

УДК 541.64:536.7:547.245

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛ-1-СИЛАЦИКЛОПЕНТ-3-ЕНА В МАССЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ 0–340 К¹

© 2000 г. Т. А. Быкова*, Б. В. Лебедев*, Н. В. Ушаков**, Е. Ш. Финкельштейн**

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

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

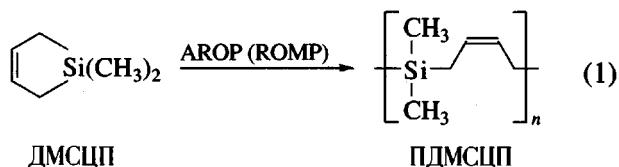
Поступила в редакцию 23.11.1999 г.
Принята в печать 07.02.2000 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии в области 5–340 К изучена температурная зависимость теплоемкости 1,1-диметил-1-силацикlopент-3-ена и линейного полимера, который образуется при метатезисной полимеризации этого мономера с раскрытием цикла. Выявлены и охарактеризованы физические превращения реагентов и вычислены их термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–340 К. Оценены термодинамические характеристики метатезисной полимеризации 1,1-диметил-1-силацикlopент-3-ена с раскрытием цикла в масце для той же области температуры.

ВВЕДЕНИЕ

Ненасыщенные пятичленные кремнийуглеродные гетероциклы с аллильным расположением двойных связей (1-силацикlopент-3-ены) являются мономерами, в молекулах которых имеются два реакционных центра, что позволяет осуществить полимеризацию по схеме циклораскрытия. По эндоциклической Si—C_{аллил} связи проходит AROP (anionic ring-opening polymerization) – анионно на BuLi при низких температурах в ТГФ [1–5]. С раскрытием кратной связи проходит ROMP (ring-opening metathesis polymerization) – метатезисная полимеризация, катализируемая соединениями Re и W с использованием различных сокатализаторов [6–8]. Оба пути приводят к полимерам с идентичными структурами с более чем 95%-ной *цис*-конфигурацией двойных связей. Для диметильного производного – 1,1-диметил-1-си-

лацикlopент-3-ена (**ДМСЦП**) схема полимеризации выглядит следующим образом:



AROP позволяет получать полисиляциклогептены с широким спектром различных заместителей у атома кремния [3–5] (в случае алкильных заместителей достигаются весьма высокие ММ). При ROMP (как на гомо- так и гетерогенных катализаторах метатезиса в случае ДМСЦП) молекулярные массы не превышают 5500 [6, 7] при выходе не более 40%. Вместе с тем, для 1,1-дифенил-1-силацикlopент-3-ена ситуация прямо противоположна, а именно – ROMP позволяет получить более высокомолекулярный полимер, чем AROP [8]. Причиной такого поведения ДМСЦП в присутствии катализаторов метатезиса может быть или существование равновесия мономер \rightleftharpoons полимер или термодинамические ограничения, связанные (при небольшой величине энергии

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-40012 и 96-03-32540а) и Министерства науки Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

напряжения цикла) с выбором температуры, а возможно, и давления полимеризации.

В этой связи целью настоящей работы является оценка термодинамических параметров реакции ROMP для ДМСЦП по калориметрическим данным: стандартной функции Гиббса полимеризации $\Delta G_{\text{пп}}^{\circ}$ и ее слагаемых – энталпии $\Delta H_{\text{пп}}^{\circ}$ и энтропии $\Delta S_{\text{пп}}^{\circ}$ полимеризации для области 0–340 К, имея ввиду объяснение результатов этой реакции.

Стандартное значение функции Гиббса характеризует термодинамическое равновесие мономер \rightleftharpoons полимер при температуре T и стандартном давлении $p = 101.325$ кПа. Оно связано с термодинамически равновесной концентрацией мономера $[M]_e^{\circ}$ в реакционной смеси формулой [9]

$$\Delta G_{\text{пп}}^{\circ} = RT \ln[M]_e^{\circ}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Из соотношения (2) следует, что чем больше значение $\Delta G_{\text{пп}}^{\circ}$, тем больше $[M]_e^{\circ}$ и, следовательно, тем меньше термодинамически равновесный выход полимера $[P]_e^{\circ}$

$$[P]_e^{\circ} = 1 - \exp(\Delta G_{\text{пп}}^{\circ}/RT) \quad (3)$$

Процесс полимеризации самопроизвольно протекает при условии $\Delta G_{\text{пп}} < 0$. Значение $\Delta G_{\text{пп}}$ в свою очередь выражается соотношением

$$\Delta G_{\text{пп}} = \Delta G_{\text{пп}}^{\circ} + RT \ln(a_{\text{пп}}/a_{\text{м}}), \quad (4)$$

где $a_{\text{пп}}$ и $a_{\text{м}}$ – активности полимера и мономера в реакционной смеси данного состава ее. Из формулы (4) следует, что $\Delta G_{\text{пп}}$ зависит от значения стандартной функции Гиббса, соотношения активностей реагентов, температуры и давления. Важным следствием этого является то, что даже при положительных значениях $\Delta G_{\text{пп}}^{\circ}$ варьирование условий проведения реакции может привести к отрицательным значениям $\Delta G_{\text{пп}}$ и, следовательно, протеканию процесса (1) слева направо.

Согласно работе [10], это возможно в случаях, когда $\Delta G_{\text{пп}}^{\circ}$ не превышает 40 кДж/моль. Это означает, что термодинамический запрет на протекание той или иной химической реакции отсутствует, если $\Delta G_{\text{пп}}^{\circ} < 40$ кДж/моль. Расчет $\Delta G_{\text{пп}}^{\circ}$ по данным калориметрии проводят по уравнению

$$\Delta G_{\text{пп}}^{\circ} = \Delta H_{\text{пп}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{пп}}^{\circ} \quad (5)$$

С этой целью энталпию полимеризации измеряют прямым калориметрированием, проводя реакцию в калориметре, или вычисляют по энталпиям образования или сгорания реагентов на основе первого начала термодинамики. В случаях, когда это по тем или иным причинам невозможно, значение ее оценивают, как это сделано, например, нами для реакции (1) в настоящей работе.

В самом деле, в связи с большой сложностью реализации ROMP в калориметре (цельнопаянная система с рядом последовательно разбиваемых перегородок и последовательным объединением компонентов процесса, низкие температуры, при которых реакция происходит с количественным выходом полимера) трудно непосредственно определить тепловой эффект реакции. Расчет по энталпиям сгорания мономера и полимера также не приводит к приемлемому результату, так как измерение энергий сгорания кремнийорганических соединений в настоящее время возможно лишь со значительными погрешностями (0.05–0.2%) [11]. Поскольку погрешности суммируются при расчете энталпий реакций по энталпиям сгорания или образования, можно ожидать, что $\Delta H_{\text{пп}}^{\circ}(T)$ реакции (1) будет, возможно, в несколько раз меньше суммы абсолютных погрешностей измерения энергии сгорания мономера и полимера. Ясно, что $\Delta H_{\text{пп}}^{\circ}$ реакции (1) невелика из-за небольшой энергии напряжения пятичленного гетероцикла – основного вклада в $\Delta H_{\text{пп}}^{\circ}$ при условии, что мономер – жидкий, а полимер – высокоэластичный.

Для расчета энтропий реагентов предусматривается проведение калориметрических измерений температурных зависимостей теплоемкости, температур и энталпий физических превращений мономера и полимера в области 5–340 К и вычисление абсолютных энтропий реагентов на основе третьего начала термодинамики. Этих данных достаточно для оценки термодинамических параметров реакции (1) в температурной области 0–340 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Образцы мономера и полимера синтезированы в Институте нефтехимического синтеза РАН. ДМСЦП получен действием полуторного избытка метилмагнийбромида в диизоамиловом эфире на 1,1-дихлор-1-силацикlopент-3-ен (содержание основного вещества 99.36%). ДМСЦП был сконденсирован в вакууме из реакционной смеси, об-

работан LiAlH_4 и ректифицирован на лабораторной колонке эффективностью 40 теоретических тарелок (выход 73%). По данным хроматографии ДМСЦП содержал 99.47 мол. % основного вещества. Примеси не идентифицированы. ПДМСЦП был получен полимеризацией подготовленного образца ДМСЦП, согласно работе [2], в присутствии BuLi в ТГФ при 190–220 К в отвакуумированной цельнопаянной системе ампул. После осаждения полимера метанолом он был растворен в ТГФ, вновь осажден метанолом и промыт, после чего высушен в вакууме при температуре не более 320 К до постоянной массы (выход ~80%). Молекулярная масса полимера $M_n = 15850$ определена методом ГПХ на приборе "Waters" в ТГФ с калибровкой по ПС-стандартам.

Аппаратура и методика измерений

Для измерения теплоемкости мономера и полимера в области 5–340 К использовали теплофизическую установку ТАУ-1 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны [12]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11–4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах находится в пределах 2%. При повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ К составляла ~0.2%.

Данные экспериментов

Теплоемкость ДМСЦП измеряли в области 4.6–338 К, ПДМСЦП – в области 4.7–336 К. Масса мономера, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла 0.3498 г, полимера – 0.5415 г. Для ДМСЦП в 17 сериях измерений получено 172 экспериментальных значения C_p° , для ПДМСЦП в 10 сериях – 128 значений. Теплоемкость изученных образцов в области 5–340 К составляла от 25 до 55% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Экспериментальные значения C_p° усредняли на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов

так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от сглаженной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

На рис. 1 приведена зависимость $C_p^{\circ} = f(T)$ ДМСЦП в области 5–340 К. При понижении температуры жидкий мономер переохлаждался до $T \sim 154$ К, а затем самопроизвольно частично кристаллизовался. Даже специально проведенные опыты не приводили к полной кристаллизации мономера. При нагревании частично кристаллического мономера в процессе измерения его C_p° в области 42–74 К наблюдали аномалию зависимости C_p° от T (рис. 1, кривая $BV\Gamma$), выражающуюся в положительном отклонении теплоемкости от нормального хода кривой (штриховая линия $B'V\Gamma$). Отмеченная аномалия возникала всякий раз при охлаждении и нагревании образца мономера. Она характеризуется следующими параметрами: температура $T_{\text{ан}}^{\circ} = 64.6$ К – соответствует максимальному значению теплоемкости в интервале аномалии $C_{p,\max}^{\circ} = 62.5$ Дж/К моль; избыточные значения теплоемкости при $T_{\text{ан}}^{\circ}$ $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{ан}}^{\circ}) = 5.5$ Дж/К моль, энタルпия $\Delta H^{\circ} = 96$ кДж/моль, энтропия $\Delta S^{\circ} = -1.6$ Дж/К моль. Указанные величины оценены графически: $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{ан}}^{\circ})$ как разность теплоемкостей в точках B и B' , а энталпия и энтропия – как разность интегралов $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ соответственно по кривым $BV\Gamma$ и $B'V\Gamma$ (рис. 1). Природа аномалии не совсем ясна, но можно предположить, что она обусловлена плавлением эвтектической смеси, образованной основным веществом с примесями, суммарное содержание которых в исследуемом мономере составляет 0.53 мол. %.

При дальнейшем нагревании ДМСЦП в области 105–125 К происходило расстекловывание стеклообразной части образца, а затем в области 130–175 К – плавление его кристаллической части.

Данные по теплоемкости ПДСЦП приведены на рис. 2. Видно, что в исследованной области температуры полимер существует в стеклообразном (кривая $A\bar{B}\bar{D}$) и высокоэластическом (кривая $C\bar{O}\bar{P}$) состояниях. Расстекловывание полимера происходит в области 150–200 К, в остальном кривая $C_p^{\circ} = f(T)$ не имеет каких-либо особенностей:

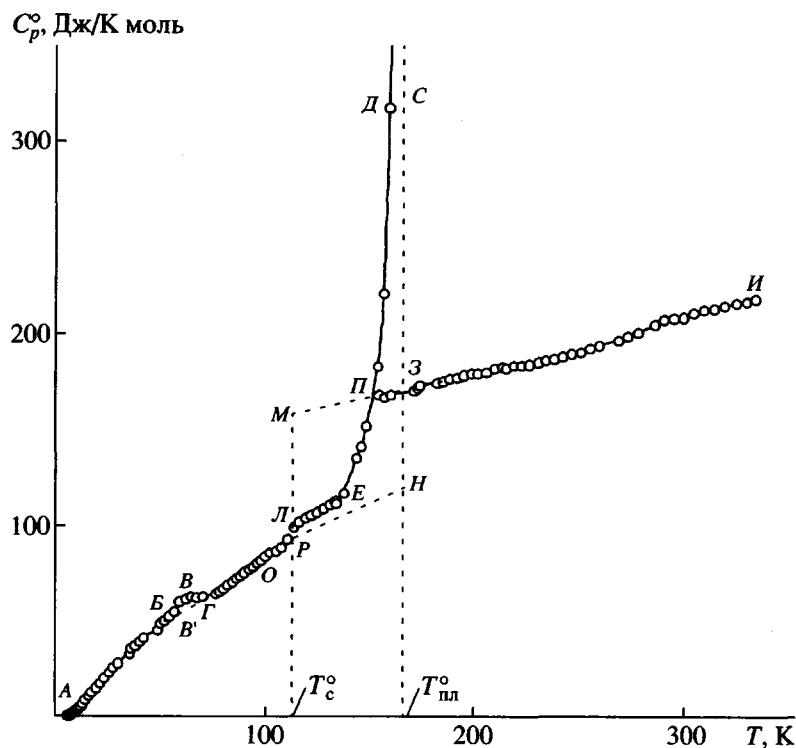


Рис. 1. Теплоемкость 1,1-диметил-1-силацикlopент-3-ена: АВГОРН – кристаллический; ВВГ – теплоемкость в интервале аномалии C_p° от T , ВВГ' – нормальный ход теплоемкости, ЕПДСЗ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления, ЗИ – жидкый, АВГОР – стеклообразный, ОЛ – теплоемкость в интервале стеклования, МЗ – переохлажденный жидкий, РЛ – увеличение теплоемкости при расстекловывании частично кристаллического мономера, РМ – увеличение теплоемкости при расстекловывании полностью стеклообразного мономера, НЗ – увеличение теплоемкости при плавлении мономера 100%-ной кристалличности.

теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Расстекловывание ДМСЦП происходит в интервале 105–125 К, ПДМСЦП – в интервале 150–200 К. Температуры стеклования T_c° мономера 114 ± 1 К и полимера 196 ± 1 К определяли по зависимости $S^\circ = f(T)$ методом [13]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ находили графически. Для полимера $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 52.6$ Дж/К моль (рис. 2, отрезок DC). Для частично кристаллического мономера $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_\alpha = 11.4$ Дж/К моль (рис. 1, отрезок РЛ), для полностью стеклообразного – $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_{\alpha=0} = 66.8$ Дж/К моль (отрезок РМ). Исходя из этого, оценили степень кристалличности

$\alpha = 83\%$ исследованного образца мономера. Расчет проводили по формуле

$$\alpha = 100[1 - \Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_\alpha / \Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_{\alpha=0}] \quad (6)$$

По данным о $C_p^\circ = f(T)$ мономера в стеклообразном (кривая АВГОР на рис. 1), кристаллическом (кривая АБВГОРН), переохлажденном жидким (кривая МЗ) и жидким состояниях (кривая ЗИ), а также по температуре и энталпии плавления вычислили энтропию стеклообразного ДМСЦП при температуре 0 К $S_c^\circ(0) = 25$ Дж/К моль и разность нулевых энталпий его в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = 4.9$ кДж/моль. Расчет проводили по уравнениям

$$S_c^\circ(0) = \int_0^{T_m} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) d \ln T + \Delta S_{pl}^\circ, \quad (7)$$

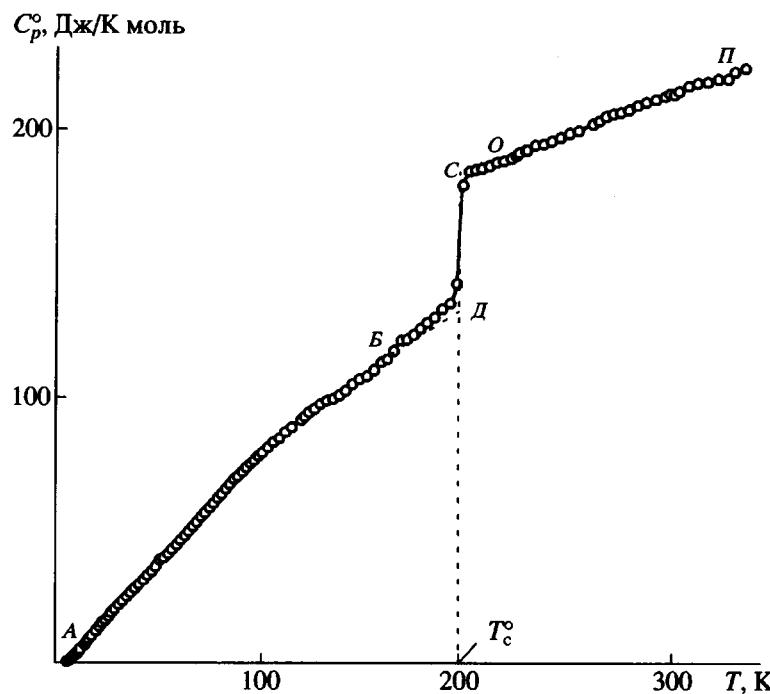


Рис. 2. Теплоемкость поли(1,1-диметил-1-силацикlopент-3-ена): ABD – стеклообразный, BO – теплоемкость в интервале стеклования, SP – высокоэластичный, DC – увеличение теплоемкости при расстекловании.

$$H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = \int_0^{T_m^\circ} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) dT + \Delta H_{pl}^\circ \quad (8)$$

В этих уравнениях $C_{p,k}^\circ$ и $C_{p,a}^\circ$ – температурная зависимость теплоемкости ДМСЦП в кристаллическом (к) и аморфном (а) – стеклообразном и переохлажденном жидком состояниях; ΔH_{pl}° и ΔS_{pl}° – энталпия и энтропия плавления.

По формуле Адама–Гиббса [14] оценили конфигурационную энтропию $S_k^\circ = 21$ Дж/К моль стеклообразного ДМСЦП

$$S_k^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln T_c^\circ / T_2^\circ, \quad (9)$$

где $\Delta C_p^\circ(\Delta T_c^\circ)$ – разность теплоемкостей мономера в жидком и стеклообразном состояниях при T_c° , T_2° – температура Кауцмана [15], гипотетическая температура, при которой энтропии веществ в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы. Для ДМСЦП значение $T_2^\circ = 82.8$ К находили графически из диаграммы, которую строили по энтропиям различных физических состояний мономера, как, например, в работе [16].

Значение $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ полимера использовали для оценки его конфигурационной энтропии по выражению (9). При этом исходили из того, что в уравнении (9) $T_c^\circ / T_2^\circ = 1.29 \pm 0.14$ [14, 17]. В работах [17, 18] показано, что численное значение S_k° обычно близко к значению нулевой энтропии полимера $S_c^\circ(0)$, и это обстоятельство можно использовать для оценки абсолютных значений энтропии стеклюющих веществ [17].

Термодинамические параметры плавления мономера

За температуру плавления ДМСЦП принято значение $T_{pl}^\circ = 166.8 \pm 0.1$ К, соответствующее максимальной кажущейся теплоемкости мономера в интервале плавления $C_{p,max}^\circ = 2123$ Дж/К моль. Энталпия плавления определена в четырех опытах методом непрерывного ввода энергии [19]. Для исследуемого частично кристаллического мономера получили значение $\Delta H_{pl}^\circ (\alpha = 83\%) = 6.45 \pm 0.21$ кДж/моль. Пересчет на 100%-ную кристалличность выполняли по уравнению

$$\Delta H_{pl}^\circ (\alpha = 100\%) = \Delta H_{pl}^\circ (\alpha) / \alpha, \quad (10)$$

где α выражена в долях. Получили $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 100\% = 7.77 \pm 0.21$ кДж/моль). Энтропию плавления $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 100\% = 46.59 \pm 1.26$ Дж/К моль) вычисляли по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и $\Delta T_{\text{пл}}^{\circ}$ по формуле

$$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%)/T_{\text{пл}}^{\circ} \quad (11)$$

Значение $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}) = 45.4$ Дж/К моль получили графически – отрезок НЗ (рис. 1).

Найденные значения термодинамических характеристик плавления использовали для вычисления первой A и второй B криоскопических констант ДМСЦП

$$A = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}/R(T_{\text{пл}}^{\circ})^2 = 0.03359 \pm 0.00020 \text{ К}^{-1},$$

$$B = 1/T_{\text{пл}}^{\circ} - 1/2[\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ})/\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}] = \\ = 0.00307 \pm 0.00008 \text{ К}^{-1}$$

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 1 и 2) зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ для мономера и полимера экстраполировали от 5–6 до 0 К по функции Дебая

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (12)$$

где D – символ функции Дебая, n и θ_D – подобранные параметры: для мономера $n = 3$ и $\theta_D = 72.30$ К, для полимера соответственно 2 и 63.19 К. Уравнение (12) с указанными значениями параметров n и θ_D описывает экспериментальные значения теплоемкости для мономера в интервале 6–10 К и полимера в диапазоне 6–9 К с погрешностью до $\pm 1\%$. При расчете функций принимали, что в области от 0 К до начала измерений C_p° уравнение (12) воспроизводит теплоемкости ДМСЦП и ПДМСЦП с той же погрешностью.

Расчет $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ соответственно. При определении энтропии стеклообразного полимера принимали значение его конфигурационной энтропии S_k° ,

равной его нулевой энтропии $S_c^{\circ}(0)$. Функцию Гиббса $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ мономера и полимера вычисляли по значениям $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$ для них.

Термодинамические характеристики полимеризации

В табл. 3 приведены значения энталпии ΔH_n° , энтропии ΔS_n° и функции Гиббса ΔG_n° полимеризации ДМСЦП в массе с раскрытием цикла в области 0–340 К. Значение ΔH_n° (ж; в.э) = -16 кДж/моль при $T = 298.15$ К для ДМСЦП было принято равным среднему значению величин ΔH_n° (ж; в.э) циклопентана в массе с образованием *цикло*- и *транс*-полипентенамира соответственно -15.4 и -17.5 кДж/моль [20–22] при той же температуре (в круглых скобках указаны физические состояния мономера и полимера: ж – жидккий, в.э – высокоэластический). Основанием для такого допущения является твердо установленный факт приблизительного равенства абсолютных величин энергий напряжения и энталпий полимеризации циклических соединений с раскрытием циклов при условии, что исходный мономер и образующийся линейный полимер находятся соответственно в жидком и высокоэластическом состояниях. Полагали также, что энергии напряжения пятичленных карбоциклических и кремнийсодержащих циклоалканов близки. При других температурах ΔH_n° ДМСЦП вычислена по формуле Кирхгоффа с использованием данных табл. 1 и 2.

Энтропия полимеризации рассчитана по энтропиям мономера (табл. 1) и полимера (табл. 2); функция Гиббса ΔG_n° – по значениям ΔH_n° и ΔS_n° по формуле (5). При оценке термодинамических характеристик реакции полимеризации ДМСЦП в стеклообразном состоянии для области 0–150 К принимали, что теплоемкость мономера в кристаллическом и стеклообразном состояниях одинаковы.

Как видно из табл. 3, ΔH_n° и ΔS_n° отрицательны во всей изученной области температур. Это означает, что процесс полимеризации ДМСЦП с раскрытием цикла имеет верхнюю предельную температуру. Оценка ее при стандартном давлении по методу Дейнтона [9] приводит к значению $T_{\text{пред}}^{\circ} = 291$ К. При $T < T_{\text{пред}}^{\circ}$ стандартная функция Гиббса $\Delta G_n^{\circ} < 0$, а при $T > T_{\text{пред}}^{\circ}$ величина $\Delta G_n^{\circ} > 0$.

Таким образом, ДМСЦП может быть заполимеризован в самопроизвольном процессе при по-

Таблица 1. Термодинамические функции 1,1-диметил-1-силацикlopент-3-ена ($M = 112.2463$)

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж/К моль}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж/К моль}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
Кристаллическое состояние				
5	0.660	0.0008	0.2142	0.0003
10	4.380	0.0120	1.620	0.0042
20	16.40	0.1166	8.365	0.0507
30	29.40	0.3497	17.64	0.1795
40	39.40	0.6943	27.49	0.4051
50	49.00	1.136	37.30	0.7291
60	59.60	1.678	47.16	1.151
80	67.40	2.932	65.16	2.280
100	83.80	4.446	81.98	3.752
150	114.0	9.383	121.6	8.857
166.78	124.4	11.38	134.2	11.01
Жидкость				
166.78	169.8	19.15	180.8	11.01
200	178.0	24.93	212.4	17.55
250	189.6	34.10	253.3	29.22
298.15	207.5	43.67	288.2	42.26
300	208.0	44.05	289.5	42.80
340	220.0	52.62	316.3	54.92
Переохлажденная жидкость				
113.6	158.8	5.639	118.6	7.829
150	166.0	11.48	163.1	12.98
200	178.0	20.08	212.4	22.41
250	189.6	29.25	253.3	34.08
298.15	207.5	38.81	288.3	47.13

ниженных температурах, возможно, правда более низких, чем полученная в настоящей работе верхняя предельная температура. Это, в частности, может быть связано с тем, что ΔH_n° ДМСЦП, принятая равной энタルпии полимеризации циклопентена, на самом деле несколько больше (с учетом знака), поскольку энергия напряжения кремнийсо-

держащих циклических соединений обычно меньше, чем у карбоциклических соединений того же ряда [23]. Полученный вывод о возможности полимеризации ДМСЦП при пониженных температурах с хорошим выходом полимера экспериментально подтверждается результатами опытов в настоящей работе. Ясно, что протеканию реакции (1) может способствовать повышение давления,

Таблица 2. Термодинамические функции поли(1,1-диметил-1-силацикlopент-3-ена) (в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев $M = 112.2463$)

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/\text{К моль}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/\text{К моль}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Стеклообразное состояние				
0	0	0	13.4	0
5	0.6430	0.0072	13.45	0.062
10	3.790	0.0106	14.72	0.137
20	13.04	0.0955	20.14	0.307
30	21.65	0.2683	27.07	0.544
40	29.70	0.5268	34.41	0.850
50	38.80	0.8632	41.92	1.23
60	46.20	1.285	49.56	1.69
80	63.40	2.380	65.18	2.83
100	78.97	3.810	81.08	4.30
150	107.3	8.528	118.9	9.31
196	129.8	13.98	150.5	15.5
Высокоэластическое состояние				
196	182.4	13.98	150.5	15.5
200	183.5	14.71	154.2	16.1
250	198.0	24.25	196.7	24.9
298.15	212.8	34.15	232.9	35.3
300	213.3	34.54	234.2	35.7
340	223.6	43.29	261.5	45.5

Таблица 3. Энталпия ΔH_n° , энтропия ΔS_n° и функция Гиббса ΔG_n° полимеризации 1,1-диметил-1-силацикlopент-3-ена ($p = 101.325 \text{ кПа}$)

T, K	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H_n^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$	$-\Delta S_n^\circ, \text{Дж}/\text{К моль}$	$-\Delta G_n^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$
0	к; с	7	-13	7
0	с; с	12	12	12
100	к; с	8	1	8
100	с; с	13	19	11
200	ж; в.э	17	58	5
298.15	ж; в.э	16	55	0
340	ж; в.э	16	55	-3

поскольку при этом происходит увеличение предельной температуры полимеризации. Резюмируя, можно отметить, что полимеризация ДМСЦП в массе термодинамически разрешена при стандартном давлении и температурах вплоть до 290 К, а варьирование физико-химических условий проведения процесса, особенно повышение давления, может существенно увеличить выход полимера, даже при температурах, близких к комнатным.

Авторы благодарят К.Л. Маковецкого за участие в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Zhou Q., Weber W.P., Horvath R.F., Chan T.H., Manuel G. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 6. P. 1563.
2. Liao X., Weber W.P. // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 621.

3. Liao X., Ko Y.-H., Manuel G., Weber W.P. // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 63.
4. Zhou S.Q., Weber W.P. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 7. P. 1916.
5. Liao X., Leibfried R.T., Weber W.P. // Polym. Bull. 1991. V. 26. P. 625.
6. Lammens H. // J. Polym. Sci. B. 1971. V. 9. P. 341.
7. Финкельштейн Е.Ш., Портных Е.Б., Ушаков Н.В., Вдовин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 641.
8. Stonich D.A., Weber W.P. // Polym. Bull. 1991. V. 25. P. 629.
9. Dainton F.S., Ivin R.J. // Quart. Rev. London. Chem. Soc. 1958. V. 12. № 1. P. 61.
10. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
11. Ключников В.А. Дис... д-ра хим. наук. Кемерово: Мединститут, 1988.
12. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
13. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
14. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
15. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
16. Lebedev B.V., Rabinovich I.B., Evstropov A.A. // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 10. № 2. P. 101.
17. Bestul A., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
18. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
19. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 416.
20. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 824.
21. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Литягов В.Я., Коршиак Ю.В., Кутейников В.М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2444.
22. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 558.
23. Dreyfuss P. // J. Macromol. Sci. A. 1973. V. 7. № 7. P. 1361.

Thermodynamics of the Metathesis Polymerization of 1,1-Dimethyl-1-silacyclopent-3-ene in Bulk and the Thermodynamic Properties of the Resulting Polymer in the 0–340 K Range

T. A. Bykova*, B. V. Lebedev*, N. V. Ushakov**, and E. Sh. Finkel'shtein**

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

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

Abstract—For 1,1-dimethyl-1-silacyclopent-3-ene and a linear polymer produced by the metathesis ring-opening polymerization of this monomer, the temperature dependences of heat capacity were studied by adiabatic vacuum calorimetry in the 5–340 K range. The physical transformations of the reagents were investigated, and the thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ were calculated in the 0–340 K range. The thermodynamic characteristics of the metathesis ring-opening polymerization of 1,1-dimethyl-1-silacyclopent-3-ene carried out in bulk were estimated for the same temperature range.