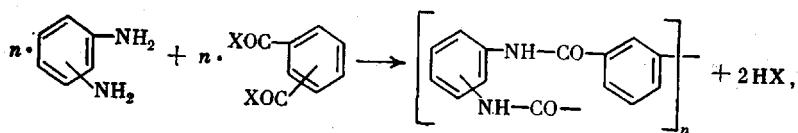


## ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ИЗОМЕРНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНФТАЛАМИДОВ

*Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Соколов Л. Б.*

Ароматические полиамиды могут быть получены поликонденсацией соответствующих диаминов с дикарбоновыми кислотами или их производными — галогенангидридами и эфирами. Условия синтеза полиамидов существенно различаются в зависимости от природы используемых исходных соединений. В настоящей работе изучены термодинамические параметры реакций полимидирования с участием различных исходных реагентов.

Определены энталпии, энтропия и энергия Гиббса реакций *o*-, *m*- и *n*-фенилдиаминов с изофталевой и терефталевой кислотами, их дихлорангидридами и диметиловыми эфирами, с образованием изомерных полифениленфталамидов



где  $\text{X} = \text{HO, Cl, C}_6\text{H}_5\text{O, CH}_3\text{O}$ .

Энталпии изученных реакций  $\Delta H^\circ$  при  $298,15^\circ\text{K}$  рассчитаны по экспериментально определенным энталпиям сгорания исходных веществ и полимеров. Энталпии реакций при  $400^\circ\text{K}$  вычисляли по формуле Кирхгоффа, по  $\Delta H^\circ$  ( $298,15$ ) и температурной зависимости теплоемкости реагентов. Энтропии реакций  $\Delta S^\circ$  рассчитывали по абсолютным энтропиям реагентов, а энергию Гиббса  $\Delta G^\circ$  — по уравнению Гиббса — Гельмольца \*.

Энталпии сгорания определяли при  $298,15^\circ\text{K}$ , в изотермическом калориметре В-68 [1]. Энергетический эквивалент калориметра определен по эталонной бензойной кислоте марки К-2 при стандартизованных условиях сожжения. Температуру в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления, включенным в мостовую схему. Во всех случаях продукты сгорания анализировали на содержание  $\text{CO}_2$  и контролировали отсутствие окиси углерода. Суммарная ошибка определения энталпии сгорания не превышала  $0,05\%$ .

Теплоемкость  $C_p$  исходных веществ и полимеров измерена при температурах от  $60$  до  $600^\circ\text{K}$ . В интервале  $60$ — $300^\circ\text{K}$  использовали адабатический вакуумный калориметр [2] с автоматическим подбором и поддержанием адабатических условий. Температуру ампулы с веществом измеряли платиновым термометром сопротивления, калиброванным во ВНИИФТРИ Комитета мер и стандартов при Совете Министров СССР. Надежность работы калориметра проверили путем измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2. Полученные результаты совпали с литературными данными [3] в пределах  $0,3\%$ . Таким же был и разброс экспериментальных точек  $C_p$  около усредняющей кривой  $C_p=f(T)$ . В области  $300$ — $600^\circ\text{K}$  теплоемкость измеряли в адабатическом калориметре методом непрерывного ввода теплоты. Температуру ампулы с веществом измеряли хромель-копелевой термопарой, калиброванной по образцовому платиновому термометру сопротивления. Надежность работы калориметра проверили путем измерения теплоемкости  $\text{KCl}$  и  $\text{KI}$  квалификации х ч. Полученные результаты совпали с данными литературы [4] в пределах  $0,7$ — $1,0\%$  в интервале  $300$ — $500^\circ\text{K}$  и  $1,0$ — $1,5\%$  выше  $500^\circ\text{K}$ .

Расчет термодинамических функций  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T)$  реагентов выполнен графическим интегрированием экспериментальных кривых  $C_p=f(T)$  и  $C_p/T=f(T)$  по методу Симпсона на ЭВМ. При этом недостающие значения  $C_p$  в интервале  $0$ — $60^\circ\text{K}$  получены экстраполяцией соответствующих зависимостей  $C_p=f(T)$  к  $0^\circ\text{K}$  по уравнениям, представляющим собой комбинации функций Дебая и Эйнштейна (в случае

\* Верхний индекс «0» (нуль) у величин  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  обозначает относение этих величин к стандартному термодинамическому давлению  $1 \text{ atm} = 101,325 \text{ кПа}$ .

Таблица 1

Стандартные энталпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  и образования  $\Delta H_f^\circ$  исходных веществ и полимеров при 298,15° К

Соединение	$-\Delta H_c^\circ$	$-H \Delta_f^\circ$
	$\text{кДж/моль}$	
o-Фенилендиамин	3504,4±1,8	0±1,8
m-Фенилендиамин	3496,4±1,7	7,95±1,7
n-Фенилендиамин	3510,7±1,8	-6,30±1,7
Изофталевая кислота	3204,1±1,5	801,5±1,5
Терефталевая кислота	3189,3±1,5	816,3±1,5
Дихлорангидрид изофталевой кислоты	3397,7±2,0	322,0±2,0
Дихлорангидрид терефталевой кислоты	3380,8±2,5	338,9±2,5
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	4654,2 *	710,0
Поли-o-фениленизофталамид	6735,4±3,5	203,0±3,5
Поли-m-фениленизофталамид	6717,4±3,5	224,0±3,5
Поли-n-фениленизофталамид	6701,4±3,0	237,0±3,0
Поли-o-фенилентерефталамид	6731,6±3,5	206,7±3,5
Поли-m-фенилентерефталамид	6717,0±3,5	221,3±3,5
Поли-n-фенилентерефталамид	6700,0±3,5	237,7±3,5

\* Величина взята из работы [6].

Таблица 2

Термодинамические функции исходных веществ и полимеров \*

Соединение	298,15° К			400° К		
	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль	$S^\circ(T)$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	$\frac{1}{T} \frac{[G^\circ(T)]}{H^\circ(0)}$ , кДж/моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль	$S^\circ(T)$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	$\frac{1}{T} \frac{[G^\circ(T)]}{H^\circ(0)}$ , кДж/моль
o-Фенилендиамин	23,17	147,3	20,74	47,80	216,6	38,85
m-Фенилендиамин	22,85	144,4	20,20	60,35	252,8	40,77
n-Фенилендиамин	23,71	149,9	20,98	43,60	206,8	39,11
Изофталевая кислота	29,76	189,4	26,71	51,09	250,4	49,08
Терефталевая кислота	28,98	195,1	29,19	49,66	254,4	52,09
Дихлорангидрид изофталевой кислоты	36,80	239,4	34,58	78,44	363,9	67,12
Дихлорангидрид терефталевой кислоты	33,77	226,1	33,63	81,21	361,0	63,19
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	40,85	267,1	38,78	68,98	347,8	70,13
Поли-o-фениленизофталамид	43,32	297,4	45,35	83,51	411,7	81,17
Поли-m-фениленизофталамид	42,71	291,0	44,05	77,32	389,9	78,62
Поли-n-фениленизофталамид	41,17	283,3	43,30	74,35	378,2	76,90
Поли-o-фенилентерефталамид	42,62	290,5	43,99	82,22	403,2	79,08
Поли-m-фенилентерефталамид	41,72	284,4	43,07	74,85	379,2	76,82
Поли-n-фенилентерефталамид	42,49	285,9	42,75			

\*  $G^\circ(T) - H^\circ(0) = H^\circ(T) - H^\circ(0) - T \cdot S^\circ(T)$ .

полимеров для этой цели использовали двухпараметровое уравнение Тарасова). Коэффициенты названных уравнений подбирали методом наименьших квадратов таким образом, что эти уравнения описывали экспериментальные данные в интервале 60–100° К с точностью 0,2–0,3%. Было допущено, что в области 0–60° К теплоемкость изученных веществ описывается теми же уравнениями и с той же точностью.

Все исходные вещества очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей с последующей сублимацией при пониженном давлении. Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с изученными реагентами, определенное калориметрически до депрессии температуры плавления, не превышало  $0,60 \pm 0,1$  мол. %. Полимеры синтезированы и очищены по методикам, описанным в работе [5].

В табл. 1 и 2 приведены экспериментальные и расчетные значения термодинамических свойств изученных соединений.

Таблица 3

Термодинамические параметры реакций синтеза изомерных полифениленфталамидов из фенилендиаминов и изофталевой или терефталевой кислот и их производных

(ИК – изофталевая, ТК – терефталевая кислоты, ДМИК, ДМТК – их диметиловые эфиры, ДИК, ДТК – дихлорангидриды)

Диамин	T, °К	$\Delta H_r^0$ , кДж/моль						$\Delta S_r^0$ , Дж/моль·град						$-\Delta G_r^0$ , кДж/моль					
		ИК	ДМИК	*	ДИК	TK	ДМТК	ДТК	ИК	ДМИК	ДИК	TK	ДМТК	ДТК	ИК	ДМИК	ДИК	TK	ДМТК
o-Фенилен-диамин	298,15 400	27,0 96,0	13,0 –	–65,5 –85,5	38,0 107,5	26,0 77,0	–52,5 –79,0	92,0 287,0	96,0 –	282,0 223,0	80,0 274,5	127,0 296,5	290,0 216,5	0 19,0	15,5 –	150,0 174,5	–14,0 2,5	12,0 41,5	140,0 165,5
m-Фенилен-диамин	298,15 400	17,0 90,0	6,0 –	–75,5 –114,0	31,0 101,0	19,5 71,0	–59,5 –105,0	86,0 274,0	91,0 –	276,0 165,0	75,0 263,5	122,0 286,0	284,0 156,0	8,5 21,0	21,0 –	158,0 180,0	–8,5 4,5	17,0 43,5	145,0 168,0
p-Фенилен-диамин	298,15 400	–12,5 75,5	–24,5 –	–106,0 –128,5	0,5 –	–11,0 –	–90,0 312,0	75,5 –	90,0 199,5	265,5 73,0	120,5 283,0	283,0 50,0	35,5 51,5	51,5 –	186,0 208,5	21,0 –	47,0 –	175,0 –	

\* Получено расчетом.

По результатам, представленным в табл. 1 и 2, рассчитаны термодинамические параметры реакций поликонденсации, которые приведены в табл. 3.

Следует отметить, что для случаев взаимодействия трех изомерных фенилендиаминов с одной и той же кислотой или ее производным имеют место линейные соотношения энタルпии и энергии Гиббса этих реакций с логарифмом константы ионизации аминов. В табл. 4 приведены параметры  $A$  и  $B$  уравнений  $y = A + Bx$ , где  $y$  — энタルпия или энергия Гиббса реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с одним и тем же реаген-

Таблица 4  
Параметры  $A$  и  $B$  уравнений типа  $y = A + Bx$  ( $T = 298,15^\circ\text{K}$ )

Реагент	$\Delta H_r^{\circ}$ , кДж/моль		$\Delta G_r^{\circ}$ , кДж/моль	
	$-A$	$B$	$-A$	$B$
Изофталевая кислота	225,94	26,702	224,05	23,531
Диметиловый эфир изофталевой кислоты	223,75	25,069	244,67	24,324
Дихлорангидрид изофталевой кислоты	321,16	26,974	376,77	24,029
Терефталевая кислота	198,81	25,069	208,58	23,616
Диметиловый эфир терефталевой кислоты	208,24	24,820	235,31	23,721
Дихлорангидрид терефталевой кислоты	289,30	25,069	363,79	23,721

том: (ИК, ДМИК, ДИК, ДМТК и ДТК);  $x$  — отрицательный логарифм константы ионизации амина  $pK_b$ .

С увеличением основности при переходе от *o*- к *n*-фенилендиамину энタルпия и энергия Гиббса соответствующих поликонденсационных процессов уменьшаются.

Энタルпия и энергия Гиббса реакций одного и того же амина с изофталевой кислотой и ее дихлорангидридом во всех случаях меньше соответствующих величин для реакций с терефталевой кислотой и ее дихлорангидридом. Энергетические характеристики этих реакций связаны между собой линейным уравнением  $y(298) = -13,3 + x(298)$ , где  $y(298)$  — энタルпия или энергия Гиббса реакций фенилендиаминов с изофталевой кислотой или ее дихлорангидридом при  $298,15^\circ\text{K}$ ;  $x(298)$  — те же величины для взаимодействия фенилендиаминов с терефталевой кислотой или ее дихлорангидридом \*\*. Максимальное отклонение величин энタルпии и энергии Гиббса, рассчитанных по этому уравнению, от аналогичных величин, приведенных в табл. 3, не превышает 4 кДж. По этому уравнению нами рассчитаны энタルпии и энергия Гиббса реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с диметиловым эфиром изофталевой кислоты (для которых не было экспериментальных данных) по соответствующим величинам для реакций *o*-, *m*- и *n*-фенилендиаминов с диметиловым эфиром терефталевой кислоты.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
16 XII 1977

\*  $pK_b = 9,48; 9,12$  и  $7,96$  для *o*-, *m*- и *n*-фенилендиамина соответственно [7].

\*\* То, что данное уравнение описывает как различие  $\Delta H_r^{\circ}$ , так и  $\Delta G_r^{\circ}$  сравниваемых реакций, объясняется тем, что различие величины  $T \cdot \Delta S_r^{\circ}$  тех же реакций мало по сравнению с различием  $\Delta H_r^{\circ}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, Труды по химии и химич. технология, Горький, 1974, вып. 4, стр. 109.
  2. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
  3. Е. Н. Олейник, Точная калориметрия, Изд-во стандартов, 1964, стр. 117.
  4. С. М. Скуратов, С. А. Лапушкин, Ж. общ. химии, 21, 2217, 1957.
  5. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полiamиды, «Химия», 1975, стр. 253.
  6. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», 1971.
  7. Химическая энциклопедия, Госхимиздат, т. 5, 1967.
- 

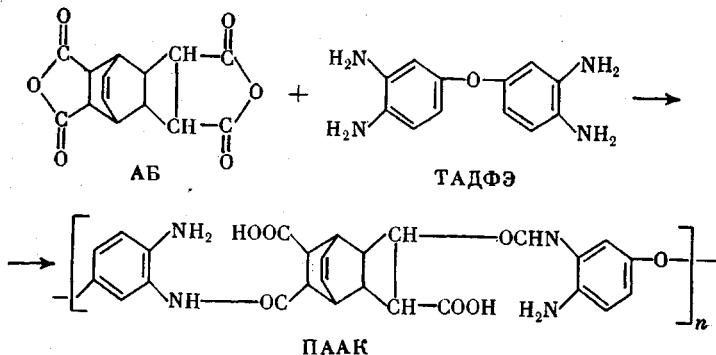
УДК 541.64:536.7:547.463

### ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ПОЛИ-(*o*-АМИНО-*o*-КАРБОКСИ)-АМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ТРИЦИКЛО-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-ДЕКА-10-ЕН-3,4,7,8-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Жубанов Б. А., Каракин Н. В., Мессерле П. Е., Соломин В. А., Любченко Н. П.*

Ранее на примере взаимодействия производных диангидрида алициклической трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты и ароматических *o*-фенилендиаминов по содержанию ангидридных групп в продуктах реакции были рассчитаны константы равновесия реакции и показано, что в зависимости от основности диамина их величины изменяются в пределах от 1 до 10<sup>3</sup> л/моль [1].

В настоящей работе изучена термодинамика реакции диангидрида трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты с ароматическим бис-*o*-фенилендиамином, приводящая к образованию поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амида (ПААК) по схеме



На основании калориметрических данных рассчитаны значения термодинамической константы равновесия  $K_c$  для процесса диангидрид (твердый) + +тетраамин (твердый) ⇌ ПААК (твердая), и полученные величины сопоставлены с константами равновесия реакции, вычисленными по концентрации непрореагировавших ангидридных групп в реальной реакционной смеси, достигнувшей равновесного состояния.

Использованные в работе диангидрид алициклической трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (АБ) и 3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир (ТАДФЭ) тщательно очищали; они имели константы, соответствующие литературным данным [2]. Определению термодинамических параметров (энталпии  $\Delta H_{r0}$  и