $N,N'$ -бис-( $\alpha$ -аминофенил)терефталамида (II), моделирующего звено полiaminoamidoэфира. Из рис. 3 следует, что в начальный период реакции наблюдается более интенсивное по сравнению с водой выделение метанола. По мере протекания реакции количество выделяющегося

Таблица 1

**Кинетические данные процесса выделения метанола при циклизации соединения I\***  
 (Температура циклизации 275°; исходная навеска 10 мг, эффективная навеска 8,98 мг; количество молей метанола, выделяющееся по теории при полной циклизации, равно  $37,78 \cdot 10^{-3}$ )

Время циклизации $t$ , мин.	Количество молей $\text{CH}_3\text{OH}$ , выделившееся за время $t$ $m_t \cdot 10^{-3}$	Степень превращения $P$	Время циклизации $t$ , мин.	Количество молей $\text{CH}_3\text{OH}$ , выделившееся за время $t$ $m_t \cdot 10^{-3}$	Степень превращения $P$
3	13,80	0,37	22	30,13	0,80
6	22,78	0,60	27	31,25	0,83
9	26,41	0,70	33	32,31	0,86
13	27,97	0,74	40	32,93	0,87
17	28,84	0,76			

\* Исследование проводили на пленке толщиной ~30 мкм, полученной методом полива на стекло раствора соединения I в N-метилпирролидоне и высушенной до постоянного веса в вакууме при ~90°.

Таблица 2

**Выход летучих продуктов реакции циклизации порошков соединения III\* в изотермических условиях**

Время, мин.	225°		275°		350°	
	летучие продукты реакции (моль/осново-моль)					
	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-3}$	$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^{-3}$	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-3}$	$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^{-3}$	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-3}$	$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^{-3}$
3,0	30,9	539,0	138,1	530,3	544,1	623,0
28,0	226,2	936,6	257,8	1289,1	594,9	1091,9
88,0	266,9	989,7	298,9	1340,3	610,3	1120,0

\* Синтезировали из пиromеллитового диангидрида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида [6],  $\eta_{\text{пр}} 0,5\%$ -ного раствора в ДМАА — 0,93 дЛ/г.

метанола уменьшается, а воды — увеличивается. В конце реакции единственным летучим продуктом является вода. Это свидетельствует о том, что реакции образования имидного и бензоиленбензимидазольного циклов протекают одновременно, что в первый момент реакции идет преимущественно образование имидного, затем преобразующим становится образование бензимидазольного цикла.

Разработанный методический подход позволил оценить вклад вторичной реакции на стадии образования полибензоиленбензимидазола, обусловленной протеканием реакции термического декарбоксилирования  $\alpha$ -карбоксиаминоимидного фрагмента.

В табл. 2 приведены данные о выходе летучих продуктов реакции циклизации полимидааминоокислоты на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (III) в изотермических условиях. Как видно из табл. 2, с увеличением температуры и времени реакции увеличивается количество выделяющегося углекислого газа, что свидетельствует об интенсификации реакции термического декарбоксилирования.

Таким образом, предлагаемый метод изучения кинетики циклизации гетероцепных полимеров и моделирующих их соединений является перспективным и позволяет оценить не только кинетику, но и степень превращения для любых процессов, связанных с выделением низкомолекулярных продуктов реакции, а также вклад вторичных процессов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. *J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, C. E. Sroog*, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2607, 1966.
  2. *Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Е. В. Каллистова, Н. А. Адрюса, Ф. С. Флоринский*, Высокомолек. соед., A9, 2185, 1967.
  3. *Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хоффбауэр, В. Г. Шелгаева*, Высокомолек. соед., B9, 201, 1967.
  4. *И. Б. Немировская, В. Г. Березкин, Б. М. Коварская*, Высокомолек. соед., A15, 1168, 1973.
  5. *Д. Г. Вальковский, В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко, К. К. Мозгова*, Высокомолек. соед., A15, 1426, 1973.
  6. *F. Dawans, C. S. Marvel*, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
- 

## GAS-CHROMATOGRAPHIC METHOD OF INVESTIGATION OF THE THERMAL POLYCONDENSATION REACTION OF HETEROCHAIN POLYMERS

*Korshak V. V., Berestneva G. L., Lomteva A. N.,  
Postnikova L. V., Doroshenko Yu. E., Zimin Yu. B.*

### Summary

Gas-chromatography has been used for kinetic studies of thermal solid-phase cyclization of heterochain polymers. It has been found possible to apply this method to investigation of one- and two-stage cyclization reactions in preparation of heterocyclic compounds.