

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№4

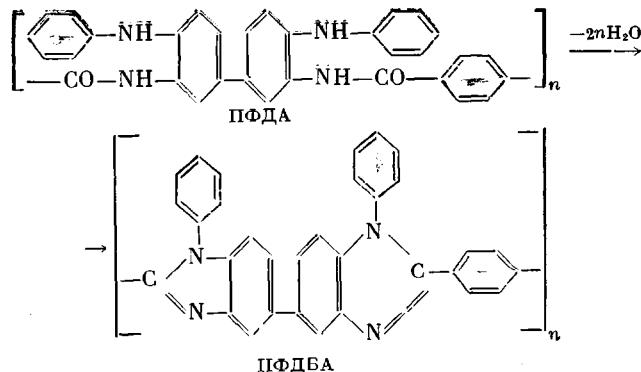
УДК 541.64:536

ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ПОЛИ-[2,2'-(*n*-ФЕНИЛЕН)-1,1'-ДИФЕНИЛ-5,5'-ДИБЕНЗИМИДАЗОЛА] ПУТЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИ-[N-ТЕРЕФТАЛОИЛ-*bis*-(N'-ФЕНИЛ-*o*-ДИФЕНИЛАМИНА)]

*H. B. Калякин, И. Б. Рабинович, В. В. Коршак,
А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, А. Н. Мочалов,
В. Н. Сапожников*

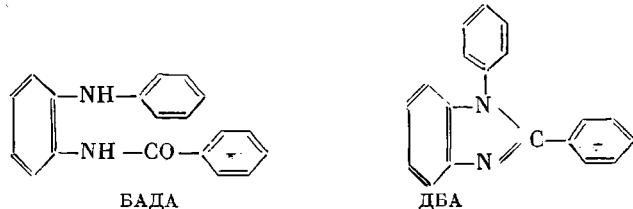
По температурной зависимости теплоемкости поли-[2,2'-(*n*-фенилен)-1,1'-дифенил-5,5'-дибензимидазола] (ПФДБА) и поли-[N-терефталоил-*bis*-(N'-фенил-*o*-дифениламина)] (ПФДА) показано, что процесс внутримолекулярной циклодегидратации ПФДА протекает в двух температурных областях: 480–540 и 570–650° К. Тот же результат подтвержден при изучении равновесного давления пара воды в указанном процессе. По температурной зависимости давления пара воды над ПФДА найдено, что среднее значение энタルпии реакции циклизации в области 480–650° К составляет 23 ккал/2 моля воды. По этой величине, энタルпии сгорания ПФДА и энタルпии сгорания изученного образца ПФДБА найдено, что он содержал 93% звеньев N-фенилбензимидазола и 7% звеньев ПФДА. По термодинамическим характеристикам полимеров рассчитаны энтропия и свободная энタルпия реакции циклодегидратации ПФДА в зависимости от температуры. Установлено, что указанный процесс термодинамически разрешен около 400° К. Наряду с этим изучены термодинамические характеристики N-бензоил-*o*-аминодифениламина и 1,2-дифенилбензимидазола – соединений, моделирующих повторяющиеся звенья исследованных полимеров.

Ранее нами были исследованы термодинамические характеристики процесса термической циклодегидратации полiamиноамидокислот в твердой фазе [1]. В данной работе изучена термодинамика получения поли-[2,2'-(*n*-фенилен)-1,1'-дифенил-5,5'-дибензимидазола] (ПФДБА) путем термической твердофазной циклизации поли-[N-терефталоил-*bis*-(N'-фенил-*o*-дифениламина)] (ПФДА) [2] в соответствии со следующей схемой;



Измерена теплоемкость в области 80–600° К образцов ПФДА и ПФДБА; определена энタルпия сгорания этих веществ; измерено давле-

ние дегидратации (давление образующихся паров воды) ПФДА в зависимости от температуры и установлено количественное содержание звеньев разного типа в конечном продукте. Наряду с полимерами, были изучены термодинамические характеристики N-бензоил-o-аминодифениламина (БАДА) и 1,2-дифенилбензимидазола (ДБА) – соединений, моделирующих повторяющиеся звенья исследованных полимеров



Экспериментальная часть

БАДА и ДБА были получены по ранее описанным методикам [2]. БАДА – найдено, %: С 78,85; Н 5,44; N 9,59. $C_{19}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: С 79,12; Н 5,61; N 9,71. ДБА – найдено, %: С 84,17; Н 5,18; N 10,20. $C_{19}H_{14}N_2$. Вычислено, %: С 84,42; Н 5,22; N 10,36.

ПФДА был синтезирован по методике [2] из 4,4'-дианилино-3,3'-диаминодифенила и дихлорангидрида терефталевой кислоты. ПФДБА получен из ПФДА путем нагревания его в вакууме при 300° в течение 4 час.

ПФДА – найдено, %: С 71; Н 6,87; N 13,29; вычислено, %: С 71,92; Н 6,05; N 14,01. ПФДБА – найдено, %: С 82,40; Н 4,82; N 11,90; вычислено, %: С 83,46; Н 4,38; N 12,16.

Измерения теплоемкости в области 60 – 300° К проводили в адиабатическом вакуумном калориметре, подобном описанному в [3]. Для измерений в интервале 300 – 500° К использовали метод [4]. Точность измерений теплоемкости составляла 0,3–0,5% в области 60 – 300° К и 0,7–1,9% в области 300 – 500° К.

Определение энタルпий сгорания проводили в водяном калориметре с изотермической оболочкой. Использовали калориметрическую самоуплотняющуюся бомбу перевернутого типа объемом 280 см^3 . Температуру калориметра определяли платиновым термометром сопротивления с точностью $0,0004^\circ$. Бомбу заполняли кислородом, очищенным от горючих примесей, до давления 30 ± 1 атм; начальная температура опыта $-25,00 \pm 0,05^\circ$. Тепловое значение калориметра было определено по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_c^0 = -6324$ кал/г при взвешивании в воздухе) и составляло $2578,5 \pm 0,4$ кал/град. Таблетки изучаемых веществ помещали в тонкостенный платиновый тигель. Для зажигания их использовали хлопчатобумажную нить ($\Delta U_c^0 = -4010$ кал/г), воспламенявшуюся от платиновой проволоки, накаленной электрическим током. Время пропускания тока задавали электронным реле, причем оно всегда было одинаковым. Полноту сгорания определяли по содержанию CO_2 в газообразных продуктах. Подъем температуры в опыте составлял $2,5$ – $2,6^\circ$. В расчет энタルпий сгорания вводили все необходимые поправки. Воспроизводимость результатов 0,1%.

Давление дегидратации ПФДА изучали статическим методом с применением ртутного тензиметра. Опыты по измерению давления пара воды для каждой температуры продолжались много часов до достижения постоянных значений давления. Эти значения были равновесными, поскольку многократное повторение опытов с разными навесками полимера для одинаковых температур приводило к одинаковым результатам.

Обсуждение результатов

В области 60 – 300° К теплоемкость изученных модельных соединений (рис. 1, а) монотонно возрастает с увеличением температуры, причем для БАДА она больше, чем для ДБА. В интервале 313 – 350° К наблюдается аномальный ход теплоемкости БАДА, который, возможно, обусловлен изменением взаимодействия его молекул посредством водородных связей. Резкий подъем теплоемкости БАДА при $409,6^\circ$ К можно отнести к плавлению кристаллов БАДА. Энталпия указанного процесса, определенная нами калориметрически, составляет $11,0$ ккал/моль. Для энталпии плавления ДБА при $384,9^\circ$ К тем же путем получена величина $6,6$ ккал/моль. Значительное различие указанных энталпий следует в основном объяснить наличием межмолекулярных водородных связей в БАДА. Однако не

исключено, что на плавление БАДА частично накладывается другой процесс — отщепление воды и образование 1,2-дифенилбензимидазола



По экспериментальным значениям теплоемкости путем графического интегрирования зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ были рассчитаны термодинамические функции изученных соединений в интервале 0–500° К. При этом значения теплоемкости в области 0–60° К получены экстраполя-

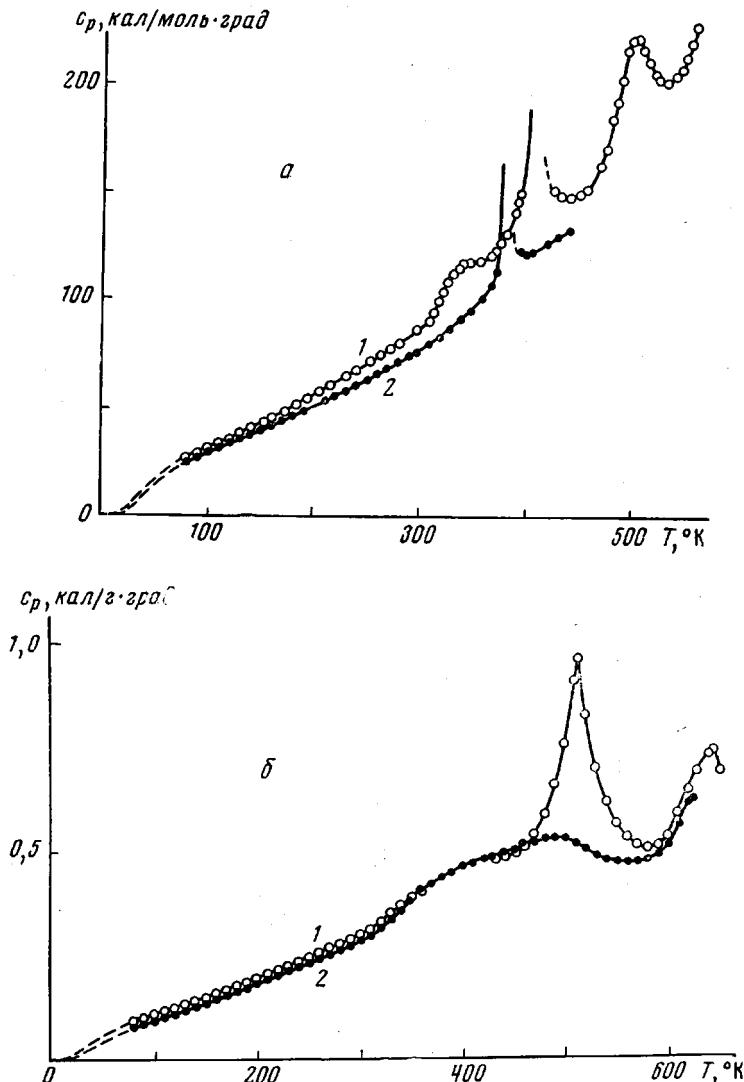


Рис. 1. Гемпературная зависимость теплоемкости модельных соединений (а) и полимеров (б): а: 1 — БАДА, 2 — ДБА; б: 1 — ПФДА, 2 — ППДБА

цией соответствующих кривых $C_p = f(T)$ по уравнениям, представляющим собой комбинации функций Дебая и Эйнштейна (табл. 1). Энтальпии сгорания ΔH_c° при 298° К оказались равными: $-2331,1 \pm 2,0$ и $-2336,0 \pm 0,6$ ккал/моль для БАДА и ДБА соответственно.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны энтальпии $\Delta H_f^{\circ} = -2,3$ и 70,9, энтропии $\Delta S_f^{\circ} = -264,5$ и $-217,0$ и свободные энтальпии $\Delta G_f^{\circ} = 76,6$ и 135,6 образования БАДА (первые цифры) и ДБА (вторые цифры) при $T = 298$ ° К и $p = 1$ атм.

Таблица 1

Теплоемкость и термодинамические функции БАДА и ДБА

T, °C	C_p , ккал/моль·град		$H_T^0 - H_0^0$, ккал/моль		S_T^0 , ккал/моль·град		$-(G_T^0 - H_T^0)$, ккал/моль	
	БАДА	ДБА	БАДА	ДБА	БАДА	ДБА	БАДА	ДБА
10	0,244	0,176	0,0012	0,0009	0,244	0,176	0,0012	0,0009
20	1,960	1,407	0,0122	0,0088	0,980	0,704	0,0073	0,0053
30	6,616	4,749	0,0551	0,0396	21,695	1,935	0,0257	0,0185
40	11,20	9,321	0,1442	0,1099	5,240	3,945	0,0654	0,0479
50	15,82	14,094	0,2793	0,2270	8,243	6,547	0,1328	0,1004
100	31,65	29,55	1,517	1,371	21,74	14,76	0,9593	0,8026
150	42,74	39,72	3,370	3,100	39,63	35,62	2,575	2,243
200	55,95	50,96	5,831	5,364	53,70	48,57	4,909	4,349
250	70,64	62,55	8,194	8,194	67,74	61,15	7,945	7,093
298,15	85,24	76,17	12,170	11,540	81,44	73,32	11,540	10,330
350	100,70	91,05	17,250	15,880	95,26	86,73	16,090	14,480
384,9 *	—	101,00(т)	—	19,230(т)	—	95,86(т)	—	17,670(т)
384,9	—	113,40(ж)	—	25,840(ж)	—	113,00(ж)	—	17,670(ж)
400	115,80	117,90	22,660	27,580	109,70	117,50	21,210	19,410
450	—	133,10	—	33,860	—	132,20	—	25,650

* 384,9 — температура плавления ДБА.

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакции (1) *

T, °C	ΔH^0 , ккал/моль	ΔS^0 , ккал/моль·град	ΔG^0 , ккал/моль
100,0	БАДА (т) → ДБА (т) + Н ₂ O (т) 3,0	~0	3,0
200,0	3,0	2,0	3,0
298,15	БАДА (т) → ДБА (т) + Н ₂ O (ж) 5,0	8,0	2,5
350,0	5,5	10,5	2,0
384,9	БАДА (т) → ДБА (т) + Н ₂ O (пар) 16,0	37,0	1,5
384,9	БАДА (т) → ДБА (ж) + Н ₂ O (пар) 22,5	54,0	1,5
400,0	22,5	54,5	0,5
409,6	22,5	55,0	~0

* Точность приведенных значений ΔS^0 составляет несколько десятых энтропийных единиц; значений ΔH^0 и $\Delta G^0 \pm 3$ ккал/моль.

В табл. 2 приведены вычисленные термодинамические характеристики реакции (1) для различных температур. Как следует из этой таблицы, при давлении паров воды 1 атм процесс БАДА → ДБА + Н₂O термодинамически разрешен при температурах > 410° К. Ясно, что при меньших давлениях паров воды этот процесс с термодинамической точки зрения может протекать при более низких температурах. Поэтому то, что отщепление воды от N-бензоил-o-аминодифениламина начинается только после плавления его (409,6° К), следует объяснить кинетическими причинами.

В области 80–300° К (рис. 1, б) удельная теплоемкость ПФДА и ПФДБА почти линейно возрастает с температурой. При этом, по-видимому, в основное вследствие большей жесткости цепи ПФДБА теплоемкость его ниже, чем у ПФДА. В области более высоких температур на кривой

$C_p=f(T)$ для ПФДА наблюдаются два резких скачка теплоемкости ~ 510 и 640°K , которые могут быть отнесены к процессам отщепления воды при превращении ПФДА в ПФДБА. Ввиду этого можно допустить, что циклодегидратация ПФДА происходит в две стадии. Этому заключению соответствуют и результаты изучения давления дегидратации ПФДА (рис. 2) и приведенные ниже равновесные значения пара воды при циклодегидратации ПФДА.

$T, ^\circ\text{C}$	480	500	520	540	570	590	610	630	650
$p, \text{ torr}$	21,2	37,2	62,1	102,8	7,7	10,3	13,5	17,3	21,9

Измерение давления пара воды над ПФДА в процессе его циклодегидратации осуществляли следующим образом. При температуре T_1 полимер выдерживали, пока давление пара воды не принимало предельного (равновесного) значения. Затем при этой же температуре всю выделившуюся воду откачивали. При другой температуре $T_2 > T_1$ опыт проводили аналогичным образом.

В области $480-540^\circ\text{K}$ давление пара воды с ростом температуры увеличивалось, причем соответствующая зависимость удовлетворяла уравнению $\lg p = B/RT + A$, т. е. график $\lg p = f(T^{-1})$ прямолинеен. Между 540 и 570°K давление пара воды над ПФДА медленно спадало, а в интервале $570-650^\circ\text{K}$ снова увеличивалось и также описывалось указанным выше уравнением, но с другими значениями A и B .

Можно допустить, что протекание реакции циклодегидратации ПФДА в несколько стадий является следствием кинетических затруднений процесса. После расстеклования ПФДА (когда реакция циклизации протекает с реальной скоростью) уже частичная дегидроциклизация его вызывает увеличение жесткости цепей, что при данной температуре возвращает полимер в стеклообразное состояние. При дальнейшем нагревании в некотором интервале температур происходит расстеклование и идет дополнительная циклизация в большей или меньшей степени.

Поэтому различие констант равновесия и энталпий первой и второй стадий отщепления воды следует объяснить тем, что они протекают в различных областях температуры, в которых, кроме того, энергетически и по энтропии несколько различается структура полимера.

Для константы равновесия реакции $\text{ПФДА(т)} \rightarrow \text{ПФДБА(т)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$ имеем $K_p = p^2 (\text{H}_2\text{O})$. Ввиду этого экспериментально найденная зависимость $\lg p = f(T^{-1})$ идентична зависимости $\frac{1}{2} \lg K_p = f(T^{-1})$. Графическое определение энталпий этих процессов по прямолинейной зависимости $\lg K_p = -2B/RT + 2A$, где $B = \Delta H/R$, привело к $\Delta H = 28,0 \text{ ккал}/2 \text{ моля}$ воды в области $480-540^\circ\text{K}$ и $\Delta H = 18,0 \text{ ккал}/2 \text{ моля}$ воды в области $570-650^\circ\text{K}$. Следовательно, среднее значение энталпии реакции в области $480-650^\circ\text{K}$ составляет $23 \text{ ккал}/2 \text{ моля}$ воды.

Для целей расчета стандартных энталпий сгорания и образования ПФДБА полученное значение энталпии реакции циклодегидратации ПФДА для температуры $\sim 550^\circ\text{K}$ ($23 \text{ ккал}/2 \text{ моля}$ воды) мы по формуле Кирхгоффа пересчитали к стандартной температуре 298°K и учли стандартную энталпию конденсации воды. При этом в качестве теплоемкости чистого ПФДБА использованы экспериментальные значения теплоемкости изученного образца этого полимера. $\text{ПФДА(т)} \rightarrow \text{ПФДБА(т)} + 2\text{H}_2\text{O(ж)} : \Delta H_{298}^0 = 0,9 \text{ ккал}/2 \text{ моля}$ воды. По этой величине и энталпии сгорания ПФДА ($\Delta H_c^0 = -3845,0 \text{ ккал}/\text{осново-моль}$) было найдено, что энталпия сгорания чистого ПФДБА составляет $-3845,9 \text{ ккал}/\text{осново-моль}$.

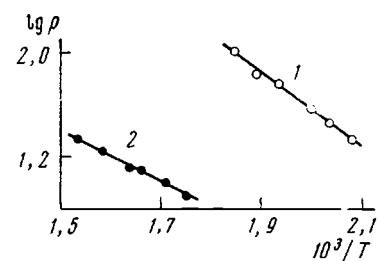


Рис. 2. Равновесное давление паров воды на первой (1) и второй (2) стадиях циклодегидратации

Наряду с этим, экспериментально определена энталпия сгорания изученного образца ПФДБА при 298° К, оказавшаяся равной -8,31 ккал/г. Применяя аддитивную схему расчета энталпии сгорания [1], имеем

$$M_2' \Delta h_2 = N_2 \Delta H_2 + (1 - N_2) \Delta H_1 \quad (2)$$

В нашем случае M_2' — эффективная масса повторяющейся группы изученного образца ПФДБА, равная $M_2 N_2 + M_1 (1 - N_2)$; N_2 — мольная доля

Таблица 3

**Термодинамические функции сгорания и образования
ПФДА и ПФДБА
(100% основного вещества)**

Полимер	ΔH_C^0 , * ккал/осново- молъ	ΔH_f^0 , ккал/осново- молъ	ΔS_f^0 , кал/осново- молъ·град	ΔG_f^0 , ккал/осново- молъ
ПФДА	-3845,0 *	15,7	-415,2	140,3
ПФДБА	-3845,9	153,2	-335,0	253,7

* Энталпию сгорания чистого ПФДА рассчитывали по энталпии образования его, которую, в свою очередь, определяли по непосредственно измеренной энталпии соответствующего процесса поликонденсации.

Таблица 4

Термодинамические функции ПФДА и ПФДБА

$T, ^\circ\text{C}$	C_p , кал/осново-молъ- град		$H_T^0 - H_o^0$, ккал/осново-молъ		S_T^0 , * кал/осново-молъ- град		$-(G_T^0 - G_o^0)$, ккал/осново-молъ	
	ПФДА	ПФДБА	ПФДА	ПФДБА	ПФДА	ПФДБА	ПФДА	ПФДБА
50	28,17	18,45	0,5806	0,2875	17,83	8,234	0,3109	0,1242
100	52,89	42,25	2,692	1,891	46,11	29,52	1,919	1,061
150	73,39	60,62	5,825	4,447	71,23	50,00	4,860	3,053
200	95,84	82,14	10,04	8,016	95,42	70,39	9,044	6,062
250	120,50	104,60	12,82	12,68	119,40	91,12	14,40	10,10
298	146,30	128,40	22,12	18,50	143,70	112,10	20,99	15,16
350	189,90	173,50	30,48	25,95	168,90	135,10	28,65	21,34
400	226,40	208,80	40,93	35,61	188,00	160,90	37,79	28,75
450	240,30	228,70	52,69	46,50	224,50	186,50	48,33	37,42
500	250,80	240,70	64,67	58,42	250,30	211,60	60,17	47,38

* Значением S_0^0 здесь пренебрегаем.

звеньев ПФДБА в образце; M_2 и M_1 — мольные массы звеньев ПФДБА и ПФДА соответственно; ΔH_2 и ΔH_1 — энталпия сгорания чистых ПФДБА и ПФДА, ккал/осново-молъ; Δh_2 — энталпия сгорания грамма изученного образца ПФДБА. Из уравнения (2) следует

$$N_2 = \frac{\Delta H_1 - M_1 \Delta h_2}{\Delta h_2 (M_2 - M_1) - \Delta H_2 + \Delta H_1} \quad (3)$$

Расчет по формуле (3) показал, что изученный образец ПФДБА содержал 93% звеньев N-фенилбензимидазола и 7% звеньев ПФДА.

В табл. 3 и 4 приведены значения изученных термодинамических характеристик ПФДА и ПФДБА в расчете на 100% основного вещества.

По данным табл. 3 и 4 и соответствующим свойствам воды рассчитаны энталпия, энтропия и свободная энталпия процесса ПФДА → ПФДБА + $+2\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры.

Как видно из табл. 5, при 400° К свободная энталпия этого процесса составляет $-0,6$ ккал/осново-моль, так что при давлении пара воды 1 атм процесс термодинамически разрешен выше 400° К; при меньших давлениях

Таблица 5

Термодинамические характеристики процесса
циклогидратации ПФДА

$T, ^{\circ}\text{К}$	$\Delta H^0,$ ккал/осново- моль	$\Delta S^0,$ кал/осново- моль·град	$\Delta G^0,$ ккал/осново- моль
$\text{ПФДА (т)} \rightarrow \text{ПФДБА (т)} + 2\text{H}_2\text{O (ж)}$			
298	0,9	0,4	0,8
350	1,8	4,0	0,5
$\text{ПФДА (т)} \rightarrow \text{ПФДБА (т)} + 2\text{H}_2\text{O (пар)}$			
400	22,0	56,5	-0,6
450	22,0	57,5	-4,0
500	23,0	58,5	-6,5

пара тот же процесс с термодинамической точки зрения должен протекать при более низких температурах. Практически же он идет только выше 470° К, по-видимому, по кинетическим причинам.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Докл. АН СССР, 198, 597, 1971.
2. Д. С. Тугуши, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, В. Г. Данилов, Г. М. Черкасова, Г. М. Дейтлин, Высокомолек. соед., A15, 969, 1973.
3. М. М. Попов, В. Н. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
4. М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
5. B. W. F. Giangne, J. W. Stout, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1144, 1936.