

И. Б. РАБИНОВИЧ, В. Н. САПОЖНИКОВ, В. А. СЕРГЕЕВ, Н. В. КАРЯКИН,
Г. П. КРЫЛОВА, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИПАРАФЕНИЛЕНА

Для выяснения факторов, определяющих сравнительно высокую термостойкость полимеров с сопряженными связями, значительный интерес представляет определение энергии сопряжения их цепей. В связи с этим в данной работе изучены термодинамические характеристики полипарафенилена (ППФ), получающегося путем каталитического дегидрирования бензола (¹). Измерена теплоемкость (C_p) в области 80—700° К и рассчитаны термодинамические функции ППФ, определены теплоты сгорания и образования его, вычислены изменения термодинамических характеристик для процесса получения ППФ при каталитическом дегидрировании бензола, рассчитана энергия сопряжения цепей ППФ.

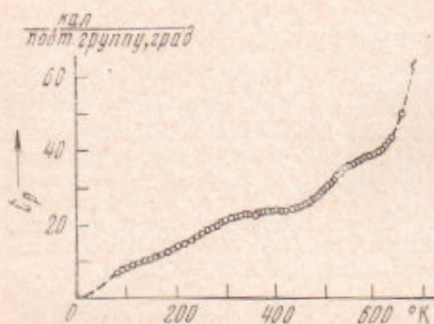


Рис. 1. Теплоемкость полипарафенилена

Исследовался порошкообразный образец ППФ, кристалличность которого, определенная рентгенографически, составляла $48 \pm 4\%$. Теплота сгорания изучавшегося образца ППФ определена в изотермическом калориметре с бомбой, с точностью 0,1%. В продуктах сгорания образца ППФ были найдены Al, Al₂O₃ и HCl в количествах, соответствовавших присутствию в образце ППФ 1,3% AlCl₃ — катализатора синтеза его (¹). Вносившаяся поправка к теплоте сгорания ППФ, обусловленная образованием указанных веществ, составляла 6—7 ккал/повтор. группу. Количество углекислого газа, получавшееся при сгорании образца ППФ, соответствовало содержанию в нем 93,4% углерода, из чего следует, что содержание ППФ в образце было 98,6%.

По найденной стандартной теплоте сгорания чистого ППФ ($\Delta H_c^\circ = -675,5 \pm 0,8$ ккал/повтор. группу) была рассчитана теплота образования его ($\Delta H_f^\circ = -25,5$ ккал/повтор. группу).

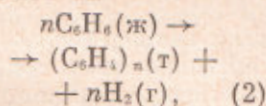
В области 80—300° К теплоемкость ППФ измерялась в адиабатическом вакуумном калориметре, для которого конструкция и методика измерений описаны в (²). Точность измерений была 0,3%. В области 300—700° К теплоемкость измерялась в адиабатическом калориметре, описанном в (³), с точностью 1% в интервале 300—500° К и 2% — в интервале 500—700° К. Значения теплоемкости в интервале 0—80° К получены экстраполяцией кривой $C_p = f(T)$ по уравнению типа двухпараметрового уравнения В. В. Тарасова (⁴):

$$C_{1,3} = 1,8 \left\{ D_1 \left(\frac{353}{T} \right) - \frac{143}{353} \left[D_1 \left(\frac{143}{T} \right) - D_3 \left(\frac{143}{T} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где D_i — функция Тарасова для теплоемкости линейного континуума, T — температура, °К. Это уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости ППФ в интервале 80—100° К с точностью 0,3%.

Как видно из рис. 1, в области 450—560° К вид зависимости $C_p = f(T)$, вероятно, обусловлен расстекловыванием аморфной части полимера. Резкое увеличение теплоемкости при 650° К связано с началом разложения ППФ, что соответствует данным (5). Путем графического интегрирования зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ рассчитаны термодинамические функции $H_T^\circ - H_0^\circ$, S_T° и $G_T^\circ - H_0^\circ$ в области 0—700° К. Результаты, пересчитанные для 100% ППФ, приведены в табл. 1.

По теплоте образования ППФ и бензола (6, 7) была рассчитана теплота реакции получения ППФ из бензола при 298° К.



$\Delta H_{\text{р-ции}}^\circ = -37,2$ ккал/повтор. группу, где индексы (ж), (т) и (г) указывают агрегатное состояние реагентов.

По этой величине и температурной зависимости теплоемкости компонентов, по формуле Кирхгоффа рассчитана теплота реакции (2) для других термодинамических функций при реакции (2).

Использованные в расчете значения термодинамических функций бензола и водорода взяты из работ (8—10). Из больших отрицательных значений свободной энтальпии обсуждаемого процесса в области 50—600° К ясно, что не может быть сомнений в возможности его с точки зрения термодинамики.

Таблица 1

Теплоемкость и термодинамические функции полипарафенилена
(значение S_T° приведено без учета S_0°)

$T, ^\circ\text{К}$	C_p^*	$(H_T^\circ - H_0^\circ)^{**}$	S_T°	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)^{**}$
10	0,063	0,0003	0,069	0,0004
20	0,799	0,0046	0,368	0,0027
40	3,186	0,0442	1,665	0,0224
60	5,288	0,1297	3,376	0,0731
80	6,751	0,2510	5,114	0,1850
100	7,809	0,3970	6,739	0,2769
150	10,51	0,8549	10,41	0,7173
200	13,78	1,462	13,89	1,316
250	17,33	2,239	17,34	2,096
300	21,50	3,201	20,84	3,051
350	23,91	4,343	24,35	4,179
400	24,63	5,550	27,58	5,482
450	25,24	6,802	30,51	6,927
500	29,19	8,146	33,34	8,524
550	35,95	9,762	36,42	10,27
600	38,55	10,64	39,69	12,17

* Выражено в калориях на 1 повторяющуюся группу на 1 градус.

** Выражено в килокалориях на 1 повторяющуюся группу.

Таблица 2

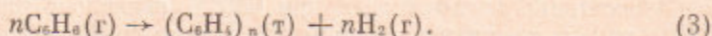
Изменения термодинамических функций при реакции
 $n\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_4)_n + n\text{H}_2$

$T, ^\circ\text{К}$	$-\Delta H_T^\circ$ *	$-\Delta S_T^\circ$ **	$-\Delta G_T^\circ$ *	$T, ^\circ\text{К}$	$-\Delta H_T^\circ$ *	ΔS_T° **	$-\Delta G_T^\circ$ *
Исходный бензол твердый				Исходный бензол жидкий			
50	34,8	16,9	35,7	298	37,2	9,1	39,9
100	34,7	17,7	36,5	350	37,4	8,3	40,3
150	34,6	18,4	37,4	Исходный бензол газообразный			
200	34,6	18,3	38,2	400	44,6	-11,8	39,9
250	34,6	18,2	39,2	500	44,4	-11,2	38,8
				600	43,7	-10,0	37,7

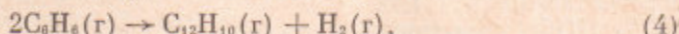
* В килокалориях на 1 повторяющуюся группу.

** В калориях на 1 повторяющуюся группу на 1 градус.

Расчет энергии сопряжения цепей ППФ сделан следующим образом. Для теплоты реакции



Получено $\Delta H_{298}^0 = -45,3$ ккал/повтор. группу. Этот процесс сопровождается разрывом двух связей $\text{C}_{\text{ар}} - \text{H}$ и образованием связей $\text{C}_{\text{ар}} - \text{C}_{\text{ар}}$ и $\text{H} - \text{H}$ на каждую повторяющуюся группу ППФ. Для теплоты гипотетической реакции образования дифенила из бензола



сопровождающейся разрывом и образованием тех же и такого же числа связей, как в процессе (3), согласно (6), имеем

$$\Delta H_{298}^0 = +0,9 \text{ ккал/моль}$$

Из сопоставления теплот реакций (3) и (4) следует, что энергия межмолекулярного взаимодействия в ППФ составляет около 46,2 ккал/повтор. группу.

Предположив, в первом приближении, что энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия в ППФ (за исключением энергии сопряжения цепей) равна энергии ван-дер-ваальсовского взаимодействия в твердом бензоле около 298° К (8,1 ккал/моль⁽⁶⁾), получим, что энергия сопряжения цепей в ППФ составляет ~38 ккал/повт. группу. Следует отметить, что расчеты энергии сопряжения оценочного характера имеются в литературе⁽¹¹⁾.

По-видимому, высокая термостойкость ППФ в большой степени обусловлена высокой энергией сопряжения цепей в нем. Полагаем, что этот вывод верен и для других полимеров с системой сопряженных связей, что требует, однако, проверки на основе экспериментальных данных.

Авторы выражают благодарность В. П. Лебедеву за рентгенографическое определение степени кристалличности изученного образца ППФ.

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

Поступило
5 III 1971

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Ковачиц, А. Куриакис, J. Am. Chem. Soc., 85, 454 (1963). ² П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Тр. по химии и хим. техн., в. 2, Горький (1964). ³ М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, ЖОХ, 21, 2220 (1951). ⁴ В. В. Тарасов, ЖОХ, 24, 111 (1950). ⁵ А. А. Берлин, Г. В. Белова, О. Г. Сельская, Пластические массы, № 8, 3 (1965). ⁶ К. Мортимер, Теплота реакций и прочность связей, М., 1964.
- ⁷ Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. М. Татевского, М., 1960. ⁸ R. S. Lord, J. R. Ahberg, D. H. Andrews, J. Chem. Phys., 5, 649 (1937). ⁹ K. S. Pitzer, D. W. Scott, J. Am. Chem. Soc., 65, № 5, 803 (1943).
- ¹⁰ Термодинамические свойства индивидуальных веществ, изд. 2-е, под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича и др., 2, Изд. АН СССР, 1962. ¹¹ А. А. Берлин, Е. А. Миросниченко и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1501.