

зации, вместо короткоживущих продуктов фотолиза ДБТС зависимости изомеризации *цис*-полибутадиена от магнитного поля обнаружено не было. Очевидно, в процессе *цис-транс*-перехода существенную роль играет реакционная способность радикала на стадии образования промежуточного комплекса. Одновременное применение двух типов сенсибилизаторов — ДБТС и стабильных радикалов — значительно снижает эффект влияния магнитного поля, что можно объяснить рекомбинацией короткоживущих и стабильных радикалов.

Механизм действия магнитного поля на изомеризацию нуждается в дальнейших исследованиях. Вероятно, имеет место обычный механизм изомеризации через промежуточный комплекс из изомеризующихся молекул и свободного радикала — продукта фотолиза ДБТС.

В комплексе происходит разрыв и регенерация C=C-связи в *транс*-положении с синглет-триплетными переходами в радикальных парах [5]. Роль магнитного поля состоит в дополнительном снятии S—T-вырождения энергией зеемановского взаимодействия в добавление к имеющимся спин-орбитальному и обменному взаимодействиям и увеличении вероятности *цис-транс*-изомеризации через триплетное состояние по адиабатическому пути. Механизм подобных реакций обсуждается в [8—11].

Авторы признательны В. А. Кабанову за интерес к работе.

Всесоюзный научно-исследовательский и
конструкторско-технологический институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
1 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. М. Голуб, Сб. Химические реакции полимеров, т. 1, «Мир», 1967.
3. И. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долголос, Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская, Высокомолек. соед., A9, 645, 1967.
4. А. Л. Бучаченко, Л. В. Рубин, Э. Г. Розанцев, Кинетика и катализ, 9, 915, 1968.
5. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
6. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, «Наука», 1974.
7. К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова, Сб. Колебательные и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1965.
8. F. Adrian, Chem. Phys. Letters, 10, 70, 1971.
9. П. А. Соколик, Е. Л. Франкевич, Успехи физ. наук, 111, 261, 1973.
10. К. М. Салихов, Ф. С. Сарваров, Р. З. Сагдеев, Ю. Н. Молин, Кинетика и катализ, 16, 279, 1975.
11. Р. З. Сагдеев, Т. В. Лешина, М. А. Камха, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2128.

УДК 541.64 : 547.1'128 : 536.7

ЭНТАЛЬПИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Б. В. Лебедев, Н. К. Лебедев, Л. Я. Цветкова,
И. Б. Рабинович

В связи с разработкой промышленной технологии синтеза поливинилтриметилсилана (ПВТМС) путем анионной полимеризации в присутствии лития или его алкильных соединений [1] винилтриметилсилана (ВТМС) в работе [2] были определены термодинамические характеристики процесса полимеризации ВТМС по экспериментально найденным характеристикам полимера и мономера [3].

Данная работа предпринята с целью более точного определения энталпии полимеризации ВТМС $\Delta H_{\text{п}}^0$ — важнейшей термодинамической харак-

теристики процесса. Кроме чисто технологического, она представляет также научный интерес в связи с возможностью оценки на ее основе энергии стабилизации молекулы ВТМС вследствие $(p - d)_\pi$ -взаимодействия [4].

В экспериментах применяли изотермический калориметр типа Метьюза [5], конструкция и методика работы которого подробно описаны в [6]. Здесь отметим только, что в этом приборе энталпия реакции определяется по массе теплообменной жидкости, испарившейся при ее нормальной температуре кипения вследствие поглощения теплоты, выделившейся в реакционном сосуде. В качестве теплообменной жидкости использовали тщательно очищенный четыреххлористый углерод. Для проверки надежности работы прибора полностью воспроизвели прецизионные опыты Джоши [5] по измерению энталпии радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола, выполненные в калориметре такого же типа. Ниже приведены среднеарифметические результаты, соответственно 8 и 10 отдельных измерений $\Delta H_{\text{п}}^0$ MMA и стирола при 350° К и 101,325 кПа и указана среднеквадратичная ошибка измерений, так же как и в работе [5]. Результаты, полученные нами и Джоши, совпадают в пределах ошибок измерений. Кроме того, наши данные с точностью $\pm 1\%$ согласуются со значениями $\Delta H_{\text{п}}^0$ MMA и стирола, полученными другими методами [7]. Ввиду этого мы полагаем, что точность измерения $\Delta H_{\text{п}}^0$ в примененном нами калориметре находится в пределах $\pm 1\%$.

Мономеры	MMA	Стирол
$-\Delta H_{\text{п}}^0, \text{Дж/моль:}$		
данные авторов	55,7±1,1	69,4±0,8
» работы [5]	55,6±0,46	69,2±1,0

Использованный в опытах ВТМС готовили, как в работе [1], он имел т. кип. 327,8° К при 98 кПа, n_D^{20} 1,3903 совпадал со значением из работы [1]. По данным элементного анализа ВТМС содержал (вес. %): С 59,30, Н 12,00, Si 27,52; вычислено по формуле $C_5H_{12}Si$: С 59,91, Н 12,07, Si 28,02. Образец ВТМС хранили под аргоном особой чистоты, над сорбентом марки «Sorben Kärleargny typ 4 Å».

Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах объемом 2–3 см³, с инициатором α -C₄H₉Li, приготовленным по способу [8]. Все операции по приготовлению реакционных смесей (ВТМС — α -C₄H₉Li) и наполнению ампул выполняли с помощью специальной стеклянной аппаратуры в среде аргона по методике [9]. Запаянные ампулы с реакционной смесью помещали в жидкий азот и оставляли в нем до начала калориметрических опытов, методика которых не отличалась от описанной авторами [6].

Степень превращения ВТМС в ПВТМС α определяли следующим образом. После завершения полимеризации содержимое ампулы растворяли в смеси 85 об. % бензола и 15 об. % циклогексана с несколькими каплями метанола. Растворители квалификации х. ч. предварительно переконденсировали в вакууме. Раствор помещали в колбу, доведенную до постоянного веса, и посредством вакуумной переконденсации при комнатной температуре отделяли растворитель и не вступивший в реакцию мономер.

Степень превращения (%) рассчитывали по формуле

$$\alpha = 100 \frac{m'}{m}, \quad (1)$$

где m и m' — исходная масса мономера и масса образовавшегося полимера соответственно. Образовавшийся ПВТМС содержал (вес. %): С 60,4, Н 12,5, Si 27,7 (по формуле $C_5H_{12}Si$: С 59,91, Н 12,07, Si 28,02). В ИК-спектре полимера (прибор ИК-20) имелись полосы поглощения, использованные в работе [1] для идентификации ПВТМС, а полоса, соответствующая связи C=C, отсутствовала. По данным рентгеноструктурного анализа полученный ПВТМС был аморфным. Средневязкостную молекулярную массу ПВТМС определяли по вязкости бензольных растворов; она составила $7,55 \cdot 10^5$. Продолжительность полимеризации ($9,0 - 11,5 \cdot 10^3$ сек).

Энталпию полимеризации ВТМС вычисляли по формуле

$$\Delta H_{\text{п}}^0 = \frac{A \cdot 100}{\alpha} \cdot \Delta H_{\text{п}}^0 M, \quad (2)$$

где A — масса испарившейся жидкости, г (точность определения $\pm 0,015$ г); $\Delta H_{\text{п}}^0$ — энталпия испарения CCl₄, равная 194,8 Дж/г [5]; M — молекулярная масса мономера. Исходные данные и результаты опытов приведены в табл. 1.

В табл. 2 сравниваются $\Delta H_{\text{п}}^0$ этилена и ВТМС. Пересчет $\Delta H_{\text{п}}^0$ ВТМС от 350 к 150° К произведен по формуле Кирхгоффа, а пересчет той же ве-

Таблица 1

Данные опытов по измерению ΔH_{π}^0 ВТМС при 350°К, 101,325 кПа

Навеска ВТМС, г	[C ₄ H ₉ Li], моль/л	α , %	Количество выделившейся теплоты, Дж	$-\Delta H_{\pi}^0$, кДж/моль
1,8610	0,30	90,7	1113,3	66,11
1,7869	0,30	90,7	1076,8	66,53
1,8053	0,05	94,5	1131,6	66,53
1,7347	0,05	92,5	1058,6	66,12
0,8668	0,05	91,3	529,3	66,95
1,2009	0,30	92,1	724,0	66,69
0,9477	0,10	80,8	511,0	66,95
1,0085	0,10	84,5	577,9	67,78
0,7051	0,10	81,2	377,2	66,11
0,8180	0,10	82,6	450,2	66,95
Среднее значение				66,5±0,59 *

* Указана среднеквадратичная ошибка.

Таблица 2

Энтальпии полимеризации этилена и ВТМС *

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_{\pi}^0, \text{кДж/моль}$		$-\Delta(\Delta H_{\pi}^0), \text{кДж/моль}$
	этилен [10, 11]	ВТМС	
Мономер (к) → полимер (с)			
100	83,4	51,8	31
Мономер (ж) → полимер (с)			
150	88,6	60,4	23
Мономер (г) → полимер (с)			
300	107,6	96,4	11

* к — кристаллический, ж — жидкий, г — газообразный, с — стеклообразный.

Таблица 3

Термодинамические параметры полимеризации ВТМС

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta C_p^0$, Дж/моль·град	$-\Delta H_{\pi}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{\pi}^0$, Дж/моль·град	$-\Delta G_{\pi}^0$, кДж/моль
Мономер (к) → полимер (с)				
50	4,81	51,5	2,89	51,4
100	8,37	51,8	6,69	51,1
Мономер (ж) → полимер (с)				
150	58,2	60,4	67,4	59,4
200	45,2	62,9	82,0	46,5
300	18,4	66,1	95,8	37,4
Мономер (г) → полимер (с)				
300	-	96,4	197	37,4

* ΔC_p^0 — разность теплоемкостей полимера и мономера.

личины для жидкого мономера к величинам для кристаллического и газообразного вещества — с учетом энталпий фазовых переходов.

Приведенные в табл. 2 энталпии полимеризации представляют собой суммы энталпий собственно процессов полимеризации и энталпий переходов из одного физического состояния в другое. Однако можно принять, что разность энергии межмолекулярного взаимодействия кристаллических ВТМС и этилена менее чем на несколько килоджоулей на моль отличается от соответствующей разности для стеклообразных ВТМС и этилена. Ввиду этого рассчитанную разность энталпий предполагаемых процессов превращения указанных мономеров в кристаллическом состоянии в стеклообразные полимеры (табл. 2, 100° К, 31 кДж/моль) с точностью нескольких килокалорий на моль следует считать разностью суммарных измерений энергии разрыва химических связей при указанных процессах полимеризации. В этом случае обсуждаемая разность 31 кДж/моль может быть обусловлена только энергией ($p - d$)_π-сопряжения в молекуле ВТМС. Суммарную ошибку этой величины, связанную с погрешностями измерений, расчетов и допущений, мы оценивали как ± 5 кДж/моль.

В заключение приводим уточненные термодинамические критерии полимеризации ВТМС (табл. 3), рассчитанные на основе ΔH_{π}^0 , полученной в данной работе, и термодинамических функций ВТМС и ПВТМС, опубликованных в [3].

Для 300° К получено: константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия $K_p = 3,26 \cdot 10^6$, равновесная концентрация мономера $[M]_p = 3,07 \cdot 10^{-6}$ мол. долей; предельная температура полимеризации ВТМС $T_{\text{пред}} \approx 750$ ° К.

Следует отметить, что так как значение ΔH_{π}^0 (300° К) ВТМС, полученное в результате непосредственных измерений (табл. 2), отличается от соответствующего значения той же величины, вычисленного по энталпиям сгорания полимера [3] и мономера [12], на 8 кДж/моль, можно примерно с такой погрешностью считать эти значения энталпий сгорания правильными.

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

Поступила в редакцию
19.IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, 166, 1118, 1966.]
2. Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1973, вып. 1, стр. 17.
3. И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Е. Г. Кипарисова, Высокомолек. соед., A17, 1421, 1975.
4. В. Г. Генчель, А. М. Мосин, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 43, 967, 1969.
5. R. M. Joshi, J. Polymer Sci., 56, 313, 1962.
6. Л. Я. Цветкова, Б. В. Лебедев, Н. К. Лебедев, Ж. физ. химии, 49, 798, 1975.
7. G. E. Ham, Kinetics and mechanisms of polymerization, N. Y., 1969, p. 445.
8. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, т. 1, «Наука», 1971, стр. 107.
9. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., A11, 2067, 1969.
10. Б. В. Лебедев, Диссертация, 1967.
11. В. Е. Островский, В. А. Ходжемиров, Докл. АН СССР, 184, 103, 1969.
12. S. N. Hajiev, 3-rd International Conference on Chemical Thermodynamics. Proceedings of Conference, Vienna, 1973.