

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1975

УДК 541.64:536.6:547.345

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

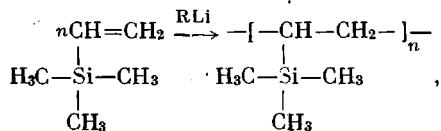
*И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова,  
Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский,  
Е. Г. Кипарисова*

Для области температур 50–300° К определены термодинамические параметры процесса: винилтритриметилсилан (ВТМС) → поливинилтриметилсилан (ПВТМС). Обнаружено, что при 300° К  $\Delta H^0 = -17,8$  ккал/моль,  $\Delta S^0 = -22,9$  кал/моль·град,  $\Delta G^0 = -10,9$  ккал/моль (ВТМС – жидкий, ПВТМС – стеклообразный). При той же температуре константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия  $K = 8,8 \cdot 10^6$ . Измерены термодинамические характеристики ВТМС и ПВТМС:  $C_p$  в области 60–300° К,  $p$  ( $top$ ) =  $f(T)$  и энталпия сгорания ПВТМС:  $-1083,2 \pm 1,8$  ккал/моль. Рассчитаны  $H_T^0 - H_0^0$ ,  $S_T^0$  и  $G_T^0 - H_0^0$  в области 0–300° К для мономера и полимера.

Известно, что винилтриалкил(арил)силаны полимеризуются с раскрытием двойной связи винильной группы в присутствии металлического лития и его органических производных [1, 2]. Процессы полимеризации их протекают по типу «живущих» цепей и приводят к образованию высокомолекулярных растворимых карбоцепных кремнийуглеводородных полимеров.

Поливинилтриоргансиланы легко перерабатываются в пленки и волокна [3, 4], обладают высокой селективной проницаемостью по отношению к ряду газов [5], высокими диэлектрическими характеристиками [6] и другими ценными техническими свойствами.

Данное исследование посвящено изучению термодинамики полимеризации первого представителя этого класса мономеров – винилтриметилсилана (ВТМС), полимеризующегося по следующей схеме:



где  $n=100-10\,000$ .

Знание термодинамических критериев этого процесса представляется важным при разработке технологии промышленного производства поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Для определения термодинамических характеристик измерена температурная зависимость теплоемкости ВТМС и ПВТМС, определена стандартная энталпия сгорания ПВТМС, измерена температурная зависимость давления пара ВТМС.

Для измерения теплоемкости  $C_p$  в области 60–300° К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика измерений описаны в работе [7]. Такая методика гарантировала отсутствие систематической ошибки и абсолютную точность измерений  $C_p$  в пределах 0,5%.

Образцы ВТМС и ПВТМС приготавливали по методикам, описанным в [8] и [3] соответственно.

Элементный анализ образца ВТМС дал следующие результаты.

Найдено, %: С 59,30, Н 12,00, Si 27,52. Вычислено, %: С 59,91, Н 12,07, Si 28,02.

Для ПВТМС найдено, %: С 59,31, Н 12,10, Si 27,30. Вычислено, %: С 59,91, Н 12,07, Si 28,02.

Хроматографически в образце ВТМС найдено 0,15 вес. % примесей.

Калориметрическое определение чистоты по депрессии температуры плавления ВТМС показало наличие в образце 0,33 мол. % примесей, не образующих с ним твердого раствора. Температура плавления ВТМС составляла  $141,65 \pm 0,05$  К, депрессия ее – 0,072°. Энталпию плавления ВТМС определяли методом непрерывного ввода теплоты в трех опытах и она составляла  $1830 \pm 9$  ккал/моль.

ПВТМС несколько раз переосаждали метанолом из растворов в толуоле, а затем высыпывали до постоянного веса. Молекулярный вес ПВТМС, определенный методом светорассеяния, составлял  $7,55 \cdot 10^5$ . Рентгеноструктурное исследование образца ПВТМС показало, что он полностью аморфный.

Навески изучавшихся веществ составляли ~10 г. Термовое значение калориметра не превышало 50% суммарной теплоемкости системы (калориметра с веществом). Охлаждение калориметра с ВТМС и ПВТМС от комнатной температуры до 60° К проводили со скоростью 2 град/мин. Теплоемкость измеряли непрерывно, т. е. конечный период первого опыта служил начальным периодом второго и т. д. Подъем температуры в главном периоде составлял 3–3,5°, для ВТМС в двух сериях измерений получено 100 экспериментальных значений теплоемкости, для ПВТМС – 70.

Из рисунка видно, что отклонения экспериментальных значений теплоемкости от усредняющих кривых не превышает 0,3%. Разрыв кривой  $C_p=f(T)$  ВТМС при  $T=141,6$  К обусловлен плавлением. В остальном зависимость  $C_p=f(T)$  не имеет каких-либо особенностей. Теплоемкость ПВТМС плавно возрастает с увеличением температуры, причем в интервале 250–300° К зависимость  $C_p=f(T)$  прямолинейна, ниже – вплоть до температуры начала измерений – она несколько выпукла относительно абсциссы, причем наибольшее отклонение от прямолинейности функции (3 ккал/моль·град) наблюдается при 150° К. Подобные явления связывают обычно с вкладом в теплоемкость эффекта, который дают заторможенные вращения различных боковых групп [9]. В данном случае можно предположить, что это отклонение  $C_p=f(T)$  от прямолинейности связано с возбуждением заторможенного вращения группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Для расчета термодинамических функций в области 0–60° К кривые  $C_p=f(T)$  ВТМС и ПВТМС экстраполировали по специально подобранным уравнениям.

Путем графического интегрирования функций  $C_p=f(T)$  и  $C_p=f(\ln T)$  вычислили функции  $H^\circ_T - H^\circ_0$ ,  $S^\circ_T$  и  $G^\circ_T - H^\circ_0$ . В расчетах было принято, что для полимера  $S^\circ_0 = 0$ . Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций представлены в табл. 1.

Изменение энталпии в процессе полимеризации ВТМС рассчитано по разности стандартных энталпий сгорания ВТМС и ПВТМС ( $\Delta H^\circ_{298} = -17,8 \pm 1,9$  ккал/моль). Стандартная энталпия сгорания жидкого ВТМС  $\Delta H^\circ_c(\text{ж})$ , по данным Гаджиева и сотр. [10], составляет  $-1101,0 \pm 0,7$  ккал/моль. Мольная энталпия сгорания аморфного ПВМТС  $\Delta H^\circ_c(\text{т})$  определена авторами в изотермическом калориметре с бомбой  $\Delta H^\circ_c(\text{т}) = -1083,2 \pm 1,8$  ккал/моль. Энталпии сгорания ВТМС и ПВМТС приведены с удвоенными среднеквадратичными ошибками. Сжигали продукт трех синтезов. Для полноты сгорания вещества (~0,05 г) вместе с ним в тигель помещали парафин (~0,54 г),  $\Delta H^\circ_c$  которого была предварительно определена и составляла  $-11\ 169 \pm 8$  ккал/г. Рентгенографически установлено, что при сгорании ПВТМС образуется аморфная  $\text{SiO}_2$ . В газообразных продуктах сгорания определяли  $\text{CO}_2$ . Полнота сгорания, по данным анализа, составляла 99,8–100%. Термовой эквивалент калориметра, установленный по эталонной бензойной кислоте, был равен  $3415 \pm 15$  ккал/град. Суммарное количество теплоты, выделяющееся в опытах, было в пределах 6600–6700 ккал. При расчете  $\Delta H^\circ_c(\text{т})$  вводили поправки на полноту сгорания, теплообмен (по формуле Реньё-Пфаундлера), теплоту образования азотной кислоты (6–8 ккал), теплоту сгорания нити (7–8 ккал) и парафина (6000 ккал), а также на приведение результатов к стандартным условиям.

Таблица 1

## Термодинамические функции ВТМС и ПВТМС

| $T, ^\circ\text{K}$  | $C_p, \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$ | $H_T^0 - H_0^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | $S_T^0, \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$ | $-(G_T^0 - H_0^0), \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ |
|----------------------|---|--|---|---|
| Кристаллический ВТМС |   |  |   |   |
| 50                   | 12,10   | 0,270  | 8,41  | 0,150   |
| 100                  | 22,2  | 1,130  | 19,9  | 0,863   |
| 141,6                | 30,2  | 2,22   | 29,0  | 1,88  |
| Жидкий ВТМС          |   |  |   |   |
| 141,6                | 41,7  | 4,05   | 41,9  | 1,88  |
| 150                  | 41,9  | 4,40   | 44,3  | 2,25  |
| 200                  | 43,4  | 6,53   | 56,5  | 4,77  |
| 250                  | 45,6  | 8,76   | 66,4  | 7,84  |
| 300                  | 47,4  | 11,0   | 74,9  | 11,40   |
| Стеклообразный ПВТМС |   |  |   |   |
| 50                   | 10,95   | 0,144  | 7,72  | 0,141   |
| 100                  | 20,2  | 1,035  | 18,35   | 0,795   |
| 150                  | 28,0  | 2,26   | 28,2  | 1,960   |
| 200                  | 32,6  | 3,79   | 36,9  | 3,59  |
| 250                  | 37,3  | 5,53   | 44,7  | 5,64  |
| 300                  | 43,0  | 7,54   | 52,0  | 8,05  |

Таблица 2

## Термодинамические параметры полимеризации ВТМС

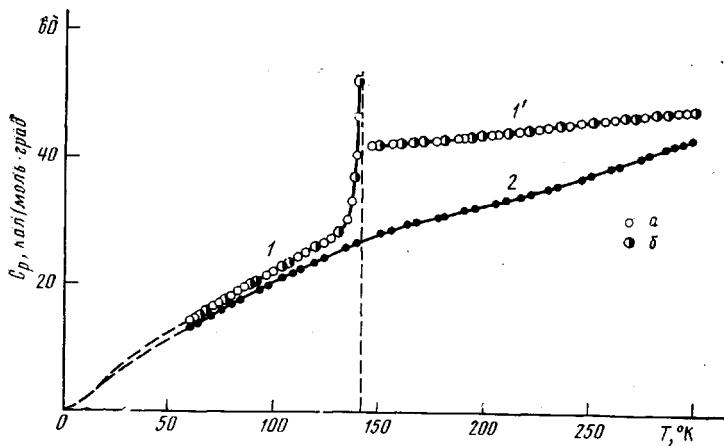
| $T, ^\circ\text{K}$                             | $-\Delta H^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | $-\Delta S^0, \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$ | $-\Delta G^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ |
|---|--|---|--|
| ВТМС (кристаллический) → ПВТМС (стеклообразный) |  |   |  |
| 50  | 14,4   | 0,69  | 14,3   |
| 100   | 14,4   | 1,60  | 14,2   |
| ВТМС (жидкий) → ПВТМС (стеклообразный)          |  |   |  |
| 150   | 16,4   | 16,1  | 14,2   |
| 200   | 17,0   | 19,6  | 13,1   |
| 250   | 17,5   | 21,7  | 12,1   |
| 300   | 17,8   | 22,9  | 10,9   |
| ВТМС (газ) → ПВТМС (стеклообразный)             |  |   |  |
| 300   | 25,0   | 47,0  | 10,9   |

Для расчета термодинамических критериев полимеризации ВТМС в состоянии идеального газа использовали значение энталпии испарения ВТМС, равное  $7240 \pm 40 \text{ кал/моль}$ . Эта величина вычислена по данным о температурной зависимости давления пара ВТМС, измеренной статическим методом с использованием тензиметра, в интервале температуры 290–315° К. Перед началом измерений ВТМС, приготовленный по методике [8], подвергали тщательной дегазации. Экспериментальные данные о давлении пара (*тор*) в указанном интервале температуры описываются уравнением (1) с точностью около 0,05 %

$$\lg p = 7,750 - \frac{1580}{T}$$

В табл. 2 приведены вычисленные термодинамические параметры процесса полимеризации BTMC.

По величине  $\Delta G^0$  для 300° К рассчитаны константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия  $K=8,8 \cdot 10^6$  и равновесная концентрация мономера в системе BTMC  $\rightarrow$  ПВТМС:  $[M]=1,14 \cdot 10^7$  мол. долей. Таким образом равновесие процесса практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера.



Теплоемкость кристаллического (1) и жидкого (1') винилтри-  
метилсилана и теплоемкость поливинилtrimетилсилана (2): *a* –  
первая, *б* – вторая серия измерений

Для полимеризации BTMC  $\Delta H^0 < 0$  и  $\Delta S^0 < 0$ . Это означает, что BTMC имеет верхнюю предельную температуру полимеризации  $T_{\text{пред}}$ , которую определяли по точке пересечения кривых  $\Delta H^0 = f(T)$  и  $T \cdot \Delta S^0 = f(T)$ , и она оказалась равной 850° К. Ясно, что  $T_{\text{пред}}$  много выше температуры начала термической деструкции ПВТМС.

В табл. 3 сопоставлены термодинамические критерии полимеризации этилена и BTMC. Как видно, они сравнительно близки, а  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$  совпадают в пределах экспериментальных ошибок их определений. Ввиду этого можно предположить, что энергия диссоциации связи C=C в BTMC, вероятно, такая же, как в этилене (130 ккал), а энергию диссоциации свя-

Таблица 3

Термодинамические критерии полимеризации  
газообразных этилена и винилtrimетилсилана  
при 300° К в аморфные полимеры

| Мономеры    | $-\Delta H^0$ ,<br>ккал/моль | $-\Delta S^0$ ,<br>кал/моль·<br>град | $-\Delta G^0$ ,<br>ккал/моль |
|-------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| Этилен [13] | 24,7                         | 41,7                                 | 12,4                         |
| BTMC        | 25,0                         | 47,0                                 | 10,9                         |

зи Si—C в BTMC приблизительно можно приравнять к энергии диссоциации той же связи в тетраметилсилане (66 ккал). Кроме того, надо полагать, что взаимное отталкивание группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , как и в других полимерах монозамещенных алканов, занижает  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$  на  $\sim 1$  ккал [11].

В заключение отметим, что энтропия полимеризации жидкого BTMC при 300° К ( $-22,9$  э.ед.) на 3–6 э.ед. меньше, чем  $\Delta S^0$  большинства винильных мономеров (26–29 э.ед.). Возможно это связано с некоторой ассоциацией молекул BTMC в жидким состоянии. Этому предположению соот-

ветствует и то, что экспериментально найденная энталпия парообразования ВТМС на 350 кал/моль больше соответствующей величины, рассчитанной по правилу Трутонса. Кроме того, возможность ассоциации подтверждается результатами работы [12].

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Топчиев, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Цю Сяо Пей, Н. А. Кузьмина, Авт. свид. 162531, 1962; Бюлл. изобретений, 1964, № 10; Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарьян, J. Polymer Sci., C4, 1053, 1964.
2. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., 7, 185, 1965.
3. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, 166, 1118, 1966.
4. Франц. пат. 1862505.
5. Франц. пат. 1567175.
6. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Сб. Кремнийорганические соединения, НИИТЭХим, 1967, вып. 3, стр. 135.
7. П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химич. технол., Горький, 1966, вып. 1, стр. 332.
8. R. Nagel, H. Post, J. Organ. Chem., 17, 1379, 1952.
9. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестник ЛГУ, 16, 65, 1958.
10. S. N. Hajiev, H. G. Nurullaev, M. J. Agarunov, III International Conference on Chemical Thermodynamics, Vienna, 1973.
11. Hideo Sawada, J. Macromolec. Sci., C3, 345, 1969.
12. Э. Р. Бабич, М. В. Позднякова, И. И. Карелова, В. Н. Вдовин, Н. С. Наметкин, Химия гетероциклич. соед., 6, 736, 1969.
13. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технол., Горький, вып. 2, 1972, стр. 68.