

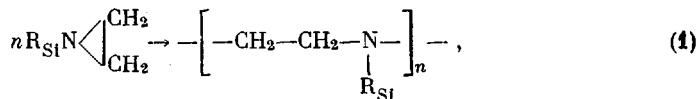
УПК 541.64:547.415:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-(β -ТРИМЕТИЛСИЛИЛЭТИЛ)ЭТИЛЕНИМИНА

*Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Е. Г. Кипарисова,
В. Н. Перченко, Г. А. Сытов, И. Б. Рабинович*

Измерена теплоемкость N -(β -триметилсилилэтил) этиленимина (I) и поли- N -(β -триметилсилилэтил) этиленимина (II) в области 60 – 300°K и вычислены их энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса (за вычетом их значений при $T=0^\circ\text{K}$) в области 0 – 300°K . Измерены стандартные энталпии сгорания I и II, вычислены энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса для процесса I → II. Этот процесс термодинамически разрешен во всей изученной области температур, из чего следует, что отрицательные результаты попыток непосредственной полимеризации I обусловлены кинетическими причинами. Изучено стеклование I и II, определена энергия напряжения этилениминного цикла в I.

Силилированные этиленимины являются представителями обширной группы высокореакционноспособных мономеров, содержащих напряженные гетероциклы, превращение которых в соответствующие полиамины представляет значительный теоретический и прикладной интерес [1, 2]. Соединения, содержащие сильильные группы, связанные непосредственно с атомом азота или отделенные от него двумя метиленовыми группами, подвергаются легкому десилирированию, что представляет несомненный интерес для полимер-аналогичных реакций [3]. Попытки непосредственного превращения N-силилированных этилениминов в полиамины пока успеха не имели [3, 4].

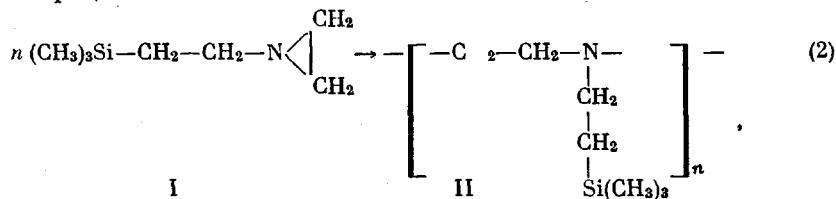


где $R_{Si} = (CH_3)_3Si-$; $(C_2H_5)_3Si-$; $(CH_3)_2C_6H_5Si-$; $(CH_3)_3Si-CH_2-CH_2-$; $(CH_3)_2C_6H_5Si-$
 $-CH_2-CH_2-$; $(CH_3)_2C_2H_5O-Si-CH_2-CH_2-$ и др.

Однако было установлено, что комплексные соединения силилированных гетерополиколов состава $ZnCl_2 \cdot 2R_{Si}N(CH_2)_3$ превращаются в полимер-комплексные амины со степенями полимеризации ~300. Полиамины из полимер-комплексов могут быть выделены путем обработки их водными растворами аммиака или щелочей [5].

Полученные этим методом N -этилсилицированные полизтиленимины не претерпевают никаких изменений при длительном хранении. Если бы оказалось, что наблюдаемая устойчивость их обусловлена не кинетическими, а термодинамическими факторами, то это означало бы, что принципиально возможно и непосредственное превращение N -этилсилицированных этиленимипов по схеме (1). Тогда имело бы смысл продолжить поиск подходящих для этого кинетических условий. Вообще установление термодинамической разрешенности процесса значительно стимулирует исследования по подбору кинетических условий, необходимых для его осуществления. Убедительным подтверждением этого являются недавние работы по полимеризации пиридина и хипопиридина [6, 7].

Данное исследование посвящено определению термодинамических характеристик процесса



а именно — энталпии $\Delta H_{\text{пол}}^0$, энтропии $\Delta S_{\text{пол}}^0$, свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{пол}}^0$ в широкой области температур (0–300° К), а также расчету константы полимеризационно-деполимеризационного равновесия K и предельной температуры полимеризации $T_{\text{пред}}$ соединения I. В рассматриваемом случае значение $\Delta H_{\text{пол}}^0$ может быть получено лишь по данным энталпии сгорания соединений I и II, а $\Delta S_{\text{пол}}^0$ — по абсолютным значениям энтропии тех же объектов, которые можно вычислить по температурной зависимости их теплоемкости. Поэтому экспериментальная часть данной работы посвящена определению стандартных энталпий сгорания и изучению температурной зависимости теплоемкости C_p соединений I и II.

Исходные вещества. Мономер I синтезировали и очищали по методике [2].

Найдено, %: С 58,80; Н 11,92; N 9,74; Si 19,42. C₇H₁₇NSi. Вычислено, %: С 58,74; Н 11,89; N 9,79; Si 19,58.

Хроматографически в I найдено 0,21 вес.% примесей (использовали хроматограф марки ЛХМ-8МД).

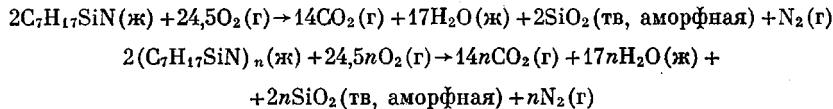
Калориметрическое определение чистоты по депрессии температуры плавления показало наличие в образце 1,07 мол.% примесей, не образующих с ним твердого раствора. Температура плавления образца 176,54±0,05° К, депрессия ее 0,26°.

Полимер II синтезировали по методике [8], исходя из комплекса I с ZnCl₂.

Бензольный раствор полимер-комплекса обрабатывали избытком водного раствора KOH при перемешивании и температуре кипения бензола. Затем бензольный раствор промывали водой, высушивали CaCl₂ и фильтровали. От фильтра отгоняли растворитель, оставшийся II представлял собой слегка окрашенную в желтый цвет очень вязкую жидкость.

Найдено, %: С 58,83; Н 11,82; N 9,76; Si 19,38.

Определение энталпии сгорания соединений I и II. Применили изотермический калориметр с бомбой марки В-08. Тепловой эквивалент калориметра устанавливали по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_c^0=6320 \text{ кал/г}$ при взвешивании в воздухе): он составлял 3415 кал/град . Давление кислорода в бомбе было $30\pm 1 \text{ ат}$. В оболочке калориметра поддерживали температуру $25,00\pm 0,05^\circ$. Измерения подъема температуры в опытах проводили с точностью $0,001^\circ$. Вещества скижали в полиэтиленовых ампулах, которые помещали в платиновый тигель. Полноту сгорания контролировали по количеству CO₂ в продуктах горения. Твердый продукт сгорания анализировали на присутствие кремния. Результаты анализа показали, что сгорание было полным и соответствовало уравнениям



При подсчете результатов учитывали поправки: на теплообмен, сгорание вспомогательных веществ (полиэтилена и хлопчатобумажной нити, используемой для поджига), на образование азотной кислоты, поправку Уощборна. Поправка на неизотермичность горения была очень мала и ее не учитывали. Теплота сгорания применявшегося полиэтилена была равна $11\ 108\pm 5 \text{ кал/г}$. Энергия сгорания ΔU_c навесок I и II составляла ~50% от суммарной теплоты, выделявшейся в опыте. Результаты приведены в табл. 1. Там же указаны найденные значения ΔH_c^0 и удвоенные среднеквадратичные ошибки их определений.

Измерение C_p и расчет термодинамических функций. Использовали универсальную теплофизическую установку (адиабатический вакуумный калориметр). Методика измерений C_p незначительно отличалась от описанной в [9], но конструкция калориметра имела существенные преимущества. Главным из них являлось автоматическое устройство, обеспечивающее высокую степень адиабатичности условий измерения.

Тепловое значение калориметра H_k определяли в трех сериях опытов по измерению теплоемкости пустого калориметра. H_k возрастало от 0,451 кал/град при 60° К до 1,261 кал/град при 300° К.

Найденные по ΔU_c значения энталпии сгорания, отнесенные к 298° К и 1 ат , (ΔH_c^0) составляли: $-1427,4\pm 1,3$ и $-1398,9\pm 2,0 \text{ ккал/моль}$ для I и II соответственно. Контрольные измерения C_p бензойной кислоты «для калориметрических измерений» показали, что применяемая нами методика обеспечивала отсутствие систематических ошибок и абсолютную точность измерений в пределах 0,5% при воспроизведимости 0,2% с вероятностью 98,5%. Навески изучавшихся веществ составляли ~10 г.

Теплоемкость I измерена в области 64–300° К, теплоемкость II – в области 58–305° К (рисунок). Отклонения экспериментальных точек от усредняющих кривых находятся в пределах 0,2%.

При предварительном охлаждении жидкого I в условиях нашей аппаратуры со скоростью 2—10 град/мин он стекловался. При последующем нагревании со скоростью $\sim 0,1$ град/мин в процессе измерения теплоемкости четко проявлялся переход стекло \rightarrow переохлажденная жидкость. Этот переход сопровождался скачком теплоемкости в 24,0 кал/моль·град. Температура стеклования T_c , определенная по излому кривой $S_t^0=f(T)$ и переходу $C_p/T=f(T)$, оказалась равной $124,0 \pm 0,5^\circ$ К.

Кристаллизация переохлажденной жидкости при нагревании ее начиналась лишь при $151-154^\circ$ К, причем чем больше была скорость роста температуры (от 0,1 до 1,0 град/мин), тем выше температура начала кристаллизации в указанном интервале. При переходе переохлажденная жидкость \rightarrow кристалл выделялось $\sim 2,5$ ккал/моль теплоты. Ввиду адиабатич-

Таблица 1

Результаты опытов по определению энергии сгорания ΔU_c
I и II при 298° К

Навеска, г	Вес полиэтиленовой ампулы, г	Подъем температуры, $^\circ$ С	CO ₂ в продуктах, % от теоретич.	$-\Delta U_c$, кал/г
N - (β-тиметилсилилэтил) этиленимин				
0,1450	0,5311	2,155	99,7	9923,3
0,1594	0,4969	2,086	100,2	9937,6
0,1578	0,5176	2,148	99,4	9946,1
0,1468	0,4953	2,044	100,1	9928,1
0,1539	0,4750	1,998	99,7	9921,6
$\overline{\Delta U_c} = -9931,3 \pm 9,0$ кал/г				
Поли-N - (β-тиметилсилилэтил) этиленимин				
0,2690	0,4955	2,384	98,8	9710,4
0,1949	0,4457	2,013	99,3	9712,4
0,1227	0,4322	1,762	—	9755,4
0,1635	0,4386	1,899	—	9753,4
0,1197	0,4614	1,848	—	9728,7
0,2525	0,4709	2,258	—	8741,7
0,2055	0,4777	2,144	99,0	9724,7
$\overline{\Delta U_c} = -9732,4 \pm 14,0$ кал/г				

ности условий это приводило к разогреву калориметра с веществом до температуры плавления и плавлению части образца. В связи с этим мы в других опытах после начала кристаллизации специально устраивали адиабатичность. Тогда удавалось закристаллизовать всю массу образца (это требовало от 2 до 3 суток). После кристаллизации образец I снова охлаждали до 60° К и повторяли измерения теплоемкости. При этом расстекловывания уже не наблюдалось, что свидетельствует о полноте предварительной кристаллизации.

Интересно отметить, что при охлаждении I кристаллизация переохлажденной жидкости начиналась всякий раз при остановке охлаждения ее в интервале температуры $151-158^\circ$ К. Остановка охлаждения за пределами этого интервала не приводила к кристаллизации.

Разрыв на кривой $C_p=f(T)$ кристаллического образца I обусловлен плавлением. В опытах по определению температуры плавления $T_{пл}$ найдены $T_{пл}$ и температура тройной точки T_0 , равные $176,54 \pm 0,05^\circ$ К и $176,80 \pm 0,05^\circ$ К соответственно. Энタルпия плавления $\Delta H_{пл}^0$ определена в нескольких опытах методом непрерывного ввода теплоты [10]: $\Delta H_{пл}^0 = 2539 \pm 5$ кал/моль. Обращают на себя внимание сравнительно большие величины $\Delta H_{пл}^0$ и энтропии плавления $\Delta S_{пл}^0$, равной $14,4 \pm 0,3$ э. ед, а также нулевой энтропии стекла S_0^0 и разности нулевых энталпий стекла H_c^0 и кристалла H_k^0 :

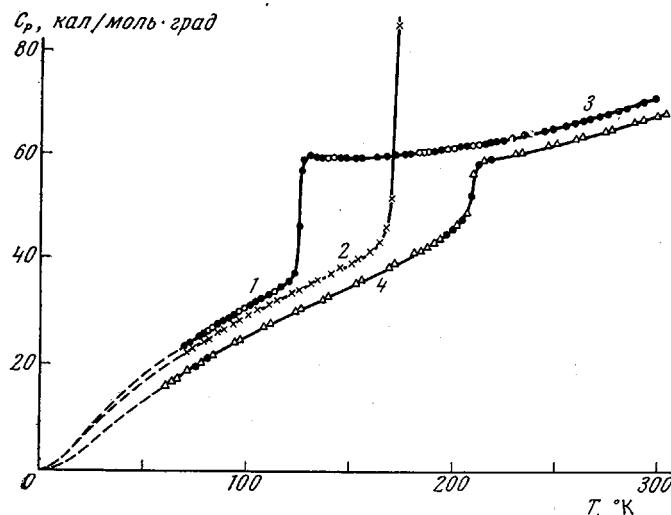
$S_0^0 = 5,5 \pm 0,1$ э. ед и $H_c^0 - H_k^0 = 1359 \pm 3$ кал/моль. Последние величины рассчитаны по уравнениям

$$S_0^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} (C_{p,k} - C_{p,a}) d \ln T + \Delta S_{\text{пл}}^0 \quad (3)$$

и

$$H_c^0 - H_k^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} (C_{p,k} - C_{p,a}) dT + \Delta H_{\text{пл}}^0, \quad (4)$$

где $C_{p,k}$ и $C_{p,a}$ — температурная зависимость теплоемкости кристаллического и аморфного образцов I соответственно. Интегралы в уравнениях (3) и (4) вычислены графическим интегрированием соответствующих кривых



Теплоемкость стеклообразного (1), кристаллического (2) и жидкого N-(β-триметилсилилэтил)этilenимина (3) и поли-N-(β-триметилсилилэтил)этilenимина (4). Различные точки — экспериментальные значения C_p , полученные в разных сериях измерений

$C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$. Для экстраполяции экспериментальных кривых $C_p = f(T)$ стекла и кристалла к $T=0^\circ$ К были подобраны соответствующие уравнения — линейные комбинации функций теплоемкости Дебая и Эйнштейна

$$C_{p,a} = 3 \left[3D \left(\frac{120}{T} \right) \right] + 2E \left(\frac{120}{T} \right) + 5E \left(\frac{240}{T} \right) + 21E \left(\frac{580}{T} \right) \quad (5)$$

$$C_{p,k} = 3 \left[3D \left(\frac{120}{T} \right) \right] + 2E \left(\frac{120}{T} \right) + 14E \left(\frac{385,8}{T} \right) \quad (6)$$

Они описывают экспериментальные значения $C_{p,a}$ и $C_{p,k}$ с точностью 0,2% в интервале температур 70—100° К. Принимали, что с той же точностью они воспроизводят $C_p = f(T)$ и в области 0—70° К.

Сравнительно большие значения величин $\Delta H_{\text{пл}}^0$, $\Delta S_{\text{пл}}^0$, S_0^0 и $H_c^0 - H_k^0$, конечно, обусловлены большим различием в энергии взаимодействия и упорядоченности пространственного распределения молекул в кристаллическом и аморфном состоянии образца I.

Температурная зависимость теплоемкости II (рисунок, кривая 4) монотонна ниже и выше области стеклования; $T_c = 207,5 \pm 0,5^\circ$ К. Расстекловывание проходит в относительно узком интервале температуры ($\sim 10^\circ$). Скачок теплоемкости при расстекловывании составляет 12,6 кал/моль·град.

Кривая $C_p=f(T)$ полимера экстраполирована к 0° К по специальному подобранному двухпараметровому уравнению Тарасова

$$C_{1(3)}=7 \left\{ D_1 \left(\frac{505,5}{T} \right) - 0,2 \left[D_1 \left(\frac{101,1}{T} \right) - D_3 \left(\frac{101,1}{T} \right) \right] \right\}, \quad (7)$$

где D_1 и D_3 — символы функций теплоемкости Тарасова и Дебая соответственно. Уравнение (7) описывает экспериментальные значения теплоемкости с точностью 0,2% в интервале 60—80° К.

Таблица 2

Термодинамические функции I и II

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p,$ кал/моль·град	$H_T^0 - H_0^0,$ ккал/моль	$S_T^0,$ кал/моль·град	$- (G_T^0 - H_0^0),$ ккал/моль
N-(β- trimethylsilylэтил) этиленимин				
Кристаллическое состояние				
50	16,90	0,3828	11,95	0,2148
100	29,34	1,548	27,59	1,212
150	39,42	2,278	41,48	2,945
Жидкое состояние				
176,54	60,7	6,93	62,7	4,137
200	61,9	9,37	70,3	5,70
250	66,0	11,6	84,5	9,58
300	71,9	15,0	97,1	14,1
Стеклообразное состояние				
50	18,14	0,3998	17,94	0,4972
100	30,72	1,628	34,46	1,818
120	35,80	2,291	40,50	2,569
Переохлажденная жидкость				
130	59,7	2,780	44,40	2,992
150	59,8	3,973	52,9	3,967
Поли-N-(β- trimethylsilylэтил) этиленимин				
Стеклообразное состояние				
50	12,96	0,2747	8,500	0,1504
100	25,42	1,254	21,55	0,904
200	45,90	4,781	45,29	4,268
Жидкое состояние				
250	63,2	7,72	58,3	6,850
300	68,7	11,01	70,3	10,08

В табл. 2 приведены усредненные значения C_p и термодинамические функции $H_T^0 - H_0^0$, S_T^0 и $G_T^0 - H_0^0$ для мономера и полимера. Функции $H_T^0 - H_0^0$ и S_T^0 рассчитывали графическим интегрированием кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ соответственно, а $G_T^0 - H_0^0$ — по уравнению

$$G_T^0 - H_0^0 = (H_T^0 - H_0^0) - TS_T^0 \quad (8)$$

Для стеклообразного I в табл. 2 приведена абсолютная энтропия, так как при расчете S_T^0 учитывали S_0^0 стекла. Энтропию полимера при 0° К S_0^0 принимали равной нулю. В экспериментальных и теоретических работах [11, 12] было показано, что S_0^0 аморфных полимеров весьма мала.

Изменения термодинамических функций при полимеризации приведены в табл. 3. $\Delta H_{\text{пол}}^0$ при $P=1$ ат и $T=298^\circ\text{K}$ рассчитана по разности энтальпий сгорания мономера и полимера $\Delta H_{\text{пол}}^0 = -28,5 \pm 2,2$ ккал/моль.

При указанных условиях мономер и полимер находятся в жидком состоянии. $\Delta S_{\text{пол.}}^0$ рассчитаны как разности энтропий полимера и мономера при соответствующих температурах (табл. 2).

Значения $\Delta H_{T,\text{пол.}}^0$ вычислены из ΔH_{298}^0 по формуле Кирхгоффа. Как видно из табл. 3, термодинамически разрешено непосредственное превращение мономера в полимер во всей изученной области температур.

Таблица 3

Изменения термодинамических функций при полимеризации I

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_{\text{пол.}}^0, \text{ккал/моль}$	$-\Delta S_{\text{пол.}}^0, \text{кал/моль}\cdot\text{град}$	$-\Delta G_{\text{пол.}}^0, \text{ккал/моль}$
Стеклообразный мономер \rightarrow стеклообразный полимер			
50	26,0	9,44	25,5
100	26,2	12,9	24,9
Кристаллический мономер \rightarrow стеклообразный полимер			
50	24,6	3,45	24,4
100	24,8	6,04	24,2
176,54	25,1	8,37	23,7
Жидкий мономер \rightarrow стеклообразный полимер			
176,54	27,7	22,8	23,7
200	28,1	25,0	23,1
Жидкий мономер \rightarrow жидкий полимер			
250	28,3	26,2	21,7
300	28,5	26,8	20,5

Константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия, найденная из уравнения изотермы реакции

$$\Delta G_{\text{пол.}}^0 = -RT \ln K, \quad (9)$$

оказалась равной $8,6 \cdot 10^{14}$, а соответствующая ей величина равновесной концентрации мономера $[M] = 0,12 \cdot 10^{-14}$ при 300°K . Из этого ясно, что процесс практически полностью сдвинут в сторону образования полимера.

Как видно, $\Delta H_{\text{пол.}}^0 < 0$ и $\Delta S_{\text{пол.}}^0 < 0$. Это означает, что мономер имеет верхнюю предельную температуру полимеризации $T_{\text{пред.}}$. Оценка ее по пересечению кривых $\Delta H_{\text{пол.}}^0 = f(T)$ и $T \cdot \Delta S_{\text{пол.}}^0 = f(T)$ приводит к величине $\sim 1100^\circ\text{K}$, что, конечно, намного выше температуры начала термической деструкции полимера.

Из данных табл. 3 следует, что $\Delta H_{\text{пол.}}$ вносит основной вклад в $\Delta G_{\text{пол.}}^0$ и мало изменяется в области температуры 50 – 300°K . В процессе I \rightarrow II разрывается одна связь C–N в этилениминном цикле и образуется одна связь C–N в повторяющейся группе полимера. Кроме того, мономер и полимер при стандартной температуре являются жидкими. Следовательно, в основном энталпия полимеризации определяется энергией напряжения трехчленного цикла, в которую, в частности, входит и разность энергий связи C–N в цикле мономера и в повторяющейся группе полимера. Энергия напряжения цикла в циклопропане и окиси этилена составляет $\sim 27,5$ и $28,0 \text{ ккал/моль}$ соответственно [13]. В основном, эта величина обусловлена тем, что гибридные атомные орбитали атомов, образующих цикл, изогнуты (образуют между собой углы 104°), что уменьшает степень перекрывания их [14].

Исходя из изложенного можно считать, что найденная величина энталпии полимеризации I ($-28,5 \pm 2,2$ ккал/моль) одновременно является хорошей оценкой энергии напряжения этилениминного цикла I (с обратным знаком). Следовательно, энергия напряжения цикла в циклопропане, окиси этилена и этиленимине имеет близкие значения.

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

Поступила в редакцию
26 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембцицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Химия этиленимина, «Наука», 1966.
2. Н. С. Намёткин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Докл. АН СССР, 158, 404, 1964.
3. Н. С. Намёткин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Г. Л. Камнева, Г. И. Деренковская, М. Э. Кузовкина, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 865.
4. Н. С. Намёткин, И. А. Грушевенко, В. Н. Перченко, Докл. АН СССР, 162, 347, 1965.
5. М. С. Шарафутдинов, Диссертация, 1971.
6. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 199, 835, 1971.
7. Р. Ф. Смирнов, Б. И. Тихомиров, Т. В. Маринченко, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., A15, 740, 1973.
8. Н. С. Намёткин, М. С. Шарафутдинов, В. Н. Перченко, Г. В. Сорокин, А. Я. Сидериду, Докл. АН СССР, 189, 1264, 1969.
9. П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1966, вып. 2, стр. 332.
10. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Изд-во МГУ, 1966, ч. II, стр. 356.
11. E. Passaglia, H. K. Kevozkan, J. Appl. Phys., 34, 90, 1963.
12. I. Gutzow, Z. phys. Chem., 221, 153, 1963.
13. H. Savada, J. Macromolec. Sci., C5, 151, 1970.
14. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», 1965, стр. 231.