



Дигидразид 4', 4''-дифениленфталиддикарбоновой кислоты (ДГ) получали по методике, описанной ранее [3]. Температура плавления образца — 531,2° К. Хлорангидрид терефталевой кислоты (ДХА) очищали перегонкой в вакууме. Температура кипения отобранной фракции 413,2° К/5 тор. Температура плавления ее 356,7 — 357,0° К, что соответствует литературным данным [4]. Синтез полигидразида (ПГ) проводили по описанной методике [3], путем прибавления эквимольных количеств твердого ДХА к раствору ДГ в гексаметилфосфортриамиде (ГМФА) при 278–280° К. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМФ при 298,15° К составляла 1,4 дл/г. Элементный состав полученного ПГ приведен в табл. 1. ПОД получали термической обработкой ПГ в вакууме ( $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  тор) в течение 10 час. при 603° К [5].

Таблица 1

Результаты элементного анализа ПГ и ПОД

Элемент	Найдено, % *		Вычислено по формуле, %	
	ПГ	ПОД	ПГ	ПОД
C	67,57	70,50	67,67	72,58
H	3,73	3,32	3,78	3,25
N	10,46	11,00	10,52	11,28

\* Средние результаты трех определений.

Экспериментально изучали теплоемкость  $C_p^\circ$  ДГ и ДХА при температурах 60–300° К, а ПГ и ПОД — в области 60–600° К; определяли энтальпию реакции (1) — синтеза ПГ в растворе ГМФА при 298,15° К и энтальпии сгорания ДГ, ДХА и ПОД при той же температуре; измеряли равновесное давление пара воды над ПГ в процессе его циклодегидратации.

Теплоемкость веществ в интервале 60–300° К измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре, который по конструкции аналогичен описанному ранее [6]. Адиабатические условия в процессе опыта поддерживали автоматически. Точность измерений  $C_p^\circ$  — 0,2–0,3%. Теплоемкость полимеров в области 300–600° К измеряли в адиабатическом калориметре методом непрерывного ввода теплоты [7]. Скорость нагревания образца составляла 0,2 град/мин; точность измерений — 1,5–2,0%.

Энтальпию реакции (1) измеряли в адиабатическом калориметре конструкции С. М. Скуратова [8] с точностью 1,0–1,5%.

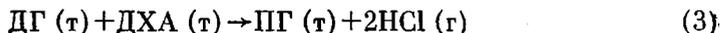
Энтальпии сгорания ДГ, ДХА и ПОД определяли в усовершенствованном изотермическом калориметре В-08 [9] с точностью 0,05%.

Равновесное давление пара воды измеряли статическим методом. Опыты проводили с различными навесками ПГ в интервале 470–550° К. Перед измерениями образец полимера тщательно откачивали при 430° К. В трех сериях измерений давление пара воды над ПГ при одинаковых температурах различалось на 1,0–1,5%. Энтальпия же реакции циклодегидратации ПГ, определяемая графически, различалась на  $\pm 0,2$  ккал.

Термодинамика синтеза ПГ. Для энтальпии реакции (1) взаимодействия ДГ с ДХА в растворе ГМФА при 298,15° К и концентрации исходных веществ 0,15 М непосредственно калориметрически получено

$$\Delta H_r^\circ (298) = -24,5 \pm 0,1 \text{ ккал/осново-моль}$$

По этой величине и энтальпиям растворения  $\Delta H_{sol}^\circ$  реагентов реакции (1) в ГМФА при 298,15° К (см. ниже) вычислена энтальпия реакции между твердыми реагентами



$$\Delta H_r^\circ (298) = -5,7 \pm 1,0 \text{ ккал/осново-моль.}$$

Условное обозначение соединения	ДГ	ДХА	ПГ	HCl
$-\Delta H_{sol}^\circ$ , ккал/моль	3,80 ± 0,04	37,7 ± 0,4	29,5 ± 0,3	15,4 ± 0,1

Таблица 2

## Теплоемкость и термодинамические функции ДГ и ДХА

T, °K	C <sub>p</sub> <sup>o</sup> , кал/моль·°K		H <sup>o</sup> (T) - H <sup>o</sup> (0), ккал/моль		S <sup>o</sup> (T), кал/моль·°K	
	ДГ	ДХА	ДГ	ДХА	ДГ	ДХА
60	24,60	14,25	0,5127	0,3449	12,45	8,914
80	33,41	18,76	1,095	0,6772	20,79	13,66
100	40,66	21,82	1,836	1,083	29,03	18,18
120	48,16	24,50	2,723	1,547	34,10	22,40
140	55,51	27,15	3,755	2,063	45,04	26,37
160	62,75	29,75	4,938	2,632	52,94	30,16
180	70,00	32,40	6,266	3,253	60,75	33,82
200	77,16	35,10	7,737	3,928	68,49	37,37
220	84,25	37,90	9,352	4,658	76,18	40,84
240	90,91	40,75	11,10	5,444	83,80	44,26
260	97,50	43,75	12,99	6,289	91,34	47,65
280	104,0	46,85	15,00	7,196	98,81	51,00
298,15	110,1	49,70	16,95	8,071	105,5	54,03

Таблица 3

## Теплоемкость и термодинамические функции ПГ и ПОД

T, °K	C <sub>p</sub> <sup>o</sup> , кал/осново-моль·°K		H <sup>o</sup> (T) - H <sup>o</sup> (0), ккал/осново-моль		S <sup>o</sup> (T) *, кал/осново-моль	
	ПГ	ПОД	ПГ	ПОД	ПГ	ПОД
60	30,20	29,24	0,6126	0,6050	14,83	14,75
80	42,37	39,75	1,344	1,302	25,21	24,80
100	50,87	46,97	2,279	2,173	35,62	34,51
150	72,25	65,21	5,341	4,963	60,21	56,88
200	95,17	84,51	9,521	8,695	84,10	78,22
250	117,9	105,1	14,85	13,43	107,8	99,26
298,15	139,5	123,3	21,05	18,94	130,4	119,4
350	163,0	143,8	28,87	25,86	154,5	140,7
400	190,0	170,4	37,68	33,73	178,0	161,7
450	223,5	195,3	48,00	42,91	202,3	183,3
500	235,0	205,4	60,35	52,96	226,2	204,5

\* Значением S<sup>o</sup>(0) здесь пренебрегаем.

Таблица 4

## Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакции (3) синтеза ПГ

T, °K	-ΔH <sub>r</sub> <sup>o</sup>	-ΔG <sub>r</sub> <sup>o</sup>	ΔS <sub>r</sub> <sup>o</sup> , кал/осново-моль·°K
	ккал/осново-моль		
200	5,3	18,0	63,0
250	5,4	21,0	61,0
300	5,7	24,0	60,0

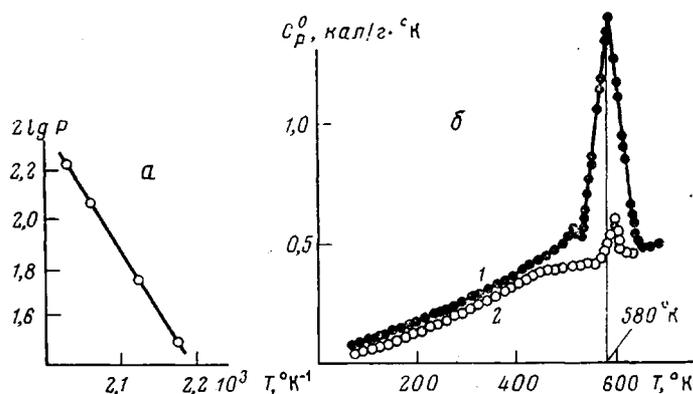
Для расчета энтропии реакции (3) измерена теплоемкость ДГ, ДХА и ПГ в интервале 60—300°K и рассчитаны термодинамические функции H<sup>o</sup>(T) - H<sup>o</sup>(0), S<sup>o</sup>(T) и G<sup>o</sup>(T) - H<sup>o</sup>(0) данных соединений. При этом значения C<sub>p</sub><sup>o</sup> веществ в интервале 0—60°K получены экстраполяцией соответствующих кривых C<sub>p</sub><sup>o</sup> = f(T) к 0°K по эмпирическим уравнениям типа

$$C_p^o = A_1 D(\theta/T) + A_2 E_1(\theta/T) + A_3 E_2(\theta/T), \quad (4)$$

где  $D$  и  $E$  — функции теплоемкости Дебая и Эйнштейна, а постоянные коэффициенты  $A$  подобраны так, что уравнение (4) описывало экспериментальные значения  $C_p^\circ$  веществ в интервале  $60-80^\circ\text{K}$  с точностью  $0,2\%$ .

В табл. 2 и 3 приведены термодинамические функции ДГ, ДХА и ПГ, полученные численным интегрированием зависимостей  $C_p^\circ=f(T)$  и  $C_p^\circ/T=f(T)$  по методу Симпсона на ЭВМ. Теплоемкость и термодинамические функции НСГ взяты из [10].

В табл. 4 приведены рассчитанные на основании экспериментальных результатов величины энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции (3) синтеза ПГ при  $200-300^\circ\text{K}$ .



Зависимость давления пара воды над ПГ в процессе его циклодегидратации (а) и теплоемкости ПГ (1) и ПОД (2) от температуры (б)

Энтальпия реакции при соответствующей температуре рассчитана по формуле Кирхгоффа с использованием величины энтальпии реакции при стандартной температуре. Энтропия реакции (3) вычислена по абсолютным энтропиям исходных веществ и продуктов реакции при данной температуре. Энергия Гиббса процесса синтеза ПГ рассчитана по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Как следует из этих данных, синтез ПГ из твердых ДГ и ДХА термодинамически разрешен, и равновесие процесса практически полностью смещено в сторону образования полимера.

**Термодинамика синтеза ПОД.** На рисунке, б приведены экспериментальные значения  $C_p^\circ$  изученных образцов ПГ и ПОД. В интервале  $60-450^\circ\text{K}$  удельная изобарная теплоемкость обоих полимеров почти линейно возрастает с увеличением температуры. В области  $520-600^\circ\text{K}$  на кривой  $C_p^\circ=f(T)$  для ПГ наблюдается эндотермический пик, связанный с процессом отщепления воды от звеньев ПГ и образованием циклоцепного ПОД (реакция (2)), причем этому процессу предшествует anomальное изменение теплоемкости ПГ около  $510^\circ\text{K}$ , которое, вероятно, обусловлено расстекловыванием полимера. По данным [11], температура стеклования ПГ равна  $508-513^\circ\text{K}$ .

Согласно представлениям [12], структура переходного состояния реакции внутримолекулярной циклодегидратации полигидразидов близка к *цис*-конфигурации имидольной формы гидразидного фрагмента, хотя с точки зрения межцепного взаимодействия и эффектов упаковки в твердом полимере более выгодной является *транс*-форма гидразидных групп полимера. В связи с этим введение в полимерную цепь объемной фталидной группировки увеличивает жесткость цепи и уменьшает тем самым число групп в звене ПГ, способных к внутреннему вращению. Это приводит к тому, что реакция циклодегидратации изученного ПГ идет в интервале  $520-600^\circ\text{K}$ , т. е. примерно на  $50^\circ\text{K}$  выше, чем в случае поли-( $n,n'$ -дифениленоксид)-гидразида [12].

Как было показано в [13], процесс термической циклодегидратации полигидразидов для большинства систем не доходит до конца, вследствие чего в конечном продукте всегда присутствует определенное число незациклизованных фрагментов, являющихся «дефектными» местами в полимерной цепи, вызывающими преждевременное течение деструктивных процессов. Об этом же свидетельствуют результаты изучения  $C_p^\circ = f(T)$  ПОД (рисунок 6, кривая 2). Эндотермический пик в области 580–615° К обусловлен отщеплением молекул воды от звеньев ПГ, присутствующих в данном образце полиоксадиазола.

Для расчета степени циклизации ПОД применен calorиметрический метод, описанный в [14, 15].

$$N_2 = \frac{\Delta H_1 - M_1 \Delta h_2}{\Delta h_2 \cdot (M_2 - M_1) + \Delta H_r^\circ(298)}, \quad (5)$$

где  $N_2$  — мольная доля ПОД в изученном образце полимера;  $M_2$ ,  $M_1$  — мольные массы звеньев ПОД и ПГ соответственно;  $\Delta h_2$  — удельная энтальпия сгорания образца ПОД;  $\Delta H_1$  — энтальпия сгорания ПГ;  $\Delta H_r^\circ(298)$  — энтальпия реакции (2) при 298,15° К.

Величина  $\Delta H_1$  рассчитана по стандартной энтальпии образования ПГ, которая в свою очередь определена по непосредственно измеренной энтальпии реакции (1) и энтальпиям образования ДГ, ДХА и НСІ (табл. 5). Получено  $\Delta H_1 = -3376,0 \pm 4,5$  ккал/осново-моль.

Величина  $\Delta h_2$  определена calorиметрически ( $-6,804 \pm 0,005$  ккал/г). Из результатов изучения давления пара воды над ПГ (рисунок, а) определена энтальпия этого процесса при средней температуре 500° К. Поскольку для реакции (2) константа равновесия  $K_p = P_{H_2O}^2$ , где  $P_{H_2O}^2$  — равновесное давление пара воды, то по графической зависимости  $2 \lg P_{H_2O} = f(T^{-1})$  (рисунок, а), которая аппроксимируется уравнением:  $\lg P_{H_2O} = 7,743 - 3240/T$ , получено  $\Delta H_r^\circ(500) = 29,5 \pm 0,5$  ккал/осново-моль.

Таблица 5

Стандартные энтальпии  $\Delta H_f^\circ$ , энтропия  $\Delta S_p^\circ$  и энергия Гиббса  $\Delta G_f^\circ$  образования ДГ, ДХА и ПГ при 298,15° К

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$	$\Delta G_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$ , кал/моль °К
	ккал/моль		
ДГ	86,2±2,0	32,5	395,0
ДХА	80,9±0,7	-44,5	121,5
ПГ	128,7±3,7	-8,5	461,0

Таблица 6

Термодинамические характеристики реакции циклодегидратации ПГ

T, °К	$\Delta H_r^\circ$	$\Delta G_r^\circ$	$\Delta S_r^\circ$ , кал/осново-моль °К
	ккал/осново-моль		
	ПГ(т) → ПОД(т) + 2H <sub>2</sub> O(ж)		
300	9,5	3,0	21,0
350	9,5	1,5	23,0
	ПГ(т) → ПОД(т) + 2H <sub>2</sub> O(г)		
400	29,5	1,0	71,5
450	29,5	-2,5	71,0
500	29,5	-5,5	70,0

Та же величина при 298,15° К, рассчитанная по формуле Кирхгоффа, равна  $\Delta H_r^\circ(298) = 9,5 \pm 0,5$  ккал/осново-моль.

Тогда по формуле (5) находим, что изученный образец ПОД содержал 97 мол. % звеньев ПОД и 3 мол. % звеньев ПГ. По известной степени циклизации нами вычислены теплоемкость и термодинамические функции 100%-ного ПОД (табл. 3).

По полученным результатам рассчитаны стандартные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции (2) термической циклодегидратации ПГ (табл. 6).

Из полученных результатов следует, что указанный процесс при давлении пара воды 1 ат термодинамически разрешен выше 400° К, но в силу кинетических причин реализуется лишь при более высоких температурах, т. е. в области расстекловывания полимера.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском госуниверситете им. Н. И. Лобачевского  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1226, 1973.
2. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Высокомолек. соед., А15, 284, 1973.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 439.
4. С. Liebermann, M. Kardos, Ber., 46, 211, 1913.
5. И. П. Брагина, В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Хомутов, В. В. Крылова, Высокомолек. соед., А18, 2318, 1976.
6. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
7. М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
8. П. Н. Николаев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1961, вып. 2, стр. 242.
9. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 109.
10. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», 1971.
11. И. П. Брагина, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1972.
12. Н. В. Карякин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А17, 1888, 1975.
13. А. Н. Frazer, I. M. Sorosohn, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1649, 1966.
14. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова, Докл. АН СССР, 198, 597, 1971.
15. Н. В. Карякин, И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, В. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., А16, 691, 1974.

#### THERMODYNAMICS OF THE SYNTHESIS OF POLY-(*p*, *p*-DIPHENYLENEPHTHALIDE)-1,3,4-OXADIAZOLE

Karyakin N. V., Sapozhnikov V. N., Kamelova S. P., Korshak V. V.,  
Berestneva G. L., Tur D. R.

#### Summary

Heat capacity of dihydrazide of 4',4''-diphenylenephtalide dicarboxylic acid (DG) and dichloroanhydride of terephthalic acid (DCA) at temperatures 60–300° K has been studied experimentally, as well as of two polymers — poly-(*p,p'*-diphenylenephtalide)-hydrazide (PG) and poly-(*p,p'*-diphenylenephtalide)-1,3,4-oxadiazole (POD) in the region of 60–600° K. The enthalpy for the reaction of the DG and DCA interaction in the solution of hexamethylfluorotriamide is determined at 298,15° K. Water vapour equilibrium pressure above PG has been measured in the process of its cyclodehydration. The standard enthalpies of the combustion of DG, DCA and POD at 298,15° K are determined. Using the results obtained, enthalpy, entropy and Gibbs energy of the reactions of PG and POD synthesis are calculated in the wide range of temperatures. The degree of cyclization of the POD specimen investigated is calculated that is equal to 0.97.