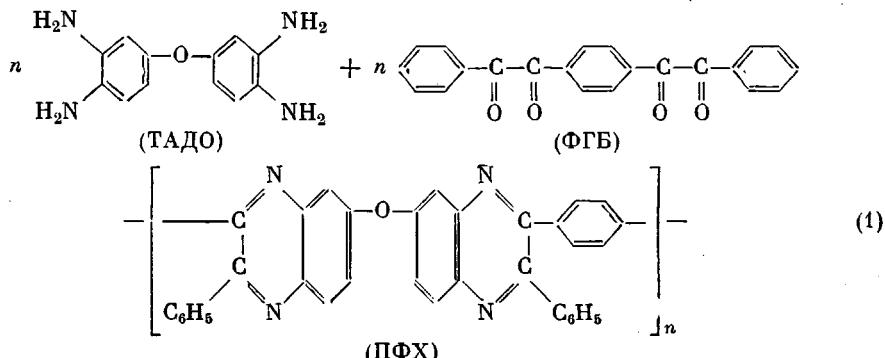


**ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА
ПОЛИ-(2,2'-(1,4-ФЕНИЛЕН)-7,7'-ОКСИ-бис-
(3-ФЕНИЛХИНОКСАЛИНА))**

**Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Сапожников В. Н.,
Камелова Г. П., Кронгауз Е. С., Коршак В. В.,
Травникова А. П.**

Значительный интерес, проявляемый в последнее время к полихиноксалинам, особенно к фенилированным полихиноксалинам, обусловлен высокой термостойкостью их и легкостью синтеза, который протекает в расплаве или растворе и приводит к полностью циклизованным, растворимым и перерабатываемым полимерам [1].

Настоящее исследование посвящено изучению термодинамики синтеза поли-(2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина)) (ПФХ) путем взаимодействия 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола (ФГБ) с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом (ТАДО) по схеме



Для расчета энталпии, энтропии и энергии Гиббса реакции (1) изучена теплоемкость и определены энталпии сгорания исходных веществ и полимера.

Использованный образец ТАДО — реактивный препарат, который очищали перекристаллизацией из водного раствора с последующей сушкой в вакууме над P_2O_5 . Суммарное содержание примесей, рассчитанное по депрессии температуры плавления $T_{пл}$, составляло $0,75 \pm 0,01$ мол. %.

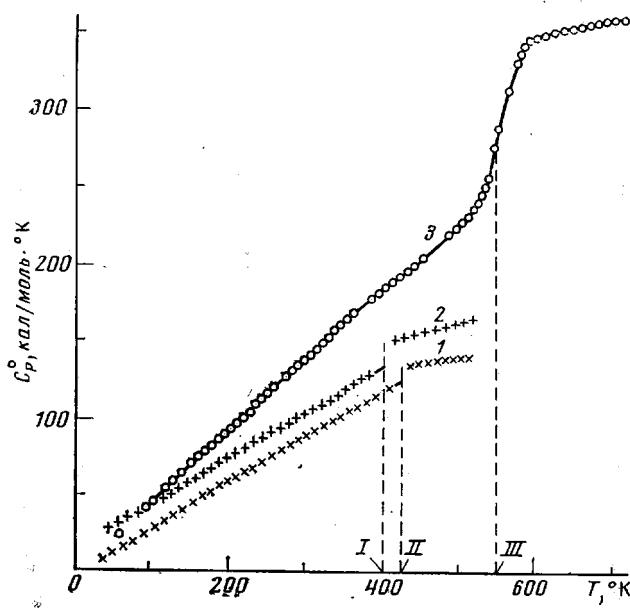
ФГБ получен по способу, описанному в [2], без применения двуокиси селена. После очистки и сушки образца содержание основного вещества в нем, определенное по депрессии $T_{пл}$, было $99,01 \pm 0,01$ мол. %.

Синтез и свойства ПФХ подробно описаны в [1, 2].

Теплоемкость C_p° веществ в интервале 60—300° К измерена в вакуумном адиабатическом калориметре [3] с точностью 0,2—0,3%. При 300—600° К теплоемкость измерена в адиабатическом калориметре [4] методом непрерывного ввода теплоты с точностью 1,0—1,5%. Энталпия сгорания изученных веществ определена в изотермическом калориметре В-08 с точностью 0,05% [5].

Теплоемкость исходных веществ и полимера в зависимости от температуры приведена на рисунке. Для ПФХ (рисунок, кривая 3) в интервале 520—580° К наблюдается аномальное увеличение C_p° , обусловленное расстеклованием полимера. Температура стеклования T_c , определенная по излому графика температурной зависимости энтропии ПФХ, равна 556,0° К.

Для ТАДО (рисунок, кривая 2) и ФГБ (кривая 1) наблюдается разрыв графика $C_p^{\circ} = f(T)$, связанный с плавлением. Температуры тройных точек изучавшихся образцов T_t и абсолютно чистых T_0 ТАДО и ФГБ определены по данным о равновесных температурах плавления, в зави-



Температурная зависимость теплоемкости ТАДО, ФГБ и ПФХ. $T_m=402,6$ (I) и $425,1^\circ\text{К}$ (II); $T_c=556,0^\circ\text{К}$ (III);
пояснения кривых см. в тексте

симости от доли расплава. Депрессия температуры плавления ($\Delta T=T_0-T_1$) составила $0,45^\circ\text{К}$ для ТАДО и $0,47^\circ\text{К}$ для ФГБ. Энтальпия плавления ТАДО и ФГБ, определенная калориметрически, равна 6047 ± 70 кал/моль для ТАДО и 7720 ± 70 кал/моль для ФГБ. Суммарное содержание примесей, не образующих твердых растворов с исследуемыми веществами, по данным калориметрических опытов оказалось $0,75 \pm 0,01$ и $0,99 \pm 0,01$ мол. % для ТАДО и ФГБ соответственно.

Энтропию плавления ΔS_m° вычислили, считая плавление изотермическим: для ТАДО $\Delta S_m^\circ=14,20$ кал/моль·°К; для ФГБ — $19,20$ кал/моль·°К.

Таблица 1
Термодинамические функции ТАДО, ФГБ и ПФХ

T, °К	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, ккал/моль			$S^\circ(T)$, кал/моль·°К			$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$, ккал/моль		
	ТАДО	ФГБ	ПФХ	ТАДО	ФГБ	ПФХ	ТАДО	ФГБ	ПФХ
100	1,199	1,612	1,601	19,37	23,79	21,79	0,7379	0,7668	0,7206
150	2,811	3,877	4,221	32,27	41,97	44,19	2,032	2,419	2,409
200	5,024	6,826	7,873	44,93	58,84	65,06	3,960	4,943	5,139
250	7,863	10,48	12,62	57,55	75,12	86,16	6,525	8,296	8,936
300	11,36	14,87	18,48	70,24	91,06	107,5	9,718	12,45	13,76
350	15,52	20,00	25,43	83,08	106,8	128,8	13,55	17,40	19,67
400	20,28	25,88	33,41	95,77	122,6	150,2	18,02	23,13	26,65
402,6 *	—	26,22	—	123,4	—	—	—	23,45	—
402,6 *	—	33,94	—	—	142,6	—	—	23,45	—
425,1**	22,88	—	—	102,1	—	—	20,50	—	—
425,1**	28,92	—	—	116,3	—	—	20,50	—	—
450	32,00	40,68	42,47	123,3	158,4	171,4	23,49	30,59	34,68
500	38,19	48,18	52,49	136,4	174,2	192,5	30,00	38,91	43,79
550			63,77			214,0			53,92
600			79,71			241,7			65,32
700			114,0			294,6			92,18

* Температура плавления ФГБ.

** Температура плавления ТАДО.

Таблица 2

Стандартные энталпии сгорания ΔH_c° , энталпия ΔH_f° , энтропия ΔS_f° , и энергия Гиббса ΔG_f° образования ТАДО, ФГБ и ПФХ при 298,15° К

Соединение	$-\Delta H_c^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°	$-\Delta S_f^\circ$, кал/моль·К
	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	
ТАДО	1585,0±0,4	-21,7±0,4	15,0	124,0
ФГБ	963,9±0,7	-77,3±0,7	-1,0	255,5
ПФХ	4033,1±3,0	152,1±3,0	261,5	367,0

Таблица 3

Термодинамические параметры реакции (1)

T, °К	$-\Delta H_r^\circ$	$-\Delta G_r^\circ$	$-\Delta S_r^\circ$, кал/моль·К
	ккал/моль	ккал/моль	
ТАДО (тв) + ФГБ (тв) → ПФХ (тв) + 4H ₂ O (тв) *			
100	27,5	27,0	-7,5
250	28,5	25,0	-13,0
ТАДО (тв) + ФГБ (тв) → ПФХ (тв) + 4H ₂ O (ж)			
300	22,0	25,0	10,0
350	20,5	25,5	14,0
ТАДО (тв) + ФГБ (тв) → ПФХ (тв) + 4H ₂ O (п)			
400	-18,5	29,0	119,0
ТАДО (ж) + ФГБ (ж) → ПФХ (тв) + 4H ₂ O (п)			
450	-2,5	34,0	81,0

* тв — твердый, ж — жидкий, п — пар.

Расчеты функций $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполнены численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ по методу Симпсона на ЭВМ, а $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ — по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Для расчета $S^\circ(T)$ графики $C_p^\circ = f(T)$ экстраполированы к 0° К по уравнениям, представляющим собой комбинации функций Дебая и Эйнштейна. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены значения энталпии сгорания изученных веществ, а также расчетные величины параметров образования ТАДО, ФГБ и ПФХ.

По полученным результатам и данным [6] по термодинамическим свойствам воды рассчитана энталпия, энтропия и энергия Гиббса реакции (1) для различных температур. Как следует из табл. 3, энергия Гиббса реакции синтеза ПФХ отрицательна, следовательно термодинамически процесс разрешен, причем его равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера во всей изученной области температур.

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

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Берлин, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Р. Л. Никитина, Н. М. Кофман, Докл. АН СССР, 209, 1333, 1973.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. И. Скуя, Высоко-молек. соед., А14, 1770, 1974.
3. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
4. М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
5. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 109.
6. В. W. F. Giange, J. W. Stout, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1144, 1936.

УДК 541.64:668.474

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СШИТЫХ ПОЛИЭПОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ОЛИГОМЕРА ЭД-20

Коваленко Е. И., Смирнов В. А., Кошутин В. И.

Гидролизный лигнин успешно используют в качестве активного наполнителя различных полимеров [1, 2], которым он придает комплекс своеобразных свойств. Особенно интересно использование лигнина в тех случаях, когда он вступает в химическое взаимодействие с полимерами, являясь сшивющим агентом, например ПП [3–5].

Благодаря наличию в молекуле лигнина активных функциональных групп (спиртовых и фенольных гидроксилов, карбоксильных) он может быть использован в качестве сшивющего агента различных эпоксидных смол.

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств лигнин-эпоксидных полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны гидролизный лигнин и эпоксидный олигомер ЭД-20. Гидролизный лигнин — промышленный лигнин Ленинградского гидролизного завода: зольность — 1,5%; С 63,64%, Н 5,70%, О 30,66%; карбоксильных — 0,61, фенольных ОН-групп — 3,89 мг-экв/г. Для исследования была выбрана фракция с диаметром частиц <0,071 мм. ЭД-20 — промышленный образец эпоксидной смолы с молекулярной массой 370–450.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре УРС-50И с CuK_α -излучением и дифференциальным фильтром. Термическую устойчивость шитых полиэпоксидов исследовали на дериватографе в воздушной среде. Навески образцов 300 мг, скорость нагревания 6 град/мин. Кинетические параметры термической деструкции определяли методом Фримена и Кэрола [6].

ИК-спектры снимали на приборе «Spekord»; образцы твердых продуктов готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Отверждение лигнин-эпоксидной композиции проводили при 180–200° и содержании лигнина 10–33% до постоянного значения диэлектрической проницаемости компаунда.

По сравнению с широко применяемыми отвердителями горячего отверждения, такими как малеиновый и фталевый ангидриды, гидролизный лигнин обладает повышенной реакционной способностью по отношению к эпоксидным смолам (рис. 1). Экзотермические максимумы на кривой ДТА отвечают реакции отверждения эпоксидной смолы, причем тепловой эффект в случае лигнина в 3 раза больше, чем для малеинового ангидрида. Результаты ДТА подтверждаются данными по изотермическому отверждению ЭД-20 лигнином и малеиновым ангидридом. При 200° С и содержании отвердителя 23% лигнин отверждает ЭД-20 за 4–5 час., а малеиновый ангидрид за 12–15 час.