

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, ПРОЦЕССОВ  
ИХ СИНТЕЗА И ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ<sup>1</sup>**

Карякин Н. В., Рабинович И. Б.

**Обзор**

Определены изменения энтальпии, энтропии и функции Гиббса, рассчитаны константы равновесия для 18 реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с изо- и терефталевой кислотами и их производными при 101,325 кПа для области 50–400 К. Охарактеризовано влияние строения молекул диаминов, а также природы заместителя в молекуле электрофильного реагента на термодинамические функции реакций полиамидирования. Составлены ряды стандартных изменений функции Гиббса и показано, что комбинирование исходных веществ приводит к широкому варьированию константы равновесия реакций полиамидирования.

Термодинамика процессов полиамидирования авторами изучена на примерах реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов (ФДА) с терефталевой и изофталеваей кислотами, диметилловым эфиром терефталевой кислоты, дифениловым эфиром изофталеваей кислоты и дихлорангидридами тех же кислот.

Стандартные энтальпии реакции при 298 К  $\Delta H_r^{\circ}(298)$  рассчитывали по экспериментально определенным энтальпиям сгорания исходных веществ и полимеров при той же температуре. Пересчет  $\Delta H_r^{\circ}(298)$  к  $\Delta H_r^{\circ}(T)$  производили по формуле Кирхгофа с использованием рядов экспериментальных значений теплоемкости  $C_p^{\circ}$  реагентов в области от 298 до  $T$  (К).

Стандартные энтропии поликонденсации рассчитывали по абсолютным энтропиям реагентов, которые в свою очередь вычислены по экспериментальным данным  $C_p^{\circ}=f(T)$ .

По стандартным энтальпиям  $\Delta H_r^{\circ}(T)$  и энтропиям  $\Delta S_r^{\circ}(T)$  вычислены стандартные функции Гиббса  $\Delta G_r^{\circ}(T)$  изученных поликонденсационных процессов. По величинам  $\Delta G_r^{\circ}(T)$  по уравнению изотермы рассчитаны константы равновесия реакций полиамидирования в интервале 50–400 К.

Измерение  $C_p^{\circ}$  в области 5–330 К, определение температур и энтальпий физических переходов, а также чистоты веществ по депрессии температуры плавления проводили по методике [1]. Благодаря прецизионной измерительной аппаратуре и автоматическому поддержанию адиабатических условий погрешность измерений  $C_p^{\circ}$  веществ в твердом и жидком состояниях была  $\leq 3,0\%$  ниже 10 К; 0,5–1,0% между 10 и 40 К и 0,2–0,3% в области 50–330 К. Температуры фазовых переходов в этой области определены с погрешностью  $\sim 0,01$  К, их энтальпии  $< 0,2\%$ . Погрешность измерений  $C_p^{\circ}$  в области 300–500 К на установке, описанной в работе [2], составляла 0,8–1,0%, а при более высоких температурах 1,5–2,0%.

Погрешность определения температуры фазовых переходов в области 300–500 К была  $\sim 0,1$  К, а энтальпии переходов  $\sim 0,5\%$ .

Чтобы найти энтальпии сгорания, использовали калориметрическую установку типа В-08 [3]. Погрешность измерения подъема температуры в опыте составляла 0,01%, определения энергии сгорания – 0,03–0,10%.

Орто-, мега- и пара-фенилендиамины (о-, м- и п-ФДА) квалификации х. ч. перекристаллизовывали из спиртовых растворов и сушили при пониженном давлении. Чистоту образцов определяли калориметрически по депрессии температуры плавления (табл. 1).

Терефталевую (ТК) и изофталеваую (ИК) кислоты очищали перекристаллизацией из водных растворов с последующей сушкой при пониженном давлении. Состав изученных образцов ТК и ИК соответствовал формульному с точностью элементного анализа (0,5%).

<sup>1</sup> Посвящается памяти Л. Б. Соколова, по чьей инициативе было поставлено данное исследование.

Характеристики плавления и суммарное содержание примесей (N<sub>2</sub>) изученных соединений

| Вещество | T <sub>пл</sub> <sup>*</sup> , К | T <sub>пл</sub> <sup>0</sup> , К | ΔH <sub>пл</sub> <sup>0</sup> ,<br>кДж/моль | ΔS <sub>пл</sub> <sup>0</sup> ,<br>Дж/моль·К | N <sub>2</sub> <sup>**</sup> , мол. % |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|---|--|---------------------------------------|
| о-ФДА    | 375,0                            | 375,2                            | 23,56±1,0                                   | 62,80±0,5                                    | 0,31                                  |
| м-ФДА    | 333,8                            | 339,1                            | 15,57±1,0                                   | 45,92±0,5                                    | 0,56                                  |
| п-ФДА    | 412,7                            | 412,9                            | 22,48±1,0                                   | 54,48±0,5                                    | 0,28                                  |
| ДМТК     | 415,2                            | 415,4                            | 32,0±0,6                                    | 77,0±1,0                                     | 0,56                                  |
| ДХИК     | 317,6                            | 317,8                            | 18,0±0,4                                    | 56,8±1,2                                     | 0,34                                  |
| ДХТК     | 355,9                            | 356,1                            | 21,1±0,2                                    | 59,3±1,0                                     | 0,48                                  |

\* T<sub>пл</sub> и T<sub>пл</sub><sup>0</sup> — температуры плавления изученных и абсолютно чистых образцов указанных веществ соответственно. Обе величины определены с погрешностью 0,1 К.

\*\* Погрешность определения содержания N<sub>2</sub> составляет 0,02—0,03 мол. %.

Диметиловый эфир терефталевой кислоты (ДМТК) очищали перекристаллизацией из горячего водного раствора с последующей сушкой при пониженном давлении. В табл. 1 приведены температура плавления и суммарное содержание примесей в изученном образце ДМТК по калориметрическим данным.

Дифениловый эфир изофталевой кислоты (ДФИК) очищали перекристаллизацией из горячего водного раствора с последующей сушкой при пониженном давлении. Состав изученного образца соответствовал формульному с точностью элементного анализа.

Сведения о чистоте специально очищенных образцов дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот (ДХТК и ДХИК) приведены в табл. 1.

Изомерные полифенилендиамин поли-о-фениленизофталамид (поли-о-ФИА), поли-м-фениленизофталамид (поли-м-ФИА), поли-п-фениленизофталамид (поли-п-ФИА), поли-м-фенилентерефталамид (поли-м-ФТА) и поли-п-фенилентерефталамид (поли-п-ФТА) синтезированы во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических смол низкотемпературной поликонденсацией в растворе и там же очищены [4]. Все полимеры частично кристалличны. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимеров в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 298,15 К составляла 0,17 (поли-о-ФИА); 0,22 (поли-о-ФТА); 0,78 (поли-м-ФИА); 1,74 (поли-м-ФТА); 1,42 (поли-п-ФИА) и 1,85 длг/г (поли-п-ФТА).

Результаты элементного анализа изученных ПА. Найдено, %: С — 70,42; Н — 4,40; N — 11,95. Вычислено, %: С — 70,58; Н — 4,23; N — 11,76.

**Теплоемкость мономеров и полимеров.** Температурная зависимость C<sub>p</sub><sup>0</sup> для ТК изучена в области 7,5—550 К; м-ФДА 13—500 К; о-ФДА, п-ФДА, ИК, ДФИК 60—400 К; ДМТК — 60—450 К; ДХИК, ДХТК 60—500 К; для полимеров 60—700 К.

Теплоемкость ИК, ТК и ДФИК увеличивается практически линейно с ростом температуры, не проявляя видимых аномалий.

Кривые C<sub>p</sub><sup>0</sup>=f(T) изомерных фенилендиаминов, ДХИК и ДМТК четко проявляют один физический переход — плавление. Термодинамические характеристики его приведены в табл. 1. Для ДХТК кроме плавления на кривой C<sub>p</sub><sup>0</sup>=f(T) при 373,3±0,1 К проявляется эндотермический пик, обусловленный переходом в твердом состоянии. Энтальпия и энтропия перехода составляют соответственно 2335±5 Дж/моль и 6,40±0,13 Дж/моль·К.

Подробный анализ результатов измерений теплоемкости указанных реагентов и их термодинамические функции приведены в работах [5—7].

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные значения теплоемкости изученных ароматических ПА. В области 60—200 К она мало различается для разных полимеров, причем практически линейно зависит от температуры, что типично для линейных полимеров. В интервале 300—400 К различие C<sub>p</sub><sup>0</sup> указанных ПА выражено сильнее и при 400 К достигает 20%. При этом теплоемкость п-производных полифениленамидов ниже, чем м- и о-производных при одинаковых температурах. Это связано с тем, что пара-положение, благоприятное для реализации относительно длинной цепочки сопряжения двойных связей в полимере за счет енолизации амидных групп [8], способствует образованию межцепных водородных связей, что ведет к увеличению жесткости полимерной цепи, содержащей ароматические фрагменты. С другой стороны, мета-положе-

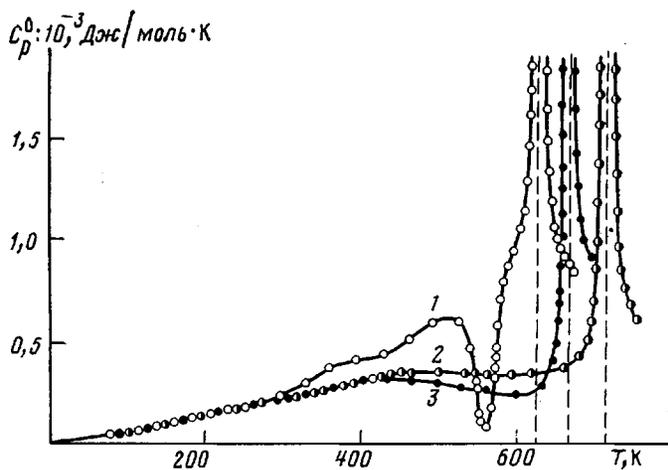


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости поли-*o*- (1), поли-*m*- (2) и поли-*n*-ФИА (3)

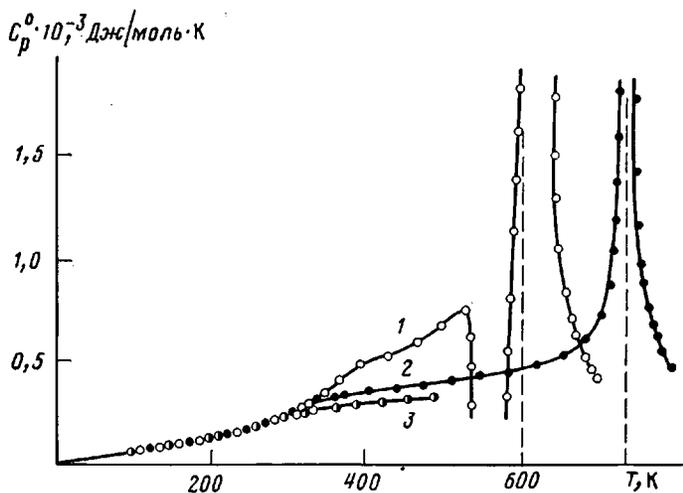


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости поли-*n*- (1), поли-*m*- (2) и поли-*n*-ФТА (3)

ние групп NH и CO укорачивает цепь сопряжения в полимере и делает его структуру менее жесткой.

Наибольшие, по сравнению с *para*- и *meta*-изомерами, значения  $C_p$  *ortho*-производных полифениленамидов могут быть объяснены образованием внутримолекулярных водородных связей в данных полимерах. Это уменьшает количество межцепных водородных связей, приходящихся на одну повторяющуюся группу основной цепи, что значительно увеличивает ее подвижность.

При 335 К для поли-*o*-ФИА и 450 К для поли-*o*-ФТА наблюдается сильное возрастание теплоемкости, которое связано с существенным увеличением сегментальной подвижности полимерных цепей, т. е. с расстекловыванием. Если в данных случаях определить температуру стеклования как температуру, при которой приращение теплоемкости принимает половину своего максимального значения в области расстекловывания, то для поли-*o*-ФИА  $T_c = 425$  К, а для поли-*o*-ФТА  $T_c = 485$  К.

Для полимеров, которые в значительной степени кристаллизуются, увеличение  $C_p$  в области предполагаемого расстекловывания может оказаться небольшим вследствие того, что начинающееся расстекловывание вызывает увеличение степени кристалличности, а последнее сдерживает или полностью прекращает расстекловывание полимера. Например, в случае

Таблица 2

**Стандартные термодинамические функции образования  
исходных веществ и полимеров 298,15 К**

| Вещество   | $-\Delta H_f^0$ (298) | $\Delta G_f^0$ (298) | $-\Delta S_f^0$ (298),<br>Дж/моль·К |
|------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|
|            | кДж/моль              |                      |                                     |
| о-ФДА      | 0,00±3,0              | 179,1±3,9            | 600,8±3,0                           |
| м-ФДА      | 7,80±3,0              | 172,2±3,9            | 603,6±3,0                           |
| п-ФДА      | -6,40±3,0             | 174,7±3,9            | 598,1±3,0                           |
| ТК         | +816,3*               | -621,5               | 653,5±1,0                           |
| ИК         | 811,7±2,0             | -605,8±2,6           | 656,9±2,0                           |
| ДМТК       | -710,0*               | -455,7               | 853,0±2,5                           |
| ДФИК       | 476,1±3,9             | -163,6±5,1           | 1048±4                              |
| ДХТК       | 338,9±2,5             | -187,3±3,1           | 508,4±2,0                           |
| ДХИК       | 321,8±2,5             | -174,6±3,1           | 493,7±2,0                           |
| Поли-о-ФИА | 202,9±5,5             | 44,4±8,5             | 828,9±3,0                           |
| Поли-м-ФИА | 220,9±6,0             | 28,5±6,9             | 836,4±3,0                           |
| Поли-п-ФИА | 237,2±5,0             | 14,2±5,9             | 844,3±3,0                           |
| Поли-о-ФТА | 206,7±6,0             | 42,7±6,9             | 836,8±3,0                           |
| Поли-м-ФТА | 221,3±4,3             | 30,1±6,6             | 843,1±3,0                           |
| Поли-п-ФТА | 331,4±4,6             | -80,3±5,4            | 841,4±3,0                           |

\* Данные работы [10].

Таблица 3

**Стандартные изменения термодинамических функций в реакциях  
синтеза изомерных полифениленамидов при 298,15 К**

| Амин  | $\Delta H_r^0$ , кДж/моль |       |        | $\Delta S_r^0$ , Дж/моль·К |      |      | $-\Delta G_r^0$ , кДж/моль |      |      |
|-------|---------------------------|-------|--------|----------------------------|------|------|----------------------------|------|------|
|       | ИК                        | ДФИК  | ДХИК   | ИК                         | ДФИК | ДХИК | ИК                         | ДФИК | ДХИК |
| о-ФДА | 27,0                      | -17,0 | -65,5  | 92,0                       | 178  | 282  | 0                          | 71,0 | 150  |
| м-ФДА | 17,0                      | -27,0 | -75,5  | 86,0                       | 176  | 276  | 8,5                        | 79,5 | 158  |
| п-ФДА | -12,5                     | -56,5 | -106,0 | 75,5                       | 167  | 265  | 36,5                       | 106  | 186  |

| Амин  | ТК   | ДМТК  | ДХТК  | ТК   | ДМТК | ДХТК | ТК    | ДМТК | ДХТК |
|-------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| о-ФДА | 38,0 | 26,0  | -52,5 | 80,0 | 127  | 290  | -14,0 | 12,0 | 140  |
| м-ФДА | 31,0 | 19,5  | -59,5 | 75,0 | 122  | 284  | -8,5  | 17,0 | 145  |
| п-ФДА | 0,5  | -11,0 | -90,0 | 73,0 | 120  | 283  | 21,0  | 47,0 | 175  |

поли-м-ФИА и поли-п-ФИА (рис. 1) подъем теплоемкости при ~400 К, вероятно, связан с началом расстекловывания полимеров. Однако это явление вызывает их кристаллизацию, что ведет к некоторому уменьшению  $C_p^0$  указанных полимеров с ростом температуры в интервалах 420–580 К и 520–600 К соответственно. Аналогичные явления наблюдаются и в случае поли-м-ФТА (рис. 2), для которого расстекловывание практически не наблюдается. В области 520–560 К для поли-о-ФИА (рис. 1) и 530–580 К для поли-о-ФТА (рис. 2) наблюдается резкое падение  $C_p^0$ , связанное с существенной кристаллизацией участков макромолекул, получивших достаточную подвижность для осуществления данного процесса.

При соответствующих температурах кривые  $C_p^0=f(T)$  всех полиамидов проявляют эндотермические пики, обусловленные плавлением кристаллических участков полимера. Их температуры плавления таковы: 630 К (поли-о-ФИА), 675 К (поли-м-ФИА), 715 К (поли-п-ФИА), 600 К (поли-о-ФТА) и 720 К (поли-м-ФТА). Замечено, что процесс плавления всех полимеров в условиях калориметра сопровождается их частичным разложением, в связи с чем количественное определение энтальпий плавления изомерных полифениленамидов не представляется возможным.

Расчитанные термодинамические функции изученных полимеров приведены в работе [9].

Таблица 4

## Изменение энтальпии и функции Гиббса реакции поликонденсации (298 К)

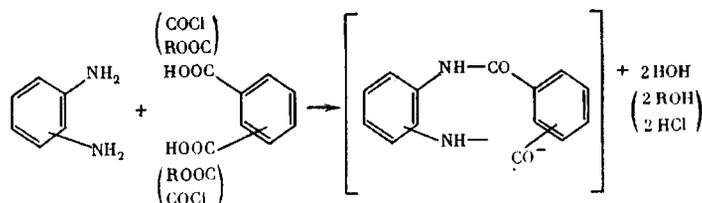
| Диамин *,<br>№ | $-\Delta(\Delta H_r^0)$ | $-\Delta(\Delta G_r^0)$ |
|----------------|-------------------------|-------------------------|
|                | кДж/моль                |                         |
| 1              | 8,5±1,5                 | 7,0±2,0                 |
| 2              | 30,5±0,5                | 29,0±1,5                |
| 3              | 39,0±1,5                | 35,0±0,5                |

\* Для диамина 1 проведена замена м-ФДА на о-ФДА, для диамина 2 — п-ФДА на м-ФДА, для диамина 3 — п-ФДА на о-ФДА.

**Термодинамические функции реакций синтеза изомерных полифенилендиаминов.** По экспериментально определенным величинам энтальпий сгорания мономеров и полимеров рассчитаны их стандартные энтальпии образования (табл. 2). Здесь же представлены рассчитанные стандартные энтропии и функции Гиббса образования изученных веществ.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны энтальпия, энтропия, функция Гиббса и константа равновесия поликонденсации изомерных фенилендиаминов с тере- и изофталевой кислотами и их производными при стандартном давлении в интервале 50—400 К. В табл. 3 в качестве иллюстрации приведены такие результаты для 18 реакций полиамидирования при 298,15 К.

Анализ термодинамических характеристик изученных процессов поликонденсации показывает, что их энтальпия, энтропия, функция Гиббса и константа равновесия существенно зависят от химической природы как амина, так и электрофильного реагента. Все изученные процессы синтеза ароматических полиамидов сопровождаются разрывом и образованием одинаковых химических связей. А именно, процесс образования повторяющегося звена макромолекулы полиамида требует разрыва двух связей N—H в молекуле амина и двух связей C—O в молекуле кислоты или эфира (либо двух связей C—Cl в молекуле дихлорангидрида), образования двух связей C—N (амидная связь в полимере) и двух связей O—H в молекуле воды или спирта (либо двух связей H—Cl в случае дихлорангидрида)



Таким образом, рассматривая реакции взаимодействия о-, м- и п-ФДА с одним и тем же электрофильным реагентом, можно допустить, что различие энтальпий этих реакций определяется различием в энергии разрыва связи N—H аминогруппы фенилендиаминов, а также различием в энергии амидной связи C—N в макромолекулах орто-, мета- или пара-производных ПА<sup>2</sup>.

Для всех изученных электрофильных реагентов изменение энтальпии  $\Delta(\Delta H_r^0)$  и функции Гиббса  $\Delta(\Delta G_r^0)$  при одинаковой вариации положения аминогрупп в молекуле исходного диамина примерно одинаково (табл. 4).

Таким образом, энтальпия и функция Гиббса поликонденсации смещаются в сторону более отрицательных значений при переходе от о- к м- и

<sup>2</sup> Безусловно, различие  $\Delta H_r^0$  (298) рассматриваемых процессов связано также и с различием энергий межмолекулярного взаимодействия аминов и ПА, поскольку и реагенты, и продукты реакции находятся в конденсированном состоянии.

Таблица 5

Параметры  $A$  и  $B$  уравнений  $y = A + B \cdot x^*$  при 298,15 К  $p = 101,325$  кПа

| Нуклеофильный реагент | $\Delta H_r^0(298)$ , кДж/моль |       | $\Delta G_r^0(298)$ , кДж/моль |       | $\pm 2\sigma^{**}$ , кДж |                |
|-----------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|--------------------------|----------------|
|                       | $-A$                           | $B$   | $-A$                           | $B$   | $\Delta H_r^0$           | $\Delta G_r^0$ |
| ИК                    | 226,0                          | 26,70 | 228,0                          | 23,78 | 1,5                      | 2,0            |
| ДФИК                  | 270,0                          | 26,72 | 295,5                          | 23,86 | 1,0                      | 1,0            |
| ДХИК                  | 319,0                          | 26,73 | 374,5                          | 23,74 | 1,0                      | 1,0            |
| ТК                    | 199,0                          | 25,07 | 211,5                          | 23,62 | 2,5                      | 2,5            |
| ДМТК                  | 210,5                          | 25,07 | 235,0                          | 23,62 | 2,5                      | 3,0            |
| ДХТК                  | 289,5                          | 25,07 | 362,7                          | 23,62 | 2,5                      | 2,5            |

\*  $y$  — Стандартные энтальпии или функция Гиббса процессов синтеза изомерных полиамидов;  $x$  — логарифм первой константы ионизации соответствующего амина:  $pK_{B1} = -\lg K_{B1} = 9,48; 9,12$  и  $7,96$  для *o*-, *m*- и *n*-ФДА соответственно.

\*\* Удвоенная средняя квадратичная ошибка рассчитанных величин.

Таблица 6

Характеристики реакций изомерных фенилендиаминов

| Диамин        | $\Delta H_r^0(298, \text{изо-}) -$<br>$-\Delta H_r^0(298, \text{трэ-}),$ |                 | $\Delta G_r^0(298, \text{изо-}) -$<br>$-\Delta G_r^0(298, \text{трэ-}),$ |                 |
|---------------|--|-----------------|--|-----------------|
|               | кДж/моль   |                 |  |                 |
|               | ИК — ТК  | ДХИК — ДХТК     | ИК — ТК  | ДХИК — ДХТК     |
| <i>o</i> -ФДА | -11,0  | -13,0           | -14,0  | -10,0           |
| <i>m</i> -ФДА | -14,0  | -16,0           | -17,0  | -13,0           |
| <i>n</i> -ФДА | -13,0  | -16,0           | -14,5  | -11,0           |
| Среднее       | $-13,0 \pm 3,0$  | $-15,0 \pm 3,5$ | $-15,0 \pm 3,0$  | $-11,5 \pm 3,0$ |

*n*-ФДА при неизменном электрофильном реагенте. Естественно, что в том же направлении изменяются и константы равновесия  $K_p$  соответствующих реакций, а именно, для 298 К:

$$K_p(m\text{-ФДА})/K_p(o\text{-ФДА}) = 3 \cdot 10^4; \quad K_p(n\text{-ФДА})/K_p(m\text{-ФДА}) = 1 \cdot 10^5;$$

$$K_p(n\text{-ФДА})/K_p(o\text{-ФДА}) = 1,5 \cdot 10^6.$$

Следовательно, независимо от природы дикарбоновой кислоты, ее эфира или дихлорангидрида степень превращения в реакциях полиамидирования увеличивается в ряду *o*-ФДА → *m*-ФДА → *n*-ФДА.

Анализ экспериментальных данных показал также, что для всех изученных электрофильных реагентов энтальпия и функция Гиббса поликонденсации линейно зависят от величины логарифма константы ионизации аминов по первой ступени. В табл. 5 приведены коэффициенты соответствующих уравнений, полученные обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов. При этом во всех случаях коэффициент корреляции равен  $0,998 \pm 0,002$  для достоверного интервала 0,95.

Подобная зависимость является общей для различных поликонденсационных процессов с участием аминов. В частности, ранее [11] на примерах реакций взаимодействия ароматических диаминов, тетраминов и их производных с диангидридами тетракарбоновых кислот показано, что любой структурный фактор, увеличивающий основность амина, повышает абсолютное значение величины  $\Delta H_r^0(298)$  соответствующих процессов. Это позволяет оценивать энтальпии неизученных реакций поликонденсации по данной характеристике нуклеофильного агента.  $\Delta H_r^0(298)$  и

Таблица 7

Термодинамические характеристики реакций поликонденсации изомерных ФДА с ДФТК и ДМИК при 298,15 К и  $p = 101,325$  кПа

| Диамин | $\Delta H_r^0(298)$ , кДж/моль |       | $\Delta S_r^0(298)$ , Дж/моль |       | $-\Delta G_r^0(298)$ , кДж/моль |      | $K_p(298)$        |                   |
|--------|--------------------------------|-------|-------------------------------|-------|---------------------------------|------|-------------------|-------------------|
|        | ДФТК                           | ДМИК  | ДФТК                          | ДМИК  | ДФТК                            | ДМИК | ДФТК              | ДМИК              |
| о-ФДА  | -3,5                           | 13,0  | 182,0                         | 133,0 | 57,5                            | 26,5 | $1 \cdot 10^{10}$ | $5 \cdot 10^4$    |
| м-ФДА  | -13,5                          | 6,0   | 176,0                         | 126,0 | 66,0                            | 31,5 | $4 \cdot 10^{11}$ | $4 \cdot 10^5$    |
| п-ФДА  | -42,0                          | -25,0 | 173,0                         | 121,0 | 93,5                            | 61,0 | $3 \cdot 10^{16}$ | $5 \cdot 10^{10}$ |

Таблица 8

Изменения величин  $\Delta H_r^0(298)$  и  $\Delta G_r^0(298)$  реакций полиамидирования в ряду кислота → эфир → дихлорангидрид \*

| Реагент | $\Delta [\Delta H_r^0(298)]$ , кДж/моль |       |       | $\Delta [\Delta G_r^0(298)]$ , кДж/моль |        |        |
|---------|---|-------|-------|---|--------|--------|
|         | о-ФДА                                   | м-ФДА | п-ФДА | о-ФДА                                   | м-ФДА  | п-ФДА  |
| ИК      | 0                                       | 0     | 0     | 0                                       | 0      | 0      |
| ДМИК    | -14,5                                   | -13,0 | -13,5 | -25,0                                   | -23,5  | -24,5  |
| ДФИК    | -44,0                                   | -44,0 | -44,0 | -71,0                                   | -71,0  | -71,0  |
| ДХИК    | -92,5                                   | -92,5 | -93,5 | -150,0                                  | -149,0 | -150,5 |
| ТК      | 0                                       | 0     | 0     | 0                                       | 0      | 0      |
| ДМТК    | -12,0                                   | -11,5 | -11,5 | -26,0                                   | -25,5  | -26,0  |
| ДФТК    | -41,5                                   | -43,0 | -42,0 | -72,5                                   | -73,5  | -72,5  |
| ДХТК    | -90,5                                   | -90,5 | -90,5 | -164,0                                  | -153,5 | -154,0 |

\*  $\Delta [\Delta H_r^0(298)] = \Delta H_r^0(298, \text{производные кислоты}) - \Delta H_r^0(298, \text{кислота}) = \Delta E_H^0$ ;  $\Delta [\Delta G_r^0(298)] = \Delta G_r^0(298 \text{ производное кислоты}) - \Delta G_r^0(298, \text{кислота}) = \Delta E_G^0$ .

Таблица 9

«Энергетические инкременты»  $\Delta E^0$  производных дикарбоновых кислот в расчетах термодинамических характеристик реакций полиамидирования при 298,15 К

| Реагент | $-\Delta E_H^0$ , кДж/моль | $-\Delta E_G^0$ , кДж/моль | Реагент | $-\Delta E_H^0$ , кДж/моль | $-\Delta E_G^0$ , кДж/моль |
|---------|----------------------------|----------------------------|---------|----------------------------|----------------------------|
| ИК      | 0                          | 0                          | ТК      | 0                          | 0                          |
| ДМИК    | $13,5 \pm 1,5$             | $24,5 \pm 1,5$             | ДМТК    | $11,5 \pm 0,5$             | $26,0 \pm 0,5$             |
| ДФИК    | $44,0 \pm 0,5$             | $71,0 \pm 0,5$             | ДФТК    | $42,0 \pm 1,5$             | $73,0 \pm 1,5$             |
| ДХИК    | $93,0 \pm 1,0$             | $150,0 \pm 0,5$            | ДХТК    | $90,5 \pm 0,5$             | $154,0 \pm 0,5$            |

$\Delta G_r^0(298)$  реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с изофталевой кислотой и ее дихлорангидридом (отрицательные величины) по абсолютной величине больше тех же величин для реакций взаимодействия диаминов с терефталевой кислотой и ее дихлорангидридом (табл. 6).

Однако влияние *para*- и *meta*-замещения в ряду электрофильных реагентов на термодинамические функции процессов поликонденсации значительно слабее, чем таковое в ряду нуклеофильных реагентов.

Анализ экспериментальных результатов показал также, что  $\Delta H_r^0(298)$  и  $\Delta G_r^0(298)$  реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с ИК и ДХИК связаны линейным соотношением с аналогичными величинами для процессов взаимодействия тех же диаминов с ТК и ДХТК:

$$\Delta H_r^0(298, \text{тере-}) = 13,0 + 0,973 \cdot \Delta H_r^0(298, \text{изо-})$$

$$\Delta G_r^0(298, \text{тере-}) = 15,5 + 1,025 \cdot \Delta G_r^0(298, \text{изо-})$$

Удвоенная средняя квадратичная погрешность результатов расчетов по этим уравнениям не превышает 2,5 кДж/моль.

Воспользовавшись полученными уравнениями, рассчитали  $\Delta H_r^\circ(298)$  и  $\Delta G_r^\circ(298)$  реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с дифениловым эфиром терефталевой кислоты (ДФТК) и с диметилловым эфиром изофталевой кислоты (ДМИК) по аналогичным величинам для реакций взаимодействия тех же диаминов с ДФИК и ДМТК соответственно (табл. 7).

В табл. 8 приведены количественные изменения величин энтальпии и функции Гиббса изученных реакций в ряду кислота→эфир→дихлорангидрид. Видно, что в случае одного и того же диаминного изменения  $\Delta[\Delta H_r^\circ(298)]$  или  $\Delta[\Delta G_r^\circ(298)]$  в данном ряду примерно одинаковы. В связи с этим нами предложены средние значения указанных величин (табл. 9, [12]), которые количественно отражают влияние изменения химической природы реакционного центра электрофильного реагента на энергетические характеристики реакций полиамидирования. Эти величины условно названы нами как «энтальпийный инкремент» ( $\Delta E_H^\circ$ ) и «инкремент функции Гиббса» ( $\Delta E_G^\circ$ ) соответствующих групп электрофильного реагента в расчетах термодинамических функций реакций поликонденсации.

Тогда можно предложить количественные соотношения  $\Delta Y_r^\circ(298) = \Delta X_r^\circ(298) + \Delta E$ , где  $X_r^\circ(298)$  — энтальпия или функция Гиббса реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с изо- или терефталевой кислотами при 298,15 К;  $\Delta Y_r^\circ(298)$  — энтальпия или функция Гиббса реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с производными кислот;  $\Delta E^\circ$  — «энергетические инкременты» ( $\Delta E_H^\circ$  или  $\Delta E_G^\circ$ ) соответствующих производных дикарбоновых кислот.

Удвоенная средняя квадратичная погрешность рассчитанных величин  $\Delta Y_r^\circ(298)$  по предлагаемым уравнениям не превышает 1,0 кДж/моль.

Таким образом, величины  $\Delta H_r^\circ(298)$  и  $\Delta G_r^\circ(298)$  реакций полиамидирования при неизменной химической природе нуклеофильного компонента по алгебраической величине уменьшаются в ряду кислота→диметилловый эфир→дифениловый эфир→дихлорангидрид.

Следует отметить, что использование величин  $\Delta E_H^\circ$  и  $\Delta E_G^\circ$  оказалось плодотворным и при расчете термодинамических характеристик реакций полиамидирования с участием ТК, ДМТК и ДХТК и ароматических диаминов более сложного строения: 4,4'-диамилино-3,3'-диаминодифенила [13]; дигидразида 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты [14]; бис-(*o*-аминофенил)-2,2'-добензидазолоксида [15] и диамин-1,3-бис-5-(*o*-аминофенил)-1,2,4-триазилилбензола [16].

В заключение остановимся на анализе величин констант равновесия реакций поликонденсации изомерных фенилендиаминов с дикарбоновыми кислотами и их производными.

В. В. Коршак предложил деление всех поликонденсационных процессов на две группы — «равновесные» и «неравновесные». При этом имелось в виду, что в первой группе реакций степень превращения ограниченная, а в другой происходит практически полное превращение исходных веществ в продукты. Те реакции, константы равновесия которых  $K_p \leq 10^3$ , считаются равновесными, а реакции с большими константами относятся к неравновесной поликонденсации.

Естественно, что при таком разграничении реакций их следует сравнивать при вполне одинаковых условиях протекания. В связи с этим проанализируем полученные величины термодинамических функций реакций полиамидирования при стандартном давлении и 298,15 К как наиболее часто используемых в научных и технологических целях.

С изложенной точки зрения реакции взаимодействия изомерных фенилендиаминов с ТК и ИК, реакции *o*- и *m*-ФДА с ИК и ДМТК могут быть отнесены к процессам равновесной поликонденсации. Все остальные процессы, описанные в настоящей работе, представляют собой примеры неравновесной поликонденсации. Причем степень превращения увеличивается в ряду диаминных при переходе от *орто*- к *мета*- и *пара*-изомеру, а в

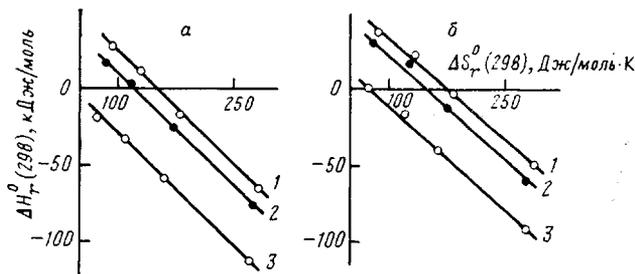


Рис. 3. Зависимости между энтальпией и энтропией полиамидирования с участием *o*- (1), *m*- (2), *n*-ФДА (3). а: ИК, ДМИК, ДФИК и ДХИК; б: ТК, ДМТК, ДФТК и ДХТК

ряду электрофильных реагентов — при переходе от кислоты к ее диметиловому и дифениловому эфирам и дихлорангидриду соответствующей кислоты. При этом более глубокое превращение наблюдается в ряду изо-изомеров по сравнению с аналогичными *para*-изомерами электрофильных реагентов.

Во всех изученных случаях процессы равновесной поликонденсации характеризуются положительным изменением энтальпии (от 17,0 до 38,0 кДж/моль) и положительной же энтропией реакции, причем величина ее сравнительно мало различается для разных реакций (73,0—92,0 Дж/моль·К). Процессы неравновесной поликонденсации экзотермичны, причем величины энтальпии процесса при 298,15 К варьируют в широких пределах (от —3,5 до —106,0 кДж/моль). Энтропия реакций, как и в процессах равновесной поликонденсации, положительна, но для неравновесных реакций она значительно больше (120—290 Дж/моль·К) и сильно различается для разных реакций (рис. 3).

Таким образом, ясно, что практически полная степень превращения в реакциях неравновесной поликонденсации достигается за счет совместного влияния отрицательного энтальпийного и положительного энтропийного слагаемых функции Гиббса процессов, имеющих сравнительно большие абсолютные величины.

Протекание же реакций равновесной поликонденсации обусловлено только их положительной энтропией, поскольку энтальпия этих процессов положительна, причем величины  $\Delta H_r^0$  и  $T \cdot \Delta S_r^0$  этих реакций имеют сравнительно близкие модули.

Полученные значения  $\Delta G_r^0(298)$  и  $K_p$  изученных процессов позволили составить ряд стандартных изменений функции Гиббса процессов, поли-

Таблица 10

Ряд стандартных изменений функции Гиббса процессов поликонденсации нуклеофильных и электрофильных реагентов амин + электрофильный реагент при 298,15 К и  $p = 101,325$  кПа

| Поликонденсационная система | $-\Delta G_r^0(298)$ , кДж/моль | $K_p(298)$          | Поликонденсационная система | $-\Delta G_r^0(298)$ , кДж/моль | $K_p(298)$          |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------|
| <i>o</i> -ФДА + ТК          | -14,0                           | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | <i>n</i> -ФДА + ДМИК        | 60,0                            | $5,0 \cdot 10^{10}$ |
| <i>m</i> -ФДА + ТК          | -8,5                            | $3,0 \cdot 10^{-2}$ | <i>m</i> -ФДА + ДФТК        | 65,0                            | $3,5 \cdot 10^{11}$ |
| <i>o</i> -ФДА + ИК          | 0                               | $1,0 \cdot 10^0$    | <i>o</i> -ФДА + ДФИК        | 71,0                            | $3,0 \cdot 10^{12}$ |
| <i>m</i> -ФДА + ИК          | 8,5                             | $3,0 \cdot 10^1$    | <i>m</i> -ФДА + ДФИК        | 79,5                            | $8,0 \cdot 10^{13}$ |
| <i>o</i> -ФДА + ДМТК        | 12,0                            | $1,0 \cdot 10^2$    | <i>n</i> -ФДА + ДФТК        | 93,5                            | $2,5 \cdot 10^{16}$ |
| <i>m</i> -ФДА + ДМТК        | 17,0                            | $1,0 \cdot 10^3$    | <i>n</i> -ФДА + ДФИК        | 106,5                           | $6,0 \cdot 10^{18}$ |
| <i>n</i> -ФДА + ТК          | 21,0                            | $4,5 \cdot 10^3$    | <i>o</i> -ФДА + ДХТК        | 140,0                           | $3,5 \cdot 10^{24}$ |
| <i>o</i> -ФДА + ДМИК        | 25,0                            | $4,5 \cdot 10^4$    | <i>m</i> -ФДА + ДХТК        | 145,0                           | $2,5 \cdot 10^{25}$ |
| <i>m</i> -ФДА + ДМИК        | 32,0                            | $3,5 \cdot 10^5$    | <i>o</i> -ФДА + ДХИК        | 150,0                           | $1,5 \cdot 10^{26}$ |
| <i>n</i> -ФДА + ИК          | 35,5                            | $1,5 \cdot 10^6$    | <i>m</i> -ФДА + ДХИК        | 158,0                           | $1,5 \cdot 10^{28}$ |
| <i>n</i> -ФДА + ДМТК        | 47,0                            | $1,5 \cdot 10^8$    | <i>n</i> -ФДА + ДХТК        | 175,0                           | $5,0 \cdot 10^{30}$ |
| <i>o</i> -ФДА + ДФТК        | 58,5                            | $1,0 \cdot 10^{10}$ | <i>n</i> -ФДА + ДХИК        | 186,0                           | $2,0 \cdot 10^{32}$ |

конденсации нуклеофильных и электрофильных реагентов (табл. 10). Указанный ряд построен по уменьшению величины  $\Delta G_r^0(298)$  и увеличению констант равновесия соответствующих реакций полиамидирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Б. В., Лигягов В. Я. // Термодинамика органических соединений. Вып. 5. Горький, 1976. С. 89.
2. Скуратов С. М., Лапушкин С. А. // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. С. 2217.
3. Кирьянов К. В., Тельной В. И. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 4. Горький, 1975. С. 109.
4. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М., 1975. С. 253.
5. Сапожников В. Н., Мочалов А. Н., Карякин Н. В., Куняевская С. Г., Чернова В. И., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 1(32). Горький, 1973. С. 55.
6. Куняевская С. Г., Карякин Н. В., Крылова Г. П., Чернова В. И., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 1(32). Горький, 1973. С. 58.
7. Карякин Н. В., Куняевская С. Г., Сапожников В. Н., Соколов Л. Б., Кузнецов Г. А., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 1(36). Горький, 1974. С. 134.
8. Морган П. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. М., 1970.
9. Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Соколов Л. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9, с. 622.
10. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
11. Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Русанов А. Л. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 1009.
12. Карякин Н. В., Рабинович И. Б. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 6. С. 1429.
13. Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Мочалов А. Н., Сапожников В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 691.
14. Карякин Н. В., Сапожников В. Н., Камелова Г. П., Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Тур Д. Р. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 18.
15. Карякин Н. В., Швецова К. Г., Камелова Г. П., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А, 1984. Т. 26. № 1, С. 36.
16. Карякин Н. В., Сапожников В. Н., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Рабинович И. Б., Коршак В. В. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 1(32). Горький, 1973. С. 62.

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

Поступила в редакцию  
20.IV.1986

#### THERMODYNAMICS OF AROMATIC POLYAMIDES, THEIR SYNTHESIS PROCESSES AND INITIAL COMPOUNDS

Karyakin N. V., Rabinovich I. B.

#### Summary

The changes of enthalpy, entropy and Gibbs function have been determined, and the equilibrium constants for 18 reactions of polycondensation of isomeric phenylene diamines with iso- and terephthalic acids and their derivatives have been calculated for 101 and 325 kPa in the 50-400 K range. The effect of the structure of diamines molecules and of the nature of a substituent in the electrophilic reagent molecule on thermodynamic functions of polyamidation was described. The ranges of standard changes of Gibbs function were presented. The combination of initial compounds was shown to result in the wide variation of the equilibrium constant of polyamidation reactions.