

УДК 541.64:536.7:542.954

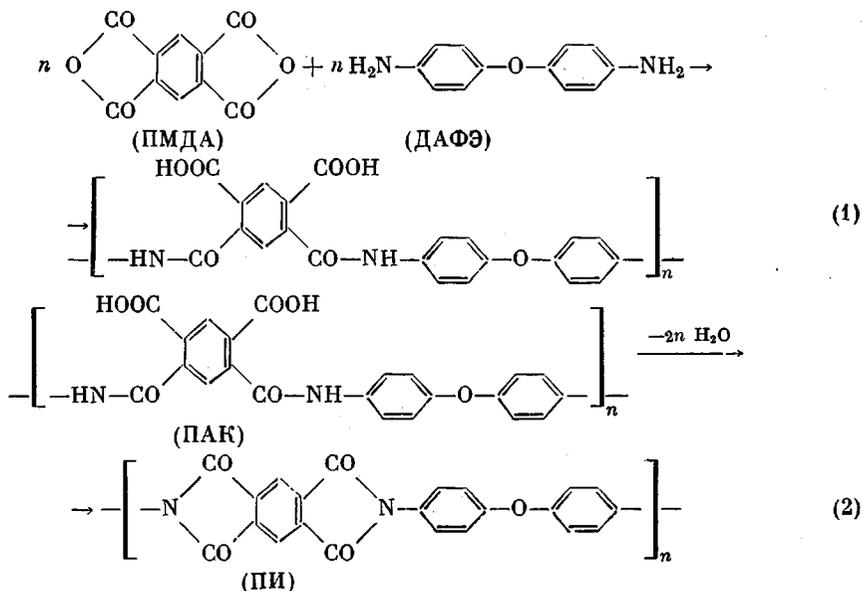
**ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА
ПОЛИ-(*n, n'*-ДИФЕНИЛЕНОКСИД)ПИРОМЕЛЛИТИМИДА**

*Карякин Н. В., Бажан Н. Г., Сапожников В. Н.,
Швецова К. Г., Берестнева Г. Л., Ложтева А. Н.,
Зимин Ю. Б., Коршак В. В.*

Изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции пиромеллитового диангидрида (ПМДА), 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАФЭ), полиамидокислоты (ПАК) на их основе и поли-(*n, n'*-дифениленоксид)пиромеллитимида (ПИ). Определены энтальпии сгорания и вычислены стандартные термохимические характеристики реакций образования изученных соединений из простых веществ при 298,15° К. Измерено равновесное давление пара воды над ПАК в процессе ее циклодегидратации. По полученным результатам рассчитаны термодинамические параметры реакций синтеза ПАК из ПМДА и ДАФЭ и процесса ПАК → ПИ + 2H₂O. Аналогичные измерения и расчеты выполнены для реакции синтеза *N*-фенилфтальмида путем внутримолекулярной циклодегидратации фталаниловой кислоты.

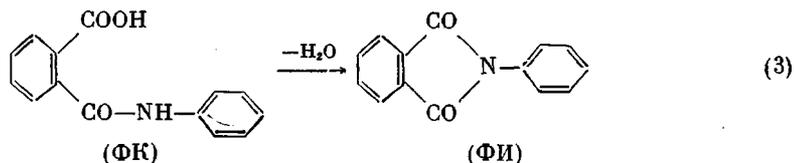
В настоящей работе определены термодинамические характеристики двухстадийного синтеза поли-(*n, n'*-дифениленоксид)пиромеллитимида (ПИ), нашедшего широкое практическое применение и известного под товарными названиями «Н-пленка», «Kapton», полиимид ПМ [1, 2].

Схема процесса



Изучена также реакция термической циклизации фталаниловой кислоты (ФК) до *N*-фенилфтальмида (ФИ), моделирующая процесс термиче-

ской циклизации поли-(*n, n'*-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ПАК)



Экспериментально изучена температурная зависимость теплоемкости C_p диангирида пиромеллитовой кислоты (ПМДА) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАФЭ) в области 60–300° К; ПАК, ПИ, ФК и ФИ — в области 60–650° К. Определены энтальпия сгорания ΔH_c° тех же веществ при 298,15° К; измерены энтальпия реакции (1) в *N*-метилпирролидоне и равновесное давление пара воды над ПАК и ФК при их циклодегидратации.

ПМДА и ДАФЭ очищали сублимацией в вакууме. Их температуры плавления составляли 421,6 и 435,6° К соответственно и совпадали с литературными данными [3, 4].

Полиамидокислота получена в растворе в *N*-метилпирролидоне (*N*-МП) по методике [5]. После выделения из раствора порошок ПАК подвергали длительной экстракции серным эфиром для удаления растворителя, причем полностью удаление *N*-МП контролировали хроматографически. Полиимид получен циклизацией ПАК в вакууме при 575° К в течение 4 час. Состав и строение полученных полимеров подтверждены результатами элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектрами соответственно.

Таблица 1

Элементный анализ ПАК и ПИ

Элементы	ПАК		ПИ	
	найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %
C	63,18	63,16	68,83	69,11
H	3,42	3,37	3,76	3,64
N	6,54	6,70	7,44	7,44

Фталаниловая кислота получена взаимодействием фталевого ангидрида и анилина в среде хлороформа, а *N*-фенилфтальмидтермической циклизацией ФК в среде инертного газа. Температуры плавления полученных веществ были 442,5–443,0 (ФК) и 484,0–484,5° К (ФИ), что соответствовало данным работы [6].

Теплоемкость в области 60–300° К измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре [7] с точностью 0,3–0,5%, а в области 300–650° К — в адиабатическом калориметре [8] с точностью 0,7–1,0%. Энтальпию сгорания веществ определяли в изотермическом калориметре с бомбой (усовершенствованная модель В-08 ВНИИМ им. Менделеева [9]) с точностью 0,05%. Энтальпию растворения реагентов и процесса поликонденсации (1) измеряли в калориметре типа Скуратова [10] с точностью 0,5%. Равновесное давление пара воды при циклодегидратации ПАК и ФК измеряли путем тензиметрического варианта статического метода с ртутным манометром.

Анализ газообразных продуктов термической циклодегидратации проводили хроматографически. Были применены детектор по теплопроводности; колонка, наполненная «Порapakом С», длиной 2,4 м. Температура колонки 80°, расход газонесителя (аргон) — 30 мл/мин. Анализ конденсированной фазы в процессе циклодегидратации ПАК и ФК проводили посредством спектрофотометра UR-20. Скорость сканирования 160 см⁻¹/мин.

Для реакции (1) в *N*-МП при 0,15 моляльной концентрации реагирующих веществ и температуре 298° К определена величина энтальпии, которая оказалась равной ΔH_r° (298° К) = $-5,5 \pm 0,5$ ккал/осново-моль.

В табл. 2 приведены результаты измерения энтальпии растворения исходных веществ и полимера в *N*-МП.

Таблица 2

Стандартные энтальпии растворения ΔH_s° ПМДА, ДАФЭ и ПАК
в N-метилпирролидоне, энтальпии сгорания ΔH_c° и образования ΔH_f° ПМДА,
ДАФЭ и ПАК

Соединение	Концентрация раствора, моль/1000 г растворителя	$-\Delta H_s^\circ$	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$
		ккал/моль		
ПМДА	0,15	28,3	780,9±0,3	227,9
ДАФЭ	0,15	0,2	1534,4±0,8	4,1
ПАК	0,075	17,6	1581,0±0,4	111,4

Таблица 3

Теплоемкость и термодинамические функции ПМДА, ДАФЭ и ПАК

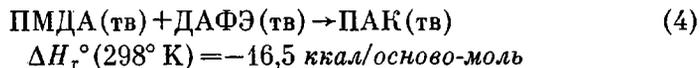
T°, К	C_p , кал/моль·°К			$H_T^\circ - H_0^\circ$, ккал/моль			$S_T^\circ - S_0^\circ$, кал/моль·°К			$-(G_T^\circ - G_0^\circ)$, ккал/моль		
	ПМДА	ДАФЭ	ПАК	ПМДА	ДАФЭ	ПАК	ПМДА	ДАФЭ	ПАК	ПМДА	ДАФЭ	ПАК
60	14,10	15,10	29,68	0,3985	0,339	0,588	11,37	8,314	14,12	0,2837	0,1599	0,259
100	21,40	22,20	52,00	1,114	1,083	2,266	20,36	17,67	35,11	0,9230	0,6840	1,245
150	29,40	31,80	73,80	2,386	2,431	5,410	30,57	26,39	60,32	2,199	1,528	3,635
200	36,85	41,67	91,82	4,051	4,268	9,563	40,10	36,89	84,10	3,969	3,111	7,257
250	44,20	51,78	113,50	6,076	6,604	14,66	49,10	47,28	106,7	6,199	5,216	12,03
300	52,55	61,77	141,60	8,490	9,443	21,03	57,87	57,60	130,0	8,871	7,837	17,97
350	—	—	169,20	—	—	28,80	—	—	153,9	—	—	25,07
400	—	—	196,50	—	—	37,94	—	—	178,3	—	—	33,37

Таблица 4

Стандартные энтальпии ΔH_r° , энтропии ΔS_r° ,
энергия Гиббса ΔG_r° и константа равновесия K реакции
ПМДА (тв) + ДАФЭ (тв) → ПАК (тв)

T, °К	$-\Delta H_r^\circ$	$-\Delta G_r^\circ$	ΔS_r°	K
	ккал/осново-моль		кал/осново-моль·°К	
100	13,5	13,0	-3,0	$2,5 \cdot 10^{28}$
150	14,5	14,5	3,0	$1,5 \cdot 10^{21}$
200	12,5	16,0	7,0	$3,0 \cdot 10^{17}$
250	15,0	17,5	10,0	$2,0 \cdot 10^{15}$
300	16,5	20,5	15,0	$8,5 \cdot 10^{14}$

По полученным данным рассчитана энтальпия реакции получения ПАК из твердых ПМДА и ДАФЭ, т. е.



Данная величина использована нами для расчета стандартных энтальпий сгорания и образования ПАК. С этой целью экспериментально определены стандартные энтальпии сгорания ПМДА и ДАФЭ, значения которых также приведены в табл. 2.

По величинам ΔH_f° ПМДА, ДАФЭ и энтальпии реакции (4) получено, что $\Delta H_f^\circ (298^\circ \text{K}; \text{ПАК, тв}) = -248,4 \text{ ккал/осново-моль}$. Рассчитанная

из этой величины стандартная энтальпия сгорания ПАК оказалась равной: $\Delta H_s^\circ (298^\circ \text{K, ПАК}) = -2299,0 \text{ ккал/осново-моль}$.

Для расчета энтропии реакции (4) синтеза ПАК измерена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции исходных веществ и полимера при 60–300° K (табл. 3). Для расчета термодинамических функций кривые $C_p=f(T)$ экстраполировали к 0° K по специально подобранным уравнениям.

По полученным результатам рассчитаны термодинамические характеристики реакции (4) при различных температурах (табл. 4).

Эти результаты позволяют заключить, что изученный процесс термодинамически разрешен во всем исследованном интервале температур, и его равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера.

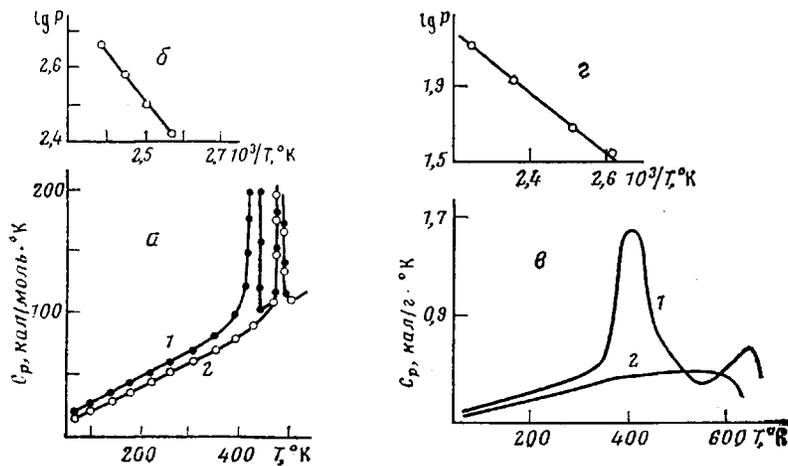


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости (а, в) и равновесное давление пара воды при циклодегидратации ФК в ФИ (б) и ПАК в ПИ (в): а: 1 – ФК, 2 – ФИ; в: 1 – ПАК, 2 – ПИ

Вторую стадию процесса синтеза ПИ – реакцию термической циклодегидратации ПАК – проводят при сравнительно высоких температурах. В связи с тем, что в процессе нагревания ПАК может претерпевать не только химические, но и различные структурные превращения [2, 11, 12], способные оказывать влияние на течение реакции циклизации, нам представлялось целесообразным предварительно рассмотреть процесс циклодегидратации ФК (реакция (3)).

Как видно из рис. 1, а, теплоемкость ФК и ФИ в области 60–350° K почти линейно возрастает с повышением температуры. Около 440° K на кривой $C_p=f(T)$ ФК наблюдается эндотермический пик, появление которого может быть обусловлено двумя причинами: плавлением ФК и протеканием реакции $\text{ФК} \rightarrow \text{ФИ} + \text{H}_2\text{O}$.

Эндотермический пик при 483° K на кривых $C_p=f(T)$ ФК и ФИ (рис. 1, а) отвечает плавлению N-фенилфталимида. Таким образом, из анализа экспериментальных данных о теплоемкости ФК можно заключить, что реакция циклизации ее осуществляется лишь в области температуры плавления ФК. Однако авторами [13] показана возможность образования ФИ из ФК в твердой фазе. Поэтому нами осуществлен следующий эксперимент. Образец ФК длительное время откачивали в вакууме ($\sim 5 \cdot 10^{-1} \text{ тор}$) при 360° K с целью удаления сорбционной воды, а затем нагревали в замкнутом объеме при 388–420° K. Для доказательства того, что в этих условиях протекает реакция циклодегидратации ФК, был проведен газохроматографический анализ летучих продуктов реакции и ИК-спектроскопическое исследование конденсированной фазы. Установлено,

что в этих условиях в газовой фазе присутствует только вода. В ИК-спектре конденсированной фазы отмечено появление полосы поглощения 1780 см^{-1} (в дублете с 1720 см^{-1}), относящейся к валентным колебаниям связи С=О в пятичленном имидном цикле (рис. 2).

Измерено равновесное давление пара воды P над ФК в процессе ее циклизации в данном интервале температур. Время достижения равновесия (время, после которого давление в системе не изменялось в течение 2–3 час.) составляло 36 час. при 388°К и ~ 18 час. при 420°К . Полученные экспериментальные результаты приведены ниже.

$T, ^\circ\text{К}$	388,65	398,55	407,25	418,65
Равновесное давление пара воды над ФК, тор	268,0	318,4	376,0	454,5

Энтальпия реакции (3), отнесенная к средней температуре 400°К , определена по графической зависимости $P=f(T^{-1})$. Получен результат

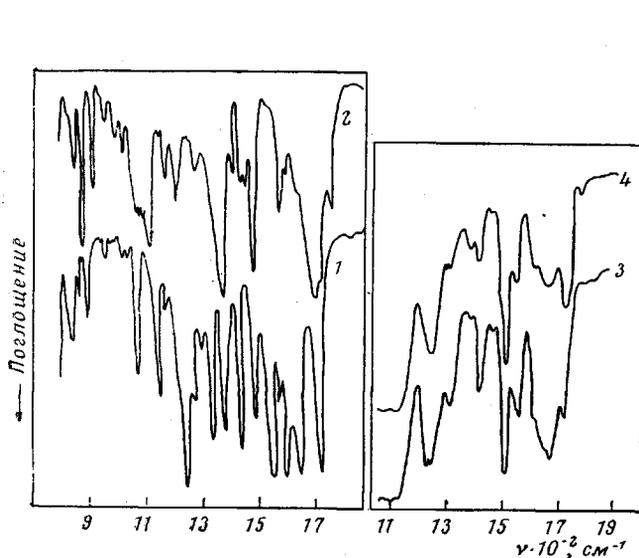


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры:

1 — ФК, 2 — ФИ, полученного циклизацией ФК при 150° в вакууме в течение 1 часа; 3 — исходный ПАК после сушки при 80° в течение 4 час.; 4 — ПАК после прогрева в вакууме (в блоке) при 120° в течение 1 часа

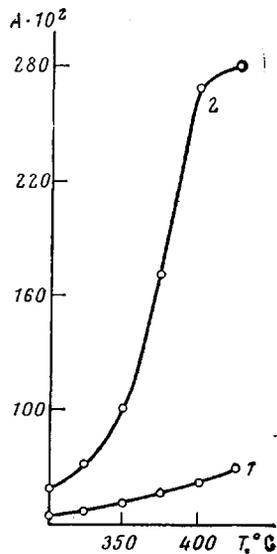


Рис. 3

Рис. 3. Выделение летучих продуктов из ПАК за 10 мин. прогрева: 1 — вода, 2 — CO_2 , А — количество выделившихся H_2O и CO_2 , моль/осново-моль

$\Delta H_r^\circ(400^\circ\text{К}) = 6,0\text{ ккал/моль}$. По формуле Кирхгоффа с использованием данных о теплоемкости ФК, ФИ (табл. 5) и воды [14] найденная величина пересчитана к температуре $298,15^\circ\text{К}$: $\Delta H_r^\circ(298^\circ\text{К}) = -3,5\text{ ккал/моль}$. По этой величине и экспериментально определенной энтальпии сгорания ФК (табл. 2) вычислена стандартная энтальпия сгорания ФИ. Найдено: $\Delta H_c^\circ(298^\circ\text{К}; \text{ФИ, тв}) = -1577,5\text{ ккал/моль}$ и $\Delta H_r^\circ(298^\circ\text{К}; \text{ФИ, тв}) = -46,6\text{ ккал/моль}$.

По полученным результатам рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакции (3) синтеза ФИ.

Как следует из табл. 6, изменение стандартной энергии Гиббса процесса циклодегидратации ФК отрицательно во всем изученном интервале температур, т. е. при давлении пара воды $P=1\text{ ат}$ реакция (3) синтеза ФИ термодинамически разрешена.

Таблица 5

Теплоемкость и термодинамические функции ФК и ФИ

T, K	C_p , ккал/моль·°K		$H_T^\circ - H_0^\circ$, ккал/моль		$S_T^\circ - S_0^\circ$, ккал/моль·°K		$-(G_T^\circ - G_0^\circ)$, ккал/моль	
	ФК	ФИ	ФК	ФИ	ФК	ФИ	ФК	ФИ
60	18,10	15,37	0,6076	0,4862	19,15	14,66	0,5414	0,3934
100	26,70	23,23	1,510	1,269	30,37	24,50	1,527	1,181
150	36,10	31,61	3,080	2,640	42,97	35,50	3,365	2,745
200	45,90	40,15	5,129	4,434	54,69	45,47	5,809	4,660
250	56,10	49,37	7,676	6,673	66,02	55,42	8,829	7,182
300	66,80	58,77	10,74	9,371	77,17	65,24	12,41	10,20
350	78,80	68,72	14,38	12,56	88,37	75,04	16,55	13,71
400	90,56	78,90	18,62	16,25	99,67	84,89	21,25	17,70

Таблица 6

Стандартные энтальпия ΔH_r° , энтропия ΔS_r° ,
энергия Гиббса ΔG_r° и константа равновесия K
реакции ФК \rightarrow ФИ + H₂O

T, °K	ΔH_r°	$-\Delta G_r^\circ$	ΔS_r° , ккал/моль·°K	K
	ккал/моль			

ФК(тв) \rightarrow ФИ(тв) + H₂O(ж)

300	-3,5	4,5	4,0	2,0·10 ³
350	-3,5	4,0	5,0	1,5·10 ³

ФК(тв) \rightarrow ФИ(тв) + H₂O(пар)

400	6,0	7,0	31,0	7,0·10 ³
420	6,0	7,5	32,0	8,0·10 ³

Для изучения термодинамики процесса превращения ПАК в ФИ (реакция (2)) была измерена теплоемкость обоих полимеров при 60–650° K (рис. 1, б).

Температурная зависимость теплоемкости ПАК характеризуется двумя эндотермическими максимумами. Возникновение первого из них ($T = 350\text{--}550^\circ\text{K}$) обусловлено, главным образом, отщеплением воды при циклизации карбоксиамидного фрагмента полимерной цепи. Этот вывод подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 2) и газохроматографическим анализом паровой фазы над твердой ПАК, образующейся при нагревании полимера в этом диапазоне температур.

Статическим методом измерено равновесное давление пара воды над ПАК в процессе ее циклизации. Полученные результаты описываются уравнением

$$\lg P = 5,882 - \frac{1670}{T},$$

где P — давление пара воды, T — температура, °K (380–445° K). Константа равновесия реакции (2) в этом случае связана с равновесным давлением пара воды следующим образом: $K = P_{\text{H}_2\text{O}}^2$. Тогда энтальпия указанной реакции, отнесенная к средней температуре 410° K, определена по графической зависимости $2 \lg P = f(T^{-1})$. Получено: ΔH_r° (410° K) = 15,2 ккал/осново-моль. Та же величина для $T = 298,15^\circ\text{K}$ составляет ΔH_r° (298° K) = -1,6 ккал/осново-моль.

Таблица 7

Теплоемкость и термодинамические функции ПИ

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p,$ ккал/моль·°К	$H_T^\circ - H_0^\circ,$ ккал/осново- моль	$S_T^\circ - S_0^\circ,$ ккал/осново- моль·°К	$-(G_T^\circ - G_0^\circ),$ ккал/осново- моль
60	22,47	0,465	11,19	0,2065
100	38,41	1,718	26,87	0,9690
150	54,34	4,050	45,48	2,772
200	70,22	7,164	63,30	5,496
250	85,23	11,07	80,67	9,099
300	10,10	15,74	97,65	13,55
350	116,4	21,18	114,4	18,87
400	113,7	27,16	130,3	24,96

Таблица 8

Стандартные энтальпия ΔH_r° , энергия ΔS_r° ,
энергия Гиббса ΔG_r° и константа равновесия K
реакции синтеза ПИ

$T, ^\circ\text{K}$	ΔH_r°	$-\Delta G_r^\circ$	$\Delta S_r^\circ,$	K
	ккал/осново-моль		ккал/осново- моль·°К	
ПАК(тв) → ПИ(тв) + 2H ₂ O(ж)				
300	-1,6	3,5	6,0	1,5·10 ²
350	-1,6	4,5	8,0	3,0·10 ²
ПАК(тв) → ПИ(тв) + 2H ₂ O(пар)				
400	16,0	6,0	55,5	2,0·10 ³
410	15,2	7,0	54,0	5,5·10 ³

Полученное значение ΔH_r° (298° К) позволяет рассчитать стандартные энтальпии сгорания и образования ПИ в расчете на 100% основного вещества. Получено ΔH_c° (298° К; ПИ, тв) = -2997,4 ккал/осново-моль; ΔH_f° (298° К; ПИ, тв) = -113,4 ккал/осново-моль. С использованием термодинамического метода [15] рассчитана степень циклизации изученного образца ПИ, которая составляет 96 мол.%. По известной степени циклизации по аддитивным формулам рассчитаны теплоемкость и термодинамические функции 100%-ного ПИ (табл. 7).

В табл. 8 приведены результаты расчета термодинамических характеристик реакции (2) синтеза ПИ путем внутримолекулярной циклодегидратации ПАК. Как следует из табл. 8, ΔG_r° суммарного процесса циклодегидратации ПАК отрицательна во всем изученном интервале температур, т. е. при давлении пара воды $P=1$ ат реакция синтеза ПИ термодинамически разрешена.

Однако по кинетическим причинам при температурах ниже 370° К этот процесс протекает с очень малой скоростью. Возможность циклизации ПАК в процессе длительного хранения при 300° К отмечена рядом авторов [16].

Выяснение причин возникновения второго максимума на кривой $C_p = f(T)$ ПИ, лежащего в температурной области 570–670° К, представляет особый интерес.

С этой целью проведено сравнение кривых температурных зависимостей $C_p = f(T)$ для ПАК и ПИ и состава летучих продуктов циклодегидратации ПАК, образующихся в условиях, аналогичных условиям калори-

метрического опыта. Полученные результаты (рис. 3) позволяют считать, что возникновение второго максимума на кривой $C_p=f(T)$ может быть обусловлено двумя различными процессами.

Как показали результаты газохроматографического анализа летучих продуктов (рис. 3), термическая обработка при 630°K в замкнутом объеме в среде инертного газа ФИ, ПИ и N,N' -дифенилпиромеллитимида приводит к образованию летучих продуктов лишь у ПИ (H_2O и CO_2). Это позволяет считать, что в рассматриваемой температурной области реализуются реакции функциональных групп карбоксиамидных фрагментов — термическая дегидратация и термическое карбоксилирование. Результаты количественного определения выделяющейся воды позволяют считать, что при 620 – 670°K наблюдается «доциклизация» карбоксиамидных групп (рис. 1, б).

Вместе с тем известно, что температура стеклования ПИ такого химического строения составляет 620 [17]– 660°K [18]. Это позволяет считать, что возникновение на кривой $C_p=f(T)$ ПИ второго максимума как у ПИ, так и у полимера разовзвонного строения с высокой степенью имидизации, реально существующего при этих температурах в условиях калориметрического опыта, связано с эффектом расстеклования.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Mod. Plast., 42, 104, 1965.
2. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
3. J. G. Golson, R. H. Michel, R. H. Pauffler, J. Polymer Sci., A-1, 4, 59, 1966.
4. Kohei Sanui, Yasushi Kihimoto, Naoya Ogata, Polymer J., 2, 790, 1971.
5. Пат. США 2900369, 1959.
6. M. L. Sherrill, I. L. Schaffer, J. Amer. Chem. Soc., 50, 477, 1928.
7. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
8. М. М. Попов, Р. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
9. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 109.
10. В. Г. Цветков, Диссертация, 1970.
11. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Когон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
12. П. Н. Грибкова, В. В. Родэ, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 568.
13. J. V. Lando, Polymer Preprints, 5, 579, 1964.
14. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», 1971.
15. Н. В. Карякин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Г. П. Камелова, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1888, 1975.
16. L. W. Frost, Y. Y. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
17. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970.
18. J. M. Barton, J. P. Critchly, Polymer, 11, 212, 1970.