

И. Б. РАБИНОВИЧ, А. Н. МОЧАЛОВ, Л. И. ПАВЛИНОВ,
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ,
Р. Д. КАЦАРАВА

ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА
ПОЛИБЕНЗОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ
ПУТЕМ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ

В последнее время большое внимание исследователей привлекают к себе различные полигетероарилены, отличающиеся высокой термостойкостью⁽¹⁾. Общим методом синтеза этих полимеров является многостадийная реакция полигетероциклизации. Последняя стадия этой реакции — собственно циклизация — обычно осуществляется в твердой фазе и сопровождается значительным увеличением жесткости макромолекул. Вследствие этого реакция циклизации практически никогда не доходит до конца, и полученные полигетероарилены представляют собой в сущности сополимеры начальных и конечных полимерных структур. Наличие таких «чужих» звеньев приводит к появлению химической дефектности макромолекулярной структуры полимера⁽²⁾ и связанному с ней уменьшению термостойкости полигетероариленов.

Таблица 1

Элементарный анализ исходных полимеров (%)

Элемент	Полиаминоамидокислота		Полиаминоимид		Пиррон	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C	61,12	62,22	65,84	66,66	69,48	71,64
H	3,92	3,70	3,24	3,11	3,34	2,77
N	11,28	10,37	11,36	11,11	11,95	11,93

Особенно значительно влияние чужих звеньев в случае «лестничных» полигетероариленов, которые по теоретическим подсчетам Тесслера должны быть более термостойкими, чем одноцепные полимеры⁽³⁾, однако на практике не имеют значительного превосходства⁽⁴⁻⁶⁾. Поскольку количественные характеристики завершенности реакции циклизации отсутствовали или, если и были даны, основывались по большей части на косвенных и не очень точных определениях, представляло большой интерес установление достаточно надежных количественных характеристик химической дефектности при помощи точных термохимических методов.

По изложенным мотивам мы изучили термодинамику синтеза частично лестничного полибензоиленибензимидазола (пиррона) путем внутримолекулярной циклодегидратации полиаминоамидокислоты. Измерены теплоемкости в области 80—600° К образцов полиаминоамидокислоты, промежуточной структуры — поли-(*o*-амино)-имида и пиррона; определены теплоты сгорания этих веществ; измерено давление дегидратации (давление образующихся паров воды) полиаминоамидокислоты в зависимости от температуры и вычислена степень ее конверсии в изучавшихся образцах полиаминоимида и пиррона.

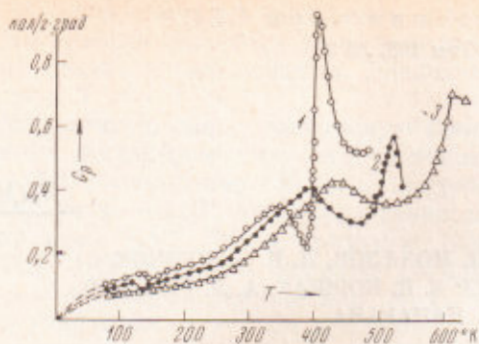


Рис. 1

Рис. 1. Изменение теплоемкости с температурой для полиаминоамидокислоты (1), полиаминоимида (2) и пиррона (3)

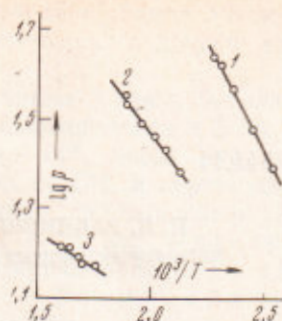


Рис. 2

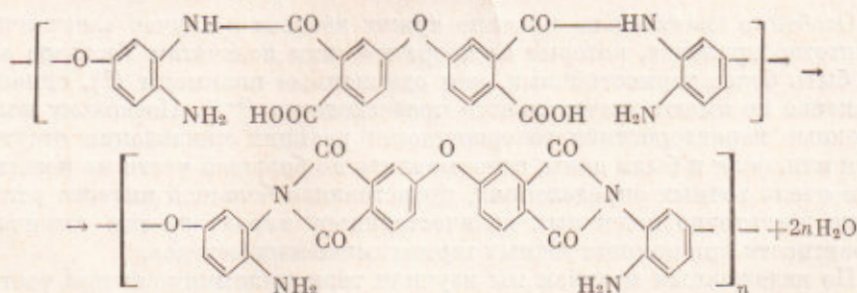
Рис. 2. Равновесные давления паров воды при циклодегидратации полиаминоамидокислоты. Объяснение в тексте

Полиаминоамидокислота была синтезирована по ранее предложенной методике (6) на основе 3,3',4,4'-тетраамино-(дифенилового эфира) и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты; полиаминоимид получен путем термообработки полиаминоамидокислоты в вакууме при 150—160° в течение 5—6 час.; пиррон получен из полиаминоимида нагреванием в вакууме при 300—350° С в течение 10 час. Результаты элементарного анализа полученных полимеров приведены в табл. 1.

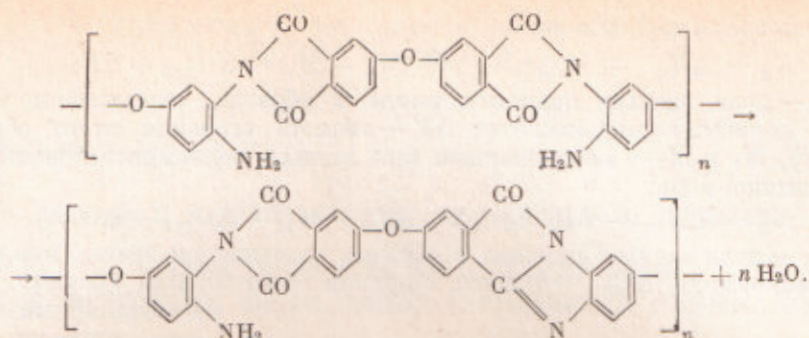
Теплоемкость измеряли в адиабатических калориметрах с точностью 0,5—1%, теплоту — в калориметре с бомбой (0,1%), давление дегидратации — статически (0,1 мм рт. ст.).

Как видно из рис. 1, в области 80—300° К теплоемкость изученных полимеров уменьшается в ряду полиаминоамидокислота > полиаминоимид > пиррон.

Выше 400° К на всех графиках наблюдаются резкие скачки теплоемкости, которые следует отнести за счет эндотермических процессов отщепления воды при превращениях полиаминоамидокислоты в полиаминоимид и последнего в пиррон. Для полиаминоамидокислоты такой скачок теплоемкости, происходящий около 410° К, является наибольшим по соответствующей ему теплоте процесса. Можно допустить, что он обусловлен отщеплением двух молекул воды от звена полиаминоамидокислоты при переходе в полиаминоимид, протекающем по уравнению:



Указанные скачки теплоемкости на графиках для образцов полиаминоимида и пиррона наблюдаются соответственно ~520 и 615° К, причем они, по соответствующей им теплоте процесса, в два раза меньше, чем для полиаминоамидокислоты. В связи с этим можно предположить, что скачок теплоемкости на графике для полиаминоимида обусловлен циклодегидратацией только части (примерно половины) его звеньев, что схематически может быть представлено следующим образом:



Вместе с тем нужно допустить, что изученный образец пиррона был не полностью зациклизован и в нем имелись звенья полиаминоимида, — тогда скачок теплоемкости на графике образца можно объяснить отщеплением воды от этих звеньев*.

Как видно на рис. 1, перед резкими скачками теплоемкости вверх наблюдается некоторое падение ее. Вероятно, соответствующие этому экзотермические эффекты обусловлены какими-то структурными изменениями в изученных системах.

Из результатов исследования давления дегидратации полиаминоамидокислоты (рис. 2) следует, что этот процесс протекает в три стадии, что соответствует описанной выше картине температурной зависимости теплоемкости изученных полимеров. Как уже было отмечено выше, на первой стадии дегидратации звена полиаминоамидокислоты (1, 130—170° С) происходит отщепление двух молекул воды; на второй стадии (2, 200—260° С); образовавшееся звено полиаминоимида отщепляет одну молекулу воды, а на третьей стадии (3, 300—360° С) — последнюю молекулу воды, причем образуется звено пиррона.

Тогда константы равновесия указанных трех стадий дегидратации выразятся через равновесные давления пара ее следующим образом: 1) $K_p' = P_{H_2O}^2$; 2) $K_p'' = P_{H_2O}$; 3) $K_p''' = P_{H_2O}$. Определение теплот этих процессов по графикам $\ln K_p = A - \Delta H / RT$ привело к следующим результатам: $\Delta H' = 5$ ккал на 1 моль воды, (т. е. отщепление двух молекул воды в процессе 1) связано с поглощением 10 ккал. на звено), $\Delta H'' = 3$ ккал/моль $\Delta H''' = 2$ ккал/моль, причем точность этих величин 0,5 ккал/моль.

По теплотам сгорания (Δh_{cr}) трех изученных образцов полимеров, которые имеют значения $-5,73$ ккал/г для полиаминоамидокислоты, $-6,07$ ккал/г для полиаминоимида и $-6,45$ ккал/г для пиррона, и теплотам соответствующих стадий циклодегидратации полиаминоамидокислоты мы рассчитали предельную степень циклизации полимеров на каждой стадии (при этом, из-за отсутствия данных о температурной зависимости теплоемкости чистых полиаминоимида и пиррона, мы пренебрегли температурной зависимостью теплот дегидратации, что большой ошибки не внесло).

Обозначив для краткости гомополимеры полиаминоамидокислоты, полиаминоимид и пиррон номерами 1; 2 и 3 соответственно, получаем следующие величины их теплот сгорания (ΔH_{cr}):

$$\Delta H_{cr1} - \Delta H_{cr2} = 10 \text{ ккал на звено, } \Delta H_{cr2} - \Delta H_{cr3} = 5 \text{ ккал на звено.}$$

$\Delta H_{cr1} = -3093$ ккал на звено (непосредственная экспериментальная величина для чистой полиаминоамидокислоты). Отсюда следует: *

$$\Delta H_{cr2} = -3103 \text{ ккал на звено, } \Delta H_{cr3} = -3108 \text{ ккал на звено.}$$

Приняв, что теплоты сгорания полимеров, содержащих звенья трех указанных видов, аддитивно составляются из теплот сгорания соответствующих

* Крайние точки графиков $C_p = f(T)$ соответствуют предельным температурам изменений для каждого образца.

щих гомополимеров, имеем:

$$N_2 = (\Delta H_{\text{сг}1} - M_1 \Delta h'_{\text{сг}}) / (\Delta h'_{\text{сг}} (M_2 - M_1) - \Delta H_{\text{сг}2} + \Delta H_{\text{сг}1}), \quad (1)$$

где N_2 — доля звеньев полиаминоимида в образце, содержащем также звенья полиаминоамидокислоты; $\Delta h'$ — теплота сгорания этого образца (ккал/г), M_1 и M_2 — молекулярные веса звеньев полиаминоамидокислоты и полиаминоимида;

$$N_3 = (\Delta H_{\text{сг}2} - M_2 \Delta h''_{\text{сг}}) / (\Delta h''_{\text{сг}} (M_3 - M_2) - \Delta H_{\text{сг}3} + \Delta H_{\text{сг}2}), \quad (2)$$

где N_3 — доля звеньев пиррона в образце, содержащем звенья пиррона и полиаминоимида, $\Delta h''$ — теплота сгорания этого образца (ккал/г), M_3 — молекулярный вес звена пиррона.

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики полиаминоамидокислоты, полиаминоимида и пиррона (ккал на звено)

Вещество	$\Delta H_{\text{сг}}^0$	$\Delta H_{\text{обр}}^0$	$S \cdot 10^3$	$\Delta G_{\text{обр}}^0$
Полиаминоамидокислота	-3093	-223,6	149,1	-77
Полиаминоимид	-3103	-77,0	135,1	+39,6
Пиррон	-3108	+64,6	93,5	+158,3

Расчет по формулам (1) и (2) показал, что изученный образец полиаминоимида содержал 81% аминовидных звеньев и 19% аминоамидокислотных звеньев, а образец пиррона содержал 66% пирроновых звеньев и 34% аминовидных звеньев.

В табл. 2 и 3 приведены значения изученных термодинамических характеристик 100%-х полиаминоамидокислоты, полиаминоимида и пиррона

Таблица 3

Термодинамические функции полиаминоамидокислоты (1), полиаминоимида (2) и пиррона (3)

T, °K	C_p , ккал/град на звено			$H_T^0 - H_0^0$, ккал на звено			S_T^0 , ккал/град на звено			$-(G_T^0 - H_0^0)$, ккал на звено		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
50	37,0	36,0	22,0	0,65	0,77	0,46	18,4	22,8	12,4	0,27	0,37	0,16
100	64,2	49,6	35,2	3,34	3,00	2,11	54,1	52,8	47,5	2,09	2,28	2,64
150	65,4	56,5	42,7	6,75	5,36	4,44	81,9	83,5	58,6	5,54	7,17	4,35
200	86,7	65,6	44,9	10,6	8,37	6,89	104	101	71,3	10,2	11,8	7,37
250	109	78,4	58,3	15,5	12,0	9,62	126	117	81,9	15,9	17,4	10,8
298	152	119	81,5	21,9	16,9	13,5	149	135	93,5	22,7	23,4	14,4
350	193	168	120	30,7	24,0	21,4	176	157	99,7	30,9	30,9	13,5
400	234	204	172	39,0	34,0	26,8	198	184	123	40,3	39,4	24,6

для широкой области температур, рассчитанные по описанным выше экспериментальным данным.

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

Поступило 14 XII 1970

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 211. ² В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970, стр. 376. ³ M. M. Tessler, J. Polymer Sci., A1, 2521 (1966). ⁴ J. G. Coulson, R. H. Michael, R. M. Pauffler, J. Polymer Sci., A1, 57 (1966). ⁵ Э. Н. Телешов, И. Б. Фельдблюм, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A10, 422 (1968). ⁶ В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН, 182, 1327 (1968).