

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 5

УДК 541.64:536.6

ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ПОЛИ-2,2'-(*м*-ФЕНИЛЕН)-5,5'-ДИБЕНЗОКСАЗОЛМЕТАНА

*Н. В. Каракин, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова,
А. Н. Мочалов, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин,
В. В. Коршак*

Изучена термодинамика синтеза поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-дибензоксазолметана (ПБО), полученного внутримолекулярной циклодегидратацией поли-4,4'-диокси-3,3'-изофталамидодифенилметана (ПОА); поликонденсации 3,3'-дiamино-4,4'-диоксидифенилметана (ДАОМ) с изофталевой кислотой (ИК) и из ДАОМ и дифенилового эфира изофталевой кислоты (ДЭИК). При 60–600° К изучена теплляемость всех исходных веществ и полимеров; определены их энタルпии сгорания при 298° К; измерено давление дегидратации (давление образующихся паров воды) ПОА в зависимости от температуры. По полученным данным рассчитаны изменения энタルпии, энтропии и свободной энергии Гиббса реакций синтеза ПБО: ПОА→ПБО+2H₂O; ДАОМ+ИК→ПБО+4H₂O; ДАОМ+ДЭИК→ПБО+2C₆H₅·OH+2H₂O. По величине энタルпии первой реакции, энタルпии сгорания ПОА и энタルпии сгорания изученных образцов ПБО рассчитана мольная доля звеньев ПБО в конечном полимере.

Основными способами синтеза полибензоксазолов являются процессы поликонденсации в растворе и в расплаве. Методы поликонденсации в растворе делятся на одно- и двухстадийные. При проведении синтеза в растворе в одну стадию используют бис-*o*-аминофенолы и свободные дикарбоновые кислоты. В качестве растворителя обычно применяют полифосфорную кислоту (ПФК). При двухстадийном способе получения полибензоксазолов в растворе на первой стадии низкотемпературной поликонденсации бис-*o*-аминофенолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот в среде амидных растворителей получают полиоксиамид, который на второй стадии нагреванием в вакууме переводят в полибензоксазол. Наконец, поликонденсацией в расплаве бис-*o*-аминофенолов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот можно получить полибензоксазол в одну стадию.

В данной работе представлены результаты исследования термодинамики синтеза поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-дибензоксазолметана (ПБО), полученного тремя указанными выше методами. Изучена теплляемость C_p, 3,3'-дiamino-4,4'-диоксидифенилметана (ДАОМ), дихлорангидрида изофталевой кислоты (ДХИК), изофталевой кислоты (ИК), дифенилового эфира изофталевой кислоты (ДЭИК), поли-4,4'-диокси-3,3'-изофталамидодифенилметана (ПОА) и трех образцов ПБО. Определены энタルпии сгорания этих веществ, измерено давление дегидратации (давление образующихся паров воды) ПОА в зависимости от температуры и установлено количественное содержание звеньев ПБО и ПОА в конечном полимере.

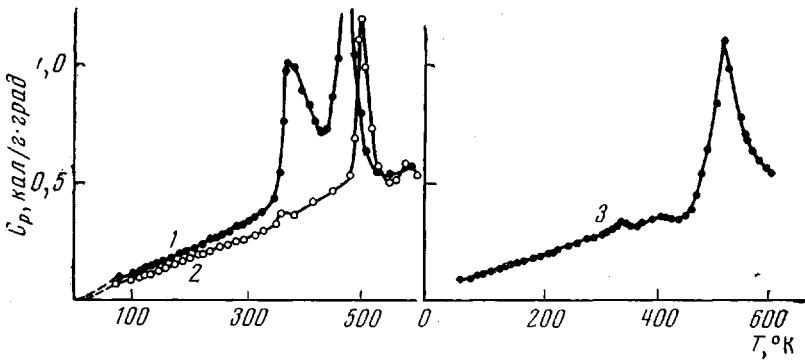
Полициклизацию ПОА проводили в вакууме при 180–250°, в течение 6 час.

Поликонденсацию в ПФК вели при 170–180° в среде аргона, в течение 1 часа. Полимер осаждали в воду, тщательно промывали, подвергали длительной экстракции кипящей водой и сушили в вакууме.

Поликонденсацию в расплаве проводили при 230–250°, в течение 10 час. Полученный полимер промывали и сушили в вакууме.

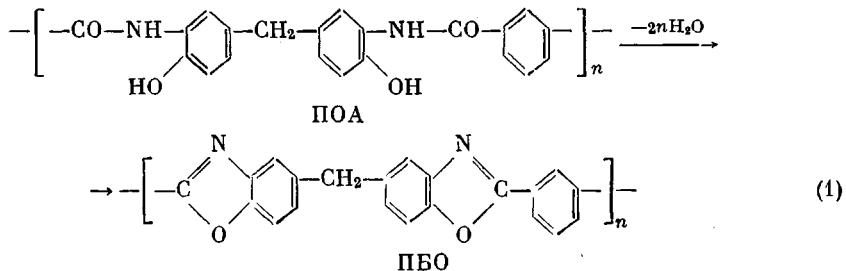
В табл. 1 приведены результаты элементного анализа исследованных полимеров. Измерение C_p в области 60–300° К осуществляли в адиабатическом вакуумном калориметре [1] с точностью 0,3–0,5%. C_p при 300–600° К измеряли в адиабатическом калориметре методом непрерывного ввода измеряемого тепла [2] с точностью 1,0–1,5%. Энталпия сгорания определяли в изотермическом калориметре с бомбой [3] при 298° К с точностью 0,1%. Давление дегидратации измеряли статическим методом [4] с применением ртутного тензиметра с воспроизводимостью 0,1–0,2 torr.

В области 60–350° К C_p изученных полимеров почти линейно растет с температурой (рисунок, кривые 1, 2). При этом вследствие большей жесткости цепей ПБО, теплоемкость его ниже теплоемкости ПОА при одинаковых температурах. В интервалах 360–440 и 450–520° К на кривой $C_p=f(T)$ для ПОА наблюдаются два максимума теплоемкости. Первый из них, срав-



Температурная зависимость теплоемкости ПОА (1) и ПБО, полученных двухстадийным (2) и одностадийным методами в ПФН (3)

нительно небольшой, вероятно, связан с удалением из полимера адсорбционной воды. Аномальное изменение теплоемкости ПБО в том же интервале тогда следует объяснить тем же явлением. Второй максимум на кривой теплоемкости ПОА может быть отнесен к процессу отщепления воды при превращении ПОА в ПБО



На кривой температурной зависимости теплоемкости ПБО в области 490–540° К также наблюдается аномальный ход, обусловленный отщеплением воды от присутствующих в нем звеньев ПОА.

Результаты измерения давления пара воды в процессе циклодегидратации ПОА показали, что в интервале 450–515° К экспериментальные данные описываются уравнением

$$\lg p = 6,397 - 1944/T,$$

где p — давление пара воды, torr; T — температура, °К. Тогда энталпия указанного процесса может быть определена по графической зависимости $\lg K_p = f(T^{-1})$, где $K_p = p^2 n_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа равновесия процесса циклодегидратации (схема (1)); оказалось, что $\Delta H^\circ_{490} = 17,8 \text{ ккал}/2 \text{ моля}$ воды. Эта величина относится к средней температуре 490° К.

Для количественного установления содержания звеньев разного типа в ПБО энталпия реакции циклодегидратации была пересчитана к стандартной температуре 298° К: $\Delta H^0_{298} = -0,6 \text{ ккал/2 моль}$ воды. По этой величине, энталпии сгорания ПОА * [$\Delta H_c^0 = -2418,2 \text{ ккал/осново-моль}$] и эн-

Таблица 1

Элементный анализ ПОА и ПБО

Элемент	ПОА		ПБО			вычисле-но, %	
	найдено, %	вычисле-но, %	найдено *, %				
			1	2	3		
С	69,9	70,0	77,0	76,9	77,0	77,8	
Н	4,6	4,5	3,9	4,0	4,0	3,7	
Н	7,6	7,8	8,5	8,3	8,4	8,7	

* 1 — получен двухстадийным методом; 2 — одностадийным методом в ПФК, 3 — одностадийным методом в расплаве.

тальпии сгорания грамма реального образца ПБО при 298° К ($\Delta H_c^0 = -7,39 \text{ ккал/г}$) рассчитана мольная доля n_2 звеньев ПБО в изученном образце полимера

$$n_2 = \frac{\Delta H_c^0(\text{ПОА}) - M_1 \Delta H_c^0}{\Delta H_c^0(M_2 - M_1) + \Delta H_{298}^0}, \quad (2)$$

где M_1 и M_2 — молекулярные массы ПОА и ПБО соответственно. Приведенная формула следует из аддитивности энталпии сгорания ПБО относительно исходных гомополимеров [5]

$$M'_2 \Delta H_c^0 = n_2 \Delta H_c^0(\text{ПБО}) + (1 - n_2) \Delta H_c^0(\text{ПОА}),$$

где $M'_2 = M_2 n_2 + M_1 (1 - n_2)$ — эффективная масса повторяющегося звена реального образца ПБО; $\Delta H_c^0(\text{ПБО})$ — энталпия сгорания чистого ПБО, ккал/осново-моль .

Учитывая, что разность $[\Delta H_c^0(\text{ПОА}) - \Delta H_c^0(\text{ПБО})]$ численно равна энталпии реакции циклодегидратации (ΔH_{298}^0) при 298° К, приходим к формуле (2). Подставив все необходимые величины в эту формулу, получим, что $n_2 = 0,92$, т. е. изученный образец ПБО, полученный двухстадийным методом, содержал 92% бензоксазольных звеньев и 8% звеньев ПОА.

Зная степень циклизации данного образца ПБО, нетрудно вычислить термодинамические характеристики его в расчете на 100% основного вещества. Например, расчет теплоемкости чистого ПБО проводили по формуле

$$M'_2 C_p'(\text{ПБО}) = 0,92 C_p(\text{ПБО}) + 0,08 C_p(\text{ПОА}),$$

где $C_p'(\text{ПБО})$ — теплоемкость изученного образца ПБО при данной температуре, кал/г·град ; $C_p(\text{ПБО})$ — теплоемкость 100%-ного ПБО, $\text{кал/осново-моль·град}$.

В табл. 2 приведены термодинамические функции ПОА и ПБО. По этим данным и литературным данным о термодинамических функциях воды [6] рассчитаны энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса процесса: ПОА → ПБО + 2H₂O при различных температурах (табл. 3).

* Энталпия сгорания ПОА рассчитана нами по энталпии его образования, которая, в свою очередь, определена по непосредственно измеренной энталпии поликонденсации ДАОМ с ДХИК в растворе в диметилапетамиде при концентрациях реагирующих веществ 0,15 моляльности и 298° К ($-42,4 \pm 0,1 \text{ ккал/осново-моль}$).

Таблица 2

Термодинамические функции ПОА и ПБО

T, °К	$H_T^0 - H_0^0$, ккал/осново-моль		S_T^0 , кал/осново-моль·град		$-(G_T^0 - H_0^0)$, ккал/осново-моль	
	ПОА	ПБО	ПОА	ПБО	ПОА	ПБО
20	0,0283	0,0215	2,029	1,536	0,0122	0,00915
40	0,2447	0,1858	8,806	6,753	0,1075	0,0844
60	0,6777	0,5170	17,48	13,37	0,3711	0,2852
80	1,251	0,9596	25,70	19,71	0,8048	0,6172
100	1,929	1,491	33,44	25,63	1,415	1,072
150	4,254	3,192	52,10	39,28	3,561	2,700
200	7,439	5,477	70,30	52,34	6,621	4,991
250	11,61	8,487	88,81	65,71	10,60	7,940
300	16,61	12,12	107,1	73,94	15,52	11,56
350	23,07	16,43	127,0	92,17	21,37	15,83
400	30,00	21,85	146,3	105,6	23,53	20,79
450	38,25	28,25	165,7	121,9	35,32	26,46
490	45,59	34,39	181,3	134,7	43,26	32,21

* Значением S_0^0 здесь пренебрегаем.

Таблица 3

Энталпия ΔH_T^0 , энтропия ΔS_T^0 и свободная энергия Гиббса ΔG_T^0 процесса ПОА \rightarrow ПБО + 2H₂O

T, °К	ΔH_T^0 , ккал/осново- моль	ΔS_T^0 , кал/осново- моль·град	$-\Delta G_T^0$, ккал/осново- моль
ПОА (т) \rightarrow ПБО (т) + 2H ₂ O (ж)			
298	-0,6	3,0	1,5
350	-0,5	3,0	1,5
ПОА (т) \rightarrow ПБО (т) + 2H ₂ O (пар)			
400	18,7	54,0	3,0
450	18,4	52,0	5,0
490	17,6	50,0	7,0

Как следует из приведенных данных, величина ΔG^0 процесса циклодегидратации ПОА отрицательна во всем изученном интервале температур, то есть при давлении пара воды до 1 атм реакция циклодегидратации ПОА термодинамически разрешена. Следовательно то, что с заметной скоростью она протекает лишь в области 190–240°, обусловлено кинетическими причинами.

Другим способом получения ПБО является реакция поликонденсации 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана с изофталевой кислотой в растворе ПФК.

На рисунке (кривая 3) приведены экспериментальные данные о теплоемкости ПБО, полученного в ПФК. Эндотермический пик в области 450–500° К обусловлен, вероятно, отщеплением молекул воды от присутствующих в ПБО незациклизованных звеньев. Аномальный ход C_p изученного образца ПБО в интервале 345–370° К может быть связан с удалением из полимера адсорбционной воды. Значения теплоемкости ПБО, полученного в ПФК, выше соответствующих величин для полимера, полученного двухстадийным методом, что косвенно свидетельствует о меньшей степени циклизации первого.

Таблица 4

Энталпия (ΔH_f^0) энтропия (ΔS_f^0) и свободная энергия Гиббса (ΔG_f^0) образования ДАОМ, ДХИК, ИК, ДЭИК, ПОА и ПБО

Соединение	$-\Delta H_f^0$, ккал/моль (осново-моль)	$-\Delta S_f^0$, кал/моль·град	$-\Delta G_f^0$, ккал/моль
ДАОМ	80,1	263,0	1,5
ДХИК	76,9	118,0	41,5
ИК	191,6	157,0	145,0
ДЭИК	113,8	250,5	39,0
ПОА	103,4	314,5	9,5
ПБО	-32,6	231,5	-102,0

Таблица 5

ΔH_T^0 , ΔS_T^0 и ΔG_T^0 реакции ДАОМ+ИК → ПБО+4H₂O

T, °К	ΔH_T^0 , ккал/осново- моль	ΔS_T^0 , кал/осново- моль·град	ΔG_T^0 , ккал/осново- моль
ДАОМ (т)+ИК (т)→ПБО (т)+4H ₂ O (ж)			
298	31,0	31,0	21,5
350	33,0	37,0	20,0
ДАОМ (т)+ИК (т)→ПБО (т)+4H ₂ O (пар)			
400	72,0	142,0	15,0
450	71,5	137,0	10,0
480	71,0	137,0	5,5

Приняв условно, что и в ПФК образование звеньев ПБО идет через стадию получения форполимера, по формуле (2) можно рассчитать степень циклизации реального образца ПБО, полученного в ПФК. С этой целью нами экспериментально определена удельная энталпия сгорания его при 298°К, которая оказалась равной $\Delta h_c^0 = -7,36$ ккал/г. Тогда $n_2 = 0,89$, т. е. изученный образец ПБО, полученный в ПФК, содержал 89% бензоксазольных звеньев.

Для расчета термодинамических характеристик процесса синтеза ПБО в ПФК экспериментально изучена теплоемкость и энталпия сгорания изофталевой кислоты. По данным по теплоемкости ДАОМ, ИК, ПБО и воды, а также энталпиям образования указанных соединений (табл. 4) рассчитаны изменения энталпии ΔH_T^0 , энтропии ΔS_T^0 и свободной энергии Гиббса ΔG_T^0 синтеза при 298–480°К (табл. 5).

Как следует из этих данных, свободная энергия Гиббса реакции между твердыми исходными реагентами при 480°К и давлении пара воды 1 атм составляет ~5 ккал/осново-моль ПБО. При этом в интервале 450–480°К ΔG^0 процесса уменьшается на 5 ккал. Поэтому можно ожидать, что около 500°К изменение свободной энергии Гиббса реакции будет близко к нулю, т. е. при давлении пара воды до 1 атм процесс около 500°К термодинамически разрешен даже между твердыми реагентами. Однако по кинетическим причинам он с реальной скоростью протекает лишь в растворе в ПФК.

При определении степени циклизации ПБО, полученного в расплаве, вновь воспользовались формулой (2). С учетом энталпии сгорания 1 грамма полученного полимера ($\Delta h_c^0 = -7,39$ ккал/г) нашли, что $n_2 = 0,93$, т. е.

образец ПБО содержал 93% звеньев основного вещества и 7% незациклизованных звеньев ПОА.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса реакции синтеза ПБО из ДАОМ и дифенилового эфира изофтальевой кислоты. Оказалось, что уже при 350° К ΔG° этого процесса практически равно нулю, т. е. около 400° К реакция при давлении пара воды до 1 атм термодинамически разрешена. То, что она практически идет лишь в расплаве исходных веществ, связано с кинетическими причинами.

Научно-исследовательский
институт химии при Горьковском
государственном университете
им. Н. И. Лобачевского
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
7 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956; П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1966, вып. 2, стр. 332.*
 2. *М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.*
 3. *С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Изд-во МГУ, 1964, ч. 1.*
 4. *А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.*
 5. *М. С. Шейман, Диссертация, 1972.*
 6. *Д. Стадл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», 1971.*
-