

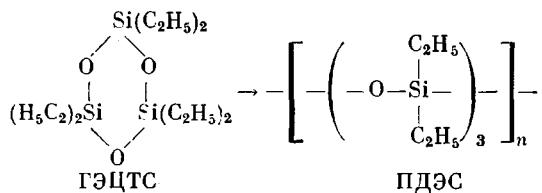
УДК 541.64:536.6:547.1'128

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
1,1,3,3,5,5-ГЕКСАЭТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА,
ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
1,1,3,3,5,5-ГЕКСАЭТИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА
В ОБЛАСТИ 13—330 К**

*Лебедев Б. В., Кулагина Т. Г., Свистунов В. С.,
Папков В. С., Жданов А. А.*

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена теплоемкость C_p^o 1,1,3,3,5,5-гексаэтилциклотрисилоксана и полидиэтилсилоксана в области 13—330 К с погрешностью 0,2%, определены температуры и энталпии физических переходов. Выявлено, что первый существует в трех кристаллических и жидким состояниях, а второй — в частично-кристаллическом и жидком, причем кристаллы полимера существуют в двух модификациях. Вычислены функции $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T)$, $G^o(T) - H^o(0)$ мономера и полимера. Оценены нулевая энтропия $S_c^o(0)$ стеклообразного полидиэтилсилоксана и разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^o(0) - H_k^o(0)$. В калориметре измерена энталпия полимеризации гексаэтилциклотрисилоксана в массе при 433 К и $p=101,325$ кПа. По полученным данным вычислены значения $\Delta H_u^o \Delta S_u^o$ и G_u^o процесса гексаэтилциклотрисилоксан → полидиэтилсилоксан для области 0—330 К. Оценена верхняя предельная температура полимеризации гексаэтилциклотрисилоксана.

Исследование термодинамических свойств 1,1,3,3,5,5-гексаэтилциклотрисилоксана (ГЭЦТС), полидиэтилсилоксана (ПДЭС) и термодинамических характеристик процесса



представляет интерес прежде всего для технологии получения и переработки этого полимера.

Термодинамические свойства ГЭЦТС не изучены. В работах [1—6] опубликованы некоторые термодинамические характеристики ПДЭС. Однако этих данных недостаточно для расчета термодинамических функций полимера, необходимых для вычисления термодинамических критериев процесса ГЭЦТС → ПДЭС.

В этой связи нами впервые проведено калориметрическое изучение ГЭЦТС и ПДЭС в области 13—330 К и по полученным данным вычислены термодинамические функции мономера и полимера, а также термодинамические критерии процесса полимеризации ГЭЦТС в указанной области температур.

Образец ГЭЦТС приготовлен в ИНЭОС АН СССР. Калориметрически по депрессии температуры плавления нами установлено, что он содержит 0,30±0,05 мол.% примесей. Образец ПДЭС приготовлен полимеризацией ГЭЦТС указанной чистоты в массе под влиянием KOH в количестве ~2 вес.%. Полимер дважды перенесен из бензольного раствора метиловым спиртом, а затем высущен в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Найдено, %: С 47,01; Н 10,07; О 27,32.

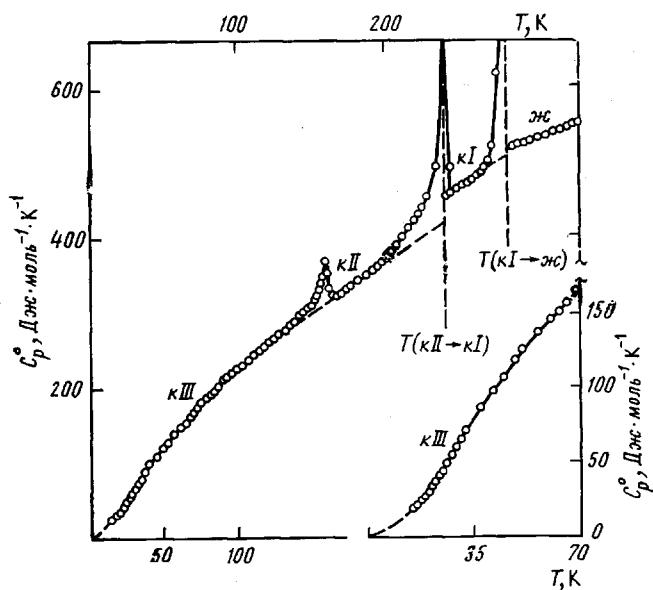


Рис. 1. Теплоемкость ГЭЦС

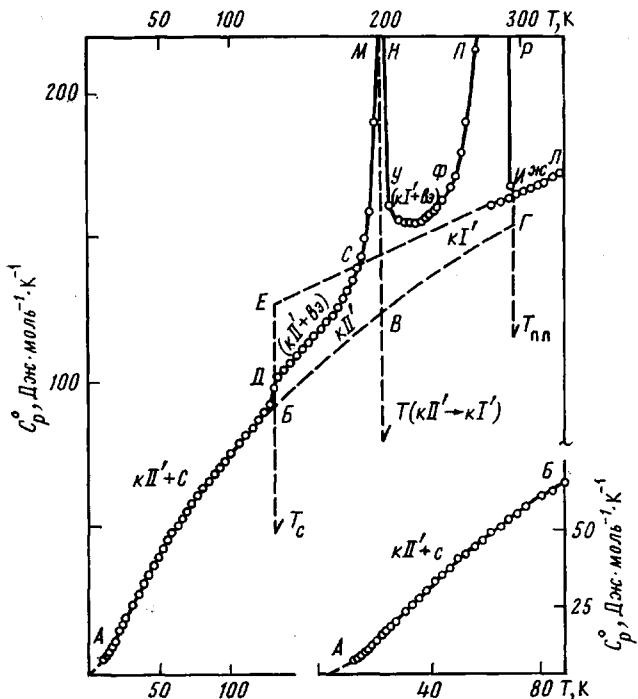


Рис. 2. Теплоемкость ПДЭС: АВГ – кристаллическое состояние (кристаллы κII', κI'); ИЛ – жидкое; АБ – стеклообразное; ЕСИ – высокоэластичное; АДС МНУФП – кристалличности 72% (АД – смесь 72% кристаллов κII' (мезофаза) [3–6] и 28% стеклообразного полимера, ДС – смесь тех же количеств кристаллов κII' и полимера в высокоэластическом состоянии, УФ – смесь 72% кристаллов κI' и 28% высокоэластического полимера); СМНУ и ФПРИ – кажущаяся теплоемкость в интервале переходов κII' → κI', κI' → ж

Вычислено, %: С 47,21; Н 9,86; О 27,41. Степень кристалличности ПДЭС, по нашим калориметрическим данным, $\alpha=72\%$. $[\eta]=0,42$ дл/г (определенна в бензole при 300 К).

Для измерения C_p^o , температур и энталпий физических переходов использовали адиабатический вакуумный калориметр, описание конструкции которого и методики исследований опубликованы в работе [7]. В результате специально проведенной поверки выявлено, что аппаратура и методика позволяют получать C_p^o

веществ в жидким и твердом состояниях с точностью 0,2% для области 13–330 К. Энталпию полимеризации ΔH_p° ГЭЦС измеряли в калориметре ДАК-1-1. Конструкция калориметра и методики исследований описаны в работах [8, 9].

C_p° ГЭЦС и ПДЭС измерена в области 13–330 К. Вес исследованных образцов 6,3436 и 4,1518 г. Для ГЭЦС в 13 сериях измерений получено 130 экспериментальных значений C_p° , для ПДЭС в 23 сериях – 112. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили с помощью крупномасштабных графиков $C_p^\circ - T$, соответствующих точности измерений C_p° и T . Среднеквадратичное отклонение значений C_p° от соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ не превышает 0,25% в интервале 13–50 К, 0,02 – в интервале 50–120 К и 0,01–0,02 в интервале 120–330 К.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ ГЭЦС и ПДЭС. Как оказалось, ГЭЦС в изученной области температуры существует в трех кристаллических (кристаллы кIII, кII, кI) и жидким (ж) состояниях, а ПДЭС – в частично-кристаллическом (чк) и жидким, причем кристаллы полимера существуют в двух модификациях, которые мы обозначали как кII' и кI'. Аморфная часть ПДЭС была в стеклообразном (с) состоянии при температурах ниже температуры стеклования T_c° и в высокоэластическом состоянии при $T > T_c^\circ$.

Разрывы и аномалии функций $C_p^\circ = f(T)$ (рис. 1 и 2) связаны с соответствующими физическими превращениями: у мономера с переходами кIII \rightleftharpoons кII, кII \rightleftharpoons кI и кI \rightleftharpoons ж; у полимера – кII' \rightleftharpoons кI', кI' \rightleftharpoons ж, стеклованием и расстекловыванием аморфной части ПДЭС в интервале 120–140 К.

Термодинамические характеристики выявленных физических переходов, определение степени кристалличности полимера и суммарного содержания примесей в образце мономера. Все выявленные нами физические превращения у мономера и полимера воспроизводились всякий раз при нагревании и охлаждении исследованных образцов. Переходы кII \rightarrow кI и кI \rightarrow ж (у мономера), кII' \rightarrow кI' и кI' \rightarrow ж (у полимера) – превращения первого рода: «кристалл \rightleftharpoons кристалл» и «кристалл \rightleftharpoons жидкость» – плавление и кристаллизация. Превращение кII' \rightarrow кI' интерпретировано как переход первого рода в ряде специальных исследований [1–6] (кII' – мезофаза [3–6]). Превращение кIII \rightarrow кII у ГЭЦС по форме кривой $C_p^\circ = f(T)$ в интервале перехода отнесено нами к λ -переходам типа «порядок \rightleftharpoons беспорядок» [10]. В табл. 1 приведены результаты калориметрических исследований термодинамических характеристик указанных превращений.

Температуры плавления $T_{\text{пл}}^\circ$ ГЭЦС и ПДЭС получили по экспериментально измеренным значениям равновесных температур плавления $T_{F \text{ эксп}}^\circ$ мономера и полимера в зависимости от доли расплава F^{-1} . Соответствующие зависимости $T_{F \text{ эксп}}^\circ$ от F^{-1} представляют собой прямые, которые для мономера с точностью 0,01–0,05 К, а для полимера с точностью

Таблица 1
Термодинамические характеристики физических переходов ГЭЦС и ПДЭС
($p = 101,325$ кПа)

Переходы *	Температура или температурный интервал перехода, К	ΔH° , кДж · моль $^{-1}$	ΔS° , Дж · моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
ГЭЦС			
кI \rightarrow ж	283,24 \pm 0,02	11,94 \pm 0,06	42,2 \pm 0,2
кII \rightarrow кI	242,3 \pm 0,1	11,7 \pm 0,1	48,4 \pm 0,4
кIII \rightarrow кII	140–168	0,47 \pm 0,02	2,1 \pm 0,1
ПДЭС ($\alpha = 100\%$) **			
кI' \rightarrow ж	295 \pm 2	2,86 \pm 0,05	9,75 \pm 0,05
кII' \rightarrow кI'	203 \pm 1	2,87 \pm 0,02	16,1 \pm 0,1
с \rightarrow вэ	130 \pm 1	–	–

* кI, кII, кIII, кI', кII' – кристаллы, с – стекло, вэ – высокоэластическое состояние, ж – жидкость.

** Энталпии и энтропии переходов приведены в расчете на моль повторяющихся звеньев полимера: $-[-O-Si(C_2H_5)_2-]$.

0,2–0,4 К воспроизводится [11] уравнением типа

$$T_f^\circ = T_0^\circ - F^{-1} (T_0^\circ - T_1^\circ), \quad (1)$$

где T_0° и T_1° – температуры тройных точек для ГЭЦС 100%-ной чистоты или ПДЭС – бездефектного кристалла 100%-ной чистоты и для изученного образца соответственно. Численные значения T_0° и T_1° получены по уравнению (1) при $F^{-1}=0$ и $F^{-1}=1$ соответственно. У ГЭЦС $T_0^\circ = -283,41$ и $T_1^\circ = 283,24$ К, ПДЭС – 295 и 287 соответственно. Соответствующие значения T_0° приняты равными термодинамически равновесным температурам плавления ГЭЦС и ПДЭС, а T_1° – температурам плавления изученных образцов.

За температуры превращений T° ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) и T° ($\text{кII}' \rightarrow \text{кI}'$) приняты значения T , соответствующие максимальным численным значениям кажущейся теплоемкости в интервале соответствующих переходов. Интервал температур, в котором имеет место превращение $\text{кIII} \rightarrow \text{кII}$ ГЭЦС, получили графически. Температуру стеклования T_c° определили графически по зависимости энтропии полимера от температуры методом, описанным в работе [12].

Энтальпия переходов $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$, $\text{кI} \rightarrow \text{ж}$, $\text{кII}' \rightarrow \text{кI}'$ и $\text{кI}' \rightarrow \text{ж}$ измерили калориметрически методом непрерывного ввода энергии [7].

Энтальпия и энтропия перехода $\text{кIII} \rightarrow \text{кII}$ оценены графическим интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ в интервале перехода как разность значений соответствующих интегралов, полученных по экспериментальной (точки) и нормальной (пунктир) кривым теплоемкости (рис. 1). Энтропии всех других переходов вычислены по данным энталпий и температур переходов для них (табл. 1).

Во всех опытах степень кристалличности образца α ПДЭС составляла 72%. Изменение скорости охлаждения расплава полимера от $3 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-1} К·с $^{-1}$ до $T < T_c^\circ$ не влияло на значение α . Степень кристалличности вычислили по уравнению, приведенному в работе [13]

$$\alpha = 100 \cdot [1 - \Delta C_p^\circ(\alpha) / \Delta C_p^\circ(\alpha=0)], \quad (2)$$

где $\Delta C_p^\circ(\alpha) = 25,4$ Дж·моль $^{-1}$ К $^{-1}$ и $\Delta C_p^\circ(\alpha=0) = 35,3$ Дж·моль $^{-1}$ К $^{-1}$ – увеличение теплоемкости при расстекловывании исследуемого образца полимера, степени кристалличности α и полностью аморфного ПДЭС соответственно. Значения указанных величин получены графически (рис. 2).

Результаты калориметрического изучения процесса плавления ПДЭС 72%-ной кристалличности в рассматриваемом интервале температур показывают, что он плавится в широком интервале температур 260–295 К, причем наибольшее количество кристаллов плавится при 281 К, что на 6 К ниже термодинамически равновесной температуры плавления изученного образца ПДЭС.

В работе [6] на приборе ДСМ-2 [14] определена температура и энтальпия плавления образца ПДЭС, приготовленного по той же методике, что и образец полимера, исследованный нами. Авторы работы [6] не указали степени кристалличности образца. Если принять, что она такая же, как у образца ПДЭС, изученного нами, то температура и энтальпия по данным работы [6] и нашим измерениям практически совпадают. То же справедливо и для превращения $\text{кII}' \rightarrow \text{кI}'$. При закалке образца в жидком азоте на термограмме кроме указанных превращений авторы работы [6] обнаружили два эндотермических перехода при 210 и 273 К. Температура стеклования ПДЭС по нашим данным и данным работ [1, 2, 6] совпадают в пределах 1–2 К.

Методом Мастрэнжелло и Дорните [15] вычислен эффективный коэффициент распределения $K_s = 0$. Это означает, что примеси не образуют твердых растворов ГЭЦС, а это в свою очередь дает возможность использовать для расчета суммарного содержания примесей N_2 простое уравнение Россини [11]

$$-\ln(1-N_2) = A\Delta T_{\text{пл}}^\circ(1+B\Delta T_{\text{пл}}^\circ + \dots), \quad (3)$$

где $A = \Delta H_{\text{пп.}}^{\circ}/PT_0^2 = (0,0174 \pm 0,0002) \text{ К}^{-1}$ и $B = (T_0^{\circ})^{-1} \Delta C_p^{\circ}/2\Delta H_{\text{пп.}}^{\circ} = (0,00205 \pm 0,00005) \text{ К}^{-1}$ — первая и вторая криоскопические константы ГЭЦТС, а $\Delta C_p^{\circ} = (14,5 \pm 0,5) \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ — увеличение теплоемкости при плавлении ГЭЦТС при $T_{\text{пп.}}^{\circ}$ — получено графически (рис. 1); $T_{\text{пп.}}^{\circ} = T_0^{\circ} - T_1^{\circ} = 0,17 \text{ К}$ — депрессия температуры плавления мономера. Получили $N_2 = (0,30 \pm 0,05) \text{ мол. \%}$.

Термодинамические функции. Для расчета функций ГЭЦТС и ПДЭС (табл. 2) теплоемкость мономера и полимера экстраполировали от 13 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (4)$$

где D — символ функции Дебая, а n и θ_D — специально подобранные параметры: для мономера $n=4,5$, $\theta_D=50,85 \text{ K}$, для полимера 3 и 93,4 соответственно. С подобранными параметрами уравнение (4) описывает экспериментальные значения C_p° ГЭЦТС и ПДЭС в интервале 13–20 К с точностью $\sim 1\%$. При расчете функций принимали, что оно воспроизводит C_p° мономера и полимера при $T < 14 \text{ K}$ с той же точностью. Расчеты $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ выполнены численным интегрированием зависимостей $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ соответственно, а $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ — по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Теплоемкости C_p° ПДЭС для $\alpha=0$ и 100% (рис. 2) получены путем экстраполяции и ряда допущений, обоснование которых подробно описано в работах [16–19].

Термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния. Методами, описанными в работах [16–19], получены термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПДЭС для $\alpha=0$. Интервал стеклования, температура стеклования и увеличение

Таблица 2
Термодинамические функции изученных веществ ($p = 101,325 \text{ кПа}$)

Состояние полимерного образца	$T, \text{ К}$	$C_p^{\circ}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^{\circ}(T), \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)], \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
ГЭЦТС ($M = 307,767$)					
Кристаллы кIII	10	13,43	0,0426	5,956	0,0169
	20	32,90	0,2690	20,93	0,1497
	30	63,97	0,7490	39,97	0,4500
	50	121,0	2,624	86,63	1,707
	100	223,8	11,40	204,2	9,017
Кристаллы кII	200	370,0	42,00	400,9	38,18
Кристаллы кI	250	473,2	75,39	540,5	59,73
Жидкое	298,15	535,3	111,6	671,4	88,58
ПДЭС ($M = 102,589$)					
Кристаллы кII'	10	2,289	0,0058	0,7649	0,0018
	20	10,73	0,0682	4,758	0,0269
	30	20,97	0,2265	11,04	0,1045
	50	39,60	0,8401	26,30	0,4747
	100	75,40	3,782	65,68	2,786
	200	123,0	13,83	143,6	12,86
Кристаллы кI'	250	140,5	23,31	171,1	20,96
Жидкое	298,15	165,3	34,13	215,4	29,78
	330	174,0	39,51	232,5	31,84
Стеклообразное	130	91,00	6,296	96,38	6,233
Высокоэластичное	130	127,0	6,296	96,38	6,233
	200	142,5	15,72	154,1	15,10
	298,15	165,3	30,86	215,4	33,36

теплоемкости при расстекловывании указаны выше. Различие энталпий стеклообразного и кристаллического ПДЭС при 0 К $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = -3,3$ кДж·моль $^{-1}$, энтропия стекла при той же температуре $S_c^\circ(0) = -9$ Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ что близко к его конфигурационной энтропии $S_k^\circ(0) = 7$ Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, вычисленной нами по методу работы [20].

Термодинамические параметры полимеризации. Энталпия реакции полимеризации ГЭЦС в массе измерена в калориметре ДАК-1-1 при 443 К. Инициатором полимеризации служил КОН. Проведено шесть опытов, масса мономера в опыте 0,1172 г, концентрация инициатора 2 вес %, количество энергии, выделяющейся в опытах, 5,36–5,56 Дж, степень превращения γ мономера в полимер составляла 95 %. Получилось, что мольная энталпия полимеризации ГЭЦС в массе (мономер и полимер жидкое) в расчете на $\gamma = 100\%$ превращение мономера $\Delta H_n^\circ = -(15,1 \pm 0,4)$ кДж·моль $^{-1}$. Степень превращения мономера в полимер определена хроматографическим методом, анализом реакционной смеси после завершения реакции, о чем судили по превращению тепловыделения. Условия хроматографирования на приборе ЛХМ 8МД следующие: газ-носитель – Не, хезасорб – AW, жидкую фазу – FE-30; температура катарометра и испарителя 573 и 623 К соответственно; длина колонки 2 м. В табл. 3 приведены термодинамические параметры полимеризации ГЭЦС в расчете на моль мономера. Значение $\Delta H_n^\circ(\text{j}; \text{j})$ при 433 К принято равным $\Delta H_n^\circ(\text{j}; \text{j})$ при 330 К. Погрешность этого допущения, по-видимому, невелика, так как энталпия полимеризации слабо изменяется с изменением температуры, если физические состояния реагентов остаются неизменными, а их теплоемкости близки. При других температурах ΔH_n° вычислена по формуле Кирхгоффа по значению ее при 330 К и данным табл. 2. Энтропии процесса рассчитаны по абсолютным значениям энтропий полимера и мономера. Энергии Гиббса вычислены по энталпиям и энтропиям для процесса по уравнению Гиббса – Гельмольца.

Как следует из полученных данных, процесс полимеризации ГЭЦС в стеклообразный ПДЭС термодинамически запрещен: $\Delta G_n^\circ > 0$, во всех остальных случаях указанный процесс термодинамически разрешен $\Delta G_n^\circ < 0$.

Энталпия и энтропия процесса принимают как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от физических состояний реагентов.

Оценка верхней предельной температуры полимеризации ГЭЦС по зависимости $\Delta G_n^\circ = f(T)$ приводит к значению ~ 520 К.

Оценивая энергию напряжения E_n шестичленного цикла ГЭЦС, согласно [21], можно принять ее равной $|\Delta H_n^\circ(\text{j}; \text{j})|$, т. е. $E_n \approx 15$ кДж·моль $^{-1}$.

Таблица 3

Термодинамические параметры полимеризации ГЭЦС в массе
($p = 101,325$ кПа)

$T, \text{К}$	Физические состояния мономера и полимера *	$-\Delta H_n^\circ, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S_n^\circ, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-\Delta G_n^\circ, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
0	кIII, кII'	4,5	0	4,5
0	кIII, кII'	-5,0	-27	-5,0
100	кIII, кII'	4,6	7	4,0
100	кIII; с	-4,9	-20	-3,0
200	кII; кII'	5,0	0	5,0
200	кII; вэ	-10	-62	2,4
250	кI; кI'	10	9	8,0
250	кI; вэ	1	-22	6,5
298,15	ж; ж	14	25	7,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Beatty C. L., Karash F. E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.. 1975, v. 13, № 5, p. 971.
2. Турадакин В. А., Тарасов В. В., Мальцев А. К. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 8, с. 1980.
3. Pochan J. M., Hinman D. F., Froix M. F. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 611.
4. Froix M. F., Beatty C. L., Pochan J. M., Hinman D. D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 1269.
5. Pochan J. M., Beatty C. L., Hinman D. D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 977.
6. Папков В. С., Годовский Ю. К., Литвинов В. М., Свистунов В. С., Жданов А. А. В кн.: Матер. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси: Мецниреба, 1981, т. 2, с. 201.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
8. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Годовский Ю. К., Жданов А. А., Завин Б. Г., Свистунов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 11, с. 837.
9. Андрианов Р. А., Годовский Ю. К., Свистунов В. С., Папков В. С., Жданов А. А., Слонимский Г. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 6, с. 1326.
10. Уэструм Э., Мак-Каллаф Дж. В кн.: Физика и химия твердого состояния органических кристаллов. М.: Мир, 1967, с. 114.
11. Александров Ю. И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. 160 с.
12. Alford S., Dole M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4774.
13. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 215 с.
14. Уэнделанд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, с. 261.
15. Mastrangelo S. V. R., Dornte K. W. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 23, p. 6200.
16. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 16, с. 416.
17. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 3, с. 641.
18. Рабинович И. Б., Лебедев Б. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, с. 2025.
19. Лебедев Б. В. Дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
20. Gibbs G. H., Dimarzio A. E. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 3, p. 373.
21. Small P. A. Trans. Faraday Soc, 1955, v. 51, № 12, p. 1717.

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

Поступила в редакцию
10.III.1983

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

CALORIMETRIC STUDY OF 1,1,3,3,5,5-HEXAETHYLCYCLOTRISSILOXANE, POLYDIETHYLSILOXANE AND OF THE PROCESS OF POLYMERIZATION OF 1,1,3,3,5,5-HEXAETHYLCYCLOTRISSILOXANE IN THE 13-330 K REGION

*Lebedev B. V., Kulagina T. G., Svistunov V. S.,
Papkov V. S., Zhdanov A. A.*

Summary

The heat capacity C_p° of 1,1,3,3,5,5-hexaethylcyclotrisiloxane (HECTS) and polydiethylsiloxane (PDES) has been studied in the adiabatic vacuum calorimeter in the 13-330 K range with the 0.2% error and the temperatures and enthalpies of physical transitions have been determined. HECTS was shown to exist in three crystalline and one liquid states, while PDES – in partially crystalline and liquid states with two modifications of polymer crystals. The functions $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ of the monomer and polymer were calculated. $S_g^\circ(0)$ and $H_g^\circ(0) - H_c^\circ(0)$ for PDES were evaluated. The enthalpy of polymerization of HECTS in bulk at 433 K and $p = -101.325$ kPa was measured. From obtained data the values of ΔH_p° , ΔS_p° and ΔG_p° of this process for 0-330 K range were calculated. The ceiling temperature of polymerization of HECTS was evaluated.