

УДК 541.64:536.7:547.563

**ТЕРМОДИНАМИКА 2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛА, ПРОЦЕССА
ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНОКСИДА
В ОБЛАСТИ 0 - 600 К¹**

© 1996 г. Б. В. Лебедев*, В. Г. Васильев*, Т. А. Быкова*, Е. Г. Кипарисова*, Б. Вундерлих**

*Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

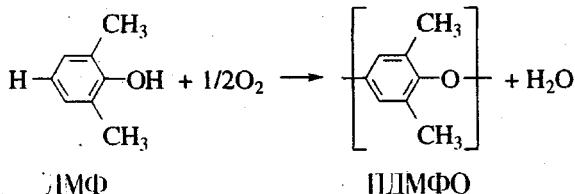
**Университет штата Теннеси,
Ноксвилл, США

Поступила в редакцию 28.11.94 г.

В адиабатическом вакуумном и динамическом калориметрах изучена температурная зависимость теплоемкости C_p^0 2,6-диметилфенола в области 5 - 400 К и поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида в области 6 - 600 К. В изотермическом калориметре с бомбой измерена энергия сгорания полимера. По результатам, полученным в настоящей работе, и соответствующим литературным данным рассчитаны термохимические параметры образования ΔH_f^0 , ΔS_f^0 и ΔG_f^0 2,6-диметилфенола и поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида для $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа; термодинамические функции мономера и полимера C_p^0 , $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ для области 0 - 600 К; термодинамические параметры реакции окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола в массе с образованием поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида для области 0 - 600 К при стандартном давлении. Реакция окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола термодинамически разрешена во всей области температуры физического существования мономера и полимера, а образующийся поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид всюду термодинамически устойчив в отношении деполимеризации в исходные продукты.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию термодинамических свойств 2,6-диметилфенола (ДМФ) и поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида (ПДМФО) связан с проблемой оптимизации физико-химических условий синтеза и переработки полимера. Кроме того, ПДМФО, являющийся простым ароматическим полизифиром, представляет существенный интерес для теории теплоемкости линейных полимеров, которую в течение ряда последних лет успешно разрабатывают Вундерлих и сотр. [1]. ПДМФО производят в промышленности и широко используют в основном в электронике, электротехнике, радиотехнике и хирургии [2, 3]. Его получают по реакции окислительной дегидрополиконденсации ДМФ



Карааш и сотр. [4] изучили температурную зависимость теплоемкости, температуры и энталпии физических превращений ПДМФО 25%-ной степени кристалличности в области 77 - 550 К с погрешностью измерений $C_p^0 < 0.1\%$ в интервале 77 - 500 К и около $\pm 0.4\%$ при $T > 500$ К.

Вундерлих и сотр. [1, 5] детально исследовали температурную зависимость теплоемкости ПДМФО, характеристики процессов его стеклования и плавления методом ДСК в области 220 - 580 К. Полученные ими данные хорошо согласуются с результатами исследований Карапаша и сотр. [4]. Однако температуры стеклования сильно различаются.

Несмотря на значительный объем информации о термодинамических свойствах ПДМФО, ее все-таки недостаточно для расчета термодинамических функций полимера. Нет данных о $C_p^0 = f(T)$ в интервале 0 - 77 К и, следовательно, возможна лишь оценка абсолютных значений энтропии полимера. Кроме того, не определена энталпия образования ПДМФО, необходимая для расчета энталпии процесса окислительной деги-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05386).

дрополиконденсации ДМФ. Нет данных о температурной зависимости теплоемкости мономера, необходимых прежде всего для расчета абсолютных значений его энтропии.

Цель настоящей работы – исследование температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических превращений ДМФ в области 5 - 400 К; ПДМФО – в области 6 - 600 К; измерение энергии сгорания мономера; расчет по полученным в работе результатам и соответствующим литературным данным термодинамических функций C_p^0 , $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ мономера и полимера для области 0 - 600 К; вычисление термохимических параметров образования ДМФ и ПДМФО ΔH_f^0 , ΔS_f^0 и ΔG_f^0 для $T = 298.15$ К и стандартном давлении; расчет термодинамических параметров процесса окислительной дегидрополиконденсации ДМФ с образованием ПДМФО ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 и $T_{\text{пред}}^0$ для области температуры 0 - 600 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

ДМФ и ПДМФО – промышленные продукты фирмы "General Electric Company". По нашим калориметрическим данным суммарное содержание примесей в образце мономера 0.096 мол. %. Примеси не идентифицированы. Температуры тройных точек изученного образца $T_1^0 = 318.64$ К, а абсолютно чистого ДМФ $T_0^0 = 318.68$ К.

Молекулярные массы ПДМФО $\bar{M}_w = 4 \times 10^4$ и $\bar{M}_n = 1.9 \times 10^4$, ММР $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.1$; характеристическая вязкость раствора полимера в хлороформе при 300 К $[\eta] = 0.46$ дл/г. По калориметрическим и рентгеноструктурным данным степень кристалличности образца² $\alpha = 28 \pm 3\%$.

Аппаратура и методики измерений

Для изучения теплоемкости, температур и энталпий физических превращений мономера и полимера использовали теплофизическую автоматизированную установку "ТАУ-1" – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный во ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений. Конструкция и методика работы описаны в работе [6]. Все измерения управлялись компьютерно-измерительной системой, включающей ЭВМ, аналого-цифровой и цифро-аналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Калориметрическая ампу-

ла – тонкостенный цилиндрический сосуд из нержавеющей стали. Объем ампулы 1.5×10^{-6} м³, масса 2.06×10^{-3} кг. Температуру измеряли железородиевым термометром сопротивления ($R_0 = 100$ Ом). Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали четырехспайной медь-железохромелевой термопарой. Чувствительность термометрической схемы 1×10^{-3} К, аналого-цифрового преобразователя – 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы – 10 измерений в секунду. Калориметр прокалиброван электрическим током. Теплоемкость пустой калориметрической ампулы C_k изменялась от 0.0038 Дж/К при 5 К до 1.275 Дж/К при 340 К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_k от усредняющей кривой $C_k = f(T)$ всюду не превышает 0.16%. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки "ос. ч." 11-4, эталонных синтетического сапфира и бензойной кислоты марки К-2 в области 5 - 340 К.

Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах до 2%. При повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ К составляла 0.5 - 0.2%. Для определения теплоемкости веществ при повышенных температурах использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста [7, 8] – динамический калориметр, предназначенный для изучения термодинамических свойств веществ в области 250 - 700 К. Конструкция калориметра и методика измерений теплоемкости, температур и энталпий физических превращений описаны в работе [7]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости эталонных образцов меди, синтетического сапфира, а также термодинамических характеристик плавления индия и олова. Значения C_p^0 меди, измеренные нами, не отличаются от значений, приведенных в паспорте, более, чем на 0.9% в интервале 280 - 650 К (в большинстве случаев – около 0.5%); в той же области температуры для эталонного корунда различия в пределах 2.5% (в большинстве случаев – около 1.5%). Погрешности в определении температур плавления индия и олова 0.05 и 0.10 К соответственно, а энталпии плавления 0.8 и 0.6%. Полагаем, что использованный калориметр и методика измерений позволяют получать теплоемкости веществ в твердом и жидкоком состоянии с максимальной погрешностью в пределах $\pm 2.5\%$, температур физических превращений с погрешностью ± 0.1 К и энталпий превращений $\pm 1\%$.

Энталпию сгорания мономера измеряли в изотермическом калориметре с бомбой марки

² Образец полимера предоставлен проф. Б. Вундерлихом.

В-08, усовершенствованном в НИИ химии при Нижегородском государственном университете. Конструкция прибора, суть усовершенствований, результаты калибровок и поверок опубликованы в работах [9, 10]. Здесь отметим лишь, что энергетический эквивалент калориметра $W = 75\,880 \pm 15$ Дж/Ом получен по данным 10 опытов по сжиганию бензойной кислоты марки К-1, приготовленной во ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Надежность работы калориметра проверяли сжиганием эталонной янтарной кислоты, полученной также из ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Измеренное нами значение энталпии сгорания ΔH_c^0 совпало с приведенным в паспорте с погрешностью 0.017%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость ДМФ измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре в области 5 - 340 К и в динамическом калориметре в области 250 - 400 К. Масса исследованных образцов, помещенных в калориметры 7.339×10^{-4} и 5.07×10^{-4} кг соответственно. В 11 сериях измерений, отражающих последовательность проведения опытов, в адиабатическом вакуумном калориметре получено 121 значение C_p^0 . Данные о теплоемкости ДМФ в области 340 - 400 К получали в динамическом калориметре при скорости нагревания калориметра с веществом 8.3×10^{-3} К/с. При измерении C_p^0 ДМФ в динамическом калориметре режим его работы выбирали таким образом, чтобы в интервале 250 - 340 К, где C_p^0 измеряется в адиабатическом калориметре, результаты измерений на обоих калориметрах совпадали с погрешностью в пределах 1%. В этом случае полагали, что погрешность измерений C_p^0 в динамическом калориметре при 340 - 400 К также не более 1%.

Теплоемкость ПДМФО измеряли в области 6 - 600 К. В калориметрическую ампулу помещали 2.983×10^{-3} кг полимера. В 9 сериях измерений получено 132 значения C_p^0 . Теплоемкость образцов мономера и полимера, помещенных в калориметр, составляет 60 - 70% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом во всей области измерений. Усреднение экспериментальных точек проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение точек C_p^0 от усредняющих кривых $C_p^0 = f(T)$ приблизительно $\pm 0.12\%$ в интервале 5 - 30 К, $\pm 0.09\%$ - в интервале 30 - 150 К и около 0.02% - в области 150 - 325 К.

Экспериментальные точки C_p^0 и усредняющие кривые $C_p^0 = f(T)$ ДМФ и ПДМФО приведены на рис. 1 и 2. Видно, что теплоемкость кристаллического ДМФ плавно увеличивается от температуры начала измерений до ~290 К, а затем она резко возрастает и график $C_p^0 = f(T)$ претерпевает разрыв, что связано с плавлением кристаллов мономера. Теплоемкость жидкого ДМФ также плавно увеличивается с повышением температуры.

В изученной нами области температуры C_p^0 ПДМФО равномерно увеличивается с ростом температуры (рис. 2). При дальнейшем нагревании в интервале 430 - 450 К наблюдается относительно быстрое увеличение C_p^0 полимера, связанное с расстеклованием [4, 5]; резкое увеличение и разрыв графика $C_p^0 = f(T)$ в интервале 440 - 460 К обусловлены плавлением кристаллов. Теплоемкость жидкости изменяется линейно с повышением температуры [5]. С погрешностью 0.5% она хорошо описывается уравнением

$$C_p^0 = 0.2282T + 141.8, \quad (1)$$

где C_p^0 в Дж/(моль К). У ПДМФО, как и у других полимеров цепочечного строения, наблюдается линейная зависимость C_p^0 от T в интервале от ~60 К до начала расстеклования. Однако у изученного полимера такая зависимость имеется еще и в области 10 - 40 К, что является несколько неожиданным. Отметим также, что полученные нами данные о $C_p^0 = f(T)$ хорошо согласуются с измерениями, выполненными авторами работ [4] и [5], которые в свою очередь согласуются между собой всюду в пределах 0.4%.

Термодинамика плавления

В табл. 1 представлены термодинамические параметры плавления мономера и полимера. Термодинамически равновесная температура плавления мономера 100%-ной чистоты определена по зависимости экспериментально измеренных температур тройных точек T_F^s в зависимости от доли расплава по методу, описанному в работе [11]. Экспериментально были получены следующие значения T_F^s при различных долях расплава F :

F	0.196	0.355	0.542	0.738
$T_F^s, \text{ К}$	318.47	318.57	318.60	318.64

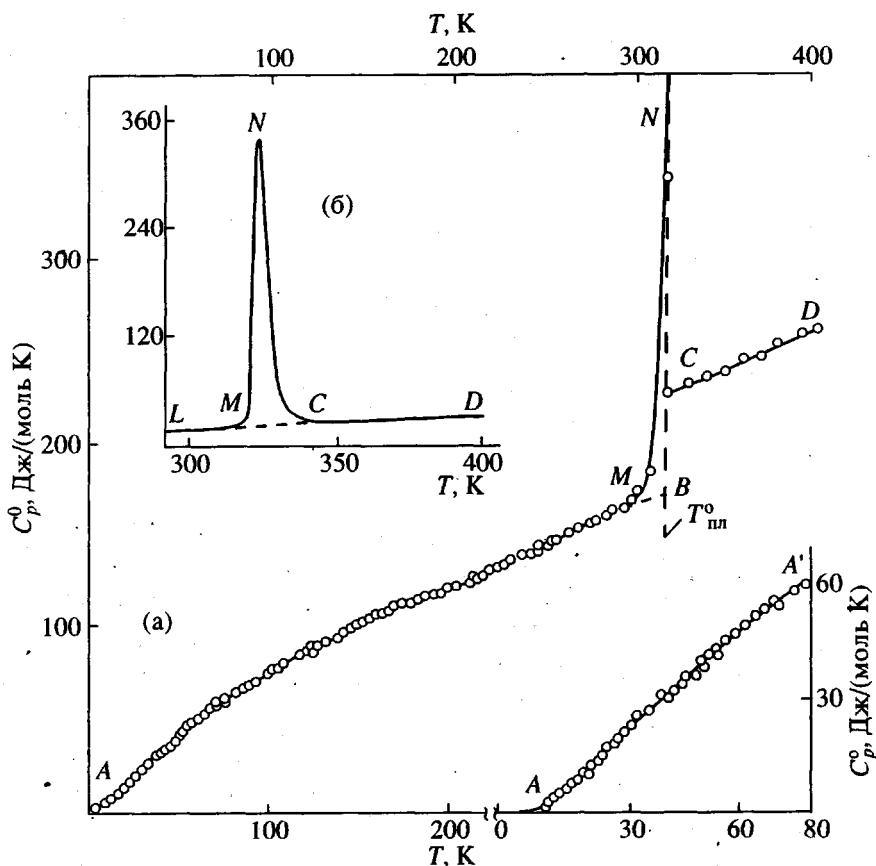


Рис. 1. Теплоемкость ДМФ. а: AB – кристаллический, CD – жидкий, MNC – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

График T_F^s от F^{-1} представляет собой прямую, хорошо интерпретируемую уравнением

$$T_F^s = T_0^s - F^{-1}(T_0^s - T_1^s), \quad (2)$$

где T_0^s и T_1^s – температуры тройных точек ДМФ 100%-ной чистоты и исследуемого образца. Они получены экстраполяцией графика $T_F^s - F^{-1}$ до $F^{-1} = 0$ и $F^{-1} = 1$. Экспериментальные значения T_F^s и рассчитанные по уравнению (2) не различаются более, чем на 0.01 К. Температуры тройных точек T_0^s и T_1^s приняли равными температурам плавления $T_{\text{пл}}^0$ ДМФ 100%-ной чистоты и исследуемого образца. Соответствующее обоснование опубликовано, например, в работах [12, 13]. Энталпия плавления получена по данным соответствующих измерений в динамическом калориметре по результатам трех опытов. На рис. 1б приведена типичная зависимость кажущейся теплоемкости мономера в интервале его плавления (скорость нагревания калориметра с веществом 8.3×10^{-3} К/с); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ (табл. 1) вычислена как площадь под

кривой MNC (рис. 1б), ограниченной штриховой линией MC . Значения $\Delta H_{\text{пл}}^0$ приведены вместе с погрешностью единичного измерения энталпии (0.7%). Энтропия плавления вычислена по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}^0$. Увеличение теплоемкости $\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$ найдено графически (отрезок BC на рис. 1а).

Сравнивая термодинамические параметры плавления мономера и соответствующего полимера, можно отметить лишь, что различия их необычно велики; особенно сильно различаются энтропии плавления: у полимера она в 6 раз меньше, чем у исходного мономера. По-видимому, это связано с очень низкой конформационной энтропией полимера из-за жесткости макромолекул ПДМФО, характерной для полимеров, содержащих в макромолекулах ароматические группы [14]. В самом деле, по данным [4] конфигурационная энтропия S_k^0 ПДМФО составляет лишь 7.0 ± 0.3 Дж/(моль·К).

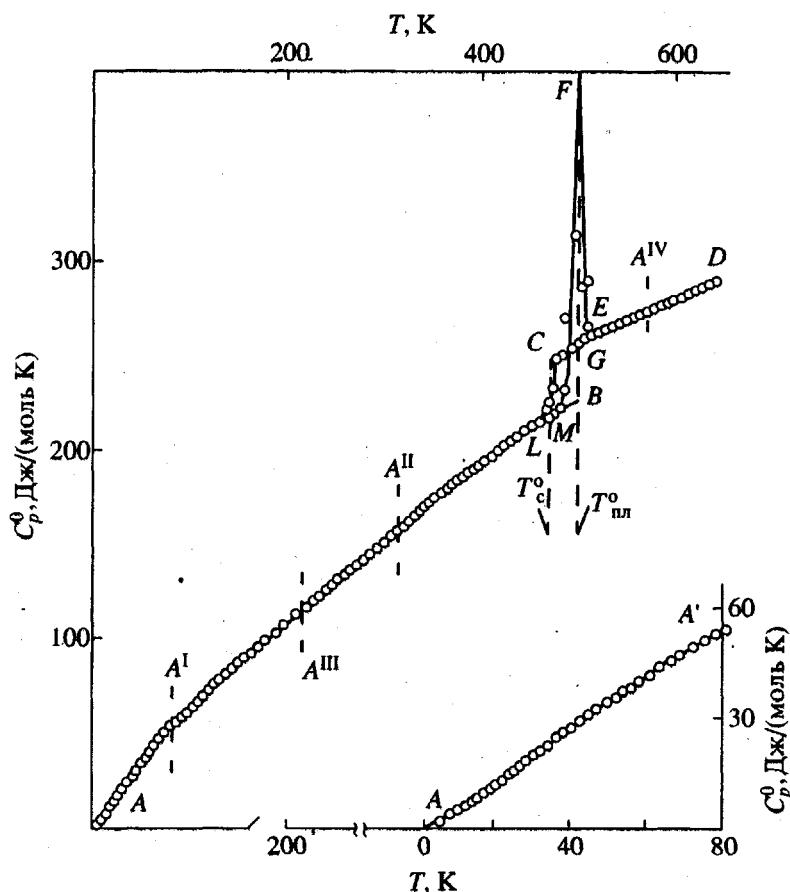


Рис. 2. Теплоемкость ПДМФО. AB – кристаллический, AL – стеклообразный, CE – высокоэластичный, ED – жидкий, $ALCG$ – частично кристаллический (AL – аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии, CG – аморфная часть полимера в высокоэластическом состоянии), MFE – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов полимера; AA'' – данные лаборатории термодинамики полимеров НИИ химии при ННГУ, $ALCED$ и $MFED$ – данные Ка-раша и сотр. [4], $A'''LCA^IV$ – данные Вундерлиха и сотр. [1].

Калориметрическое определение чистоты

Суммарное содержание примесей в исследованном образце ДМФ $X_2 = 0.096$ мол. % найдено по нашим калориметрическим данным по снижению температуры плавления (метод Россини [15]) и по изменению кажущейся теплоемкости мономера в интервале температур предплавления (метод Таммана [16]). Различие T_0^s и T_1^s или $\Delta T_{nn}^0 = T_0^0 - T_1^0 = 0.040$ К указывает на наличие примесей в исследуемом образце ДМФ. Согласно Россини [15]

$$-\ln(1 - X_2) = A\Delta T_{nn}^0 (1 + B\Delta T_{nn}^0 + \dots), \quad (3)$$

где A и B – первая и вторая криоскопические константы.

$$A = \Delta H_{nn}^0 / R(T_{nn}^0)^2 = 0.0240 \text{ K}^{-1}, \quad (4)$$

$$B = 1/T_{nn}^0 - \Delta C_p^0(T_{nn}^0)/(2\Delta H_{nn}^0) = 0.0019 \text{ K}^{-1} \quad (5)$$

В уравнении (4) R – универсальная газовая постоянная. Подставив соответствующие значения в уравнение (3) и решив его относительно X_2 , получили $X_2 = 9.6 \times 10^{-4}$ моля.

Для расчета примесей по методу Таммана [16] использовали следующее уравнение:

$$X_2 = \frac{Q - \bar{C}_p^0(T_2 - T_1)M(T_{nn}^0 - T_1)(T_{nn}^0 - T_2)}{mR(T_{nn}^0)^2(T_2 - T_1)} \quad (6)$$

Здесь Q – энергия, необходимая для нагревания вещества от T_1 до T_2 в области предплавления; \bar{C}_p^0 – среднее значение кажущейся теплоемкости мономера в интервале от T_1 до T_2 при $T = (1/2)(T_1 + T_2)$; M и m – мольная масса мономера и масса исследуемого образца мономера. Подставив в уравнение значения величин $Q = 725.0$ Дж/моль, $T_1 = 306.0$ К, $T_2 = 310.0$ К, $M = 122.166$ г и $m = 0.7339$ г, получили $X_2 = 0.14$ мол. %.

Таблица 1. Термодинамические параметры плавления ДМФ и ПДМФО ($p = 101.325$ кПа)

Вещество	$T_{\text{пл}}^0$, К	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}^0$, Дж/(моль К)	$\Delta C_p^0(\Delta T_{\text{пл}}^0)$, Дж/(моль К)
ДМФ	318.68 ± 0.02	21.3 ± 0.2	66.8 ± 0.5	49.9 ± 0.3
ПДМФО* [1, 4] ($\alpha = 100\%$)	535	5.95	11.1	24

* Термодинамические параметры плавления полимера приведены в расчете на 1 моль повторяющихся звеньев полимера 100%-ной кристалличности.

Видно, что оба метода дали близкие результаты X_2 . Это означает, что примеси не образуют с ДМФ твердых растворов.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Интервал стеклования ПДМФО 470 - 490 К (рис. 2). Температура стеклования $T_c^0 = 483$ К, увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного полимера ($\alpha = 0$) $\Delta C_p^0(T_c^0) = 32.2$ Дж/(моль К) взяты из работы Вундерлиха и сотр. [1]. Разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^0(0) - H_k^0(0) = 4.51$ кДж/моль рассчитана из уравнения (7) с использованием наших данных и данных работ [1, 4].

$$H_c^0(0) - H_k^0(0) = \int_0^{T_c^0} [C_p^0(k) - C_p^0(a)] dT + \Delta H_{\text{пл}}^0 \quad (\alpha = 100), \quad (7)$$

где $C_p^0(k)$ и $C_p^0(a)$ – температурные зависимости теплоемкости полимера в кристаллическом и аморфном состояниях (кривые *AMB* и *ALCG* на рис. 2 соответственно).

Нулевая энтропия $S_c^0 = 8.3$ Дж/(моль К) вычислена по тем же данным, что и $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ по уравнению

$$S_c^0(0) = \int_0^{T_c^0} [C_p^0(k) - C_p^0(a)] d\ln T + \Delta S_{\text{пл}}^0, \quad (8)$$

$C_p^0(k)$ и $C_p^0(a)$ – то же, что и в уравнении (7). Полученное нами значение $S_c^0(0)$ хорошо согласуется с опубликованными в работах [1, 4] 7 ± 2 Дж/(моль К) и [1, 17] 7.6 Дж/(моль К). Однако следует иметь в виду, что величина $S_c^0(0)$ представляет собой не нулевую энтропию стеклообразного полимера, а близкую к ней величину – разность нулевых энтропий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Нулевая энтропия полимера в

криスタлическом состоянии по ряду причин [18, 19] не равна нулю из-за того, например, что полимер в любом физическом состоянии представляет собой смесь макромолекул разной массы. Однако, как показано в работе [18], нулевая энтропия кристаллического полимера близка к нулю, если степень полимеризации сто и более. Среднечисленная степень полимеризации ПДМФО $P_n = 167$, следовательно $S_c^0(0)$ можно пренебречь.

Обращает на себя внимание необычно большое значение отношения температуры стеклования к температуре плавления ПДМФО: $T_c^0/T_{\text{пл}}^0 = 0.9$. Обычное значение этого отношения для многих полимеров находится в пределах от 0.50 до 0.67 [20].

Уникальной особенностью этого полимера, без сомнения, является тот факт, что для него не удается получить температуру Кауцмана T_2^0 [21], как это обычно делается для мономерных и полимерных веществ. Температуру T_2^0 получают из энтропийной диаграммы полимера, экстраполируя графически температурную зависимость энтропии полимера в жидком и высокозластическом состоянии до пересечения с графиком энтропии полимера в кристаллическом состоянии [10]. В случае ПДМФО эти графики не пересекаются. Кривая экстраполяции энтропии полимера в высокозластическом и жидким состояниях в область более низких температур лежит всюду выше, чем энтропия его кристаллического состояния. Из-за этого оценка конфигурационной энтропии по формуле $S_c^0 = \int_{T_2^0}^{T_c^0} \Delta C_p^0(T_c^0) d\ln T$, опубликованной в работе [22], оказалась невозможной. По нашему мнению, этот факт нуждается в специальном обсуждении.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций ДМФ (табл. 2) и ПДМФО (табл. 3) температурные зависимости их теплоемкости экстраполировали от 5 - 6 К до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (9)$$

Таблица 2. Термодинамические функции 2,6-диметилфенола ($p = 101.325$ кПа)

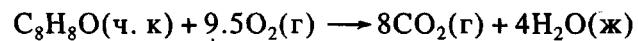
T, K	$C_p^0, \text{Дж/(моль К)}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж/моль}$	$S^0(T), \text{Дж/(моль К)}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж/моль}$
Кристаллическое состояние				
5	0.4156	0.0005	0.1408	0.0002
10	2.849	0.0079	1.059	0.0027
20	12.10	0.0793	5.635	0.0334
30	21.94	0.2501	12.42	0.1226
50	39.35	0.8682	27.83	0.5233
100	74.23	3.768	66.67	2.899
200	119.7	13.61	133.1	13.01
298.15	165.3	27.48	188.9	28.85
318.68	175.3	30.98	200.2	32.84
Жидкое состояние				
318.68	225.2	52.28	267.0	32.84
400	260.2	72.02	322.0	56.78
500	303.2	100.2	384.7	92.15
600	346.1	132.7	443.8	133.6

где D – символ функции теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры. Для ДМФ $n = 6$, а $\theta_D = 105.35$ К, для ПДМФО $n = 1$, а $\theta_D = 42.14$ К. С подобранными параметрами уравнение (9) описывает экспериментальные значения теплоемкости мономера в интервале от 5 до 20 К с погрешностью около 1%, а полимера в интервале 6 - 9 К с погрешностью ~2%. При расчете функций принимали, что при $T < 6$ К уравнение (9) воспроизводит значения C_p^0 мономера и полимера с той же точностью. Расчет энталпий $H^0(T) - H^0(0)$ и энтропий $S^0(T)$ выполнен численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^0 = f(T)$ по T и $\ln T$ на ЭВМ. При расчете абсолютных значений энтропий полимера $S^0(T)$ учитывали значение его нулевой энтропии. Функцию Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$ вычисляли по значениям энталпий и энтропий при соответствующих температурах. Обоснование допущений, которые были сделаны при расчете функций полимера в полностью аморфном и кристаллическом состояниях по экспериментальным данным о свойствах полимера в частично кристаллическом состоянии, подробно описаны в работах [23, 24].

Энталпии сгорания и термохимические параметры образования

Энталпии сгорания ΔH_c^0 и образования ΔH_f^0 ДМФ опубликованы в работе [25], а для ПДМФО – получены по нашим калориметрическим данным. Сжигание полимера проводили в смеси с бензойной кислотой марки К-1. Соотношение масс полимера и бензойной кислоты в опытах было 1 : 1. Проведено 5 опытов. Массу полимера в опытах изменили от 0.3910 до 0.4475 г. Количество энергии, выделившейся при сжигании смеси полимера

с бензойной кислотой, составило от 27871.3 до 29341.6 Дж. Отношение массы углекислого газа, найденной в продуктах сгорания к вычисленной по уравнению сгорания полимера составило 98.55 - 99.60%. Изменение внутренней энергии при сгорании ПДМФО в условиях калориметрической бомбы ΔU_c^p , вычисленное на 1 моль повторяющихся звеньев полимера ($M = 120.15$ г/моль), составляло от -4147.8 до -4156.7 кДж/моль. Некоторую нехватку CO_2 в продуктах сгорания авторы связывают с наличием влаги, адсорбированной полимером (каких-либо твердых продуктов сгорания полимера не обнаружено, CO также отсутствовала). При обработке результатов измерений были рассчитаны полученные в опытах значения ΔU_c^p для 100%-ного содержания CO_2 в продуктах сгорания. В последующих расчетах принимали, что сгорание было полным и соответствовало уравнению



В этом уравнении в скобках указаны физические состояния реагентов: ч. к. – частично кристаллический, причем аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии; г – газообразный, ж – жидккий.

При вычислении ΔU_c^p вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, использованной для поджигания веществ, бензойной кислоты и образование раствора HNO_3 . Среднее значение энергии сгорания для ПДМФО 28%-ной кристалличности $\bar{\Delta U}_c^p = -4151.4 \pm 2.5$ кДж/моль, а $\bar{\Delta U}_c^0 = -4148.9 \pm 2.5$ кДж/моль. По значению $\bar{\Delta U}_c^0$ вычислили

Таблица 3. Термодинамические функции поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида (в расчете на повторяющееся звено).
 $p = 101.325 \text{ кПа}$

$T, \text{ К}$	$C_p^0, \text{ Дж/(моль К)}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{ кДж/моль}$	$S^0(T), \text{ Дж/(моль К)}$	$-(G^0(T) - H^0(0)), \text{ кДж/моль}$
Кристаллическое состояние				
5	1.006	0.0020	0.6617	0.0013
10	4.050	0.0140	2.240	0.0082
20	11.52	0.0916	7.304	0.0540
30	19.12	0.2450	13.42	0.1580
50	33.44	0.7730	26.59	0.5565
100	62.56	3.213	59.25	2.712
200	107.6	11.81	117.0	11.60
298.15	148.9	24.36	167.6	25.60
400	190.1	41.68	217.3	45.23
500	226.6	62.51	263.6	69.29
535	239.9	70.68	279.4	78.80
Жидкое состояние				
535	263.7	76.63	290.5	78.80
600	278.5	94.25	321.6	98.70
Стеклообразное состояние				
5	1.006	0.0020	9.0	0.0429
10	4.050	0.0140	10.6	0.0916
20	11.52	0.0916	15.6	0.2208
30	19.12	0.2450	21.7	0.4072
50	33.44	0.7730	34.9	0.9725
100	62.56	3.213	67.6	3.544
200	107.6	11.81	125.3	13.25
298.15	148.9	24.36	175.9	28.09
400	190.1	41.68	225.6	48.57
483	220.3	58.72	264.2	68.90
Высокоэластическое соединение				
483	251.8	58.72	264.2	68.90
500	255.7	63.03	273.0	73.46
535	263.7	72.12	290.6	83.33

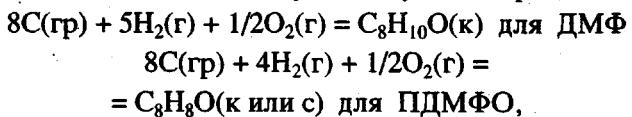
$\Delta H_c^0(\alpha = 28\%) = -4152.6 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}$. Расчет ΔH_c^0 полимера в полностью кристаллическом ($\alpha = 100\%$) и аморфном ($\alpha = 0$) состояниях (табл. 4) выполнен по уравнениям

$$\Delta H_c^0(\alpha = 100\%) = \Delta H_c^0(\alpha = 28\%) + (1 - \alpha)\Delta H_{\text{пл}}^0(298.15 \text{ К}) \quad (10)$$

$$\Delta H_c^0(\alpha = 0) = \Delta H_c^0(\alpha = 28\%) - \alpha\Delta H_{\text{пл}}^0(298.15 \text{ К}), \quad (11)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^0(298.15) = 4.5 \text{ кДж/моль}$ – энталпия плавления полимера 100%-ной кристалличности при $T = 298.15 \text{ К}$, которую в свою очередь вычислили по формуле Кирхгоффа, использовав данные табл. 1 и 3. По значениям ΔH_c^0 мономера и полимера, их энтропиям (табл. 2 и 3), а также энталпиям образования жидкой воды, газообразной

двуокиси углерода и энтропиям элементов С (гр), H_2 (г) и O_2 (г) [26] вычислили энталпию образования ПДМФО, энтропии и функции Гиббса образования ДМФ и ПДМФО (табл. 4). Значения полученных величин соответствуют следующим процессам:



где гр – графит, с – стеклообразный, к – кристаллический, г – газообразный.

Термодинамические параметры реакции синтеза ПДМФО

Термодинамические параметры реакции синтеза ПДМФО приведены в табл. 5. Уравнение реакции приведено в начале статьи. Энталпия реакции ΔH^0 при $T = 298.15 \text{ К}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$ вычислена по энталпиям образования реагентов ДМФ, ПДМФО (табл. 4) и воды [26]; при других температурах – по формуле Кирхгоффа с исполь-

Таблица 4. Энталпия сгорания и термохимические параметры образования ДМФ и ПДМФО при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Вещество	Физическое состояние	$-\Delta H_c^0$	$-\Delta H_f^0$	$-\Delta S_f^0$, Дж/(моль К)	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
		кДж/моль	кДж/моль		
ДМФ	к	4344.2 ± 2.9	233.1 ± 2.9	612.1 ± 1.5	-50.5 ± 3.3
	с	4155.9 ± 2.5	1355 ± 2.5	494.6 ± 1.0	12.0 ± 2.8
	к	4151.4 ± 2.5	140.0 ± 2.5	502.9 ± 1.1	9.9 ± 2.8

* Для частично кристаллического полимера Джоши и Зволинской получили ΔH_c^0 ($\alpha = 20\%$) = -4156.8 ± 0.5 кДж/моль (Macromolecules, 1968, V.1, P. 25).

Таблица 5. Термодинамические параметры реакции окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола ($p = 101.325$ кПа)

T, К	Физическое состояние реагентов*		$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/(моль К)	$-\Delta G^0$, кДж/моль
	исходных	продуктов			
0	к, к	к, к	194	0	194
	к, к	с, к	190	-8.3	190
100	к, г	к, к	200	77.6	192
	к, г	с, к	195	69.3	188
200	к, г	к, к	185	81.6	169
	к, г	с, к	181	73.3	166
298.15	к, г	к, ж	192	53.9	176
	к, г	с, ж	188	45.6	174
400	ж, г	к, г	148	9.9	144
	ж, г	с, г	143	1.9	142
500	ж, г	к, г	178	22.0	167
	ж, г	в.э, г	174	12.6	168
600	ж, г	ж, г	173	19.4	162

* к – кристаллическое, с – стеклообразное, ж – жидкое, в.э – высокоэластическое.

зованием данных табл. 2 и 3. Энтропия ΔS^0 определена по энтропиям мономера (табл. 2), полимера (табл. 3), воды [26] и кислорода [27]. Функция Гиббса реакции рассчитана по значениям ΔH^0 и ΔS^0 для нее. Получилось, что ΔG^0 процесса всюду отрицательна, значение ее варьирует между -140 и -193 кДж/моль. Это означает, что равновесие процесса окислительной дегидрополиконденсации ДМФ практически полностью сдвинуто в сторону образования ПДМФО. Значение ΔG^0 медленно убывает с ростом температуры, но даже при 600 К оно остается равным -161 кДж/моль. Это указывает на то, что верхняя предельная температура процесса очень высока ($T_{\text{пред}}^0 > 1000$ К) и полученный полимер термодинамически устойчив относительно исходных веществ во всей области его физического существования. Основной вклад в ΔG^0 вносит энталпия процесса, а роль энтропийного фактора $T\Delta S^0$ относительно невелика. Большие отрицательные значения энталпии процесса связаны, конечно, с тем, что в ходе реакции образуется вода, процесс синтеза которой со-

провождается большим экзотермическим эффектом. Варьирование энталпии реакции от -200 до -143 кДж/моль при изменении температуры от 0 до 600 К обусловлено, конечно, различием физических состояний реагентов и температуры.

Энтропия процесса – всюду небольшая отрицательная величина. Это связано в основном с процессом цепеобразования, при котором энтропия убывает. При $T < 350$ К ее убыль обусловлена также и тем, что один из исходных продуктов – кислород находится в газообразном состоянии, а все остальные реагенты – в конденсированном. Однако при 400 К один из продуктов реакции (вода) становится газообразным, что в значительной мере компенсирует вклад в энтропию газообразного кислорода. Это сразу же приводит к резкому уменьшению энтропии процесса.

В заключение отметим, что, хотя рассмотренная реакция и протекает с изменением числа молей газообразных продуктов, влияние давления, а также и температуры, не имеют практического значения, так как термодинамические характеристики процесса при стандартном давлении обус-

ловливают полный сдвиг его равновесия в сторону образования полимера без каких-либо дополнительных внешних влияний.

Благодарим С.В. Силинга за предоставление образца мономера, а Н.В. Сперансскую за участие в измерении теплоемкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng S.Z.D., Lim S., Judovits L.H., Wunderlich B. // Polymer. 1987. V. 28. P. 10.
2. Hay A.S., Schenian S., Grovan A.C., Erhard P.F., Hant W.R., Therbege S.E. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Interscience, 1969. V. 10. P. 92.
3. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 818.
4. Karasz F.E., Bair H.E., O'Reilly J.M. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 1141.
5. Cheng S.Z.D., Wunderlich B. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1630.
6. Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
7. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermo-chim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
8. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1625.
9. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 433.
10. Lebedev B., Smirnova N. // J. Macromol. Chem., Phys. 1994. V. 195. P. 35.
11. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
12. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1987. С. 161, 941.
13. Низкотемпературная калориметрия / Под ред. Ульбина С.А. М.: Мир, 1971. С. 79.
14. Полимеры / Под ред. Кабанова В.А. М.: Наука, 1990. С. 111.
15. Glasgow A.R., Streiff A.I., Rossini F.D. // J. Res. Natl. Bur. Stand. (USA). 1945. V. 35. P. 335.
16. Tamman G. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig: Verlag, 1903.
17. Cheng S.Z.D., Pan R., Bu H.S., Cao M.-X., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 1579.
18. Gutzow J. // Z. Phys. Chem. 1963. V. 221. P. 153.
19. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 641.
20. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. С. 77.
21. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 218.
22. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3731.
23. Лебедев Б.В., Рабинович И.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 416.
24. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2025.
25. Karasch M.S. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1929. V. 2. P. 359.
26. Термохимические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965 - 1972. Вып. 1 - 5.
27. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 2. С. 18.

Thermodynamics of 2,6-Dimethylphenol, of the Reaction of Its Oxidative Dehydropolycondensation, and of the Resultant Poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide) at 0 - 600 K

B. V. Lebedev*, V. G. Vasil'ev*, T. A. Bykova*, E. G. Kiparisova*, and B. Wunderlich**

* Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

** University of Tennessee
Knoxville, Tennessee

Abstract—The temperature dependences of the heat capacities C_p^0 of 2,6-dimethylphenol at 5 - 400 K and poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide) at 6 - 600 K were studied with vacuum adiabatic and scanning calorimeters. The heat of combustion of the polymer was measured with an isothermal jacketed bomb calorimeter. The results and the corresponding literature data were used to calculate (1) thermochemical parameters (ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , and ΔG_f^0) of formation of 2,6-dimethylphenol and poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide) at $T = 298.15$ K and $p = 101.325$ kPa; (2) thermodynamic functions C_p^0 , $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, and $G^0(T) - H^0(0)$ of the monomer and the polymer at 0 - 600 K; and (3) thermodynamic parameters (at 0 - 600 K and standard pressure) for the reaction of oxidative dehydropolycondensation in bulk 2,6-dimethylphenol with the formation of poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide). In the entire temperature range of physical existence of the monomer and the polymer, the reaction of oxidative dehydropolycondensation of 2,6-dimethylphenol thermodynamically is allowed, and the produced poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide) is thermodynamically stable with respect to de-polymerization yielding the starting reactants.