

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1998 г. Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете
им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 18.03.98 г.
Принята в печать 29.04.98 г.

Приведены энталпии ΔH° , энтропии ΔS° , функции Гиббса ΔG° и предельные температуры $T^\circ_{\text{пред}}$ для 47 реакций получения элементоорганических полимеров, относящихся в 13 различным классам. Рассмотрено влияние состава и структуры реагентов, их физического состояния и температуры на значения перечисленных термодинамических параметров реакций при стандартном давлении. Численные значения практически всех величин получены по данным калориметрических измерений.

Известно, что элементоорганические полимеры (ЭОП) обладают различными ценными свойствами [1–3] и это обуславливает их широкое практическое использование [1, 4, 5], стимулирует проведение исследований по их синтезу [6–8], изучению свойств и применению [9–11]. Перспективы развития данной области полимерной химии убедительно изложены, например, в работе [12]. Очевидно, что повышению эффективности их исследования и использования может способствовать наличие термодинамических характеристик реакций получения ЭОП, зависимости указанных характеристик от состава и структуры исходных мономеров и образующихся полимеров, физических состояний реагентов, температуры, растворителей и других факторов. К настоящему времени проведено значительное количество калориметрических исследований термодинамических характеристик реакций получения ЭОП. Результаты опубликованы в различных научных журналах, начиная с конца 50-х годов. В некоторых, особенно ранних работах, не четко изложены или вовсе отсутствуют данные о начальном и конечном физических состояниях реагентов, расчеты значений термодинамических характеристик выполнены в разных системах физических величин. До настоящего времени отсутствуют возможные обобщения и выводы.

В этой связи целью настоящей работы является сбор, обработка, анализ и обобщение результатов калориметрических измерений термодинамических характеристик реакций синтеза ЭОП, выявление возможных зависимостей их от состава и структуры реагентов, физического состояния и температуры при стандартном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энталпии ряда реакций синтеза ЭОП рассчитывали по энталпиям сгорания или образования реагентов, которые в свою очередь вычисляли по экспериментально измеренным энергиям сгорания исходных мономеров и образующихся полимеров. Для многих реакций энталпии измеряли непосредственно в калориметрах, и только для одной из них энталпию, а также энтропию и функцию Гиббса находили по данным об измеренных равновесных концентрациях мономера в реакционной смеси в зависимости от температуры. В этом последнем случае значение перечисленных величин определяли как средние для некоторого интервала температуры, в котором они не зависят или практически не зависят от температуры. Энталпии процессов при температурах от 0 до 300–700 К вычисляли по экспериментально полученным значениям ΔH° и температурным зависимостям теплоемкости реагентов по формуле Кирхгоффа. Энтропии реакций получены по энтропиям реагентов, рассчитанным в свою очередь по третьему началу термодинамики. При определении ΔS° большинства реакций учитывали

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-07-89026) и Министерства науки и технологий РФ.

нулевые (остаточные) $S^\circ(0)$ энтропии полимеров в аморфном состоянии, которые, как было показано в работах [13, 14], составляют ~10% от абсолютных значений энтропий S° (298.15 K) соответствующих полимеров или около 50% от энтропии плавления этих полимеров в кристаллическом состоянии. В большинстве случаев $S^\circ(0)$ рассчитывали по экспериментальным данным о теплоемкости полимеров в частично кристаллическом состоянии по методу, описанному в работе [15], или оценивали – принимали равными конфигурационным энтропиям соответствующих полимеров в аморфном состоянии, которые получали по калориметрическим данным с использованием формулы, предложенной в работе [16]. Функции Гиббса вычисляли по значениям ΔH° и ΔS° реакций. Верхние предельные температуры оценивали по методу Дейнтона [17] или находили графически по точке пересечения зависимостей $\Delta H^\circ = f(T)$ и $\Delta S^\circ = f(T)$.

Подробное описание применения калориметрии для изучения термодинамики полимеризации, а также термодинамических свойств мономеров и полимеров сделано, например, в работах [14, 18]. Там же приведены специфические особенности полимеров и реакций их получения как объектов калориметрических исследований.

Энергии сгорания мономеров и полимеров измеряли с помощью калориметра марки В-08 конструкции Научно-исследовательского института метрологии им. Д.И. Менделеева, усовершенствованного в лаборатории термохимии НИИ Химии при Нижегородском государственном университете [19]. Сжигание кремнийорганических веществ в некоторых случаях проводили в калориметре с врачающейся бомбой по специальной методике [20]. Погрешность измерений энергий сгорания ЭОП в этих калориметрах 0.02–0.1%.

Для измерений энталпий реакций использовали изотермический калориметр типа калориметра Метьюза [21], адиабатический калориметр с переворачивающимся реакционным сосудом [14], микрокалориметры ДАК-1.1, ДСМ, ДСК и другие [22–24]. Погрешность измерений обычно от 1 до 10% (чаще 3–5%). Теплоемкости в области от 5–12 K до 300–340 K, температуры и энталпии физических превращений определяли в адиабатических вакуумных калориметрах [25, 26]. Погрешность значений C_p° , полученных в этих калориметрах, составляла 0.2–0.3%. В области 300–700 K измерение C_p° с погрешностью от 1 до 4% (чаще 0.5–1.5%) проводили в динамическом калориметре марки АДКТМ [27].

Изученные полимеры и мономеры синтезированы в лабораториях ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИНХХС им. А.В. Топчиева РАН, Института металлоорганической химии им. Г.А. Рazuваева РАН, ГНИИХТЭОС Минхимпрома и других научных учреждений, специализирующихся на исследованиях в области полимеров и ЭОП в частности. Большинство полимеров представляли собой высокомолекулярные соединения с $M = 5 \times 10^3$ – 10^6 . Известно, что для полимеров такой ММ не проявляется ее влияние на значения термодинамических характеристик. Однако некоторые изученные полимеры имели $M = 10^3$ – 5×10^3 , и в этом случае не исключается некоторое небольшое ее влияние на указанные характеристики. Элементный анализ абсолютного большинства полимеров соответствовал формальному составу с погрешностью в пределах 0.5%. По калориметрическим и рентгеноструктурным данным находили степень кристалличности полимеров α . В случае частично кристаллических полимеров величина α изменялась от 30 до 90%. Содержание примесей в изученных мономерах определяли калориметрически [28] или методом ГЖХ; оно составляло от 0.05 до 1.0% (чаще 0.2–0.3%). Во всех случаях при проведении реакций в калориметрах определяли степень превращения мономера в полимер, которую учитывали при расчетах мольных значений термодинамических характеристик.

Результаты калориметрических определений термодинамических параметров реакций получения ЭОП представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полидиорганосилметилены

Полимеры получают по реакции каталитической полимеризации силациклоалканов с раскрытием циклов [49]. Как видно из приведенных данных, функции Гиббса процессов (1)–(3) – большие по модулю отрицательные величины. Ясно, что с термодинамической точки зрения полимеризация этих мономеров может быть доведена практически до конца. Функция Гиббса процессов определяется в основном их энталпией, которая обусловлена сравнительно высокой энергией напряжения полимеризующихся четырехчленных гетероциклов. Для процесса 1 с жидким мономером $\Delta H^\circ < 0$, а $\Delta S^\circ > 0$, чему соответствует отсутствие $T_{\text{пред}}^\circ$. Так как для процессов (2) и (3) в случаях жидких мономеров $\Delta H^\circ < 0$ и $\Delta S^\circ < 0$, они имеют верхние предельные температуры полимеризации. Оценка $T_{\text{пред}}^\circ$ методом Дейнтона [17] приводит к значениям $T_{\text{пред}}^\circ > 1000$ K, что, конечно, значительно выше температур начала деструкции реагентов. Полимеризация шестичленного

Энталпии ΔH° , энтропии ΔS° , энергии Гиббса ΔG° и верхние предельные температуры $T_{\text{пред}}^\circ$ реакций синтеза элементоорганических полимеров при стандартном давлении

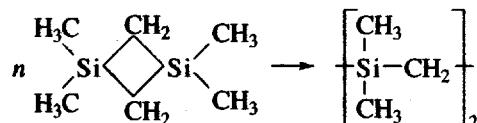
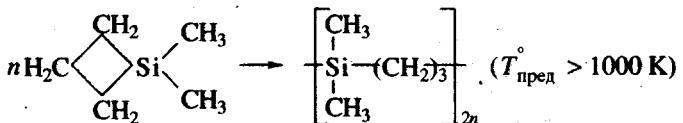
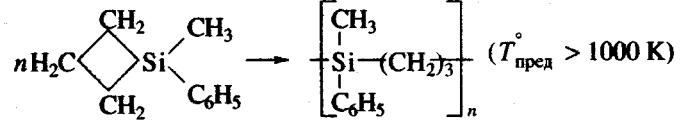
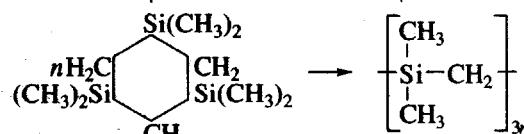
Реакция, №	$T, \text{ К}$	Физическое состояние реагентов*	$-\Delta H^\circ, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S^\circ, \text{ Дж/К моль}$	$-\Delta G^\circ, \text{ кДж/моль}$	Литература
Полидиорганосилметилены						
1						[29]
	0	к; к	77.7	0	77.4	
	0	к; с	73.7	-14.3	73.7	
	100	к; к	77.6	5.4	77.1	
	100	к; с	73.9	-8.0	74.7	
	298.15	ж; в. э	73.9	-18.1	77.8	
	350	ж; в. э	71.3	-25.3	80.2	
2						[29]
	0	к; к	79.2	0	79.2	
	0	к; с	74.6	-9.6	74.6	
	100	к; к	79.9	8.57	79.0	
	100	к; с	75.2	-0.5	75.2	
	298.15	ж; к	92.7	85.4	67.2	
	298.15	ж; в. э	85.4	71.2	64.1	
	350	ж; ж	83.8	63.0	61.8	
3						[29]
	0	к; с	77.4	-18.0	77.4	
	0	с; с	83.6	-1.3	83.6	
	100	к; с	77.6	-7.3	78.3	
	100	с; с	84.3	16.3	82.7	
	298.15	ж; в. э	91.5	57.4	74.4	
	350	ж; в. э	90.2	50.0	72.7	
4						[15]
	0	к; к	3.9	0	-3.9	
	0	к; с	10.2	-27.1	-10.2	
	100	к; к	3.6	-7.2	-3.0	
	100	к; с	10.2	-28.9	-7.3	
	298.15	ж; в. э	0	8.1	-2.4	

Таблица. Продолжение

Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	-ΔH°, кДж/моль	-ΔS°, Дж/К моль	-ΔG°, кДж/моль	Литература
Поливинилендиорганосиланы и германы						
5	$n \text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Si}}}-\text{C}\equiv\text{CH} + n \cdot \text{H}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{H} \rightarrow \left[\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Si}}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{CH}=\text{CH} \right]_n$ ($T_{\text{пред}} > 1000 \text{ K}$)					[30]
	0	к; к; с	587	-29	587	
	150	к; к; с	589	-4	590	
	298.15	к; ж; с	610	70	586	
	320	ж; ж; в.э	630	140	585	
6	$n \text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{C}\equiv\text{CH} + n \cdot \text{H}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{H} \rightarrow \left[\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{CH}=\text{CH} \right]_n$ ($T_{\text{пред}} > 1000 \text{ K}$)					[30]
	0	к; к; с	326	-44.6	326	
	150	к; к; с	327	-32.7	332	
	298.15	к; ж; в.э	335	3.8	334	
	330	ж; ж; в.э	354	61.5	334	
Полидиэтинилдиорганосиланы и германы						
7	$n \text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Si}}}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \left[\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}\equiv\text{C}}}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Si}}}-\text{C}\equiv\text{C} \right]_n + n \cdot \text{H}_2$ (ПДФС)					[31]
	0	к; с; г	110	0	110	
	100	к; с; г	109	-70.9	116	
	200	к; с; г	109	-66.1	122	
	298.15	к; с; г	109	-33.1	119	
	330	ж; с; г	130	-8.3	133	
8	$n \text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \left[\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}\equiv\text{C}}}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{Ge}}}-\text{C}\equiv\text{C} \right]_n + n \cdot \text{H}_2$ (ПДФГ)					[31]
	0	к; с; г	86	0	86	
	100	к; с; г	84	-90.0	93	
	200	к; с; г	84	-92.0	102	
	298.15	к; с; г	84	-92.8	114	
	330	ж; с; г	104	-29	113	
9	$n \text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}{\text{Si}}}-\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow \left[\overset{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}{\text{C}\equiv\text{C}}}-\overset{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3}{\text{Si}}}-\text{C}\equiv\text{C} \right]_n + n \cdot \text{H}_2$					[31]
	298.15	к; с; г	-	-122	-	

Таблица. Продолжение

Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/К моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	Литература
10	$n \cdot HC\equiv C-Ge-C\equiv CH$ (ТФ)	$\left[C\equiv C-Ge-C\equiv C \right]_n + n \cdot H_2$ 	[31]			
	0	к; с; г	4	0	4	
	100	к; с; г	4	-71.8	11.2	
	200	к; с; г	6	-55.3	17.1	
	298.15	к; с; г	9	-41.7	21.4	
	Поли-1,2-силоксациклоалканы ($T_{\text{пред}} \sim 385$ K)					
11	$n \cdot H_3C-Si(CH_2-CH_2)_3-O-CH_2$ 295	$\left[Si-(CH_2)_3-O \right]_n$	[32]			
	p; p (CCl4)	4.5	11.7	1.1		
	Политетраалкил(арил)силэтиленсилоксаны					
12	$n \cdot H_3C-Si(CH_2-CH_2)_2-Si(C_6H_5)_2-O$ 360	$\left[Si-(CH_2)_2-Si-O \right]_n$	[33]			
	ж; ч.к.	34-50	-	-		
13	$n \cdot H_5C_6-Si(CH_2-CH_2)_2-Si(C_6H_5)_2-O$ 370	$\left[Si-(CH_2)_2-Si-O \right]_n$	[33]			
	р (дифениловый эфир); ч.к.	34-50	-	-		
	Полиолиговинилсилоксаны					
14	$\left\{ \begin{array}{c} \left[CH=CH_2 \right] \\ \\ \left[Si-O \right] \\ \\ O \end{array} \right. \underset{0.83}{\left[\begin{array}{c} CH-CH_2 \\ \\ Si-O \\ \\ O \end{array} \right]} \underset{0.15}{\left[\begin{array}{c} CH=CH_2 \\ \\ Si-O \\ \\ OH \end{array} \right]} \underset{0.01}{\left[\begin{array}{c} CH=CH_2 \\ \\ Si-O \\ \\ OC_4H_9 \end{array} \right]} \underset{0.01}{\left[\begin{array}{c} CH=CH_2 \\ \\ Si-O \\ \\ O \end{array} \right]} \right\} \rightarrow$	[34]				
	пространственно сшитый полимер 333	ж; в.э.	21.0	-	-	
	Полиорганосилоксаны					
15	$n \cdot (CH_3)_2Si(O-C_6H_4-O-Si(CH_3)_2)_2$ 	$\left[Si-O \right]_{3n}$ ($T_{\text{пред}} > 1000$ K)	[35]			
	0	к; к	19.2	0	19.2	
	0	к; с	11.1	-26.6	11.1	
	100	к; к	19.5	3.9	19.2	
	100	к; с	14.4	23.1	13.8	
	200	к; к	19.8	7.0	18.6	
	200	к; в.э.	8.9	-40.5	16.5	
	298.15	к; ж	2.8	-51.0	15.5	
	350	ж; ж	23.4	3.3	24.6	
	283	р; р (ацетон)	23.4	-	-	[36]

Таблица. Продолжение

Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/К моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	Литература
16		$\xrightarrow{\quad}$	$(T_{\text{пред}} \sim 520 \text{ K})$			[37]
	0	кIII; кII'	4.5	0	4.5	
	0	кIII; с	-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; в.э	-10	-62	2.4	
	250	кI; кI'	10	9	8.0	
	250	кI; в.э	1	-22	6.5	
	298.15	ж; ж	14	25	7.0	
17		$\xrightarrow{\quad}$				
	283	p; p (ацетон)	13.8	-	-	[36]
18		$\xrightarrow{\quad}$				
	283	p; p (ацетон)	11.3	-	-	[36]
19		$\xrightarrow{\quad}$				
	283	p; p (ацетон)	18.8	-	-	[36]
	283	p; р (метилэтилкетон)	19.5	-	-	[36]
20		$\xrightarrow{\quad}$				Настоящая работа
	0	к; к	9	0	9	
	0	к; с	-9	-27	-9	
	100	к; к	8	-21	10	
	100	к; с	-10	-48	-5	
	200	к; к	5	-39	13	
	200	к; с	-13	-66	0.2	
	298.15	к; к	-0.2	-60	18	
	298.15	к; с	-18	-87	8	
	400	к; к	-0.2	-60	24	

Таблица. Продолжение

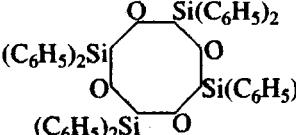
Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	-ΔH°, кДж/моль	-ΔS°, Дж/К моль	-ΔG°, кДж/моль	Литература
21	$n \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ (ОМЦТС)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{4n}$ (ПДС)				[37]
	0	к; к	22.1	0	22.1	
	0	к; с	11.1	-35.4	11.1	
	100	к; к	18.0	-74.2	25.4	
	100	к; с	7.2	-11.0	18.2	
	200	к; к	8.4	-125.1	33.4	
	200	к; в.э	-7.2	-188.4	30.5	
	290	к; ж	-20.9	-245	50	
	298.15	ж; ж	-6.4	-194.4	51	
	350	ж; ж	-13.4	-190	53.2	
	308	р; р (ацетон)	-0.4	-	-	[36]
22	$n\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2[\text{H}_3\text{C}(\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiO})_2]\}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{Si}-\text{O} & -\text{Si}-\text{O}- \\ & \\ \text{CH}_3 & (\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3 \end{array} \right]_n$				[36]
	308	р; р (ацетон)	-2.24	-	-	
23	$n[(\text{CH}_2)_2\text{CF}_3]_2\text{SiO}$	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3 \end{array} \right]_{4n}$				[36]
	308	р; р (ацетон)	1.1	-	-	
24	$n(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_{4n}$				Настоящая работа
	0	к; к	-2	0	-2	
	0	к; с	-24	-32	-24	
	100	к; к	-2	-8	-2	
	100	к; с	-25	-44	-21	
	200	к; к	-5	-27	0	
	200	к; с	-28	-63	-16	
	298.15	к; к	-12	-15	-7	
	298.15	к; с	-34	-51	-19	
	400	к; к	-10	14	-15	
25	$n[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_5$				[36]
	308	р; р (ацетон)	0.3	-	-	

Таблица. Продолжение

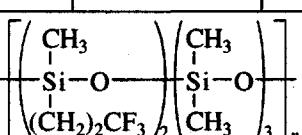
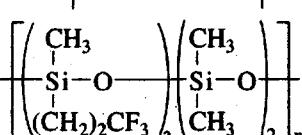
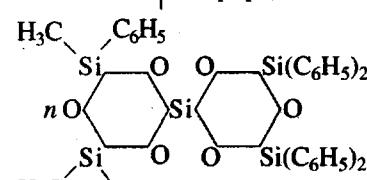
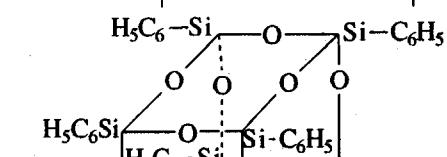
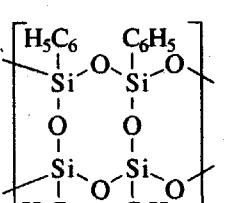
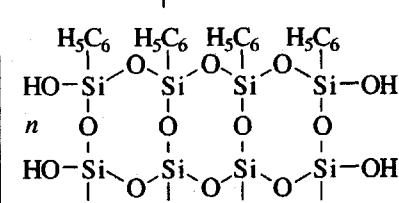
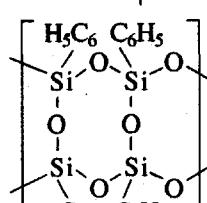
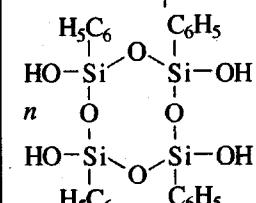
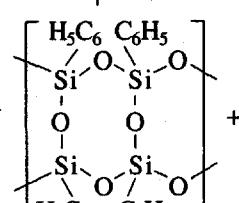
Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/К моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	Литература
26	$n\{[\text{CH}_3(\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiO})]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\}$	$\xrightarrow{\quad}$ 				[36]
	308	p; p (ацетон)	-0.8	-	-	
27	$n\{[\text{CH}_3(\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiO})]_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\}$	$\xrightarrow{\quad}$ 				[36]
	308	p; p (ацетон)	-1.0	-	-	
28	$n[\text{CH}_3(\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiO})]_5$	$\xrightarrow{\quad}$ 				[36]
	308	p; p (ацетон)	-2.2	-	-	
29	n 	\longrightarrow полимер (A) + полимер (Б)**				[38]
	400–504	ж; ж	-(29–31)	-	-	
30	n 	\longrightarrow 				[15, 39]
	298.15	к; с		-	154	
31	n 	\longrightarrow  + $2n\text{H}_2\text{O}$				[15, 40]
	298.15	к; с; ж		-	226	
32	n 	\longrightarrow  + $2n\text{H}_2\text{O}$				[15]
	298.15	к; с; ж		-	20	

Таблица. Продолжение

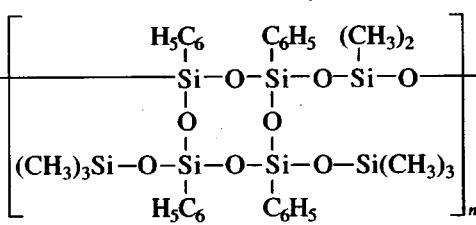
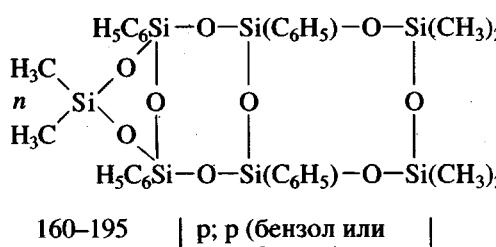
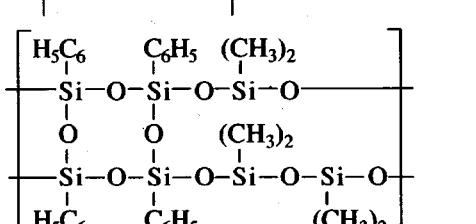
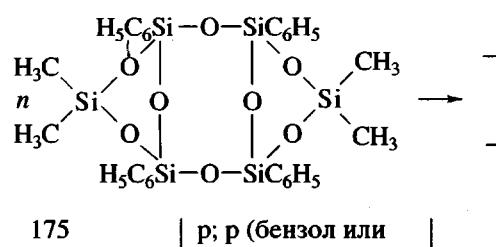
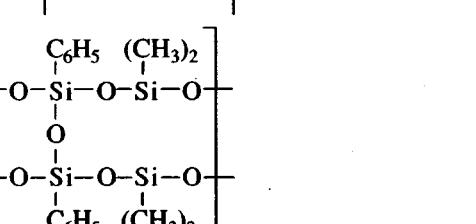
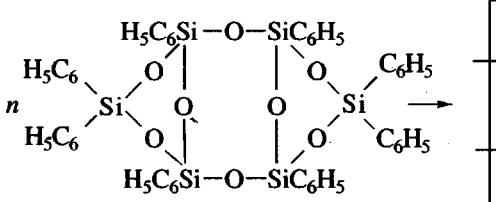
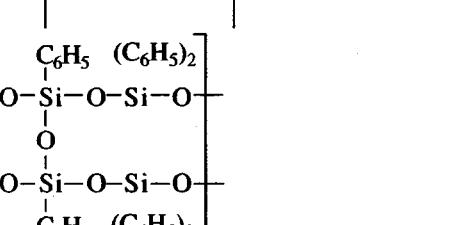
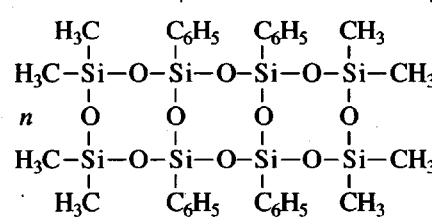
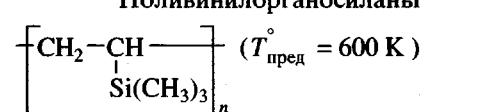
Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	-ΔH°, кДж/моль	-ΔS°, Дж/К моль	-ΔG°, кДж/моль	Литера-тура
33			13.8	-	-	[41]
34			14.2	-	-	[41]
35			18.8	-	-	[41]
36			18.0	-	-	[41]
37		пространственно сшитый полимер				[41]
38	$n \text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$		4.2	-	-	[42]
	0	к; с	48.3	-13.0	48.3	
	100	к; с	49.4	7.3	48.7	
	200	ж; с	61.8	91.5	43.5	
	298.15	ж; с	65.8	109.5	33.1	

Таблица. Продолжение

Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/К моль.	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	Литература
39	$n \text{CH}_2=\text{CH} \quad \xrightarrow{\quad}$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ ($T_{\text{пред}} = 670 \text{ K}$)				[42]
	0	к; с	44.3	-13.0	44.3	
	0	с; с	50.3	6.3	50.3	
	100	к; с	45.1	-5.3	44.6	
	100	с; с	51.4	18.5	49.6	
	200	к; с	46.9	7.2	43.1	
	298.15	ж; в.э	66.7	90.0	39.9	
40	$n \text{CH}_2=\text{CH} \quad \xrightarrow{\quad}$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_n$ ($T_{\text{пред}} = 490 \text{ K}$)				[42]
	0	к; с	33.5	-13.0	33.5	
	0	с; с	39.9	12.0	39.9	
	190.70	с; с	36.8	17.8	33.4	
	190.70	ж; с	49.0	82.1	23.4	
	298.15	ж; с	56.5	115.6	22.0	
	Политриалкил(арил)силилалкины					
41	$n \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad \xrightarrow{\quad}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]_n$				[43, 44]
	298.15	ж; с	-	108	-	
	Политриалкилсилилнорборнены					
42	$n \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \quad \xrightarrow{\quad}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{HC} \\ \qquad \\ \text{H}_2\text{C} \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{CHSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]_n$ ($T_{\text{пред}} = 680 \text{ K}$)				[45]
	0	к; с	37.0	-9	37.0	
	0	с; с	39.7	-2	39.7	
	100	к; с	37.6	4	37.2	
	100	с; с	40.4	13	39.1	
	200	к; с	39.3	14	36.5	
	200	ж; с	46.0	48	6.5	
	298.15	ж; с	51.6	70	30.6	
	380		55.3	81	24.3	
	Политриалкилстанилметакрилаты					
43	$n \text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}\equiv\text{O} \\ \\ \text{C}\equiv\text{O}-\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3 \end{array} \quad \xrightarrow{\quad}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{C}\equiv\text{O}-\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3 \end{array} \right]_n$ ($T_{\text{пред}} = 420 \text{ K}$)				[46, 47]
	350	ж; в.э	60.5	(144.2)	(10.1)	
	Комплексы с хлористым цинком поли-N-(β- trimетилсилилэтил)метилениминов					
44	$n \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \right] \quad \xrightarrow{\quad}$	$\left[\begin{array}{c} \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \left[\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]_n \end{array} \right]$ ($T_{\text{пред}} > 420 \text{ K}$)				[48]
	100	к; с	256	89.1	248	
	200	ж; с	259	102	239	
	300	ж; с	264	114	223	

Таблица. Окончание

Реакция, №	T, K	Физическое состояние реагентов*	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/К моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	Литература
45	$n \left[\text{ZnCl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]$	$\xrightarrow{\quad}$ $\left[\text{ZnCl}_2 \cdot 2\left[\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \right]_n \right]$				[48]
	100	к; с	218	13.4	227	
	200	к; с	230	26.9	225	
	300	к; с	258	37.2	246	
	Поли-N-(β-триметилсилилэтил)метиленимины					
46	$n(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\xrightarrow{\quad}$ $\left[\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \right]_n$ ($T_{\text{пред}}^\circ > 1000 \text{ K}$)				[48]
	100	к; с	103	14.4	103	
	200	ж; с	118	105	97	
	300	ж; ж	119	113	86	
47	$n(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\xrightarrow{\quad}$ $\left[\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \right]_n$ ($T_{\text{пред}}^\circ > 1000 \text{ K}$)				[48]
	100	к; с	109	15.2	106	
	200	ж; с	114	84.6	97	
	300	ж; ж	115	83.0	90	

Примечание. ДФС – дифенилдиэтинилсилан, ПДФС – полидифенилдиэтинилсилан, ДФГ – дифенилдиэтинилгерман, ПДФГ – полидифенилдиэтинилгерман, ТФ – 2,3,4,5-тетрафенил-1,1-диэтинил-1-гермоциклогептадиен, ПТФ – поли-2,3,4,5-тетрафенил-1,1-диэтинил-1-гермоциклогептадиен, ОМЦТС – октаметилциклотрасилоксан, ПДС – полидиметилсилоксан.

* к – кристаллическое, ч. к. – частично кристаллическое, с – стеклообразное, в. э. – высокоэластическое, ж – жидкое, г – газообразное, р – раствор.

** Структурные формулы приведены в тексте.

цикла (процесс (4)) при рассмотренных физических условиях затруднена по термодинамическим причинам: ΔG° всюду положительна, и это означает, что равновесие процесса мономер \rightleftharpoons полимер сдвинуто влево. Это в первую очередь связано с тем, что ΔH° мала из-за практически отсутствующего напряжения шестичленного цикла [15]. Заметим, что поскольку значение ΔG° – сравнительно небольшая положительная величина, самопроизвольное протекание реакции полимеризации все-таки возможно при варировании условий ее проведения (температура, давление, концентрации реагентов, растворители). Известно, что варьирование указанных условий не приводит к самоизвольному протеканию процессов, если $\Delta G^\circ \geq 40$ кДж/моль [18]. Самопроизвольно протекают процессы лишь при условии убыли функции Гиббса $\Delta G < 0$, т.е. $0 > \Delta G = -\Delta G^\circ - RT \ln a_n/a_m$, где

a_n и a_m – активности полимера и мономера соответственно.

Поливинилиденоргансиланы и германы

Калориметрические исследования выполнены для реакций полиприсоединения дифенилгермана к дифенилдиэтинилсилану и дифенилдиэтинилгерману [2]. Во всей исследованной области температур для процессов (5) и (6) $\Delta H^\circ < 0$, причем с повышением T величина ΔH° остается отрицательной и возрастает по модулю. При $T < 200 \text{ K}$ $\Delta S^\circ > 0$, а при $T > 200 \text{ K}$ $\Delta S^\circ < 0$ и, как ΔH° , увеличивается по модулю с повышением температуры. Энергия Гиббса процессов всюду отрицательна с ростом температуры изменяется незначительно.

Основной вклад в ΔG° вносит энталпия процессов, а вклад энтропийного фактора ($T\Delta S^\circ$) мал.

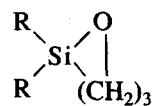
Из приведенных значений ΔG° ясно, что равновесие рассматриваемых процессов полностью смещено в сторону образования полимеров. В процес-сах (5) и (6) как разрывающиеся, так и образую-щиеся атомные связи соответственно одинаковы, но, как оказалось, энталпии процессов полиме-ризации сильно различаются. Вероятно, это обус-ловлено существенно различающимися вкладами энергий полисопряжения поливиниленсилангер-мана и поливиниленгермана в ΔH° , а также разли-чием энергий межмолекулярного взаимодейст-вия в полимерах и соответствующих мономерах.

Полидиэтинилдиорганосиланы и германы

Полимеры образуются по реакции термиче-ской дегидрополиконденсации бис-этинильных производных кремния и герmania [2, 50]. Приве-денные значения функций Гиббса для реакций (7)–(10) показывают, что равновесие процессов дегидрополиконденсации ДФС, ДФГ и ТФ прак-тически полностью сдвинуто в сторону образова-ния полимеров, соответственно ПДФС, ПДФГ и ПТФ. Основной вклад в ΔG° вносит энталпия. Она всюду отрицательна и с ростом T увеличива-ется по модулю. Энталпии процессов (7) и (8) близки между собой и приблизительно на поря-док отличаются от ΔH° процесса (10). Так как разность средних энергий диссоциации разрыва-ющихя и образующихя связей в рассматривае-мых процессах одинакова ($\bar{\Delta D} = -26 \text{ кДж/моль}$), очевидно, что различия в ΔH° обусловлены разницеей энергий сопряжения связей в исходных мо-номерах и образующихя полимерах ΔE_c . Соглас-но расчетам, выполненным в работе [31], ΔE_c со-ставляет 100, 80 и 4 кДж/моль для процессов (7), (8) и (10) соответственно. Большие значения ΔE_c для процессов (7) и (8) обусловлены, вероятно, на-личием полисопряжения в ПДФС и ПДФГ. Что же касается ПТФ, то полисопряжение в нем, по-видимому, не реализуется по стерическим причинам. Особенностью рассматриваемых реакций является положительная энтропия. Это обус-ловлено в основном образованием в результате этих реакций газообразного водорода. С ростом тем-пературы ΔS° убывает. Обращают на себя внима-ние большие значения ΔS° дегидрополиконденса-ции *n*-дианизилдиэтинилсилана (процесс (9)). Ве-роятнее всего, это связано с более жесткой конфигурацией макромолекул полидианизилди-этинилсилана по сравнению с ПДФС, ПДФГ и ПТФ из-за более сильных стерических взаимо-действий анильных групп.

Поли-1,2-силоксациклоалканы

В работе [32] синтезировали мономеры общей формулы



где $n \geq 3$, а R – алкильные, алкохильные, фенок-сильные, аллильные и другие радикалы, а также хлор. Авторами изучена полимеризация 1,2-си-локсацикlopентанов, а для 1-этоксиметил-1,2-си-локсицикlopентана (ЭМСЦП) проведены изме-рения равновесных концентраций мономера $[M]_e^\circ$ при его полимеризации с раскрытием пяти-членного кольца в интервале 293–313 К. По гра-фику $\ln[M]_e^\circ - 1/T$ получены значения энталпии, энтропии и функции Гиббса реакции – средние для указанного интервала (таблица); мономер и полимер – в растворе CCl_4 . По-видимому, ΔH° близка к энергии напряжения пятичленного цикла E_n . Если допустить, что заместители R у атома кремния сравнительно мало влияют на напряжен-ность пятичленного цикла, то термодинамиче-ские характеристики полимеризации мономерных аналогов, вероятно, будут близки к полученным для ЭМСЦП.

Политетраалкил(арил)силэтиленсилоксаны

В работе [33] описан синтез мономеров об-щей формулы $R_1R_2Si-CH_2-CH_2-SiR_3R_4$ ($R_1, R_2,$
 O
 R_3 и R_4 – метильные или фенильные заместители) и их полимеризация, в результате которой образуют-ся высокомолекулярные полимеры. В частности, заполимеризованы 2,2,5,5-тетраметил-1-окса-2,5-дисилацикlopентан, 2,5-диметил-2,5-дифенил-1-ок-са-2,5-дисилацикlopентан, 2,2-диметил-2,5-дифе-нил-1-окса-2,5-дисилацикlopентан, 2-метил-2,5,5-трифенил-1-окса-2,5-дисилацикlopентан, 2,2,5,5-тетрафенил-1-окса-2,5-дисилацикlopентан и 2,2,5-триметил-5-фенил-1-окса-2,5-дисилацикlopентан. E_n пятичленного цикла в этих соединени-ях составляет 34–50 кДж/моль. Данные калори-метрических опытов по определению ΔH° не при-веденны. Однако из описания свойств двух образующихя по реакция (12) и (13) полимеров следует, что они частично кристаллические. Не-ясно, учитывали ли это при оценке энергий на-пряженя пятичленных циклов по данным о ΔH° , значения которых для одного и того же полимера зависели от степени кристалличности α образую-щегося полимера. Маловероятно, что различие E_n в 16 кДж/моль для пятичленного цикла в рас-смотренных соединениях обусловлены только

влиянием заместителей. По-видимому, это связано в большей мере с не учетом α -полимеров при оценке ΔH° исследованных мономеров. Известно, что $E_n = |\Delta H^\circ|$ при условии, что циклический мономер и образующийся полимер находятся в одном и том же физическом состоянии (жидком и высокоэластичном соответственно) или оба в растворе – в одном и том же растворителе. Приведенные в таблице значения ΔH° для процессов (12) и (13) по указанной причине следует считать лишь приближенной оценкой.

Полиолиговинилсилоксаны

По результатам калориметрических экспериментов сделан расчет ΔH° на 1 моль одного винилсодержащего фрагмента [34]. Она получилась аномально низкой (наиболее низкое значение ΔH° (ж; в. э.) = -35.1 кДж/моль при 298 К среди изученных виниловых мономеров выявлено для α -метилстирола [14]). Причина обнаруженной аномалии, по мнению авторов [34], заключается в особенностях электронного строения группы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiO}_{1.5}$ и олигомерной структуре изученного полиоргановинилсилоксана.

Полиорганосилоксаны

Анализ, приведенных значений ΔH° циклосилоксанов различной структуры и состава показывает, что энталпии полимеризации определяются в основном энергией напряжения циклов, и в меньшей мере – природой заместителей у атомов кремния, при условии, что мономеры – жидкые или в растворе, а полимеры – аморфные (высокоэластичные, жидкые или в растворе). Энталпии полимеризации шести- и восьмичленных циклосилоксанов отрицательны, причем по модулю величины они больше у шестиичленных циклов. Энталпии полимеризации десятичленных циклов положительны, и численные значения их невелики; исключение составляет декаметилциклогексасилоксан, ΔH° которого – небольшая отрицательная величина. Замена метильных групп на этильные, трифторметильные и фенильные приводит к увеличению ΔH° , причем стерическое влияние заместителей увеличивается в приведенной последовательности.

Влияние замещения на ΔH° больше в тех случаях, когда заместители разные. Например, ΔH° (ж; в. э.) гексаметилциклотрисилоксана равна -16.7 кДж/моль, гексафенилциклотрисилоксана -9.2 кДж/моль, а триметилтрифенилциклотрисилоксана -23.0 кДж/моль. Понижение ΔH° у циклосилоксанов с фенильными заместителями происходит, как полагают авторы [41], за счет уве-

личения стерических взаимодействий в макромолекулах, а также увеличения $d_\pi - p_\pi$ взаимодействия в полимерных цепях. Однако это последнее должно было бы приводить, наоборот, к увеличению ΔH° , поскольку наличие сопряжения в полимерах приводит к росту энталпии полимеризации [15]. У цис-триметилтрифенилциклотрисилоксана энталпия полимеризации составляет -23.0 ± 0.4 кДж/моль, у транс-изомера она немного меньше: -25.1 ± 0.4 [51].

При полимеризации органобициклосилоксана и органотрициклосилоксана вклад в ΔH° определяется энергией напряжения трициклосилоксановых фрагментов (реакции (33)–(36)), а вклад энергии напряжения тетрасилоксановых фрагментов, по-видимому, мал (около -1.5 кДж/моль) [41]. В случае бициклотрисилоксановых фрагментов (таблица, процессы (35), (36)), ΔH° меньше, чем у полимеризующихся соединений с одним циклотрисилоксановым фрагментом (процессы (33), (34)). В первом случае $\Delta H^\circ = -4.2$ кДж/моль, а во втором она должна быть в 2 раза больше по модулю величины, но в опытах получается, что она меньше и составляет $-18...-19$ кДж/моль. Это может указывать на то, что при полимеризации мономеров с двумя циклотрисилоксановыми фрагментами раскрывается лишь около 65% шестичленных циклов. В качестве причины этого в работе [41] называются стерические препятствия, возникающие при образовании полимера еще на начальной стадии полимеризации.

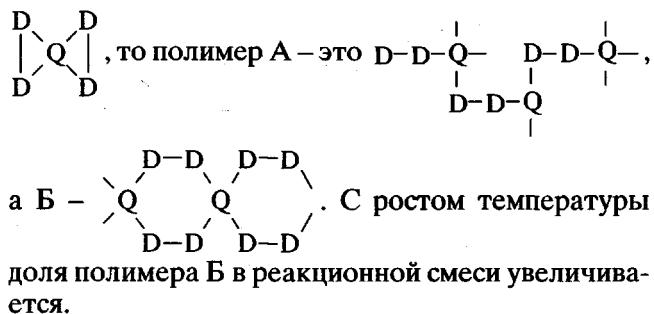
Большое влияние на ΔH° оказывают физические состояния исходных мономеров и образующихся полимеров. Например, ΔH° триметилтрифенилциклотрисилоксана в кристаллическом состоянии по модулю величины в 2 раза меньше, чем в жидком состоянии; для кристаллического гексаметилциклотрисилоксана она меньше в ~ 8 раз [52]. Рассматривая термодинамические параметры полимеризации циклосилоксанов в широкой области температур (процессы (12), (16), (20)), можно констатировать, что энталпии, энтропии и функции Гиббса принимают как положительные, так и отрицательные значения, и это во многом определяется физическими состояниями реагентов. В интервалах температур, где физические состояния реагентов не изменяются, термодинамические параметры реакций изменяются слабо, главным образом из-за небольших различий теплоемкостей полимеров и соответствующих мономеров [$\Delta C_p^\circ(T)$]. При физических превращениях, если они происходят в мономере, энталпия и энтропия полимеризации уменьшаются при эндотермических переходах и увеличиваются при экзотермических превращениях и все наоборот, если такие переходы имеют место в полимерах.

Особенностью полимеризации циклосилоксанов большого размера, начиная с восьмичленных циклов, являются положительные значения энтропии полимеризации ($\Delta S^\circ > 0$). Учитывая, что их ΔH° имеют небольшие отрицательные значения или даже равные нулю, отрицательные значения функции Гиббса ΔG° обеспечиваются энтропийным фактором ($T\Delta S^\circ > 0$), который практически при любой температуре равен ΔG° . Это означает, что рассматриваемые мономеры не имеют верхней предельной температуры полимеризации, а для 10-членных циклосилоксанов имеется нижняя предельная температура полимеризации, поскольку для них, кроме декаметилпентациклического силоксана, ΔH° – небольшие положительные величины.

В заключение отметим, что замена ацетона на МЭК при полимеризации гексатрифторменилциклотрисилоксана (процесс (19)) практически не повлияла на значение ΔH° : различие не превышает погрешностей экспериментов.

Приблизительно такой же результат получен при полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в массе для жидкого мономера и высокоэластического полимера и при полимеризации мономера в растворе в ацетоне с образованием ПДМС, растворенного в том же растворителе. В обоих случаях получены ΔH° (ж; ж) и ΔH° (р; р), равные –23.4 кДж/моль. Правда, в первом случае энталпия полимеризации относится к температуре 350 К, а во втором – к 283 К [35, 36]. Однако полимеризация октаметилциклотрасилоксана в массе и в ацетоне приводит к ΔH° (ж; ж) = –6.4 кДж/моль при 298.15 К и –0.4 кДж/моль при 308 К.

В результате процесса (29) образуется смесь полимеров двух типов А и Б. Если мономер, как это сделано в работе [38], обозначить как



Поливинилорганосилианы

Как видно из таблицы, процессы (38)–(40) термодинамически разрешены: ΔG° всюду меньше нуля, причем равновесие мономер \rightleftharpoons полимер практически полностью смещено в сторону полимера. Так как ΔH° и ΔS° этих процессов меньше

нуля, то они имеют верхнюю предельную температуру полимеризации $T_{\text{пред}}^\circ$. Оценка ее по методу Дейнтона [17] приводит к значениям, приведенным в таблице. В работе [42] по калориметрическим данным оценены различия энергий сопряжения атомных связей ΔE_c у изученных мономеров по сравнению с соответствующими полимерами по формуле, предложенной в работе [52]

$$\Delta H^\circ = \Delta E_{\text{ат}} + \Delta E_c + \Delta H^\circ(0) + \Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)],$$

где ΔH° – энталпия полимеризации мономера; $\Delta E_{\text{ат}}$ – разность средних (термохимических) энергий атомных связей в этилене и ПЭ (≈ 88 кДж/моль); $\Delta H^\circ(0)$ – разность энталпий мономера и полимера при 0 К; $\Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ – разность энталпий нагревания мономера и полимера от 0 до T К. Из этого уравнения найдено, что $\Delta E_c = 15, 23$ и 34 кДж/моль для систем винилtrimетилсилан–поливинилtrimетилсилан, винилдиметилбензилсилан–поливинилдиметилбензилсилан и винилфенилдиметилсилан–поливинилфенилдиметилсилан соответственно. Большая энергия стабилизации атомных связей в монометре (в мономере ($p-d$)_n-взаимодействие, а в полимере оно отсутствует) приводит к снижению модулей энталпии и энергии Гиббса полимеризации приблизительно на величину ΔE_c , в то же время это различие практически не влияет на энтропию процесса [53]. В соответствии с этим в ряду винилtrimетилсилан, винилфенилдиметилсилан, винилдифенилдиметилсилан и винилтрифенилдиметилсилан, по-видимому, будет наблюдаться возрастание ΔE_c и соответственно снижение ΔH° , ΔG° и $T_{\text{пред}}^\circ$. Относительно полимеризационной способности винилtrialкилсиланов можно сделать следующее замечание. Поскольку для них ΔE_c , по-видимому, близки к значению этой величины для системы винилtrimетилсилан–поливинилtrimетилсилан, ΔH° и ΔG° этих процессов будут иметь приблизительно такие же значения, как и при полимеризации винилtrimетилсилана, при условии, что алкильные заместители у атома кремния не слишком велики.

Термодинамические параметры полимеризации винилдиалкилсиланов, вероятно, близки к экспериментально полученным для процесса винилфенилдиметилсилан \rightarrow поливинилфенилдиметилсилан. Не вызывает сомнений также термодинамическая разрешенность полимеризации винилалкилдиарилсиланов.

Политриалкил(арил)силилалкины

В работах [43, 44] приведены энтропии trimetilsililpropina и политrimetilsiliilpropina,

рассчитанные по третьему началу термодинамики. Для мономера даны значения $S^\circ(T)$ для области 0–330 К [43], а для полимера – только для $T = 298.15$ К, причем значение $S^\circ(298.15) - S^\circ(0)$ (значение нулевой энтропии не оценено). Согласно работе [15], $S^\circ(0)$ составляет обычно около 10% от $S^\circ(298.15) - S^\circ(0)$. Получилось, что $S^\circ(0) \approx 19$ Дж/К моль. С учетом этого значения нашли $\Delta S^\circ(\text{ж; с}) = -108$ Дж/К моль.

Политриалкилсилилнорборнены

Пока что термодинамические параметры получены только для полимеризации 5-тритиалкилсилил-2-норборнена в поли(5-тритиалкилсилил-2-норборнен). Для этого процесса ΔH° , ΔS° и ΔG° всюду меньше нуля, и только при самых низких температурах из-за различия нулевых энтропий стеклообразных реагентов $\Delta S^\circ > 0$. Судя по знаку и величине ΔG° , процесс (42) практически полностью сдвинут в сторону образования полимера. Поскольку ΔH° и ΔS° также меньше нуля, процесс имеет верхнюю предельную температуру полимеризации. Это означает, что при $T < T_{\text{пред}}^\circ$ мономер при наличии кинетических условий может самопроизвольно полимеризоваться, а образующийся полимер термодинамически устойчив в отношении деполимеризации.

Не вызывает сомнения термодинамическая разрешенность полимеризации других триалкилсилилнорборненов, если алкильные заместители у атома кремния не слишком велики. Интересно, что по сравнению с незамещенным норборненом энталпия полимеризации тритиалкилсиланового производного на 11.5 кДж/моль меньше, энтропия на 17 Дж/К моль больше, а ΔG° на 17.1 кДж/моль меньше. Так как в обоих процессах разрывающиеся и образующиеся связи одни и те же, указанные эффекты замещения обусловлены, по-видимому, стерическими взаимодействиями триалкилсилильных групп в макромолекулах полимера.

Триалкилстанилметакрилаты

Энталпия полимеризации три-*n*-бутилстанилметакрилата близка к энталпиям полимеризации *n*-бутилметакрилата [47]. Полагая, что близки и энтропии полимеризации, для процесса (43) рассчитали ΔG° (мономер в жидкоком состоянии, а полимер в высокоэластическом); получилось, что $\Delta G^\circ < 0$. Однако из-за того, что заместитель в эфирной группе мономера $[\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]$ по объему существенно больше, чем $n\text{-C}_4\text{H}_9$, в *n*-бутилметакрилате, то из-за стерических взаимодействий три-*n*-бутилстанильных групп в макромо-

лекулах ΔS° может быть несколько больше, чем для *n*-бутилметакрилата. Из-за этого ΔG° рассматриваемого процесса может быть несколько меньшей величиной. Однако ясно, что полимеризация триметилстанил-, триэтилстанил-, трипропилстанил- и даже триамилстанилметакрилатов термодинамически разрешена.

*Комплексы с хлористым цинком поли-*N*-(β -тритиалкилэтил)метилениминов*

Из приведенных данных для рассматриваемых процессов видно, что функция Гиббса для них выражается сравнительно большими по модулю отрицательными величинами. С термодинамической точки зрения в этом случае полимеризация не только разрешена, но и может быть доведена практически до конца. Можно отметить также, что функция Гиббса комплексов определяется, в основном, энталпийей этих процессов. Обращает на себя внимание то, что энтропия реакции (44) довольно существенно зависит от агрегатного состояния мономера (кристаллического или жидкого). Так как отрицательными являются величины ΔH° и ΔS° исследованных процессов, они имеют верхнюю предельную температуру полимеризации. Оценка показывает, что она очень высока и существенно превышает температуры начала термической деструкции реагентов.

*Поли-*N*-(β -тритиалкилэтил)метиленимины*

Функции Гиббса реакций (46) и (47) – большие по модулю величины и отрицательные по знаку, т.е. рассматриваемые реакции термодинамически разрешены, и их равновесие практически полностью сдвинуто вправо. Энталпии и энтропии полимеризации – также отрицательные величины. При 300 К (реагенты жидккие) ΔH° у производного этиленимина несколько больше по модулю величины, чем у производного триметиленимина (процессы (46) и (47) соответственно). Ясно, что это связано с несколько большей энергией напряжения трехчленного цикла по сравнению с четырехчленным. Она высвобождается при полимеризации с раскрытием циклов, и для указанных физических состояний мономеров и полимеров практически равна энталпии полимеризации [14]. Оценка верхних предельных температур полимеризации методом Дейнтона [17] приводит к значениям $T_{\text{пред}}^\circ > 1000$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1150, 1156, 1161, 1166.
2. Сладков А.М. Полисопряженные полимеры. М.: Наука, 1989. С. 98.
3. *Nametkine N.S., Topchiev A.V., Dourgarian S.G.* // *J. Polym. Sci. C*. 1964. № 4. Pt. 2. P. 1053.
4. Андрианов К.А., Хананашивили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1973.
5. *Coffe reg C.N. Pat. 89174478 Great Britain*. 1990.
6. Помогайло А.Д., Бравая Н.М., Разумов В.Ф., Волошиновский И.С., Киценко Н.А., Березовский В.В., Кузава А.И., Иванченко А.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 12. С. 2922.
7. Макарова Н.Н., Петрова И.М., Матухина Ю.К., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1616.
8. Василенко Н.Г., Гетманова Е.В., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Möller M., Музрафов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1449.
9. Странникова Л.Э., Тепляков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1690.
10. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарёв М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 999.
11. Лебедев Н.К. Дис ... канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1980.
12. Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1795.
13. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
14. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Учебное пособие. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1989.
15. Лебедев Б.В. Дис ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
16. Adam G., Gibbs G.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
17. Dainton F.S., Ivin K.J. // Quart Rev. 1958. V. 12. № 1. P. 61.
18. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
19. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1975. Вып. 4. С. 109.
20. Генчель В.Г., Мосин А.М., Шаулов Ю.Х. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 4. С. 967.
21. Цветкова Л.Я., Лебедев Б.В., Лебедев Н.К. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 798.
22. Кальве Э., Пратт А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
23. Гальперин А.Н., Колесок Ю.Р., Шашников Л.Б., Гермер Ю.Э. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 539.
24. Колесов В.П. Основы термохимии. М.: МГУ, 1996. С. 170.
25. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т. 1976. Вып. 5. С. 89.
26. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
27. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
28. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975.
29. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Лебедев Н.К., Ушаков Н.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1140.
30. Лебедев Н.К., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Сладков А.М., Васнева Н.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 3. С. 555.
31. Лебедев Н.К., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Сладков А.М., Васнева Н.А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 6. С. 1406.
32. Rossmy G., Koerner G. // Makromol. Chem. 1964. B. 73. S. 85.
33. Piccoli W.A., Haberland G.G., Merker R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 7. P. 1883.
34. Андрианов К.А., Меломед М.А., Роцупкин В.П., Лапковская И.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 19. № 4. С. 770.
35. Лебедев Б.В., Музина Н.Н., Кулагина Т.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1297.
36. Южелевский Ю.А., Соколов В.В., Тагиева Л.В., Каган Е.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 95.
37. Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Свистунов В.С., Папков В.С., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2476.
38. Papkov V.S., Zacherny A.E., Zhdanov A.A., Andrianov K.A. // Acta Chim. (Budapest). 1976. V. 84. № 9. P. 307.
39. Тихонова О.А., Цветкова Л.Я., Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1973. Вып. 1(32). С. 21.
40. Цветкова Л.Я., Лебедев Б.В. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1973. Вып. 1(32). С. 19.
41. Дубовик И.И., Макарова Н.Н., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1066.
42. Лебедев Б.В., Лебедев Н.К., Хотимский В.С., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 3. С. 629.
43. Lebedev B.V., Kulagina T.G. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. № 5. P. 595.
44. Kulagina T.G., Lebedev B.V. // Journee mediterranees de calorimetrie et d'analyse thermique. Corte: Universite de Corse, 1993. P. 253.

45. Lebedev B., Smirnova N., Novosyolova N., Makovetskii K., Ostrovskaya I. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 1807.
46. Лебедев Н.К., Лебедев Б.В., Брюханов А.Н. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1976. Вып. 1(47). С. 27.
47. Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Смирнова Н.Н., Кипарисова Е.Г., Новоселова Н.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 581.
48. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 4. С. 858.
49. Ушаков Н.В. Дис ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1973.
50. Barton T.J., Ijadi M.S., Pang Y. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 6. P. 1257.
51. Андрианов К.А., Годовский Ю.К., Свищунов В.С., Папков В.С., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1326.
52. Лебедев Б.В. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1968.
53. Melia T.P. // J. Appl. Chem. 1964. V. 14. № 11. P. 461.

Thermodynamics of the Formation Reactions of Organoelement Polymers

B. V. Lebedev

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—Enthalpies ΔH° , entropies ΔS° , the Gibbs functions ΔG° , and the ceiling temperatures T_{ceil}° are presented for 47 reactions of formation of organoelement polymers belonging to 13 different families. The effects of the composition and structure of reagents, their physical state, and temperature on the thermodynamic parameters of reactions at standard pressure are discussed. The numerical values of almost all parameters are derived from the calorimetric measurements.