

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541.64 : 536.7 : 547 (245+246+316)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИФЕНИЛДИГИДРИДОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ К бис-ЭТИНИЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ ТЕХ ЖЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Лебедев Б. В., Рабинович И. Б., Лебедев Н. К.,
Сладков А. М., Василева Н. А.

В адиабатическом вакуумном калориметре измерена теплоемкость C_p° α,ω -дигидридполивинилендифенилсилила (ПВС), α,ω -дигидридполивинилендифенилгермила (ПВГ) и сополимера (ПВСГ), состоящего из регулярно чередующихся звеньев винилендифенилсилила и винилендифенилгермила в области 7–330° К с точностью 0,2%. Выявлено стеклование и определены температуры стеклования T_c . По полученным данным рассчитаны функции $H_t^\circ - H_0^\circ$, $S_t^\circ - S_0^\circ$, $G_t^\circ - H_0^\circ$, для области 0–330° К; оценены конфигурационные энтропии $S_{\text{конф}}^\circ$. Обсуждаются возможные причины, обусловливающие различия термодинамических свойств изученных полимеров.

В работе [1] сообщалось о синтезе нового класса полимеров по реакции полиприсоединения алкил(арил)силанов или алкил(арил)германов к бис-этинильным производным кремния и германия. Образующиеся линейные полимеры содержат в цепях C=C-связи, чередующиеся с атомами кремния и германия. Это обусловливает наличие полисопряжения вследствие ($p-d$)_n-взаимодействия, приводящего к аномальным электрофизическим свойствам и повышенной термостойкости полимеров [2].

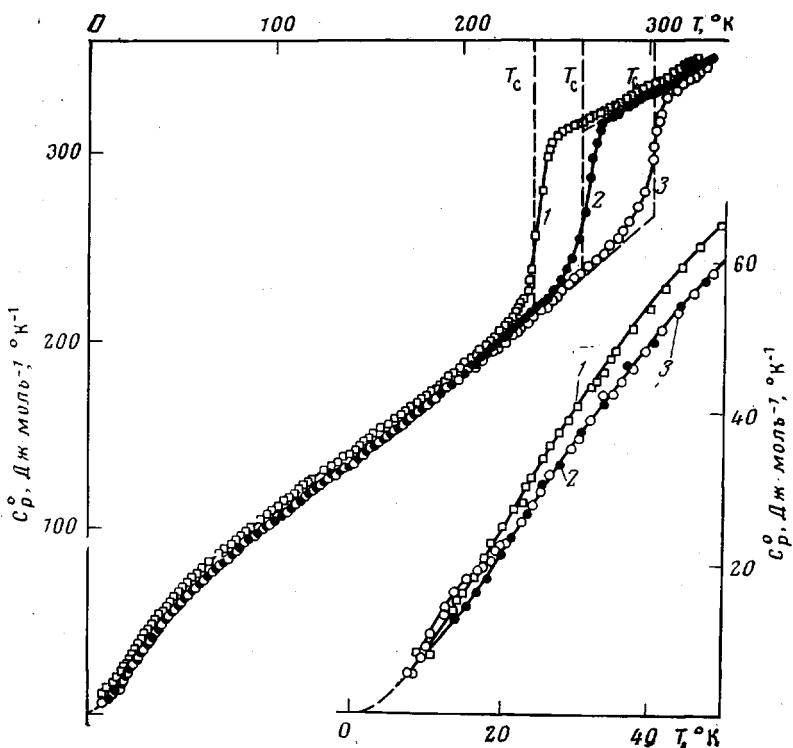
В данной работе изучены термодинамические параметры трех таких полимеров: α,ω -дигидридполивинилендифенилсилила (ПВС), α,ω -дигидридполивинилендифенилгермила (ПВГ) и сополимера (ПВСГ), состоящего из регулярно чередующихся звеньев винилендифенилсилила и винилендифенилгермила. Измерена их теплоемкость в области 7–330° К; выявлено стеклование; рассчитаны функции $H_t^\circ - H_0^\circ$, $S_t^\circ - S_0^\circ$, $G_t^\circ - H_0^\circ$ для области 0–330° К.

ПВС, ПВГ и ПВСГ готовили по методикам, опубликованным в работе [1]. Результаты элементного анализа образцов с точностью 0,5 вес. % соответствовали формальному составу повторяющихся звеньев указанных полимеров: $-\text{[}-(\text{Ph})_2\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{]}-$; $-\text{[}-(\text{Ph})_2\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}-\text{]}-$; $-\text{[}-(\text{Ph})_2\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{Ph})_2\text{Ge}-\text{CH}=\text{CH}-\text{]}-$. Среднечисленные молекулярные массы \bar{M}_n , определенные эзбуллиометрически, составляли 1200, 1400 и 10 000 для ПВС, ПВГ и ПВСГ соответственно. При комнатных температурах ПВС и ПВГ представляли собой очень вязкие жидкости, ПВСГ находился в стеклообразном состоянии.

Для измерения теплоемкости C_p° полимеров использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы подробно описаны в работе [3]. Аппаратура и методика позволяли получать C_p° веществ в жидком и твердом состояниях с точностью 0,2%.

Для ПВС измерения C_p° проводили в области 13–334° К, ПВГ – 8–324° К, ПВСГ – 7–327° К. Для указанных полимеров получено 129, 167 и 138 экспериментальных значений C_p° . Массы исследованных образцов составляли $\sim 10^{-2}$ кг. Разброс экспериментальных точек C_p° почти во всех случаях был в пределах 0,2%, причем более 50% точек лежали на соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$.

Как видно из рисунка, теплоемкость изученных полимеров представляет собой непрерывные функции температуры, причем при $T > 70^\circ$ К, за



Теплоемкость полимеров: 1 – ПВГ, 2 – ПВС, 3 – ПВСГ

исключением интервалов стеклования, – это линейные функции, что характерно для линейных полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях [4, 5].

Расстекловывание ПВГ происходило в интервале 210–250° К, ПВС – 220–275° К, ПВСГ – 280–310° К.

Таблица 1

Термодинамические характеристики стеклования ПВС, ПВГ, ПВСГ
($P = 101, 325 \text{ кПа}$)

Термодинамические характеристики	ПВГ	ПВС	ПВСГ
$T_c, \text{°К}$	237 ± 1	264 ± 1	301 ± 1
$\Delta C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{°К}^{-1}$	$88,7 \pm 0,5$	$78,8 \pm 0,5$	$57,0 \pm 0,5^*$
$S_{\text{конф}}^{\circ}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{°К}^{-1}$	22,3	20,0	14,5 *
$T_2, \text{°К}$	184	205	234

* Значения для половины повторяющегося звена ПВСГ.

В табл. 1 приведены термодинамические характеристики стеклования. Температуры стеклования T_c определены графически по температурной зависимости энтропии [6]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании полимеров ΔC_p° найдено путем экстраполяции нормального хода теплоемкости при $T < T_c$ и $T > T_c$ до T_c (рисунок). Конфигурационная энтропия $S_{\text{конф}}^{\circ}$, близкая к энтропии стеклообразного полимера при 0° К S_0° , оценена по формуле, предложенной Адамом и Гиббсом [7]

$$S_{\text{конф}}^{\circ} = \int_{T_2}^{T_c} \Delta C_p^{\circ} d \ln T,$$

Таблица 2

Термодинамические функции ПВС, ПВГ и ПВСГ *

T, °К	C_p° , Дж·моль $^{-1} \cdot ^\circ\text{К}^{-1}$			$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$, кДж·моль $^{-1}$			$S_T^{\circ} - S_0^{\circ}$, Дж·моль $^{-1} \cdot ^\circ\text{К}^{-1}$			$-(G_T^{\circ} - H_0)$, кДж·моль $^{-1}$		
	ПВС	ПВГ	ПВСГ	ПВС	ПВГ	ПВСГ	ПВС	ПВГ	ПВСГ	ПВС	ПВГ	ПВСГ
5	0,9010	2,813	3,1703	0,0011	0,00568	0,00420	0,2762	1,871	1,0912	0,000293	0,00368	0,00130
10	6,250	8,452	17,30	0,0172	0,03285	0,0528	2,991	5,416	7,2584	0,00574	0,02131	0,01980
15	13,71	16,07	34,97	0,0726	0,09347	0,1862	6,272	10,23	17,823	0,0215	0,05992	0,08112
25	29,38	33,10	58,80	0,2808	0,3407	0,6444	16,82	22,49	40,717	0,1397	0,2216	0,3735
50	60,56	66,03	120,7	1,437	1,607	2,934	46,64	56,30	101,7	0,9450	1,208	2,151
100	105,7	110,7	210,6	5,658	6,088	11,33	104,3	116,7	214,6	4,772	5,577	10,12
150	143,3	148,0	246,2	11,89	12,56	23,77	154,4	168,6	314,4	11,27	12,73	23,39
200	182,6	187,5	362,8	20,04	20,92	39,96	201,0	216,5	407,0	20,16	22,37	41,44
250	229,2	308,7	449,8	30,27	32,23	60,19	246,5	266,5	496,9	31,36	34,38	64,04
298,15	331,2	334,7	566,6	44,46	47,77	84,02	298,0	323,2	583,8	44,39	48,60	90,04
300	332,2	335,4	585,6	45,07	48,39	85,08	300,1	325,3	587,4	44,96	49,20	91,13
320	348,2		691,0	55,27		105,0	332,5		650,6	54,46		109,7

* Выше ломаной линии, разделяющей таблицу, приведены функции для стеклообразного состояния полимеров, ниже — для высокоэластического.

где T_2 — температура, при которой для вещества в некотором идеальном стеклообразном состоянии $S_{\text{конф}}^{\circ}=0$.

В работах [7, 8] показано, что для ряда мономерных и полимерных веществ в стеклообразном состоянии выполняется соотношение $T_c/T_2 = -1,29 \pm 0,14$. Предположив, что оно применимо и для полимеров, исследованных в данной работе, вычислили для них T_2 по значениям T_c .

В соответствующих физических состояниях исследованные вещества имеют близкие значения теплоемкости, а у стеклообразных ПВС и ПВСГ она практически одинаковая (здесь и ниже имеется в виду теплоемкость ПВСГ в расчете на половину повторяющегося звена). У ПВГ теплоемкость на $5-7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ больше, а T_c на 27° меньше, чем у ПВС. Так как средняя молекулярная масса образца ПВС меньше, чем у образца ПВСГ, то указанное различие, вероятно, следует отнести за счет более сильного взаимодействия π -электронов с гетероатомами у ПВС по сравнению с ПВГ.

Теплоемкость ПВСГ в стеклообразном состоянии примерно на 3, а в жидком на 6 $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ меньше аддитивных значений C_p° , вычисленных по экспериментальным данным о теплоемкости ПВС и ПВГ. T_c у ПВСГ на 50° выше соответствующей аддитивной величины. Эти различия, возможно, обусловлены как различием энергии взаимодействия π -электронов с гетероатомами у сравниваемых полимеров, так и тем, что мольная масса ПВСГ примерно в 7 раз больше, чем у ПВС и ПВГ.

Для расчета термодинамических функций ПВС, ПВГ и ПВСГ их теплоемкость экстраполировали от нижнего предела измерений до 0°K по функции теплоемкости Дебая для трех степеней свободы. Расчет $H_T^\circ - H_0^\circ$ и $S_T^\circ - S_0^\circ$ выполнен численным интегрированием по кривым $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ методом Симпсона на ЭВМ, а $G_T^\circ - H_0^\circ$ — по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями C_p° представлены в табл. 2. Точность этих данных около 0,2%.

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

Поступила в редакцию
5 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2252.
2. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 427, 1965.
3. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1977, вып. 5, стр. 89.
4. В. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972, стр. 151.
5. V. Bares, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 861, 1973.
6. S. Alford, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4774, 1955.
7. G. Adam, G. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
8. A. B. Bestul, S. S. Chang, J. Chem. Phys., 40, 3731, 1964.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE POLYADDITION PRODUCTS OF SILICON AND GERMANIUM DIPHENYLHYDRIDES TO *cis*-ETHYNYL DERIVATIVES OF THESE ELEMENTS

Lebedev B. V., Rabtnovich I. B., Lebedev N. K.,
Sladkov A. M., Vasneva N. K.

Summary

The heat capacity (C_p°) in the range $7-330^\circ\text{K}$ of α,ω -dihydride poly(vinylene-diphenylsilyl), α,ω -dihydride poly(vinylene-diphenylgermyl) and their copolymer consisting of regularly alternating vinylene-diphenylsilyl and vinylene-diphenylgermyl units has been measured with the accuracy of 0.2% in an adiabatic vacuum calorimeter. The glass-transition process has been detected and the glass-transition temperatures have been determined. From the obtained data the functions $H_T^\circ - H_0^\circ$, $S_T^\circ - S_0^\circ$, $G_T^\circ - H_0^\circ$ have been calculated for the range $0-330^\circ\text{K}$ and the configuration entropies $S_{\text{конф}}^{\circ}$ have been estimated. Possible reasons of the difference in the thermodynamic properties of the polymers studied are discussed.