

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ**

И. Б. Рабинович, А. Л. Русанов, Н. В. Карякин

В связи с возросшим практическим значением полигетероариленов представляет интерес изучение термодинамических характеристик как самих полигетероариленов, так и процессов их синтеза, которые в большинстве случаев являются многостадийными.

Кроме того, важно разработать общий метод определения степени завершенности циклообразования в конкретных образцах полимеров, так как обычно этот процесс не доходит до конца, и продукты представляют собой сополимеры начальных и конечных полимерных структур.

В связи с изложенным нами изучена термодинамика процессов получения полибензоилбензимидазола (ПББА); поли-(*N*-фенил)-бензимидазола (ПФБА) и поли-1,3,4-оксадиазола (ПОД). Экспериментально изучены теплоемкость при 60–650° К всех исходных веществ, промежуточных и конечных полимеров; их энтальпии сгорания ΔH ; энтальпии взаимодействия исходных веществ (собственно реакций поликонденсации); энтальпии растворения исходных веществ и образующихся форполимеров в соответствующих растворителях; давление циклодегидратации форполимеров (равновесное давление пара воды). Теплоемкость, энтальпии растворения и реакций измеряли в адиабатических калориметрах [1, 2], энтальпию сгорания — в изотермическом калориметре с бомбой [3], давление циклодегидратации — статическим методом. Воспроизводимость: для теплоемкости 0,3–1%; для энтальпий растворения и реакций — 0,5–1%; для энтальпий сгорания — 0,05–0,1%; давления пара воды — 0,1 мм рт. ст.

Для реакций аминов с ангидридами (хлорангидридами) в растворах при 25° и молярной концентрации исходных веществ 0,15 получены следующие результаты:

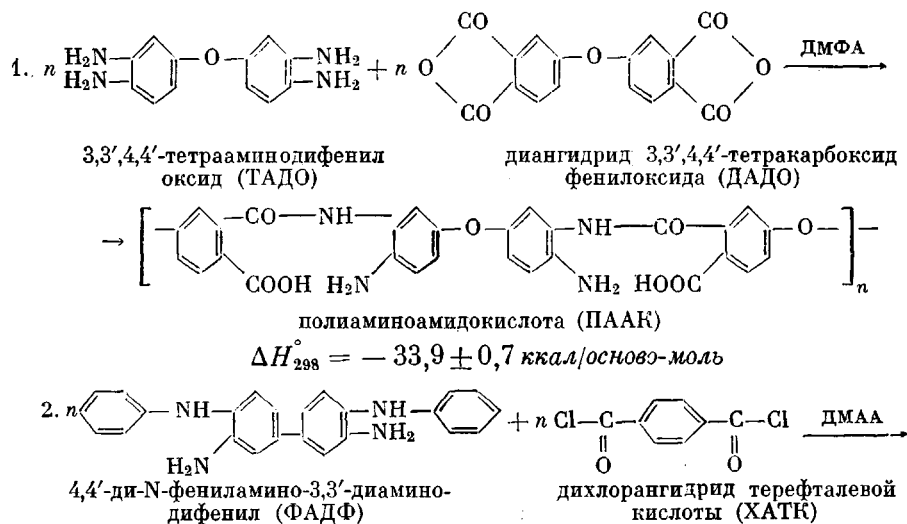


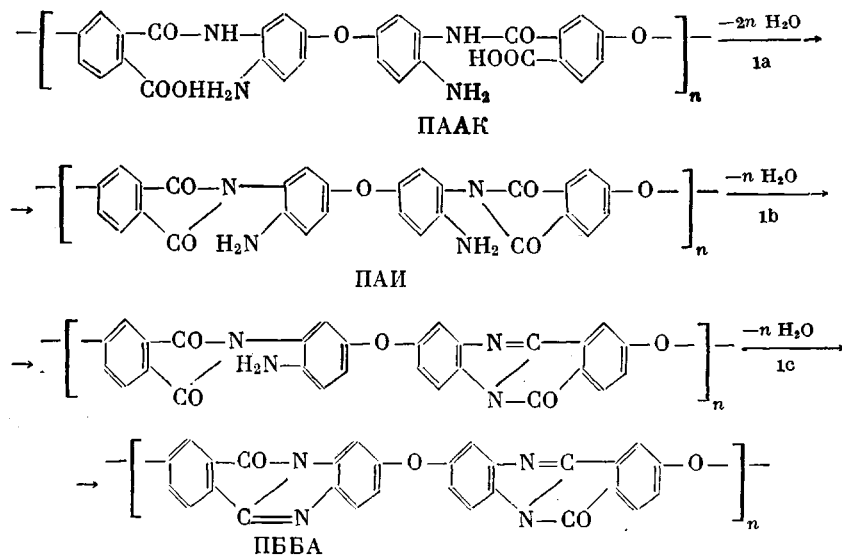
Таблица 2
Изменения ΔH° , ΔS° и ΔG°
систем при реакциях 1—3
в твердом состоянии

| T, °K | ΔH° | ΔS° | ΔG° |
|-----------|------------------|------------------|------------------|
| | ккал/осново-моль | | |
| Реакция 1 | | | |
| 100 | 20,1 | 10,1 | 21,1 |
| 150 | 20,0 | 10,8 | 21,6 |
| 200 | 20,6 | 7,1 | 22,0 |
| 250 | 21,5 | 3,3 | 22,3 |
| 300 | 22,2 | 0,4 | 22,3 |
| Реакция 2 | | | |
| 100 | 16,2 | 20,5 | 18,3 |
| 150 | 15,7 | 24,3 | 19,3 |
| 200 | 6,5 | 75,9 | 21,7 |
| 300 | 6,2 | 75,8 | 28,9 |
| Реакция 3 | | | |
| 100 | 24,5 | 7,28 | 25,2 |
| 150 | 24,3 | 9,60 | 25,7 |
| 200 | 15,1 | 60,5 | 26,2 |
| 250 | 15,3 | 59,3 | 30,1 |
| 300 | 15,8 | 58,7 | 33,4 |

симости теплоемкости, мы вычислили также энтропию и свободную энтальпию указанных реакций в твердом состоянии в зависимости от температуры. Результаты приведены в табл. 2.

При небольших давлениях $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \Delta \ln p$, где $\Delta \ln p$ — выражение, аналогичное выражению для константы равновесия, но p в этом случае — давления реагентов. Ввиду этого из табл. 2 ясно, что при давлениях HCl до 1 атм все три реакции термодинамически разрешены при любых температурах в изученной области. При отсутствии кинетических затруднений они могли бы практически идти до конца, так как им соответствуют большие отрицательные величины свободной энтальпии, и, следовательно, большие значения констант равновесия (например, для первой из указанных реакций — 10^{15}). Это заключение находится в согласии с предположением [4], что константа равновесия реакций взаимодействия диаминов с пиромеллитовым диангидридом в растворах больше 10^5 .

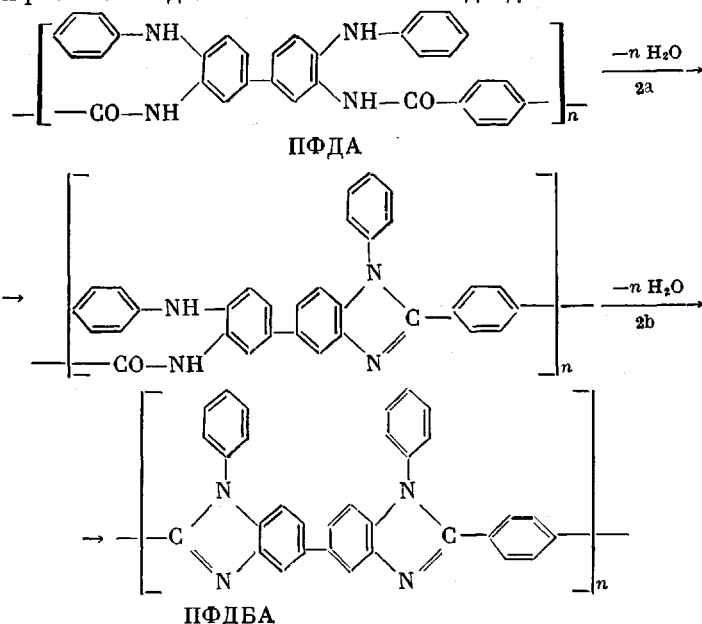
По результатам изучения давления циклодегидратации форполимеров установлено, что циклизация ПААК протекает в 3 стадии: 1а) — отщепление двух молекул воды с превращением в поли-(*o*-амино)-имид (ПАИ), 1б) — отщепление одной молекулы воды с превращением части звеньев ПАИ в звенья ПБА и 1с) — отщепление последней молекулы воды с превращением в ПБА



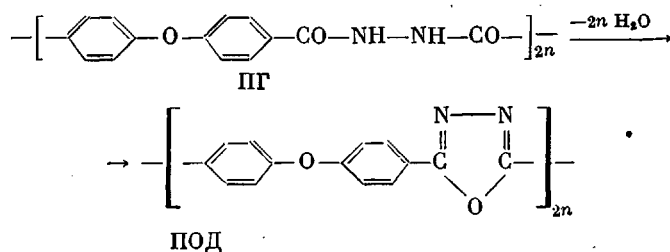
Эти три стадии протекают в разных областях температуры, причем от реакции 1а) к реакции 1с) температура повышается. Тем же стадиям циклодегидратации соответствуют энтальпии 5, 3 и 2 ккал/моль воды соответственно.

Циклодегидратация ПФДА протекает в 2 стадии: 2а) и 2б), в каждой из которых от повторяющегося звена отщепляется по молекуле воды, но эн-

талийи их разные: 14 для 2а и 9 ккал/моль воды для 2б



Циклодегидратация полигидразида протекает в одну стадию с поглощением тепла 14,5 ккал/моль воды



На рис. 1 представлена зависимость логарифма давления циклодегидратации от обратной температуры всех указанных стадий этого процесса для трех изученных форполимеров. По этим данным графически определены указанные выше энтальпии процессов.

Равновесность замерявшихся предельных значений давления пара при заданной температуре всегда подтверждали тем, что при многократном повторении опыта для одного и того же полимера при различном весе взятой пробы получали одинаковые результаты (равновесие достигалось в течение большого времени).

Как видно из рис. 2, трех- и двухстадийность циклизации для ПААК (кривые 3—5) и ПФДА (кривая 1), соответственно, проявляется также на кривых температурной зависимости теплоемкости. Большие острые максимумы на кривых отвечают эндотермическим процессам выделения газообразной воды, сопровождающимся циклизацией.

Мы полагаем, что на полученных кривых теплоемкости проявляется также расстекловывание полимеров, причем постепенная циклизация повышает температурную область расстекловывания, которая для каждого из изученных полимеров сравнительно широка (около 100°). Только в высокоэластическом состоянии с измеримой скоростью протекает циклодегидратация, что согласуется с данными [5].

По рассчитанным данным об энтропии, энтальпии и свободной энтальпии промежуточных и конечных полимеров и экспериментальным энталь-

ниям процессов циклодегидратации вычислены энтропия и свободная энтальпия этих процессов в зависимости от температуры (табл. 3).

Как видно из табл. 3, при превращении ПФДА в ПФДБА при всех температурах до 350° К величина ΔG° положительна. Однако с ростом температуры эта величина уменьшается и примерно около 400° К она отрицательна. Следовательно, при давлениях пара воды до 1 атм

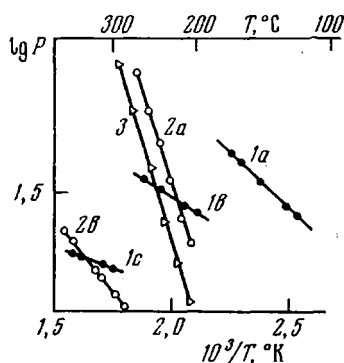


Рис. 1. Температурная зависимость давления пара воды при циклодегидратации полиаминоамидокислоты, поли-[N-терефталойл-бис-(N'-фенил-о-дифениламина)] и полигидразида. Цифры у кривых — номера реакций

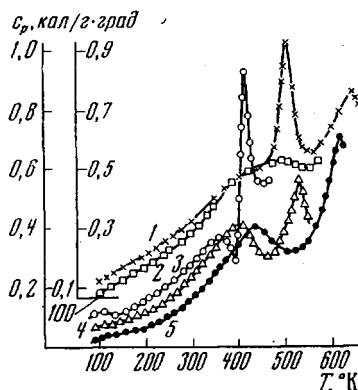


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости поли-[N-терефталойл-бис-(N'-фенил-о-дифениламина)] (1), поли-(N-фенил)-бензимидазола (2), полиаминоамидокислоты (3), поли-(о-амино)имида (4) и полибензоилбензимидазола (5)

выше 400° К процесс циклодегидратации заведомо разрешен. Практически именно выше этой температуры наблюдается циклизация ПФДА, что установлено как по теплоемкости, так и по давлению дегидратации.

Для процесса превращения ПААК в ПББА получилось, что при давлениях пара воды до 1 атм он термодинамически разрешен при любых температурах, в том числе и при комнатных. Однако ниже 400° К этот

Таблица 3

Термодинамические характеристики процесса циклодегидратации поли-[N-терефталойл-бис-(N'-фенил-о-фенилендиамина)]

| T, °K | ΔH° | ΔS° | ΔG° | T, °K | ΔH° | ΔS° | ΔG° |
|---|------------------|------------------|------------------|---|------------------|------------------|------------------|
| | ккал/осново-моль | | | | ккал/осново-моль | | |
| ПФДА(т) → ПФДБА(т) + 2H ₂ O(ж) | | | | ПФДА(т) → ПФДБА(т) + 2H ₂ O(г) | | | |
| 298 | 0,9 | 0,4 | 0,8 | 400 | 22,0 | 56,4 | -0,6 |
| 350 | 1,8 | 3,9 | 0,4 | 450 | 22,0 | 57,5 | -3,9 |
| | | | | 500 | 23,0 | 58,6 | -6,3 |

процесс, по-видимому, идет с очень малой скоростью. Все же возможность циклизации ПААК при комнатных температурах приводит, по-видимому, к тому, что реальные образцы ПААК в некоторой степени зациклизованы, т. е. содержат звенья ПАИ.

Полученные термохимические характеристики процессов циклодегидратации были использованы для разработки метода определения степени завершенности этого процесса. По энтальпии сгорания «чистых» ПААК,

ПФДА, ПГ* и энтальпиям реакций превращения их соответственно в ПАИ (ПББА), ПФДБА и ПОД вычислены энтальпии сгорания 100%-ных ПАИ, ПББА, ПФДБА и ПОД. Далее использован факт аддитивности энтальпий сгорания статистических сополимеров относительно соответствующих гомополимеров [6]. Выведена формула, которая позволяет определить содержание звеньев начального полимера в данном образце промежуточного или конечного полимера по энтальпии сгорания данного образца

$$N_2 = \frac{\Delta H_1 - M_1 \cdot \Delta h_2}{\Delta h_2 (M_2 - M_1) - \Delta H_2 + \Delta H_1},$$

где N_2 — мольная доля звеньев конечного полимера в образце; M_1, M_2 — мольные массы звеньев промежуточного и конечного полимеров соответственно; $\Delta H_1, \Delta H_2$ — энтальпии сгорания чистых промежуточного и конечного полимеров, ккал/осново-моль; Δh_2 — энтальпия сгорания грамма исследуемого образца конечного полимера.

Изложенным методом было найдено, что в изученном образце ПФДБА было 93% его собственных звеньев и 7% звеньев ПФДА. В образце полиоксадиазола было 97% его звеньев и 3% звеньев полигидразида; в образце ПАИ — 81% его собственных звеньев и 19% звеньев ПААК. В двух образцах ПБАА — 66 и 83% звеньев ПББА и 34 и 17% звеньев ПАИ.

В работе принимали участие А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, Г. П. Крылова, Б. М. Арон, Е. Г. Кипарисова, Р. Д. Кацарава, Д. С. Тугуши, Ф. Ф. Ниязи, С. Н. Леонтьева.

Авторы выражают благодарность В. В. Коршаку за ценные консультации и постоянный интерес к работе.

Выводы

1. Изучена термодинамика двухстадийных процессов синтеза полибензоилбензимидазола, поли-(N-фенил)-бензимидазола и поли-1,3,4-оксадиазола.

2. В ходе исследований первых стадий процессов — реакций низкотемпературной поликонденсации — определены их энтальпии, температурные пределы, в которых их протекание разрешено термодинамически, и константы равновесия этих реакций.

3. Определены температурные пределы термодинамической разрешенности протекания реакций циклизации и равновесные давления реакций циклодегидратации.

4. Предложен метод определения степени циклизации полигетероариленов, основанный на сопоставлении теплот сгорания форполимеров и зациклизованных полимеров.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956; М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
2. В. Г. Цветков, Диссертация, 1970.
3. Р. А. Реппеман, L. E. Augich, *Analyt. Chem.*, 20, 1058, 1948.
4. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, В. В. Котов, *Высокомолек. соед.*, А14, 425, 1972.
5. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, *Докл. АН СССР*, 197, 597, 1971.
6. И. Б. Рабинович, М. С. Шейман, В. Д. Селиванов, *Высокомолек. соед.*, Б14, 24, 1972.

* Под термином «чистые» имеем в виду форполимеры, не подвергавшиеся циклодегидратации и тщательно отмытые от растворителя.

**THERMODYNAMICS OF THE SYNTHESIS
OF SOME POLYHETEROARYLENES**

I. B. Rabinovich, A. L. Rusanov, N. V. Karyakin

S u m m a r y

The thermodynamics of the two-stage process of synthesis of polybenzoylenebenzimidazole, poly-(N-phenyl)-benzimidazole and poly-1,3,4-oxadiazole have been studied. The heat capacities of the starting compounds and polymers at 60—65° K have been determined as well as their enthalpies of combustion, the enthalpies of the polycondensation reactions and the pressures of cyclodehydration of prepolymers. The equilibrium constants of the low-temperature polycondensation reactions have been found as well as the temperature ranges in which the first and the second stages of polycondensation are thermodynamically allowed. A method is suggested for determination of the cyclization degree of polyheteroarylenes, based on the comparison of the heats of combustion of prepolymers and cyclized polymers.