

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, Труды по химии и химич. технологии, 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. Стала, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», 1971.
  7. Химическая энциклопедия, Госхимиздат, т. 5, 1967.

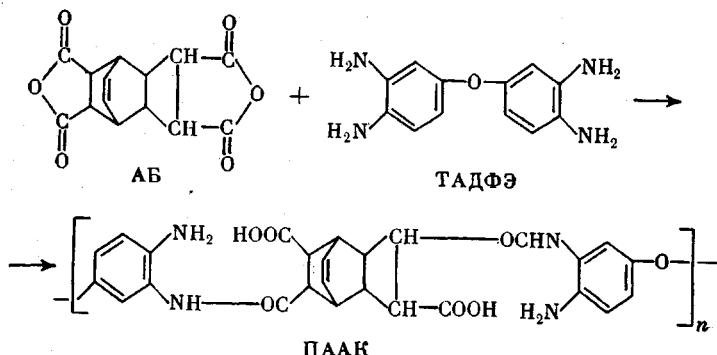
УДК 541.64:536.7:547.463

# 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., Кафякин 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 о-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  $10^3$  л/моль [1].

В настоящей работе изучена термодинамика реакции диангидрида три-цикло-(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>2,8</sup>)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (АВ) 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

энтропии  $\Delta S_r^0$ ) реакции поликонденсации ТАДФЭ (тв.) и АБ (тв.) предшествовало определение энталпий растворения исходных веществ и полимера. Все измерения были выполнены в адиабатическом калориметре при 298,15° К в растворе в N,N-диметилформамиде и концентрации 0,15 моля/1000 г растворителя [3].

Для расчета энтропии образования поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амида были определены теплоемкости исходных соединений и ПААК в области 60–300° К.

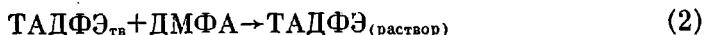
Измерения теплоемкости реагентов и образующейся ПААК были выполнены в адиабатическом вакуумном калориметре. Теплоемкость в области 0–60° К получена экстраполяцией экспериментальных зависимостей  $C_p^0 = f(T)$  к 0° К.

Содержание ангидридных групп в продуктах реакции по окончании тепловыделения определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20 по полосе 1860  $\text{cm}^{-1}$ . Кюветы из NaCl толщиной 0,27 мм тщательно термостатировали [2].

В результате проведенных исследований было найдено, что энталпия образования ПААК ( $\Delta H_r^0$ ) по реакции



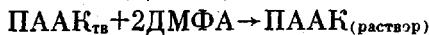
равна  $\Delta H_r^0(1) = -90,8 \pm 1,3 \text{ кДж/осново-моль}$ . Соответственно энталпии растворения ТАДФЭ, АБ и ПААК равны



$$\Delta H_r^0(2) = -11,5 \pm 0,4 \text{ кДж/моль}$$

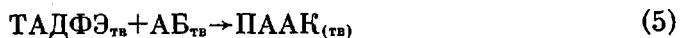


$$\Delta H_r^0(3) = -0,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_r^0(4) = -56,1 \pm 2,1 \text{ кДж/осново-моль} \quad (4)$$

Из уравнений (1)–(4) по закону Гесса определена энталпия реакции синтеза ( $\Delta H_f^0$ ) ПААК из твердых реагентов



$$\Delta H_f^0(\text{ПААК}) = \Delta H_{r,298}^0 + \Delta H_f^0(\text{ТАДФЭ}) + \Delta H_f^0(\text{АБ})$$

(6)

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta H_r^0(1) + \Delta H_r^0(2) + \Delta H_r^0(3) - \Delta H_r^0(4)$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = -46,9 \text{ кДж/осново-моль}$$

Энталпии образования  $\Delta H_f^0$  (ТАДФЭ) и  $\Delta H_f^0$  (АБ) были вычислены по экспериментально определенной величине энталпии сгорания ТАДФЭ и АБ ( $\Delta H_c^0$  (ТАДФЭ) =  $-6631,6 \pm 1,7$ ;  $\Delta H_c^0$  (АБ) =  $-5995,3 \pm 1,6$ ) и оказались равными  $-91,2$  и  $-943,1 \text{ кДж/моль}^{-1}$ . Вычисленная по уравнению (6) энталпия образования  $\Delta H_f^0$  (ПААК) равна  $-1081,2 \text{ кДж/осново-моль}^{-1}$ .

Для расчета энтропии образования поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амида были определены теплоемкости исходных соединений и ПААК в области 60–300° К с последующей подстановкой полученных значений в выражение

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} C_p d \ln T$$

В табл. 1 приведены данные по теплоемкости и термодинамические функции 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, диангидрида трициклоденентетракарбоновой кислоты и поли-(*o*-амино-*o*-карбокси)амида, полученные для ряда температур. С использованием полученных величин были рассчитаны энталпии, энтропии и свободные энергии Гиббса реакции при различных температурах (табл. 2).

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что взаимодействие ТАДФЭ с АБ представляет собой экзотермический процесс (об этом свидетельствуют отрицательные значения энталпий, полученные для ряда температур). Энтропии рассмотренного процесса положительны, однако их величины весьма малы по сравнению с величинами энталпий. Последнее обстоятельство определяет сравнительно небольшой вклад энтропийной составляющей в величины свободных энергий Гиббса в исследованном процессе.

Таблица 1

Теплоемкость и термодинамические функции 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида, диангидрида трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты и поли-(o-амино-o-карбокси)амида

T, °К	$C_p^0$ , Дж/моль·град			$H_T^0 - H_0^0$ , кДж/моль			$S_T^0$ , Дж/моль·град		
	ТАДФЭ	АБ	ПААК	ТАДФЭ	АБ	ПААК	ТАДФЭ	АБ	ПААК
100	109,0	108,6	232,0	5,025	5,216	10,65	82,8	82,3	168,1
150	159,8	144,2	332,0	11,77	11,55	24,79	136,8	133,1	281,4
200	211,1	185,8	436,6	21,03	19,77	43,92	189,8	180,1	390,7
250	264,5	229,8	557,4	32,92	30,18	68,73	242,6	226,4	501,0
300	320,2	275,3	687,3	47,53	42,80	99,76	295,8	272,3	613,8

Таблица 2

Энталпии, энтропии и свободные энергии Гиббса реакции ТАДФЭ с АБ

T, °К	$-\Delta H_r^0$	$-\Delta G_r^0$	$\Delta S_r^0$ , Дж/осново- моль·град	T, °К	$-\Delta H_r^0$	$-\Delta G_r^0$	$\Delta S_r^0$ , Дж/осново- моль·град
	кДж/осново-моль	кДж/осново-моль			кДж/осново-моль	кДж/осново-моль	
100	56,0	56,0	3,0	250	51,0	58,5	32,0
150	55,0	56,5	11,5	300	47,0	60,5	45,5
200	53,0	57,0	21,0				

Вычисленные по формуле  $\Delta G_r^0 = -2,3RT \lg K_c$  величины констант равновесия лежат в пределах  $10^{10} - 10^{25}$  л/моль и указывают на полный сдвиг равновесия в сторону образования поли-(o-амино-o-карбокси)амида. При этом с увеличением температуры реакции константа равновесия уменьшается, что также характерно для экзотермических процессов [1, 4].

Сравнение термодинамических величин  $\Delta G_r^0$  и  $K_c$ , рассчитанных для реакций ТАДФЭ с различными диангидридами тетракарбоновых кислот, показало, что диангидрид алициклической трициклодецентетракарбоновой кислоты (АБ) обладает меньшим термодинамическим средством к стандартному бис-o-фенилендиамину. Так, например, свободная энергия Гиббса, рассчитанная для поликонденсации ТАДФЭ с диангидридом пиромеллитовой кислоты (ПМДА), составляет по абсолютной величине 100,1 кДж/осново-моль [1], в то время как в случае взаимодействия ТАДФЭ с АБ свободная энергия Гиббса не превышает 60,5 кДж/осново-моль.

Величины констант равновесия рассматриваемых реакций при 300° К различаются на 10 порядков. Лишь при 123° К величина константы равновесия реакции ТАДФЭ с АБ становится близкой по величине к константе равновесия для реакции ТАДФЭ и ПМДА при 300° К.

Величина  $K_c$  порядка  $10^{10}$  л/моль вполне достаточна для практически полного сдвига равновесия в сторону образования поли-*o*-амино-*o*-карбоксиамида. Однако в ИК-спектре продуктов реакции, проведенной в среде сухого N,N-диметилформамида при 298,45° К, после окончания тепловыделения отчетливо видна полоса в области  $1860 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для ангидридной группы (рис. 1).

Вычислив по калибровочному графику концентрацию непрореагировавших концевых ангидридных групп, мы рассчитали глубину превращения по исходному диангидриду и константу равновесия  $K_c$ . Их величины оказались равными 97% и  $8 \cdot 10^3$  л/моль соответственно.

Такое различие между гипотетически возможной константой равновесия и ее величиной реально достижимой данной поликонденсационной си-

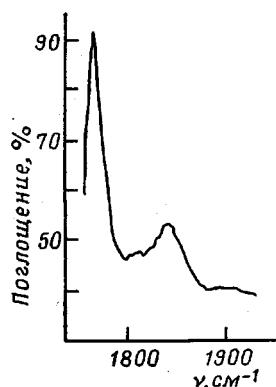


Рис. 1

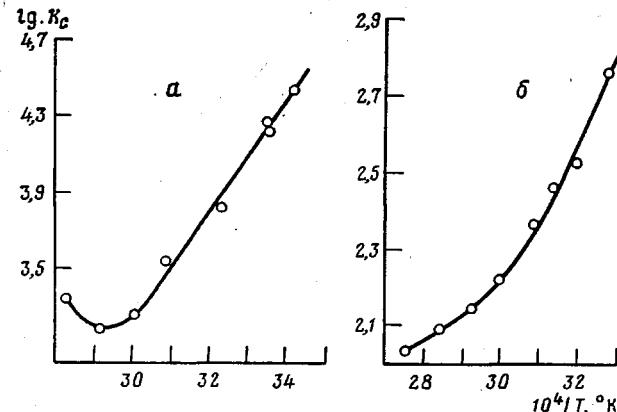


Рис. 2

График (а) Рис. 2. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции в ДМФА АБ с ТАДФЭ (а) и 4,4'-диаминодифенилоксидом (б)

стемой в N,N-диметилформамиде может быть связано с остановкой роста макромолекулярной цепи на завершающих стадиях процесса. Остановка роста цепи может быть вызвана различными причинами [5], такими как понижение концентрации реагирующих групп на завершающих стадиях реакции, потеря концевыми группами способности к дальнейшему взаимодействию. Приведенные выше величины теплот растворения 3,3',4,4'-ТАДФЭ и АБ в ДМФ указывают на энергичную сольватацию исходных мономеров молекулами растворителя. Это создает возможность нарушения эквивалентного соотношения функциональных групп и образования некоторого избытка ангидридных групп.

Расчеты показали, что неэквивалентность в (1 моль. %) снижает степень поликонденсации в 1000 раз. Принимая степень поликонденсации равной  $\bar{V}K_c$ , мы получили величину степени поликонденсации для гипотетического взаимодействия твердого АБ с твердым ТАДФЭ равную 100 000. Степень поликонденсации, вычисленная из реально измеренной константы равновесия, оказалась близкой к 100.

Необходимо отметить нелинейность зависимости логарифма константы равновесия от обратной температуры в интервале температур 293,15–353,15° К (рис. 2, а). При подъеме температуры выше 333,15° К наблюдалось увеличение константы равновесия вместо ожидаемого ее уменьшения, согласно установленной выше экзотермичности процесса. Такой ход температурной зависимости может быть вызван рядом причин, среди которых наиболее вероятны следующие: а) возможная имидизация ПАК при повышении температуры; б) взаимодействие концевых ангидридных групп в положении 3,3' в 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксиде.

Для выявления удельного веса этих факторов в аналогичных условиях была изучена температурная зависимость константы равновесия реакции 4,4'-диаминодивенилоксида и диангидрида трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (рис. 2, б). Для опытов использовали раствор полиамидаокислоты с характеристической вязкостью в ДМСО 0,1 дл/г ( $\bar{M}_v=2000$ ). В этом случае при прогреве ангидридные группы могут исчезать лишь за счет имидизации. Увеличение константы равновесия с ростом температуры для этой реакции не наблюдалось, однако, как и в опытах с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом имеется отклонение от прямолинейности (рис. 2). Поскольку реакционная способность аминогрупп 4,4'-диаминодифенилоксида немногим ниже, чем 4,4'-аминогрупп в 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксиде [2], то, очевидно, что дополнительным фактором, приводящим к увеличению константы равновесия  $K$ , с ростом температуры (рис. 2, б) в случае тетраамина является реакция ангидридных групп с аминогруппами в 3,3'-положении. В пользу этого говорит тот факт, что приведенная вязкость реакционного раствора полиамидаокислоты за время прогрева его при 353°К в течение 4 час. практически не меняется (приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ПААК, измеренная в ДМФ, равна 0,30–0,32 дл/г).

Институт химических наук АН КазССР  
Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном университете  
чм. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
28 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, Б. А. Жубанов, В. Д. Моисеев, Н. Г. Авегисян*, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 76.
2. *Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин*, Изв. АН КазССР, серия химич., 3, 28, 1976.
3. *Н. В. Калякин, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, И. Б. Рабинович*, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1972, вып. 2, 134.
4. *Н. В. Калякин*, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 77.
5. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова*, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.

УДК 541(64+15):621.317

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕСОЛЬВАТИРОВАННОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПО ПОГЛОЩЕНИЮ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Генкин В. Н., Китай М. С., Агеева В. А.,  
Разинская И. Н., Штаркман Б. П.*

Наличие несольватированного (свободного) пластификатора в полимерах существенным образом оказывается на свойствах пластифицированных систем [1]. В связи с этим определение области концентраций появления несольватированного пластификатора весьма существенно. Появление его может быть зафиксировано различными способами по изменению свойств системы, связанных прежде всего с подвижностью ее элементов. В частности, для этих целей пользуются диэлектрическим методом [2]. По-видимому, возможно использование «парамагнитного зонда» [3]. Од-