

УДК 541.64:536.63

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ[1-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-1-ПРОПИНА] В ОБЛАСТИ 5–330 К¹

© 1998 г. Т. Г. Кулагина*, Б. В. Лебедев*, В. С. Хотимский**, Е. Г. Литвинова**

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

** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева
Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.05.98 г.
Принята в печать 07.07.98 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости C_p° поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] в области 5–330 К с погрешностью около 0.2%. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–330 К и стандартном давлении. Оценена изохорная теплоемкость и ее скелетное и атомное слагаемые.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] (ПТМСП)–[CMe = C(SiMe₃)]_n – связан с использованием его в качестве мембранныго материала, характеризующегося высокой газопроницаемостью [1–4]. Термодинамические свойства ПТМСП не изучены, однако они необходимы для расчетов термодинамических характеристик реакций получения полимера и выбора оптимальных условий его использования. Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости теплоемкости C_p° ПТМСП в области 5–330 К, вычисление термодинамических функций полимера для области 0–330 К, оценка изохорной теплоемкости C_v , а также скелетного $C_{v,ск}$ и атомного $C_{v,ат}$ вкладов в C_v .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца

Образец ПТМСП с $M_w = 10^6$ ($[\eta] = 11.0$ дL/g, толуол, 298 К) синтезировали в ИНХС РАН. Полимеризацию триметилсилилпропина проводили при 298 К в толуоле в присутствии катализатора TaCl₅ по методике [5]. Концентрация мономера 1,

концентрация катализатора 0.02 моль/л. Полимер переосаждали из сильно разбавленного раствора в толуоле этанолом. Найдено, %: С 63.95; Н 10.87; Si 24.96; вычислено, %: С 64.20; Н 10.77; Si 25.02. По данным РСА полимер аморфный.

Apparatura и методики

Для изучения теплоемкости ПТМСП в области 5–330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр (ТАУ-1) с автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерения. Конструкция калориметра и методика работы описана в работах [6, 7]. Здесь отметим лишь, что калориметр позволяет измерять C_p° веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью 1.5% вблизи 5 К, 0.5% – в интервале 10–40 К и 0.2% – в области 40–330 К.

Результаты измерений

Масса образца ПТМСП, помещенного в калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра 2.680 г. В 11 сериях измерений, отражающих последовательность проведения опытов, получено 140 экспериментальных значений C_p° . Все экспериментальные значения C_p° вместе с усредняющей кривой представлены на

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологий Российской Федерации.

рис. 1. Теплоемкость образца полимера всюду составляла ~48% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.6% в интервале 5–80 К, 0.075% – в области 80–250 К и 0.015% – в интервале 250–330 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Видно, что C_p° ПТМСП (рис. 1) плавно увеличивается с ростом температуры. В интервале 15–30 К C_p° полимера описывается двухпараметровой функцией теплоемкости Тарасова [8] для взаимодействующих полимерных цепей

$$C_{1,3} = D_1(\theta_1/T) - (\theta_3/\theta_1)[D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)], \quad (1)$$

где $C_{1,3}$ – теплоемкость взаимодействующих цепных структур, D_1 – символ одномерной функции теплоемкости Тарасова, D_3 – функция теплоемкости Дебая, θ_1 и θ_3 – характеристические температуры Тарасова и Дебая соответственно. Отношение θ_3/θ_1 является характеристикой межцепного взаимодействия. Она изменяется между нулем и единицей, причем $\theta_3/\theta_1 = 0$ соответствует гипотетическим цепным полимерам, у которых отсутствует межцепное взаимодействие, а $\theta_3/\theta_1 = 1$ – полимерам, у которых энергия межцепного и внутрицепного взаимодействия одинаковы. По экспериментальным данным о теплоемкости изученного полимера для уравнения (1) подобраны значения θ_1 и θ_3 [9]. У ПТМСП $\theta_1 = 131.8$ К, а $\theta_3 = 79.1$ К, а их отношение $\theta_3/\theta_1 = 0.6$, что указывает на существенное межцепное взаимодействие. По оценкам Тарасова, кубическая зависимость теплоемкости от температуры для взаимодействующих цепей должна наблюдаться для интервала от $0.1 \times \theta_3$ до $T = 0$. С учетом θ_3 для ПТМСП зависимость $C_p^\circ - T^3$ должна иметь место для интервала 0–8 К. В самом деле по экспериментальным данным о C_p° ПТМСП нами подобрано уравнение (2), воспроизводящее экспериментальные точки C_p° в интервале 5–10 К с погрешностью ≈1.5%

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (2)$$

где D – символ функции Дебая, а $n = 1$ и $\theta_3 = 47.40$ К – подобранные параметры. Это означает, что в указанном температурном интервале

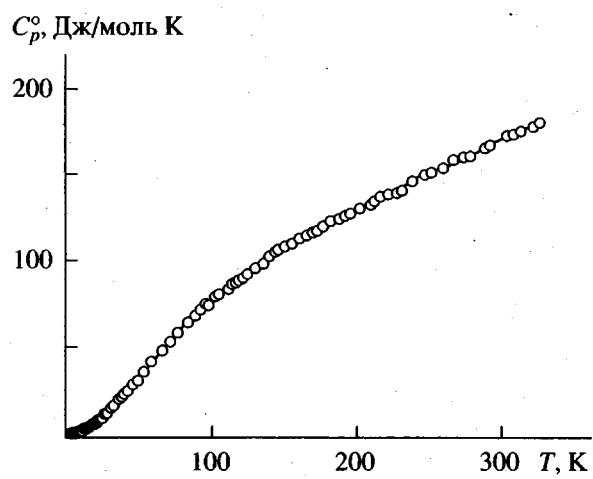


Рис. 1. Теплоемкость стеклообразного поли[1-(тристриптоксилил)-1-пропина].

C , Дж/моль К

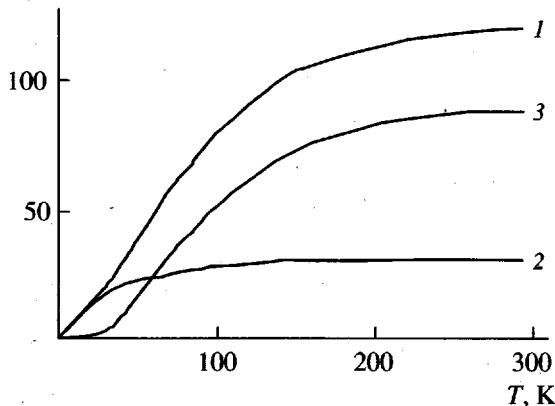


Рис. 2. Изохорная теплоемкость поли[1-(тристриптоксилил)-1-пропина] C_v (1), а также ее слагаемые скелетное $C_{v, ск}$ (2) и атомное $C_{v, at}$ (3).

$C_p^\circ \approx (T^3)$, что находится в хорошем согласии с теоретическими выводами Тарасова. Уравнение (1) можно использовать для расчета скелетной составляющей изохорной теплоемкости цепных полимеров [8]. С найденными θ_1 и θ_3 мы использовали его для расчета $C_{v, ск}$ ПТМСП в области 0–300 К (рис. 2, кривая 1). Для расчета изохорной теплоемкости C_v (кривая 2) использовали формулу Нернста–Линдемана [10]

$$C_p^\circ - C_v = A_0(C_p^\circ)^2 T/T_{пл}^\circ, \quad (3)$$

где $A_0 = (5.11 \pm 2.41)$ моль К/Дж – константа, рассчитанная Вундерлихом для полимеров [11]; $T_{пл}^\circ = 755$ К – гипотетическая температура плавления оценена из соотношения Кауцмана: $T_{пл}^\circ = 3/2 T_c^\circ$

Термодинамические функции поли[1-(триметилсилил)-1-пропина] в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев ($M = 112.25$ г/моль)

T, K	$C_p^o(T),$ Дж/моль К	$H^o(T) - H^o(0),$ Дж/моль	$S^o(T) - S^o(0),$ Дж/моль К	$G^o(T) - H^o(0),$ Дж/моль
5	0.7318	0.001	0.255	0.0003
10	3.331	0.011	1.532	0.0043
15	6.040	0.034	3.383	0.0165
20	9.210	0.072	5.542	0.0387
25	12.78	0.1271	7.978	0.0723
30	16.42	0.2000	10.63	0.1188
40	25.26	0.4073	16.53	0.2538
50	34.25	0.7047	23.13	0.4516
100	77.55	3.563	61.00	2.537
150	108.2	8.213	98.29	6.530
200	128.8	14.16	132.4	12.31
250	149.5	21.10	163.2	19.71
298.15	168.6	28.77	191.3	28.26
300	169.4	29.08	192.3	28.61

[12], а температура стеклования $T_c^o = 503$ К взята из работы [3], в которой температура стеклования ПТМСП получена методом ДТА.

Атомный вклад с C_v рассчитали по уравнению

$$C_{v, \text{ат}} = C_v - C_{v, \text{ск}}, \quad (4)$$

так как соответствующие наборы частот атомных колебаний для ПТМСП неизвестны. Получилось, что зависимость $C_{v, \text{ск}}$ от T для ПТМСП – кривая с насыщением (рис. 2, кривая 1); величина $C_{v, \text{ск}}$ становится постоянной уже при 180 К. Атомное слагаемое сравнительно резко увеличивается с ростом температуры (кривая 3), причем вклад в C_v у ПТМСП проявляется уже при 30 К. Вклады в C_v атомного и скелетного слагаемых одинаковы при 60 К, а затем $C_{v, \text{ат}}$ всюду больше $C_{v, \text{ск}}$, будучи значительно больше его. Соотношение $C_p^o/C_v = \gamma$ для ПТМСП изменяется от 1 до 1.5 с повышением температуры от 0 до 300 К.

Термодинамические функции

Значения термодинамических функций для области 0–300 К приведены в таблице. При расче-

те функций принимали, что при $T < 6$ К уравнение Дебая (2) воспроизводит значения C_p^o приблизительно с той же погрешностью, что и в интервале 5–10 К, для которого оно подобрано. Функции вычислены по данным о $C_p^o = f(T)$ по известной методике [13, 14]. По нашей оценке погрешность вычисленных значений функций составляет от 4 до 1% при $T < 30$ К, 0.5% – в интервале 30–80 К, 0.2% – в области 80–300 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // J. Appl. Polym. Sci. 1955. V. 30. № 4. P. 1605.
2. Бокарев А.К., Волков В.В., Калюжный Н.Э., Литвинова Е.Г., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 117.
3. Платэ Н.А., Антипов Е.М., Тепляков В.В., Хотимский В.С., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1123.
4. Странникова Л.Э., Тепляков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1690.
5. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 25. P. 7473.
6. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
7. Косов В.И., Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 195.
8. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
9. Черноплеков А.Г. // Журн. физ. химии. 1951. Т. 15. № 8. С. 878.
10. Nernst W., Lindemann F.A. // Z. Elektrochem. 1911. V. 17. P. 817.
11. Grebowicz J., Wunderlich B. // J. Thermal Anal. 1985. V. 30. P. 229.
12. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 129.
13. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989.
14. Lebedev B.V. // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.

Thermodynamic Properties of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] in the 5–300 K Range

T. G. Kulagina*, B. V. Lebedev*, V. S. Khotimskii**, and E. G. Litvinova**

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

** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—The temperature dependence of the specific heat C_p° of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] was studied in the 5–330 K range with an accuracy of about 0.2%. The thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ were calculated for the 0–330 K range and standard pressure. The total isochoric specific heat and its backbone and atomic components were evaluated.