

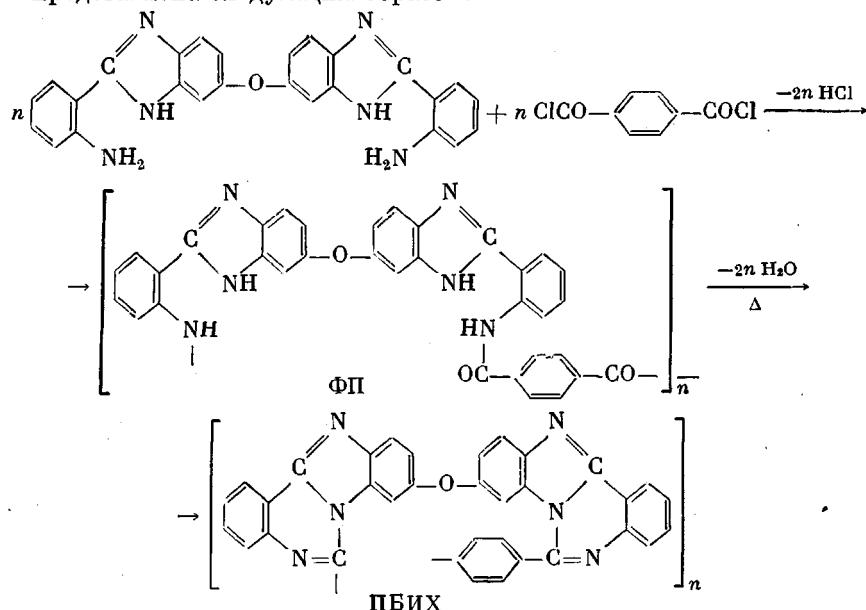
УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОХИНАЗОЛИНА**

**Карякин Н. В., Швецова К. Г., Камелова Г. П.,
Русанов А. Л., Коршак В. В., Плиева Л. Х.¹**

По экспериментальным данным о температурной зависимости теплоты и энталпии сгорания рассчитаны стандартные термодинамические функции реакций поликонденсации бис-(*o*-аминофенил)-2,2'-дибензимидазолоксида с терефталевой кислотой, ее диметиловым эфиром и дихлорангидридом при 100–300 К. Указанные процессы приводят к образованию фторполимера. Вычислены величины энталпии, энтропии, функции Гиббса и константы равновесия реакции внутримолекулярной циклогидратации фторполимера в твердой фазе, приводящей к образованию полибензимидазохиназолина.

Общая схема синтеза полибензимидазохиназолина (ПБИХ) может быть представлена следующим образом:



Первая стадия процесса — реакция поликонденсации дихлорангидрида терефталевой кислоты (ДХТК) с бис-(*o*-аминофенил)-2,2'-дибензимидазолоксидом (ДА), приводящая к образованию промежуточного полимера (ФП). Вторая стадия — термическая циклогидратация ФП сопровождается отщеплением двух молей воды от повторяющегося звена полимера и образованием ПБИХ.

В изученном интервале температур C_p° ДА плавно возрастает с увеличением температуры, не проявляя видимых аномалий. В области 60–330 К значение C_p° обоих изученных полимеров (рис. 1) монотонно увеличивается с ростом температуры. При этом теплоемкость ПБИХ вследствие большей жесткости цепей меньше C_p° ФП при тех же температурах.

¹ В экспериментальной части работы принимал участие Сапожников В. Н.

Для расчета термодинамических функций обеих стадий процесса синтеза ПБИХ изучали теплоемкость ДА в интервале 60–330 К и теплоемкость ФП и ПБИХ при температурах от 60 до 650 К, определяли стандартную энталпию сгорания ДА при 298,15 К, калориметрически измеряли энталпию поликонденсации ДА с ДХТК в гексаметиленфосфортриамиде (ГМФА) при 298,15 К. Теплоемкость и энталпия сгорания ДХТК были определены нами ранее [1].

Теплоемкость веществ C_p° в области 60–300 К измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре [2] с точностью 0,2–0,3%. C_p° соединений при температурах от 300 до 650 К изучали в адиабатическом калориметре [3] с точностью 1,0–1,5%.

Энталпию сгорания ΔH_c° определяли в изотермическом калориметре В-08 с точностью 0,03% [4].

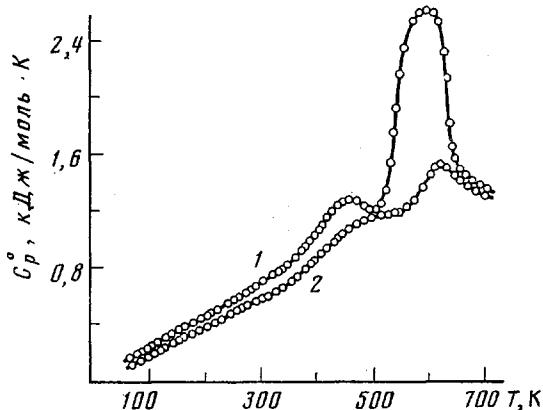


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ФП (1) и ПБИХ (2)

Энталпию поликонденсации и энталпию растворения реагентов в ГМФА измеряли в адиабатическом калориметре конструкции Скуратова [5] с точностью 0,7–1,0%.

Равновесное давление пара воды над ФП в процессе его циклодегидратации измеряли статическим методом [6].

По данным элементного анализа ДА содержал 99,7±0,5 вес.% основного вещества. ФП получали поликонденсацией ДА с ДХТК в растворе ГМФА при 283 К. Полимер, осажденный из раствора водой, промывали метанолом и сушили до постоянного веса при 373 К. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ФП в ГМФА составляет 0,35 дL/g при 298,15 К. ПБИХ получали нагреванием ФП при 643 К в вакууме ($1,3 \cdot 10^{-2}$ Па) в течение 16 ч. Полимер растворяли в серной кислоте, промывали водой, метанолом и сушили при 573 К до постоянного веса. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора ПБИХ в серной кислоте равна 0,46 дL/g при 298,15 К. По данным рентгеноструктурного анализа, полученные полимеры полностью аморфны. В табл. 1 представлены результаты элементного анализа ФП и ПБИХ.

В интервале 380–450 К на кривой $C_p^\circ=f(T)$ для ФП наблюдается относительно резкое возрастание C_p° , связанное, вероятнее всего, с расстеклованием полимера. В области 550–650 К эта кривая четко проявляет эндотермический пик, относящийся к отщеплению воды от повторяющихся звеньев ФП и превращению его в ПБИХ. Небольшой эндотермический пик на кривой $C_p^\circ=f(T)$ для ПБИХ при 580–650 К обусловлен, по всей видимости, тем же процессом, поскольку в конечном полимере присутствует определенное число незациклизованных фрагментов ФП.

Значения C_p° ДА и полимеров в области 0–60 К получены экстраполяцией экспериментальных кривых $C_p^\circ=f(T)$ к абсолютному нулю по уравнениям

$$C_p^\circ = 7[3D(280/T)] + 5,156E_1(140/T) + 4,47E_2(1080/T)$$

$$C_p^\circ = 14,7\{D_1(466,2/T) - (373/466,2)[D_1(373/T) - D_3(373/T)]\}$$

$$C_p^\circ = 11,8\{D_1(582,6/T) - (407,8/582,6)[D_1(407,8/T) - D_3(407,8/T)]\}$$

для ДА, ФП и ПБИХ соответственно, которые описывают экспериментальные значения C_p° этих соединений в области 60–80 К с точностью

Таблица 1

Элементный анализ ФП и ПБИХ

Полимер	С, %		Н, %		N, %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
ФП	72,48	72,59	4,01	3,94	14,75	14,94
ПБИХ	76,75	77,56	3,64	3,45	15,77	15,96

Таблица 2

Теплоемкость и термодинамические функции ДА
($P=101,325$ кПа)

T, K	C_p°	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$
	Дж/моль·К		кДж/моль	
60	98,99	47,94	2,046	0,829
100	163,2	114,7	7,381	4,087
150	233,5	194,2	17,40	11,73
200	306,4	271,1	30,75	23,47
250	390,4	348,5	48,24	38,89
298,15	471,1	426,3	69,62	58,32

Таблица 3

Теплоемкость и термодинамические функции ФП и 100%-ного ПБИХ
($P=101,325$ кПа)

T, K	C_p°		$S^\circ(T) - S^\circ(0)$		$H^\circ(T) - H^\circ(0)$		$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$	
	Дж/моль·К				кДж/моль			
	ФП	ПБИХ	ФП	ПБИХ	ФП	ПБИХ	ФП	ПБИХ
60	118,2	91,25	48,87	37,61	2,164	1,684	0,756	0,577
100	231,0	176,4	136,6	106,7	9,238	7,217	4,422	3,422
150	354,7	261,4	254,0	194,4	24,04	18,29	14,06	10,87
200	455,2	347,4	368,4	281,2	43,93	33,40	29,76	22,83
250	576,4	437,5	483,3	368,5	69,88	53,22	50,95	38,91
298,15	699,2	523,2	594,8	453,2	99,98	76,21	77,36	58,91
350	838,3	697,9	716,8	549,2	140,0	76,21	110,9	84,62
400	1102	935,1	844,3	656,6	187,7	148,3	149,9	114,2
450	1247	1061	983,1	778,3	246,9	199,0	195,5	151,2
500	1372	1107	1121	892,9	312,3	252,9	248,2	186,6
550	1498	1119	1258	1000	384,2	308,8	307,7	241,2
600	1623	1447	1393	1107	461,9	369,4	373,9	277,0

0,3%. Здесь D , D_1 , D_3 , E_1 , E_2 — символы функций теплоемкости Дебая и Эйнштейна.

Численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ на ЭВМ рассчитывали термодинамические функции ДА и полимеров за вычетом их значений при 0 К (табл. 2 и 3).

Энタルпия образования ДА рассчитана по экспериментально определенной энталпии сгорания его, энталпия образования ФП и ПБИХ — по энталпиям их реакций синтеза с учетом энталпий образования соответствующих реагентов. Полученные результаты, а также стандартные энталпия и функция Гиббса образования тех же соединений приведены в табл. 4.

Термодинамические функции реакций синтеза ФП. Калориметрически при 298,15 К определена энталпия реакции синтеза ФП путем прибав-

Таблица 4

Энталпия сгорания и термодинамические функции образования ДА, ФП и ПБИХ
($T=298,15 \text{ K}$; $P=101,325 \text{ кПа}$)

Соединение *	$-H_c^\circ$	ΔH_f°	$-\Delta S_f^\circ, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$\Delta G_f^\circ, \text{кДж/моль}$
	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль
ДА (к)	13191±6	101,7±10,0	1704±4	609,7±11,0
ФП (с)	16387±10	-136,4±12	1913	434,0
ПБИХ (с)	16418±12	466,0±15	1590	940,0

* к — кристаллический, с — стеклообразный.

Таблица 5

Термодинамические функции реакции поликонденсации ДА с ТК
($P=101,325 \text{ кПа}$)

T, K	$\Delta H_r^\circ(T), \text{кДж/моль}$	$\Delta S_r^\circ(T), \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-\Delta G_r^\circ(T), \text{кДж/моль}$	$\lg K_p$
ДА (к) + ТК (к) \rightarrow ФП (с) + 2H ₂ O (к)				
100	-24,0	-49,0	22,0	11,490
150	-21,5	-1,50	21,5	7,486
200	-18,0	17,5	21,5	5,614
250	-13,5	38,5	23,0	4,805
ДА (к) + ТК (к) \rightarrow ФП (с) + 2H ₂ O (ж) *				
298,15	6,5	112,5	27,0	4,730

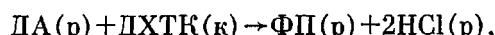
* ж — жидккий.

Таблица 6

Термодинамические функции реакции поликонденсации ДА с ДМТК
($P=101,325 \text{ кПа}$)

T, K	$-\Delta H_r^\circ(T), \text{кДж/моль}$	$\Delta S_r^\circ(T), \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-\Delta G_r^\circ(T), \text{кДж/моль}$	$\lg K_p$
ДА (к) + ДМТК (к) \rightarrow ФП (с) + 2CH ₃ OH (к)				
100	31,5	13,5	33,0	17,235
150	28,5	38,5	34,5	12,012
ДА (к) + ДМТК (к) \rightarrow ФП (с) + 2CH ₃ OH (ж)				
200	16,5	107,5	38,0	9,923
250	10,5	133,5	44,0	9,192
298,15	5,5	159,5	53,0	9,284

ления твердого ДХТК к 0,15 мольному раствору ДА в ГМФА



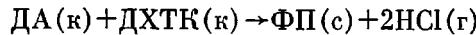
где р — раствор, к — кристалл; $\Delta H_r^\circ(298) \approx 212,5 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}$.

Ниже представлены энталпии растворения ДА, ФП и HCl в ГМФА при 298,15 К (с — стекло, г — газ).

Соединение	ДА (к)	ФП (с)	HCl (г)
Мольность раствора	0,15	0,08	0,15
$-\Delta H_s^\circ, \text{кДж/моль}$	90,0±0,4	90,0±0,8	64,4±0,4

С учетом энталпий растворения реагентов в ГМФА рассчитывали энталпию реакции синтеза стеклообразного ФП из кристаллических

реагентов



$$\Delta H_r^\circ(298) = -83,7 \pm 3,1 \text{ кДж/моль}$$

По этой величине и стандартным энталпиям образования ДА (к), ДХТК (к) и HCl (г) вычислили стандартные энталпии образования и сгорания ФП (табл. 4).

По полученным данным и термодинамическим функциям терефталевой кислоты [7] (TK) и ее диметилового эфира [7] (ДМТК) рассчитывали термодинамические параметры реакций синтеза ФП для ряда температур (табл. 5–7).

Термодинамические функции реакции синтеза ПБИХ. В интервале 460–540 К измеряли равновесное давление пара воды над ФП в процессе его циклодегидратации. Эти данные с точностью $\pm 1,5\%$ удовлетворяют уравнению $\lg P(\text{kPa}) = (5,900 - 2650T^{-1}) \pm 0,048$. Тогда энталпия циклодегидратации ФП, определенная по графической зависимости $2\lg P = f(T^{-1})$ для средней температуры 500 К, $\Delta H_r^\circ(500) = 101,5 \pm 1,5 \text{ кДж/моль}$, 298,15 К $\Delta H_r^\circ(298) = 31,0 \pm 3,0 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 7

Термодинамические функции реакции поликонденсации ДА с ДХТК
($P=101,325 \text{ кПа}$)

$T, \text{ К}$	$-\Delta H_r^\circ(T), \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_r^\circ(T), \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-\Delta G_r^\circ(T), \text{ кДж/моль}$	$\lg K_p$
$\text{ДА(к)} + \text{ДХТК(к)} \rightarrow \text{ФП(с)} + 2\text{HCl(г)}$				
100	136,0	33,5	139,5	72,857
150	132,0	65,0	142,0	49,442
$\text{ДА(к)} + \text{ДХТК(к)} \rightarrow \text{ФП(с)} + 2\text{HCl(г)} *$				
200	96,0	295,0	155,0	40,476
250	88,5	307,5	165,5	34,574
298,15	83,5	320,5	179,5	31,443

* г — газообразный.

Таблица 8

Термодинамические функции реакции циклодегидратации ФП
($P=101,325 \text{ кПа}$)

$T, \text{ К}$	$\Delta H_r^\circ(T), \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_r^\circ(T), \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$\Delta G_r^\circ(T), \text{ кДж/моль}$	$\lg K_p$
$\text{ФП(т)} \rightarrow \text{ПБИХ(т)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$				
100	28,5	-3,50	29,0	-15,146
150	26,5	-18,0	29,0	-10,097
200	24,5	-31,0	30,5	-7,965
250	21,5	-45,0	32,5	-6,790
$\text{ФП(т)} \rightarrow \text{ПБИХ(т)} + 2\text{H}_2\text{O(ж)}$				
298,15	31,0	-9,00	33,5	-5,868
350	31,5	-7,75	34,0	-5,073
$\text{ФП(т)} \rightarrow \text{ПБИХ(т)} + 2\text{H}_2\text{O(г)}$				
400	111,5	217,5	24,5	-3,199
450	106,0	206,5	13,0	-1,509
500	104,5	191,0	6,0	-0,627
550	85,5	167,0	-6,5	0,617
600	72,0	144,0	-14,5	1,262

Примечание. т — твердый.

Степень циклизации ПБИХ вычисляли по формуле, предложенной в работах [8, 9]

$$N_2 = \frac{\Delta H_c^\circ(298, \Phi\text{П}) - M(\Phi\text{П}) \Delta h_2^\circ}{\Delta h_2^\circ [M(\text{ПБИХ}) - M(\Phi\text{П})] + \Delta H_r^\circ(298)},$$

где $\Delta h_2^\circ = 31,03 \pm 0,03$ кДж/моль — экспериментально найденная удельная энталпия сгорания изученного образца ПБИХ при 298,15 К. Расчет показал, что $N_2 = 0,93$, т. е. изученный образец ПБИХ содержал 93 мол.% звеньев ПБИХ и 7 мол.% звеньев ФП.

По известной степени циклизации рассчитывали теплоемкость и термодинамические функции 100%-ного ПБИХ (табл. 3).

В табл. 8 приведены термодинамические функции реакции циклодегидратации ФП для ряда температур.

Рассматривая реакцию поликонденсации ДА с ДХТК (табл. 7) в твердой фазе, можно отметить следующие закономерности. Изученный процесс экзотермичен. При этом в интервалах температур 100–150 и 200–298,15 К, где физические состояния реагентов остаются неизменными, $\Delta H_r^\circ(T)$ монотонно увеличивается с ростом температуры. При температурах фазовых превращений выделяющегося HCl энталпия реакции резко возрастает. Энтропия процесса положительна. При этом вклад энтропийного слагаемого $T\Delta S_r^\circ(T)$ в величину $\Delta G_r^\circ(T)$ составляет 2,5–53% при увеличении температуры от 100 до 298,15 К. Функция Гиббса реакции отрицательна и линейно уменьшается с ростом температуры в областях, где физические состояния реагентов остаются неизменными: $\Delta G_r^\circ(T) = (-106,0 - 0,244 T) \pm 2,0$ кДж/моль в интервале 200–300 К.

Константы равновесия данной реакции свидетельствуют о ее практической необратимости, т. е. процесс поликонденсации кристаллических ДА и ДХТК с образованием стеклообразного ФП термодинамически разрешен в изученной области температур.

В случае реакции ДА с ТК (табл. 5) $\Delta H_r^\circ(T) < 0$ в интервале 100–250 К и положительна при 298,15 К. Энтропия процесса увеличивается с ростом температуры: монотонно в областях, где физическое состояние выделяющейся воды не изменяется, и скачкообразно при температуре плавления воды. Функция Гиббса реакции в общем монотонно убывает с ростом температуры. В области 100–250 К основной вклад в величину $\Delta G_r^\circ(T)$ вносит энталпийное слагаемое (60–90%). При увеличении температуры до 300 К роль энтропийного фактора возрастает, становясь основной.

Энталпия реакции поликонденсации ДА с ДМТК (табл. 6) отрицательна во всем изученном интервале температур. Энтропия процесса положительна, что связано главным образом с выделением двух молей метилового спирта на одно повторяющееся звено образующегося ФП. В температурных областях, где отсутствуют физические переходы реагентов, $\Delta G_r^\circ(T)$ линейно изменяется с ростом температуры

$$\Delta G_r^\circ(T) = (-7,0 - 0,153 T) \pm 2,0 \text{ кДж/моль} (T 200–300 \text{ К}).$$

Как следует из полученных результатов, реакция поликонденсации кристаллических ДА и ДМТК термодинамически разрешена в интервале температур 100–300 К.

Таким образом, основываясь на анализе термодинамических функций реакций ДА с ТК, ДМТК и ДХТК, можно предложить следующий ряд

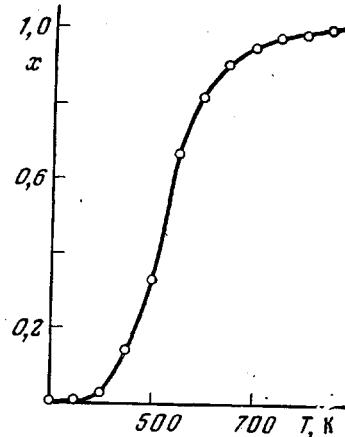


Рис. 2. Зависимость степени завершенности реакции циклодегидратации ФП от температуры

термодинамической поликонденсационной активности изученных электрофильных реагентов: $\text{ДХТК} > \text{ДМТК} > \text{TK}$.

Изменение функции Гиббса реакции циклогидратации ФП (табл. 8) положительно при температурах от 100 до 500 К. Это обусловлено тем, что данная реакция эндотермична и характеризуется отрицательным изменением энтропии в интервале 100–300 К. При 400–500 К положительная энтропия процесса не компенсирует величину энталпии: $\Delta H_r^\circ(T) > T\Delta S_r^\circ(T)$. $\Delta G_r^\circ(T)$ реакции циклогидратации в интервале 400–600 К линейно зависит от температуры

$$\Delta G_r^\circ(T) = (102,0 - 0,195T) \pm 2,5 \text{ кДж/моль}$$

Пользуясь полученным соотношением, рассчитывали константу равновесия и степень превращения x реакции синтеза ПБИХ при 643 К. Получено $\Delta G_r^\circ(643) = -23,5 \pm 2,5 \text{ кДж/моль}$; $K_p = 81,0$; $x = 0,91$.

Можно полагать, что при температуре синтеза реакция циклизации ФП завершилась полностью в том смысле, что величины N_2 и x в пределах погрешностей расчета совпадают между собой. Изменение величины x с ростом температуры (рис. 2) (получено нами расчетом по формуле Карозерса) показывает, что степень завершенности реакции достигает величины, близкой к единице (100%-ный полигетероарилен) при 850 К. Следовательно, этот процесс можно отнести к практически необратимым процессам поликонденсации, которые, хотя и протекают при повышенных температурах, однако характеризуются отсутствием обменных деструктивных превращений [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапожников В. Н., Мочалов А. Н., Каракин Н. В., Куняевская С. Г., Чернова В. И., Рабинович И. Б. Тр. по химии и хим. технологиям: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1973, вып. 1, с. 55.
2. Лебедев Б. В., Литязев В. Я. Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1976, вып. 5, с. 89.
3. Сапожников В. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск: НИИ полимеров, 1978, с. 85.
4. Кирьянов К. В., Тельной В. И. Тр. по химии и хим. технологиям: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1975, вып. 4, с. 109.
5. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. Ч. II. М.: МГУ, 1966, с. 481.
6. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981, с. 62.
7. Каракин Н. В., Рабинович И. Б., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 662.
8. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Павлинов Л. И., Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, с. 597.
9. Каракин Н. В., Мочалов А. Н., Сапожников В. Н., Рабинович И. Б. Тр. по химии и хим. технологиям: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1972, вып. 2, с. 134.
10. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972, с. 11.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
14.VI.1982

THERMODYNAMICS OF POLYBENZIMIDAZOLEQUINAZOLENE SYNTHESIS

Karyakin N. V., Shvetzova N. G., Kamelova G. P.,
Rusanov A. L., Korshak V. V., Plieva L. Kh.

Summary

Standard thermodynamic functions for polycondensation reactions of *bis-(o-amino-phenyl)-2,2'-dibenzimidazoleoxide* with terephthalic acid, its dimethylester and dichloride at 100–300 K, leading to the formation of prepolymer, were computed from experimental data on the temperature dependence of heat capacity and enthalpies of combustion. Enthalpies, entropies, Gibbs' functions and equilibrium constants were also computed for the reactions of intramolecular dehydration of prepolymer in the solid phase, resulting in the formation of polybenzimidazolequinazolene.