

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИДИФЕНИЛСИЛОКСАНА В ОБЛАСТИ 0–620 К<sup>1</sup>

© 2000 г. Б. В. Лебедев\*, Н. Н. Смирнова\*, В. С. Папков\*\*,  
М. И. Бузин\*\*, И. И. Дубовик\*\*

\*Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 23.12.1999 г.

Принята в печать 07.02.2000 г.

Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии изучены термодинамические свойства полидифенилсилоксана – теплоемкость  $C_p^\circ$  в области 5–620 К и термодинамические параметры перехода кристаллов полимера в мезоморфное состояние. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерены температуры и энталпии фазовых переходов гексафенилциклотрисилоксана и октафенилциклотетрасилоксана, а также энталпия полимеризации гексафенилциклотрисилоксана с раскрытием цикла в полидифенилсилоксане. По полученным данным вычислены термодинамические функции полимера для области 0–620 К; рассчитаны энталпии  $\Delta H_n^\circ$ , энтропии  $\Delta S_n^\circ$  и функции Гиббса  $\Delta G_n^\circ$  полимеризации в массе гексафенилциклотрисилоксана для области 0–466 К. Показано, что полимеризация гексафенилциклотрисилоксана термодинамически разрешена во всей исследованной области температуры ( $\Delta G_n^\circ < 0$  везде). Полидифенилсилоксан термодинамически неустойчив в отношении октафенилциклотетрасилоксана и соответственно деполимеризуется до этого цикла в отсутствие кинетических затруднений (стандартная функция Гиббса реакции деполимеризации  $\Delta G_d^\circ < 0$  во всем температурном интервале).

ПДФС, содержащий только фенильные заместители в органическом обрамлении атомов кремния, давно привлекает внимание как полимер, обладающий повышенной термической, термоокислительной и радиационной стойкостью [1–3]. Однако проблема синтеза высокомолекулярного ПДФС, обусловленная его неустойчивостью и деполимеризацией с образованием циклических силоксанов, препятствовала изучению свойств этого полимера. Недавно было показано, что возможно получение высокомолекулярного ПДФС путем неравновесной твердофазной полимеризации гексафенилциклотрисилоксана (ГФЦТС) [4]. В связи с этим представляется актуальным подробное изуче-

ние термодинамики системы ПДФС–дифенилсилоксановые циклы, находящейся в различных фазовых состояниях.

Дополнительный интерес к ПДФС в настоящее время обусловлен также его способностью существовать в мезоморфном состоянии [5–7]. Мезофаза ПДФС, подобно мезофазам ряда линейных симметрично замещенных полиорганосилоксанов с алкильными заместителями у атома кремния, является примером разупорядоченных 2D-кристаллов, которые определяют как конформационно разупорядоченные кристаллы (кондис-кристаллы) или как колончатые мезокристаллы [8], образованные упаковкой макромолекул с цилиндрической симметрией. В определенном смысле такие кристаллы можно рассматривать как аналог пластических кристаллов низкомолекулярных ор-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-40012 и 98-03-33329) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

ганических соединений со сферической формой молекул. Полная термодинамическая характеристика этой фазы ПДФС, несомненно, важна для развития представлений о разупорядоченных кристаллах полимеров.

Отмеченное выше и предопределило цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств ПДФС в области 5–620 К и термодинамических характеристик реакции его получения по полимеризацией ГФЦТС с раскрытием цикла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГФЦТС синтезировали по методике [9] – гидролизом дифенилдихлорсилана в ацетоне при комнатной температуре; октафенилциклотетрасилоксан (**ОФЦТС**) – конденсацией дифенилсиландиола в этаноле в присутствие NaOH по методике [10]. Полученные циклосилоксаны очищали перекристаллизацией из раствора в смеси бензола и этанола, взятых в соотношении 2 : 3. ПДФС получали анионной твердофазной полимеризацией ГФЦТС в присутствии KOH по методике [4] с последующей дезактивацией активных центров полимеризации trimetilхлорсиланом.

Исследованный в работе образец ПДФС имел удельную вязкость 0.9 (в 1%-ном растворе в дифениловом эфире при 418 К). Перед началом исследования ПДФС отжигали 1 ч при 573 К.

Для изучения теплоемкости ПДФС в области 5–320 К использовали адиабатический вакуумный калориметр (автоматизированную теплофизическую установку ТАУ-1 [11]). В качестве хладоагентов применяли жидкие азот и гелий, а в качестве теплообменного газа – гелий особой чистоты. Согласно данным по измерению теплоемкости стандартных образцов (синтетического сапфира и бензойной кислоты), выявлено, что погрешность измерений  $C_p^{\circ}$  составляла 1.5–2% при гелиевых температурах, 0.4% – при температурах до 40 К и ~0.2% – выше 40 К. Исследование проводили на образце полимера массой 0.3472 г. Вклад теплоемкости полимера в суммарную теплоемкость калориметра с веществом составлял ~50%. Были проведены 13 серий измерений, в результате которых получено 109 экспериментальных значений  $C_p^{\circ}$ .

Теплоемкость полимера в области 300–620 К измеряли на полностью автоматизированном динамическом калориметре (**АДКТМ**), работающем по принципу тройного теплового моста [12, 13], в режиме непрерывного нагревания калориметрической ампулы с веществом при скорости нагре-

вания  $1.7 \times 10^{-2}$  град/с и массе образца 0.5155 г. Погрешность в измерении температуры и энталпий превращений на этом приборе составляла ~1%, а погрешность при определении  $C_p^{\circ}$  (согласно данным измерения  $C_p^{\circ}$  стандартных образцов меди особой чистоты, синтетического сапфира и бензойной кислоты) не превышала 1.5%.

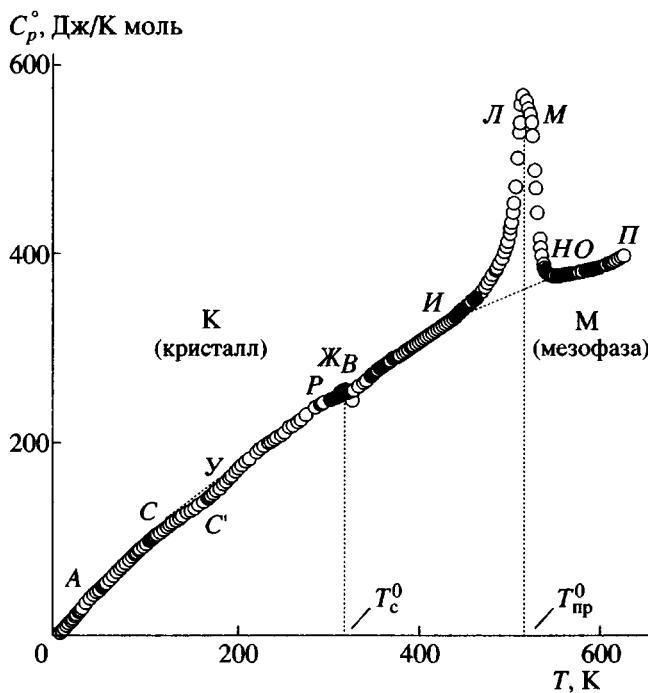
Энталпии плавления и кристаллизации ГФЦТС и ОФЦТС, а также энталпию полимеризации ГФЦТС измеряли методом ДСК в микрокалориметре DCM-3 (СКБ Биоприбор, Пущино). Исследования проводили в герметично завальцованных алюминиевых чашечках при массе исследуемых образцов ~0.2 г и скорости нагревания 0.13 град/с.

В опытах по определению энталпии полимеризации ГФЦТС методом ДСК инициатор KOH наносили на поверхность кристаллов ГФЦТС из раствора в этаноле в количестве 0.1 мас. % в расчете на KOH. Далее для удаления этанола смесь вакуумировали до постоянной массы. После проведения опытов содержимое чашечки растворяли в бензоле. Состав растворимой (в бензоле) фракции пробы (циклосилоксанов) анализировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8-МД (твердая фаза CHROMATON-N-AW, жидккая фаза SE-30 (5%), длина колонки 1 м, скорость газа-носителя (аргон) 30 мл/мин, температура детектора 623 К, инжектора 553 К).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Теплоемкость

Результаты измерения теплоемкости в адиабатическом и динамическом калориметрах обобщены на рис. 1. Усреднение экспериментальных точек  $C_p^{\circ}$ , полученных в адиабатическом вакуумном калориметре, проводили графически и на ЭВМ. Разброс экспериментальных значений  $C_p^{\circ}$  составлял 0.72% в интервале 12–30 К и до 0.09% в области 30–320 К. Отметим, что при 5–12 К разброс был необычно большим (в пределах 5%) даже при размещении в калориметрической ампуле с полимером тонких пластинок из индивой фольги, которые обычно способствуют быстрому наступлению теплового равновесия. Предположительно наблюдаемый разброс  $C_p^{\circ}$  можно связать с большими временами установления теплового равновесия в калориметрической ампуле с веществом после выключения нагревания вследствие релаксационного перехода – размораживания в этой области температур вращательных движений фенильных групп, наблюдавшихся ранее, на-



**Рис. 1.** Теплоемкость полидифенилсилоксана:  $AИ$  – частично кристаллический,  $HP$  – полимер в мезофазном состоянии,  $CC'Y$  – теплоемкость в интервале предполагаемого релаксационного перехода типа порядок  $\longrightarrow$  беспорядок,  $CY$  – нормальный ход теплоемкости в указанном интервале;  $PЖB$  – проявление стеклования,  $T_c^0$  – температура стеклования;  $T_{пр}^0$  – температура превращения,  $ИЛМН$  – кажущаяся теплоемкость в интервале превращения  $K \longrightarrow M$ . Пояснения в тексте.

пример, у поливинилбензиласирана [14] и дендритного полиперфторфенилгермана [15].

На кривой температурной зависимости теплоемкости можно выделить ряд участков, соответствующих различному фазовому состоянию ПДФС и ряду фазовых и релаксационных переходов (аномалий теплоемкости). Известно [4–7], что ПДФС в области 480–540 К переходит из кристаллического в мезоморфное состояние (обозначенное далее как  $M$ ). Этому состоянию на рис. 1 отвечает участок  $HP$ . ПДФС, как и многие реальные полимеры, является частично кристаллическим и содержит наряду с кристаллами (обозначенными нами как  $K$ ), некоторое количество аморфной фазы и, возможно, мезокристаллов (участок кривой  $AИ$  на рис. 1). Наблюдаемую небольшую аномалию теплоемкости в интервале 306–342 К (участок  $PЖB$ ) следует отнести к стеклованию, которое также регистрируется в этой области температур и динамическими механическими методами [16]. Соответственно участки кривых  $AP$  и  $BI$  отвечают теплоемкости смеси кристаллов  $K$  и аморфной фазы ниже и выше  $T_c^0$ .

В интервале 142–206 К наблюдается отрицательное отклонение температурной зависимости  $C_p^0$  (кривая  $CC'Y$ ) от ожидаемого нормального хода этой зависимости  $C_p^0$  (штриховая кривая  $CY$ ).

Зависимости  $C_p^0$  в интервале 50–142 К и 206–270 К (температуры, близкой к стеклованию) и 560–620 К (участок  $OP$ ) близки к линейным, что обычно наблюдается для полимеров как в кристаллическом, так и в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Согласно ряду теоретических работ, в частности работе [17], это обусловлено цепным строением полимерных молекул. В области температур между стеклованием и началом превращения  $K \longrightarrow M$  температурная зависимость  $C_p^0$  несколько отклоняется от линейной:  $C_p^0 \sim T^n$ , показатель степени  $n$  несколько больше единицы.

При  $T < 50$  К функциональная зависимость теплоемкости от температуры изменяется от  $C_p^0 \sim T^3$  (при самых низких температурах –  $T < 10$  К) до  $C_p^0 \sim T^1$ , что в принципе находится в соответст-

вии с теорией теплоемкости цепочечных структур [18]. В частности, используя соотношения фрактальной теории теплоемкости [18, 19], можно показать, что наши экспериментальные значения  $C_p^\circ$  в области 25–60 К отвечают фрактальной размерности  $D = 1.08$ , которая характерна для гетеродинамических структур цепочечного строения [17].

*Термодинамические характеристики выявленных аномалий температурной зависимости теплоемкости*

**Превращение кристалл → мезофаза.** Этот переход  $K \rightarrow M$ , называемый иногда условно плавлением, является по сути твердофазным переходом, в результате которого полимер из 3D-кристалла превращается в 2D-кристалл. Ранее методом ДСК было обнаружено [4, 16], что в зависимости от молекулярно-массовых характеристик, условий получения в термической предыстории ПДФС, энталпия этого перехода варьирует в пределах 1.8–7.8 кДж/моль. Это, вероятно, связано как с различной степенью кристалличности образцов ПДФС, так и с существованием двух кристаллических модификаций ПДФС: частично разупорядоченной тетрагональной и более совершенной моноклинной [5]. При кристаллизации из мезоморфного состояния всегда образуется моноклинная модификация. Приведенные в настоящей работе данные относятся к моноклинной модификации ПДФС.

Образец ПДФС, отожженный в течение 1 ч при 573 К, претерпевал указанное превращение в интервале 478–545 К. За температуру превращения ( $K \rightarrow M$ ) приняли температуру  $T_{\text{пр}}^\circ = 520$  К, соответствующую максимальному значению кажущейся теплоемкости  $C_{p,\text{max}}^\circ = 564.7$  Дж/К моль в интервале перехода. Энталпию превращения  $\Delta H_{\text{пр}}^\circ = 4.84$  кДж/моль вычисляли как разность интегралов теплоемкостей по кривым ИЛМН и ИН (рис. 1). Аналогично вычисляли и энтропию превращения  $\Delta S_{\text{пр}}^\circ = 9.4$  Дж/К моль, исходя из зависимости теплоемкости от  $\ln T$ . Повторные измерения после прогревания образца до 620 К и его медленного охлаждения привело к следующим значениям указанных выше параметров: температурная область перехода  $K \rightarrow M$  485–550 К,  $T_{\text{пр}}^\circ = 521$  К,  $\Delta H_{\text{пр}}^\circ = 5.33$  кДж/моль и  $\Delta S_{\text{пр}}^\circ = 10.2$  Дж/К моль. Наблюданное возрастание энталпии следует отнести к увеличению степени кристалличности образца полимера в результате

более глубокой реорганизации его структуры в мезоморфном состоянии при более высокой температуре. Сопоставление определенного нами значения энталпии перехода  $K \rightarrow M$  с опубликованными ранее максимальными значениями этого параметра (7.8 кДж/моль [16]) показывает, что содержание неупорядоченной фазы в исследованном образце должно быть по крайней мере ниже 0.3.

Плавление мезофазы (изотропизацию) в высокомолекулярных образцах ПДФС наблюдать не удается вследствие их термической деструкции при температурах более низких, чем температура плавления мезоморфных кристаллов. Однако изотропизация ПДФС была обнаружена методом оптической микроскопии в низкомолекулярном (олигомерном) ПДФС [7].

**Стеклование.** На температурной зависимости  $C_p^\circ$ , измеренной с использованием динамического калориметра, этот релаксационный переход проявился как некоторая аномалия теплоемкости в интервале 306–322 К в виде положительного отклонения  $C_p^\circ$  от ожидаемого хода кривой  $C_p^\circ = f(T)$ . Отклонение максимально при 318 К, и избыточное значение  $\Delta C_p^\circ$  равно  $\sim 6$  Дж/К моль (0.03 Дж/К г). Даже с учетом относительно небольшого содержания разупорядоченной фазы в исследованном ПДФС (см. выше) это значение существенно ниже, чем изменение теплоемкости при стекловании аморфных гибкоцепных полимеров ( $\sim 0.25$ – $0.4$  Дж/К г [20]).

Следует отметить, что существует некоторая неясность, к какому типу разупорядоченной фазы следует относить наблюдаемую аномалию теплоемкости. В кристаллическом ПДФС, в принципе, могут существовать как аморфная фаза, так и переохлажденные мезокристаллы. Соответственно кроме стеклования аморфной фазы в ПДФС, по аналогии с пластическими кристаллами низкомолекулярных веществ, можно ожидать переохлаждения и “стеклования” не перешедшей в 3D-кристалл мезофазы, т.е. перехода, проявляющегося в замораживании определенных видов молекулярной подвижности. В пластических кристаллах такой переход классифицируют как G-переход [21]. К сожалению, рентгенографические данные не позволяют разделить аморфную и мезоморфную структуры в мезоморфном состоянии полимера [5], поэтому вопрос о возможном вкладе в наблюдаемую аномалию теплоемкости от переохлажденной мезофазы требует дополнительного исследования.

**Аномалия в интервале 142–206 К.** Она воспроизвелаась при нагревании и охлаждении образ-

**Таблица 1.** Термодинамические функции полидифенилсилоксана в расчете на одно звено  $[-(C_6H_5)_2SiO-]$  ( $p = 101.325$  кПа)

| $T, K$                   | $C_p^{\circ}, \text{Дж}/\text{К моль}$ | $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{кДж}/\text{моль}$ | $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0), \text{Дж}/\text{К моль}$ | $-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)], \text{кДж}/\text{моль}$ |
|--------------------------|--|---|--|--|
| Частично кристаллический |  |   |  |  |
| 0                        | 0                                      | 0   | 0  | 0  |
| 5                        | 0.826                                  | 0.00106   | 0.283  | 0.000354   |
| 10                       | 5.45                                   | 0.0153  | 2.07   | 0.00537  |
| 25                       | 23.74                                  | 0.2357  | 14.25  | 0.1206   |
| 50                       | 48.75                                  | 1.153   | 38.71  | 0.7815   |
| 100                      | 95.13                                  | 4.787   | 87.19  | 3.932  |
| 150                      | 129.9                                  | 10.45   | 132.6  | 9.446  |
| 200                      | 172.7                                  | 17.95   | 175.5  | 17.15  |
| 250                      | 212.2                                  | 27.62   | 218.5  | 27.00  |
| 298.15                   | 245.5                                  | 38.65   | 258.8  | 38.50  |
| 300                      | 246.7                                  | 39.11   | 260.3  | 38.98  |
| 350                      | 280.6                                  | 52.33   | 301.0  | 53.02  |
| 400                      | 309.0                                  | 67.09   | 340.4  | 69.06  |
| 450                      | 333.6                                  | 83.17   | 378.2  | 87.03  |
| 500                      | 354.4                                  | 100.4   | 414.5  | 106.9  |
| 520                      | 361.6                                  | 107.5   | 428.5  | 115.3  |
| Мезофазное состояние     |  |   |  |  |
| 520                      | 361.6                                  | 112.4   | 437.9  | 115.3  |
| 550                      | 371.3                                  | 123.4   | 458.5  | 128.7  |
| 600                      | 384.0                                  | 142.4   | 491.4  | 152.5  |
| 620                      | 387.7                                  | 150.1   | 504.1  | 162.4  |

ца. Минимальное значение  $C_p^{\circ} = 148.6$  Дж/К моль в интервале аномалии соответствует  $T = 174$  К. Различие между значениями теплоемкости, измеренными при этой температуре и определенными графически по ее температурной зависимости (рис. 1, штриховые линии) при более низких температурах, составляет  $\Delta C_p^{\circ} = -7$  Дж/К моль. Природа аномалии не совсем ясна. По-видимому, она связана с некоторыми процессами упорядочения и разупорядочения (изменения внутримолекулярной подвижности) фрагментов макромолекул

при нагревании и охлаждении полимера. Аналогичные явления выявлены нами, например, при изучении температурной зависимости  $C_p^{\circ}$  полиаценафтилена [22] и отнесены к эффектам превращений типа “порядок–беспорядок” [23].

#### Термодинамические функции

Расчет термодинамических функций проведен по известным методикам (см., например, работы [24, 25]). В табл. 1 приведены вычисленные на-

**Таблица 2.** Энталпия  $\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$ , энтропия  $\Delta S_{\text{п}}^{\circ}$ , функция Гиббса  $\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$  полимеризации гексафенилциклотрисилоксана в массе при  $p = 101.325$  кПа

| <i>T, K</i>   | Физические состояния мономера (M) и полимера (П)* |   | $-\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$ , кДж/моль | $\Delta S_{\text{п}}^{\circ}$ , кДж/моль | $-\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$ , кДж/моль |
|---|---|---|---|--|---|
|   | M   | P |   |  |   |
| $1/3\Gamma\Phi\text{ЦТС} \longrightarrow \text{ПДФС}$ |   |   |   |  |   |
| 0   | kII   | k | 5.6                                       | 0  | 5.6                                       |
| 100   | kII   | k | 5.6                                       | 0.7                                      | 5.6                                       |
| 200   | kII   | k | 4.6                                       | 7  | 6.0                                       |
| 298.15  | kII   | k | 2.9                                       | 14                                       | 7.1                                       |
| 400   | kII   | k | 2.2                                       | 16                                       | 8.6                                       |
| 466   | kI  | k | 3.3                                       | 13                                       | 9.5                                       |
| 466   | ж   | k | 16.5                                      | -15                                      | 9.5                                       |

\* kII, kI – различные кристаллические формы, k – частично кристаллическое состояние, ж – жидкое.

ми значения энталпии  $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ , энтропии  $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$  и функции Гиббса  $G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ . Для исследованного образца ПДФС расчет значений  $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$  и  $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$  выполнен численным интегрированием зависимостей  $C_p^{\circ} = f(T)$  и  $C_p^{\circ} = f(\ln T)$  соответственно, а  $G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$  – по значениям энталпий и энтропий при соответствующих температурах.

Теплоемкость ПДФС от 5 до 0 К экстраполировали по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая, а  $n = 3$  и  $\theta_D = 66.01$  К – специально подобранные параметры. С этими параметрами уравнение (1) удовлетворительно воспроизводит экспериментальные значения  $C_p^{\circ}$  в интервале 5–12 К.

#### Термодинамические параметры реакции получения ПДФС полимеризацией гексафенилциклотрисилоксана с раскрытием цикла и его деполимеризации до октафенилциклотрасилоксана

В табл. 2 представлены термодинамические параметры полимеризации ГФЦТС, а в табл. 3 – деполимеризация ПДФС до ОФЦТС. Для расчета этих параметров были использованы значения энталпий фазовых переходов ГФЦТС и ОФЦТС, определенные методом ДСК. В ГФЦТС наблюдаются

два фазовых перехода  $\text{kII} \longrightarrow \text{kI}$  и  $\text{kI} \longrightarrow \text{ж}$ , имеющих следующие характеристики:  $T_{\text{пер}}^{\circ}$  ( $\text{kII} \longrightarrow \text{kI}$ ) =  $= 455 \pm 1$  К,  $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$  ( $\text{kII} \longrightarrow \text{kI}$ ) = 1.13 кДж/моль и  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  ( $\text{kI} \longrightarrow \text{ж}$ ) =  $466 \pm 1$  К,  $H_{\text{пл}}^{\circ}$  ( $\text{kI} \longrightarrow \text{ж}$ ) =  $39.3 \pm 1.1$  кДж/моль. В ОФЦТС зафиксированы три фазовых перехода:  $\text{kIII} \longrightarrow \text{kIII}$ ,  $\text{kII} \longrightarrow \text{kI}$  и  $\text{kI} \longrightarrow \text{ж}$ ; температуры и энталпии их следующие:  $T_{\text{пер}}^{\circ}$  ( $\text{kIII} \longrightarrow \text{kII}$ ) = 348 К,  $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$  ( $\text{kIII} \longrightarrow \text{kII}$ ) = 2.22 кДж/моль,  $T_{\text{пер}}^{\circ}$  ( $\text{kII} \longrightarrow \text{kI}$ ) = 463 К,  $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$  ( $\text{kII} \longrightarrow \text{kI}$ ) = 46.4 кДж/моль,  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  ( $\text{kI} \longrightarrow \text{ж}$ ) =  $475 \pm 1$  К,  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$  ( $\text{kI} \longrightarrow \text{ж}$ ) = 1.13 кДж/моль.

Энталпия полимеризации ГФЦТС была определена из данных ДСК по теплоте полимеризации ГФЦТС в присутствии инициатора КОН. При нагревании ГФЦТС в присутствии инициатора на кривой ДСК (рис. 2, кривая I) можно выделить три тепловых эффекта: эндо-эффект вблизи 463 К ( $Q_1$ ), экзо-эффект в интервале температуры 475–523 К ( $Q_2$ ) и небольшой эндо-эффект вблизи 533 К ( $Q_3$ ). На рис. 2 они обозначены как I, II и III соответственно. Первый эндотермический пик соответствует плавлению кристаллического ГФЦТС. На эндо-эффект плавления налагается тепловой эффект полимеризации, который уменьшает пик плавления от 39.3 кДж/моль (для чистого ГФЦТС) в разных опытах до 29.7–35.6 кДж/моль и приводит к появлению

Таблица 3. Энталпия  $\Delta H_d^\circ$ , энтропия  $\Delta S_d^\circ$ , функция Гиббса  $\Delta G_d^\circ$  деполимеризации полидифенилсилоксана в октафенилциклотетрасилоксан в массе при  $p = 101.325$  кПа

| $T, K$                         | Физические состояния полимера и мономера* |      | $-\Delta H_d^\circ, \text{ кДж/моль}$ | $\Delta S_d^\circ, \text{ кДж/моль}$ | $-\Delta G_d^\circ, \text{ кДж/моль}$ |
|--------------------------------|---|------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
|                                | П   | М    |                                       |                                      |                                       |
| ПДФС $\longrightarrow$ 1/4ОФЦС |   |      |                                       |                                      |                                       |
| 0                              | к   | кIII | 10.8                                  | 0                                    | 10.8                                  |
| 100                            | к   | кIII | 10.6                                  | 4                                    | 11.0                                  |
| 200                            | к   | кIII | 11.3                                  | -0.5                                 | 11.2                                  |
| 298.15                         | к   | кIII | 12.5                                  | 2.2                                  | 13.1                                  |
| 400                            | к   | кII  | 12.8                                  | 8.7                                  | 16.3                                  |
| 475                            | к   | кI   | -0.3                                  | 36.2                                 | 16.9                                  |
| 475                            | к   | ж    | 0                                     | 35.6                                 | 16.9                                  |

\* кIII, кII и кI – кристаллы, соответствующие трем температурным полиморфам ОФЦС.

лению на кривой ДСК экзотермического пика, соответствующего тепловому эффекту  $Q_2$ .

Полимеризация ГФЦС сопровождается кристаллизацией образующегося ПДФС [4], энталпия его кристаллизации также вносит соответствующий вклад в тепловой эффект  $Q_2$ . Третий эндотермический пик соответствует тепловому эффекту  $Q_3$ , обусловленному переходом К  $\longrightarrow$  М [5].

Фактором, осложняющим определение энталпии полимеризации ГФЦС, является то, что образующийся ПДФС термодинамически нестабилен относительно ОФЦС, поэтому он способен при наличии активных центров (в частности, KOH) легко деполимеризоваться до ОФЦС [4]. Соответственно тепловой эффект деполимеризации также должен приниматься в расчет при вычислении энталпии полимеризации. Деполимеризация происходит параллельно с полимеризацией. Кристаллизация ПДФС препятствует полной его деполимеризации, однако после превращения К  $\longrightarrow$  М последняя протекает сравнительно быстро. Иллюстрацией этого служат результаты опытов, представленные на рис. 2 (кривые 2–5). Образец ГФЦС, содержащий KOH (см. экспериментальную часть), был нагрет до 523 К (рис. 2, кривая 2), т.е. до температуры, которая соответствует концу экзотермического пика полимеризации ГФЦС, но которая ниже температуры начала эндотермического пика перехода К  $\longrightarrow$  М в ПДФС. На кривой последующего охлаждения (рис. 2, кривая 3) на-

блюдается экзотермический пик при 420 К, отвечающий кристаллизации ОФЦС, который образуется в результате деполимеризации ПДФС, прошедшей параллельно с полимеризацией. При повторном прогревании этого образца (рис. 2, кривая 4) на ДСК видны два пика, первый из ко-

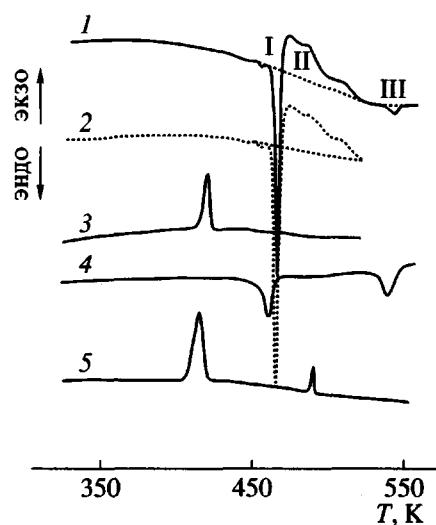


Рис. 2. ДСК-кривые для образцов ГФЦС, содержащих 0.1 мас. % KOH: 1, 2 – первичное нагревание образца до 553 (1) и 523 К (2); 3 – охлаждение от 523 К; 4 – вторичное нагревание этого образца до 553 К; 5 – вторичное охлаждение. Пояснения в тексте, скорость нагревания и охлаждения 0.13 град/с.

торых с максимумом при 462 К соответствует плавлению ОФЦТС, а второй с максимумом при 539 К отвечает переходу К — М в полимере. Кривая охлаждения после второго нагревания (рис. 2, кривая 5) показывает, что произошла дальнейшая деполимеризация ПДФС до ОФЦТС, поскольку экзотермический пик кристаллизации этого цикла при 420 К заметно увеличивается. Судя по наблюдаемым теплотам кристаллизации и плавления при последующем нагревании, содержание ОФЦТС увеличивается в смеси с 32 до 61% (рис. 2, кривые 3 и 5). Этот вывод подтверждается также и данными ГЖХ, согласно которым в ДСК-опытах ГФЦТС полностью исчерпывается при нагревании образцов до 523 К, соответствующей окончанию экзотермического эффекта, а продуктом реакции, растворимым в бензоле, является только ОФЦТС.

С учетом энталпии деполимеризации общее выражение для расчета энталпии полимеризации ГФЦТС  $\Delta H_p^\circ$  на основании данных ДСК можно записать следующим образом:

$$-\Delta H_p^\circ = (\Delta H_{\text{пл}}^\circ - Q_1) + Q_2 - Q_3 - Q_d, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$  — энталпия плавления ГФЦТС (39.3 кДж/моль);  $Q_1$  — значение наблюдаемого теплового эффекта плавления ГФЦТС в присутствии KOH;  $Q_2$  — значение наблюдаемого экзотермического эффекта;  $Q_3$  — значение наблюдаемой теплоты перехода К — М в ПДФС и  $Q_d$  — значение теплоты деполимеризации. Расчет энталпии полимеризации ГФЦТС, проведенный по описанной схеме, привел к значению  $\Delta H_p^\circ = -49.5 \pm 2$  кДж/моль в предположении, что энталпия деполимеризации ПДФС до ОФЦТС равна нулю, поскольку ОФЦТС должен предположительно быть ненапряженным. Это предположение подтверждается со-поставлением энталпий перехода К — М, определенных методом ДСК для двух образцов ПДФС с одинаковым содержанием кристаллической фазы. Образец А, не содержащий активных центров деполимеризации, был получен при полимеризации ГФЦТС в опыте ДСК с последующей дезактивацией триметилхлорсиланом после удаления бензолом растворимой фракции. Образец Б, содержащий активные центры, был получен, как и образец А, но без дезактивации триметилхлорсиланом. Температура перехода К — М у образца А составляла 539 К, а энталпия перехода 28.7 Дж/г, и при указанном превращении в нем деполимеризация не наблюдалась. При нагревании образца Б на ДСК-кривой наблюдали также только один эндотермический пик в том же температурном

интервале и соответствующий такому же тепловому эффекту, что и при переходе К — М в образце А, хотя, по данным ГЖХ-анализа, в процессе перехода и произошла деполимеризация ПДФС до ОФЦТС на ~50%.

Полученная величина энталпии полимеризации ГФЦТС ( $-49.5$  кДж/моль) по порядку соглашается, в принципе, со значениями энталпии полимеризации других напряженных силоксановых тримеров, хотя заметно больше их (энталпия полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в мас-се составляет 23 кДж/моль [26], а *цис*-изомера метилфенилциклотрисилоксана 25.1 кДж/моль по данным той же работы). Такое различие следует, по-видимому, отнести к значительному вкладу в напряженность молекул ГФЦТС стерического взаимодействия фенильных групп.

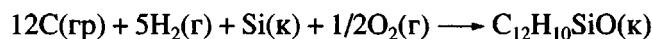
Полученное значение энталпии полимеризации  $\Delta H_p^\circ$  было использовано нами для формального термодинамического анализа возможности твердофазной полимеризации ГФЦТС и ОФЦТС при различных температурах.  $\Delta H_p^\circ$  при разных температурах рассчитывали по формуле Кирхгоффа, используя температурные зависимости теплоемкости полимера (табл. 1), а также ГФЦТС и ОФЦТС, которые приведены в работах [27, 28]. Значения теплоемкости для циклов в интервале от 300 К до температуры плавления были определены экстраполяцией в предположении, что  $C_p^\circ$  изменяется в указанном интервале так же, как и в области 250–300 К. Кроме этого, считали, что при  $T_{\text{пер}}^\circ$  и  $T_{\text{пл}}^\circ$  их теплоемкость существенно не увеличивается. Энтропию полимеризации  $\Delta S_p^\circ$  вычисляли, исходя из значений энтропии полимера (табл. 1, без учета его нулевой энтропии) и циклов, рассчитанных по данным работы [28]. Полученные значения  $\Delta H_p^\circ$  и  $\Delta S_p^\circ$  использовали для расчета функции Гиббса  $\Delta G_p^\circ$ .

Согласно работе [29], стерические затруднения к образованию полимерной цепи внутри триклинического кристалла ГФЦТС отсутствуют. Приведенные в табл. 2 данные (в расчете на одно звено  $[(C_6H_5)_2SiO]$ ) показывают, что в рассмотренной области температур 0–466 К значения  $\Delta G_p^\circ$  отрицательные; соответственно формально отсутствуют и термодинамические ограничения к превращению ГФЦТС в ПДФС. В то же время из табл. 3 видно, что ПДФС термодинамически неустойчив по отношению к ОФЦТС во всем интервале температур 0–475 К и должен деполимеризоваться в отсутствие кинетических затруднений.

Отметим, что представленные в табл. 2 и 3 значения термодинамических параметров соответствуют гипотетическому пути полимеризации и деполимеризации, предполагающему непосредственный переход кристаллического и жидкого мономера в кристаллический полимер и наоборот.

### Энталпии сгорания и термодинамические параметры образования

Были рассчитаны энталпии сгорания и термодинамические параметры образования частично кристаллического ПДФС, соответствующие следующему процессу:



В скобках указаны физические состояния реагентов: г – газообразный, к – частично кристаллический, гр – углерод в форме графита. Полученные значения параметров в расчете на 1 моль повторяющегося мономерного звена  $[-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}-]$  при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа составляли:  $-\Delta H_c^\circ = 6701 \pm 14$  кДж/моль,  $-\Delta H_f^\circ = 361 \pm 14$  кДж/моль,  $-\Delta S_f^\circ = 584.3 \pm 1.9$  Дж/Кмоль,  $-\Delta G_f^\circ = 187 \pm 14$  кДж/моль,  $\ln K_f^\circ = 77.1$ .

Энталпии образования  $\Delta H_f^\circ$  полимера рассчитывали по данным об энталпиях полимеризации  $\Delta H_n^\circ$  ГФЦТС и ОФЦТС (имея в виду, что  $\Delta H_d^\circ$  (ПДФС) =  $-\Delta H_n^\circ$  (ОФЦТС)), полученным в настоящей работе, и стандартным энталпиям образования  $\Delta H_f^\circ$  мономеров, найденным по энталпиям сгорания, опубликованным в работе [30]. Стандартные энталпии сгорания для кристаллических ГФЦТС и ОФЦТС равны  $-20076.2 \pm 11.8$  кДж/моль и  $-26800 \pm 45.1$  кДж/моль, а энталпии образования  $-1108.8 \pm 15.8$  кДж/моль и  $-1446.4 \pm 47.2$  кДж/моль соответственно.

Расчет выполнен по уравнению

$$\Delta H_f^\circ(\Pi) = \Delta H_n^\circ + \Delta H_f^\circ(M) \quad (3)$$

Значения всех величин в уравнении (3) взяты при  $T = 298.15$  К и стандартном давлении;  $\Pi$  – полимер,  $M$  – мономер. При использовании значений соответствующих величин для ГФЦТС получили энталпию образования полимера  $\Delta H_f^\circ = -372.5 \pm 6$  кДж/моль, по данным для ОФЦТС, эта величина равна  $-349.1 \pm 12.5$  кДж/моль. Видно, что отличия полученных величин от среднего значения находятся практически в пределах экс-

периментальных погрешностей определения энталпий сгорания и образования соответствующих мономеров. Выше было приведено среднее значение  $\Delta H_f^\circ$ . Энтропию образования  $\Delta S_f^\circ$  вычислили, исходя из энтропии ПДФС при  $T = 298.15$  К (табл. 1) и абсолютных энтропий простых веществ С (гр),  $\text{H}_2$  (г), Si (к) и  $\text{O}_2$  (г) [31]. При расчете  $\Delta S_f^\circ$  значением нулевой энтропии ПДФС пренебрегали. Функцию Гиббса образования ПДФС получили по значениям энталпии и энтропии образования его. Логарифм термодинамической константы равновесия  $\ln K_f$  реакции образования ПДФС из простых веществ нашли по уравнению

$$\ln K_f = -(\Delta G_f^\circ / RT), \quad (4)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Энталпию сгорания  $\Delta H_c^\circ$  исследованного частично кристаллического полимера рассчитали исходя из значений  $\Delta H_f^\circ$  для него (см. выше) и продуктов сгорания ПДФС:  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{CO}_2$  (г) и  $\text{SiO}_2$  (ж) [31].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А. Термостойкие кремнийорганические диэлектрики. М.: Наука, 1957.
2. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Т.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Наука, 1975.
3. Пономарева Т.А., Красовская Т.А., Соболевский М.В. // Пласт. массы. 1966. № 5. С. 18.
4. Buzin M.I., Gerasimov M.V., Oboloncova E.S., Parkov V.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 1973.
5. Папков В.С., Герасимов М.В., Бузин М.И., Ильина М.Н., Казарян Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1687.
6. Harkness B.R., Tachikawa M., Mita I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1323.
7. Li L.-J., Yang M.-H. // Polymer. 1998. V. 39. № 3. P. 689.
8. Ungar N. // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2050.
9. Toshio Takiguchi. // J. Organ. Chem. 1958. V. 23. № 4. P. 1216.
10. Burkhard C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 2173.
11. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.

12. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1620.
13. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
14. Лебедев Н.К., Лебедев Б.В., Хотимский В.С., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1031.
15. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 989.
16. Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свистунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 66.
17. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
18. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
19. Изотов А.Д., Шебершева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань: Казанский гос. ун-т, 1996. С. 200.
20. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
21. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1967. С. 78.
22. Lebedev B.V., Bykova T.A. // Thermochim. Acta. 1999. V. 327. P. 47.
23. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойер Р.Ф. М.: Мир, 1968. С. 11.
24. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989.
25. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. C. 143.
26. Андрианов К.А., Слонимский Г.Л., Годовский Ю.К., Жданов А.А., Завин Б.Г., Свистунов В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 11. С. 837.
27. Кулиев А.М., Джагаров О.И., Карапашли К.А., Кострюков В.Н. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 310.
28. Кулиев А.М. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: Тбилисский гос. ун-т, 1982.
29. Овчинников Ю.Э., Стручков Ю.Т., Бузин М.И., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 523.
30. Игнатьев В.Л. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО АН СССР, 1988.
31. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–5.

## Thermodynamics of Poly(diphenylsiloxane) in the Temperature Region of 0–620 K

**B. V. Lebedev\*, N. N. Smirnova\*, V. S. Papkov\*\*, M. I. Buzin\*\*, and I. I. Dubovik\*\***

\*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhnii Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhniy Novgorod, 603600 Russia

\*\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract**—The thermodynamic properties of poly(diphenylsiloxane) such as heat capacity  $C_p^\circ$  in the range 5–620 K, and thermodynamic parameters for the transition of polymer crystals to a mesomorphic state were studied by the methods of adiabatic vacuum and dynamic calorimetry. The temperatures and enthalpies of phase transitions of hexaphenylcyclotrisiloxane and octaphenylcyclotetrasiloxane and the enthalpy of ring-opening polymerization of hexaphenylcyclotrisiloxane and formation of poly(diphenylsiloxane) were studied by differential scanning calorimetry. Using this evidence, the thermodynamic functions of the polymer in the temperature region of 0–620 K were calculated; the enthalpy  $\Delta H_p^\circ$ , entropy  $\Delta S_p^\circ$ , and the Gibbs function  $\Delta G_p^\circ$  of bulk polymerization of hexaphenylcyclotrisiloxane in the temperature region of 0–466 K were estimated. As was shown, polymerization of hexaphenylcyclotrisiloxane is thermodynamically allowed ( $\Delta G_p^\circ < 0$ ) within the entire temperature region studied. Poly(diphenylsiloxane) is found to be thermodynamically unstable relative to octaphenylcyclotetrasiloxane and, in the absence of kinetic hindrances, depolymerizes to yield the above cycle (within the entire temperature region, the standard Gibbs function of the depolymerization reaction  $\Delta G_d^\circ < 0$ ).