

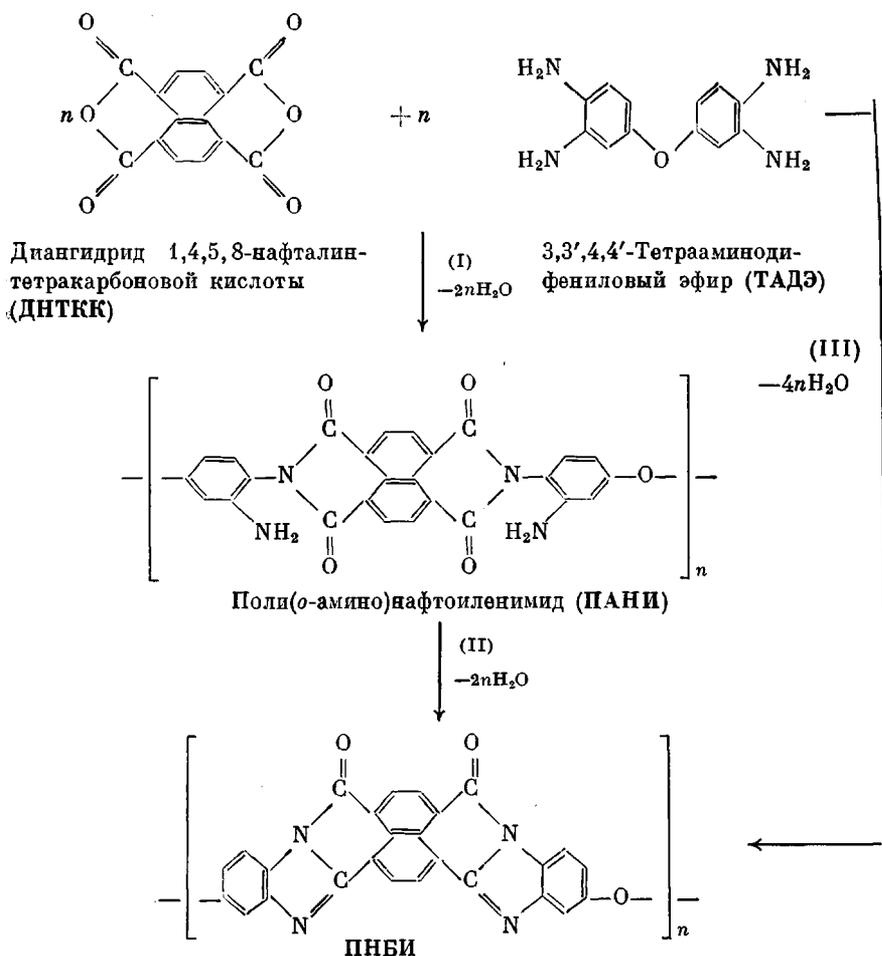
УДК 541.64:536.7

© 1990 г. Е. Г. Кипарисова, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев,  
И. И. Пономарев, А. Л. Русанов, Н. Г. Матвелашивили

**ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА  
В ОБЛАСТИ 0—330 К**

Методами адиабатической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства диангирида-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты, поли-(*o*-амино)нафтоиленимида и полинафтоиленбензимидазола: изобарная теплоемкость в области 13–330 К, энтальпия сгорания кристаллического мономера и стеклообразных полимеров. По полученным данным рассчитаны энтальпия, энтропия и функция Гиббса процессов поликонденсации диангирида-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиром и полигетероциклизации образующегося поли(*o*-амино)нафтоиленимида в полинафтоиленбензимидазол для области 0–330 К.

Полинафтоиленбензимидазол (ПНБИ) — один из наиболее термо- и теплостойких полигетероариленов [1–3] — получают в результате следующих реакций:



ПНБИ образуется через промежуточную стадию в процессах (I), (II) или непосредственно из исходных мономеров (процесс (III)). Практический интерес представляет выяснение принципиальной возможности синтеза ПАНИ и в особенности ПНБИ при пониженных температурах. В этой связи необходима информация об изменении функции Гиббса  $\Delta G^0$  в процессах (I)–(III). Уменьшение  $\Delta G^0$  в указанных процессах ( $\Delta G^0 < 0$ ) – необходимое условие образования этих полимеров при заданных температурах и нормальном давлении. Последующим этапом является подбор соответствующих кинетических условий.

В настоящей работе изложены результаты калориметрических исследований термодинамических свойств ДНТКК, ПАНИ, ПНБИ и термодинамических параметров реакций (I), (II) и (III) для области температур 0–330 К и давления  $p=101,325$  кПа.

Для измерения теплоемкости  $C_p^0$  указанных веществ использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в работе [4]. Применяемый калориметр и методика работы позволяют получать  $C_p^0$  веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью  $\sim 1\%$  в интервале 5–10 К, 0,5% в интервале 10–50 К и 0,3% при  $T > 50$  К, измерять температуры переходов с погрешностью  $\sim 0,02$  К, энтальпии переходов с погрешностью  $\sim 0,3\%$ .

Изменение внутренней энергии  $\Delta U_b$  при сгорании исследуемых веществ ДНТКК, ПАНИ, ПНБИ измеряли в изотермическом калориметре с бомбой. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [5]; давление кислорода в бомбе  $3 \cdot 10^3$  кПа. Калибровку калориметра проводили по эталонной бензойной кислоте ( $\Delta U_b = -26\,443$  Дж/г), полученной из ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. В результате установлен энергетический эквивалент калориметра  $W = 76\,195 \pm 2$  Дж/Ом – средний результат десяти определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). После каждого сжигания проводили анализ продуктов сгорания на  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Точность анализа на  $\text{CO}_2$  – 0,04%; чувствительность анализа на  $\text{CO}$  –  $6 \cdot 10^{-9}$  кг.

Все изученные в работе вещества приготовлены в ИНЭОС АН СССР.

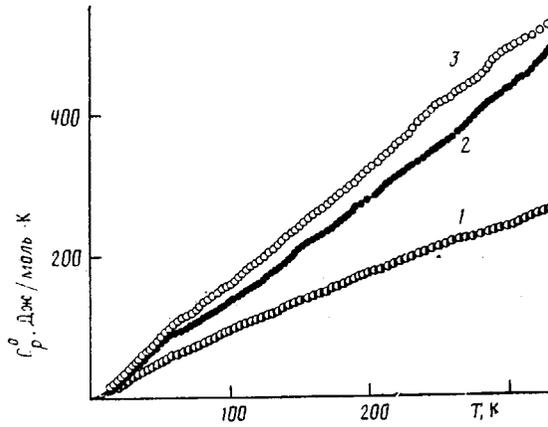
Образец ДНТКК – светло-желтый кристаллический порошок. Найдено, %: С 62,80; Н 1,49; О 35,71. Вычислено, %: С 62,70; Н 1,50; О 35,79. Температура плавления 713 К совпадает с опубликованной в работе [6].

ПАНИ получен из ДНТКК и ТАДЭ в растворе тщательно очищенного N-метилпирролидона при 300 К. Полимер осаждали добавлением к его раствору в N-метилпирролидоне воды, отфильтровывали, промывали водой на фильтре, а затем экстрагировали из него остатки катализатора и другие возможные примеси ацетоном квалификации о.с.ч. в аппарате Сокслета. Полимер высушивали в вакууме до постоянного веса при 300 К. Элементный анализ образца ПАНИ: найдено, %: С 67,25; Н 3,26; N 11,98; вычислено, %: С 67,53; Н 3,06; N 12,12.  $M_w = 65\,000$  определена методом седиментации (ультрацентрифуга 3180 фирмы MOM, Венгрия). По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3,0) полимер при обычной температуре полностью аморфен. После операций по очистке полимера он также полностью растворим в N-метилпирролидоне, как и до указанных операций.

ПНБИ получен методом осадительной политетероциклизации из ДНТКК и ТАДЭ в м-крезоле по методике, опубликованной в работе [7] (процесс (III)). Полимер отфильтровывали и обрабатывали ацетоном квалификации о.с.ч. в аппарате Сокслета. После этого полимер высушивали до постоянного веса. Элементный анализ: найдено, %: С 73,12; Н 2,52; N 12,93; вычислено, %: С 73,24; Н 2,36; N 13,14.  $M_w = 180\,000$  определена методом ДЛП в потоке в растворе серной кислоты 96%-ной концентрации [8]. Структура полимера идентифицирована по данным ИК-спектроскопии (прибор UR-20) и спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  в области 110–170 м.д. (прибор «Bruker WH-90»). Полученные спектральные данные полностью совпадают с опубликованными в работе [9]. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3,0), ПНБИ при комнатной температуре – полностью аморфный полимер.

Теплоемкость ДНТКК, ПАНИ, ПНБИ измерена в области 13–330 К. Вес исследованных образцов: ДНТКК – 4,1285 г, ПАНИ – 3,7315 г, ПНБИ – 5,5919 г. Для ДНТКК в 13 сериях измерений получено 130 экспериментальных значений  $C_p^0$ , для ПАНИ в 18 сериях – 118, для ПНБИ в 15 сериях – 130. Усреднение экспериментальных точек  $C_p^0$  проводили с помощью крупномасштабных графиков  $C_p^0 - T$ , соответствующих точности измерений  $C_p^0$  и  $T$ . Среднеквадратичное отклонение значений  $C_p^0$  не превышает 0,3% (14–50 К), 0,02% (50–120 К) и 0,01–0,02% (120–330 К).

Экспериментальные значения  $C_p^0$  и усредняющие кривые  $C_p^0 = f(T)$  представлены на рисунке. Видно, что теплоемкость кристаллического ДНТКК и стеклообразных ПАНИ и ПНБИ плавно увеличивается с ростом температуры и на кривых  $C_p^0 = f(T)$  нет каких-либо особенностей. Теплоемкость ПАНИ больше  $C_p^0$  ПНБИ во всей исследованной области температур. Для расчета термодинамических функций (табл. 1)  $C_p^0 = f(T)$  для ДНТКК, ПАНИ и ПНБИ экстраполировали от 13 до 0 К по функции



Температурная зависимость теплоемкости кристаллического диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбонной кислоты (1), стеклообразного полинафтоиленбензимидазола (2) и стеклообразного поли(*o*-амино)нафтоиленимида (3)

теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где  $D$  — символ функции теплоемкости Дебая;  $n$  и  $\theta_D$  — специально подобранные параметры; для ДНТКК  $n=3$  и  $\theta_D=87,02$  К, для ПАНИ  $n=7$ ,  $\theta_D=89,50$  К, для ПНБИ  $n=3$  и  $\theta_D=42,61$  К. Уравнение (1) с указанными параметрами описывает соответствующие экспериментальные значения

Таблица 1

Термодинамические функции кристаллического ДНТКК и стеклообразных ПАНИ и ПНБИ при  $p=101,325$  кПа

T, К	$C_p^0$ , Дж/моль·К	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж/моль·К	$-\int [C_p^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль	T, К	$C_p^0$ , Дж/моль·К	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж/моль·К	$-\int [C_p^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль
<b>Диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбонной кислоты (<math>M=268,18</math>)</b>					<b>Поли (<i>o</i>-амино)нафтоиленимида (MM повторяющегося звена 462,42)</b>				
5	0,8062	0,0011	0,2840	0,0004	5	0,7925	0,001	0,267	0,0003
10	4,499	0,0136	1,875	0,0052	10	5,998	0,0156	2,077	0,005
15	9,634	0,0578	4,755	0,0279	15	15,61	0,0688	6,257	0,025
20	14,77	0,1021	7,636	0,0506	20	25,70	0,1721	12,12	0,0704
25	21,44	0,2127	12,03	0,1100	25	35,80	0,3269	18,99	0,1480
30	28,12	0,3233	16,42	0,1694	30	46,65	0,5326	26,46	0,2610
40	41,95	0,6759	26,47	0,3831	40	66,20	1,101	42,70	0,6063
50	52,12	1,204	37,05	0,7540	50	88,40	1,869	59,73	1,117
60	62,30	1,733	47,62	1,125	60	106,6	2,840	77,39	1,803
80	79,90	3,160	68,03	2,282	80	138,5	5,232	111,6	3,696
100	96,85	4,928	87,68	3,840	100	163,7	8,254	145,2	6,268
150	136,4	10,72	134,1	9,396	150	246,5	18,43	226,7	15,56
200	176,3	18,54	178,9	17,22	200	325,5	32,62	307,7	28,93
250	214,7	28,34	222,4	27,26	250	412,0	51,04	389,6	46,35
298,15	248,4	39,50	263,1	38,96	298,15	485,5	72,54	468,0	67,00
330	265,5	47,69	289,2	47,76	330	526,0	86,07	511,4	82,69

Полинафтоиленбензимидазол (MM повторяющегося звена 426,40)

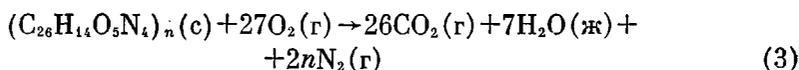
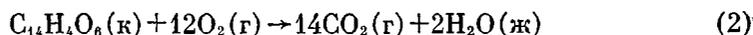
5	2,931	0,0039	1,032	0,0012	60	92,30	2,512	72,46	1,636
10	11,59	0,0405	5,735	0,0169	80	113,7	4,527	101,3	3,579
15	17,25	0,1144	11,65	0,0604	100	138,5	7,048	129,4	5,666
20	20,95	0,2091	17,07	0,1323	150	210,3	15,58	197,6	14,06
25	26,50	0,3270	22,31	0,2308	200	280,6	27,66	267,8	25,69
30	34,60	0,4775	27,77	0,3557	250	354,1	43,61	336,7	40,65
40	59,50	1,116	41,50	0,6075	298,15	428,5	62,47	406,5	58,56
50	78,10	1,650	56,89	1,194	330	432,4	63,54	410,4	59,57

Энтальпии сгорания ( $\Delta H_c^\circ$ ) и термодимические параметры образования ДНТКК, ПАНИ и ПНБИ  
( $p=101,325$  кПа,  $298,15$  К)

Вещество (физическое состояние)	$-\Delta H_c^\circ$ , кДж/моль	$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta S_f^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta G_f^\circ$ , кДж/моль
ДНТКК (к)	$5154,4 \pm 10,0$	$985,3 \pm 10,2$	$1569,6 \pm 1,8$	$1453,3 \pm 12,0$
ПАНИ (с)	$11\,942,4 \pm 10,2$	$473,0 \pm 10,2$	$1375,7 \pm 1,1$	$883,2 \pm 10,2$
ПНБИ (с)	$11\,757,7 \pm 19,2$	$97,1 \pm 19,2$	$2427,8 \pm 3,8$	$920,9 \pm 24,0$

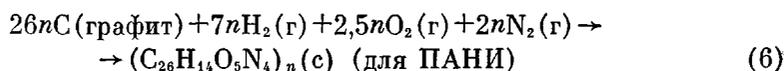
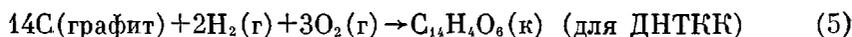
$C_p^\circ$  в интервале 13–19 К с погрешностью  $\sim 1\%$ . Принимали, что при  $T < 14$  К оно воспроизводит  $C_p^\circ$  ДНТКК, ПАНИ и ПНБИ с той же точностью. Расчет  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T)$  выполняли численным интегрированием на ЭВМ зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно. Функция Гиббса вычисляли по значениям энтальпии и энтропии для образцов (табл. 1).

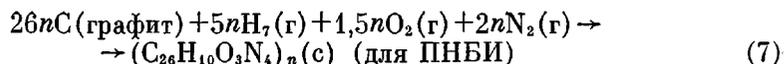
Энтальпия сгорания и термодимические параметры образования. ДНТКК, ПАНИ и ПНБИ сжигали в смеси с бензойной кислотой в отношении 1:1. Получено по семь экспериментальных значений. Масса образцов 0,5585–0,6194 (ДНТКК), 0,5812–0,6338 (ПАНИ), 0,4820–0,5660 г (ПНБИ), количество энергии, выделившейся в опытах при сжигании 24 502–32 012 (ДНТКК), 30 058–31 142 (ПАНИ) и 29 255–31 815 Дж (ПНБИ). Поправки на сгорание бензойной кислоты и хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания веществ, составляли соответственно 12 000–20 000 и 40–48 Дж, поправка на образование раствора азотной кислоты 24–44 Дж. Отношение масс  $\text{CO}_2$ , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания ДНТКК, ПАНИ и ПНБИ, составило соответственно 99,20–99,60; 97,1–97,8 и 97,8–98,4%. Заниженное значение  $\text{CO}_2$  в продуктах сгорания ПАНИ и ПНБИ обусловлено присутствием влаги в изученных образцах, поэтому полученное среднее значение энергии сгорания ( $\Delta \bar{U}_c^\circ$ ) при  $3 \cdot 10^3$  кПа было пересчитано на 100%-ное содержание  $\text{CO}_2$ . Это значение получилось равным для ПНБИ  $-11\,777 \pm 12,2$  кДж/моль, для ПАНИ  $-11\,983 \pm 10,2$  кДж/моль. Анализ газообразных продуктов сгорания показал, что сгорание было полным и соответствовало уравнениям



В скобках указаны физические состояния реагентов: к – кристаллический, с – стеклообразный, ж – жидкий, г – газообразный. При вычислении изменения  $\Delta \bar{U}_c^\circ$  вносили обычные термодимические поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, бензойной кислоты и образования раствора  $\text{HNO}_3$ . По данным о  $\Delta \bar{U}_c^\circ$  ДНТКК, ПАНИ и ПНБИ вычисляли стандартные энтальпии сгорания мономеров и полимеров (табл. 2). При расчете  $\Delta H_c^\circ$  учитывали обычные термодимические поправки [5]. Исходя из полученных значений  $\Delta H_c^\circ$  и данных табл. 1 были рассчитаны энтальпии ( $\Delta H_f^\circ$ ), энтропии ( $\Delta S_f^\circ$ ) и энергии Гиббса ( $\Delta G_f^\circ$ ) образования ДНТКК, ПАНИ и ПНБИ при 298,15 К и  $p=101,325$  кПа. Они приведены в табл. 2.

Приведенные значения указанных в табл. 2 величин соответствуют следующим процессам при 298,15 К и  $p=101,325$  кПа:





Необходимые для расчетов значения энтальпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также энтропий элементов С(графит), Н<sub>2</sub>(г), N<sub>2</sub>(г) при указанных температуре и давлении взяты из работ [10, 11] и по нашим данным (табл. 1).

**Термодинамические параметры поликонденсации и полигетероциклизации.** В табл. 3 представлены термодинамические параметры процессов I—III. Энтальпии процессов ( $\Delta H^0$ ) I—III при 298,15 К и  $p=101,325$  кПа рассчитаны по энтальпиям образования ДНТКК, ПАНИ, ПНБИ (табл. 2) и ТАДЭ [12]. При других температурах  $\Delta H^0$  вычислены по формуле Кирхгофа. Термодинамические функции ТАДЭ взяты из работы [12]. Энтропии процессов ( $\Delta S^0$ ) рассчитаны по абсолютным значениям энтропий реагентов (табл. 1 [12]). Энтропией полимеров при 0 К пренебрегли. Функция Гиббса ( $\Delta G^0$ ) рассчитана по значениям  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ . Видно, что  $\Delta H^0$  процессов отрицательны,  $\Delta S^0$  положительны,  $\Delta G^0$  отрицательны, и процессы всюду термодинамически разрешены. Судя по абсолютным значениям  $\Delta G^0$ , равновесие полностью смещено в сторону образования ПАНИ и ПНБИ. Следует иметь в виду, что пренебрежение значением  $S^0(0)$  ПАНИ и ПНБИ при расчете  $\Delta S^0$  процессов поликонденсации и полигетероциклизации вносит некоторую ошибку как в значение энтропии процесса, так и в значение функции Гиббса. Однако в данном случае можно полагать, что она невелика, так как изменение функции Гиббса обусловлено в основном изменением энтальпии процесса, влияние же энтропийного фактора невелико.

Таким образом, процессы (I)—(III) термодинамически разрешены во всей изученной области температуры при нормальном давлении,  $\Delta G^0$  всю-

Таблица 3

**Термодинамические параметры процессов поликонденсации и полигетероциклизации**

Т, К	Физические состояния реагентов	$-\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль·К	$-\Delta G^0$ , кДж/моль
<b>ДНТКК+ТАДЭ → ПАНИ+2Н<sub>2</sub>О (I)</b>				
0	к, к; с, к	100,9	0	100,0
50	к, к; с, к	100,8	13,14	101,5
100	к, к; с, к	101,1	9,21	102,0
150	к, к; с, к	101,5	5,72	102,4
200	к, к; с, к	101,8	3,12	102,4
250	к, к; с, к	101,9	2,70	102,6
298,15	к, к; с, ж	88,1	52,9	103,9
330	к, к; с, ж	89,4	44,9	104,2
<b>ПАНИ → ПНБИ+2Н<sub>2</sub>О (II)</b>				
0	с; с, к	990,5	0	990,5
50	с; с, к	986,5	14,01	987,2
100	с; с, к	990,2	16,90	991,9
150	с; с, к	989,9	18,92	992,7
200	с; с, к	989,5	22,42	994,0
250	с; с, к	988,8	23,40	994,6
298,15	с; с, ж	947,5	78,40	970,9
330	с; с, ж	981,7	54,10	999,5
<b>ДНТКК+ТАДЭ → ПНБИ+4Н<sub>2</sub>О (III)</b>				
0	к, к; с, к	1086	0	1086
50	к, к; с, к	1086	27,15	1087
100	к, к; с, к	1086	26,15	1089
150	к, к; с, к	1086	24,64	1090
200	к, к; с, к	1086	25,54	1091
250	к, к; с, к	1085	26,10	1092
298,15	к, к; с, ж	1057	131,3	1096
330	к, к; с, ж	1057	105,0	1092

ду отрицательна. Ясно также, что хотя термодинамические характеристики процессов вычислены при условии протекания их в массе, знак  $\Delta G^0$  не изменится и при проведении их в растворах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. 417 с.
2. Бюллер К.-И. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984.
3. Русанов А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1571.
4. Лебедев В. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений. Вып. 5. Горький, 1976. С. 89.
5. Скурагов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. // Термохимия. Т. 2. М., 1966. С. 63.
6. Arnold F. E., van Densen R. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. P. 2035.
7. Коршак В. В., Русанов А. Л., Черников А. Я., Казакова Г. В., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лекас Т. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 375.
8. Цветков В. Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 378 с.
9. Казанцева Е. А., Алексеева С. Г., Западинский В. И., Урман Я. Г., Лиогонький Б. И., Слоим И. Я. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 375.
10. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 2 / Под ред. Глушко В. П. М., 1972.
11. Термические константы веществ. Вып. 1-6 / Под ред. Глушко В. П. М., 1965-1972.
12. Карякин Н. В. Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1985. 105 с.

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

Поступила в редакцию  
06.09.89

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Ye. G. Kiparisova, T. G. Kulagina, B. V. Lebedev, I. I. Ponomarev,  
A. L. Rusanov, N. G. Matvelashvili

#### THERMODYNAMICS OF SYNTHESIS OF POLYNAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLE IN THE 0-330 K RANGE

#### Summary

Thermodynamic properties of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, poly-(*o*-amino)naphthoylene imide and polynaphthoylene benzimidazole: isobaric heat capacity in the 13-330 K range, enthalpy of combustion of the crystalline ionomer and glassy polymers have been studied by adiabatic and isothermal calorimetry methods. From obtained data the enthalpy, entropy and Gibbs function of polycondensation of 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride with 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl ester and of polyheterocyclization of formed poly(*o*-amino)naphthoylene imide into polynaphthoylene benzimidazole for the 0-330 K range were calculated.