

УДК 541.64:536.7:547.245

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИМЕТИЛДИАЛЛИЛСИЛАНА В ОБЛАСТИ 0–340 К¹

© 2000 г. М. В. Рябков*, Т. А. Быкова*, Б. В. Лебедев*, О. Б. Горбацевич**,
А. М. Музафаров**

*Научно-исследовательский институт химии

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

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 18.01.2000 г.
Принята в печать 07.02.2000 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости сверхразветвленного полиметилдиаллилсилана в области 5–340 К с погрешностью 0.2%, определены его параметры стеклования и стеклообразного состояния. По полученным экспериментальным данным вычислены термодинамические функции $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ в области 0–340 К.

В последние несколько лет в полимерной химии сформировалось и интенсивно развивается новое направление, связанное с синтезом и изучением свойств дендритных полимеров [1–3]. К настоящему времени синтезирован широкий спектр дендримеров разных классов, в том числе и элементоорганических [4–6], и, в частности, поликарбосиланов [7–12]. При формировании молекулярного скелета дендримеров количество разветвлений в составе макромолекул увеличивается в геометрической прогрессии, что в известной мере характерно и для сверхразветвленных полимеров. Прямым следствием этого является изменение формы и жесткости подобных молекул по сравнению с линейными аналогами.

Изученный в настоящей работе полиметилдиаллилсилан (**ПМДАС**) является наиболее доступным представителем сверхразветвленных поликарбосиланов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, обусловленными пространственной структурой их макромолекул [13–15].

До последнего времени по объективным и субъективным причинам термодинамические свойства сверхразветвленных полимеров, в том числе поликарбосиланов, практически не изучали. Только в работах [16, 17] выполнены подробные калориметрические исследования термодинамических характеристик дендритного политриперфторфенилгермана [16], исходного мономера – триперфторфенилгермана [17] и термодинамических параметров реакции образования политриперфторфенилгермана из указанного мономера в массе и в растворе [6, 18, 19]. В области поликарбосилановых полимеров дендритного строения физические исследования сосредоточены главным образом на дендримерах [20, 21], как наиболее совершенных модельных объектах. Учитывая, однако, тот факт, что сверхразветвленные поликарбосиланы с различным органическим обрамлением у атомов кремния имеют хорошие перспективы практического применения [13, 22], становится очевидным явное несоответствие объемов данных по синтезу и физическому описанию новых объектов. С этой точки зрения исследование свойств сверхразветвленных поликарбосилановых полимеров является весьма актуальным.

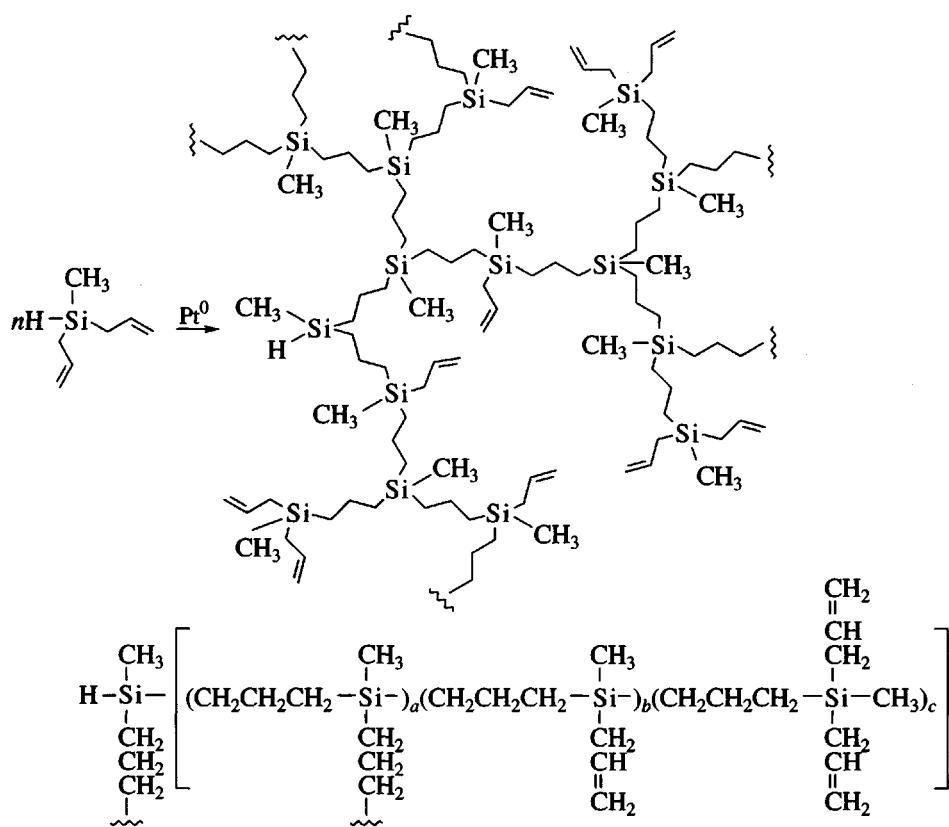
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-40012 и 99-03-33379) и Министерства науки Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств ПМДАС: измерение температурной зависимости теплоемкости в области 5–340 К, выявление возможных физических превращений при нагревании и охлаждении полимера в указанной области температуры и определение его термодинамических характеристик; расчет термодинамических функций $C_p^o(T)$, $H^o(T)-H^o(0)$, $S^o(T)-S^o(0)$, $G^o(T)-H^o(0)$ для области 0–340 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Исследованный образец ПМДАС получали полимеризацией метилдиаллилсилина в блоке в присутствии платинового катализатора РС072 (в соотношении 1 мл мономера: 1 мкл раствора катализатора) при нормальных условиях по методике [23]. Схема реакции образования и структура исследуемого полимера представлены ниже.



Полноту прохождения реакции полигидроприсоединения контролировали методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения колебаний Si–Н-связей 2130 cm^{-1} (ИК-спектры измеряли на ИК-фурье-спектрометре "Bruker Equinox 55/S" в пленке на стеклах КBr). Низкомолекулярные примеси из ПМДАС удаляли переосаждением полимера из бензольного раствора этанолом. С помощью ГПХ, используя ПС-стандарты, получали основные характеристики полиметилдиаллилсилина: $M_w = 2.3 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.7$ (элюент ТГФ, колонки 8 × 300 мм фирмы "Knauf", наполненные ультрастиролем с диаметром пор 10³ Å, детектор – рефрактометр R-410 "Waters").

Аппаратура и методика калориметрических измерений

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических превращений в области 5–340 К использовали теплофизическую установку ТАУ-1 – адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы описаны в публикации [24]. По результатам калибровок и поверок калориметра установлено, что погрешность измерения теплоемкости веществ при гелиевых температурах в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5% и становилась равной ~0.2% в области 40–340 К [25].

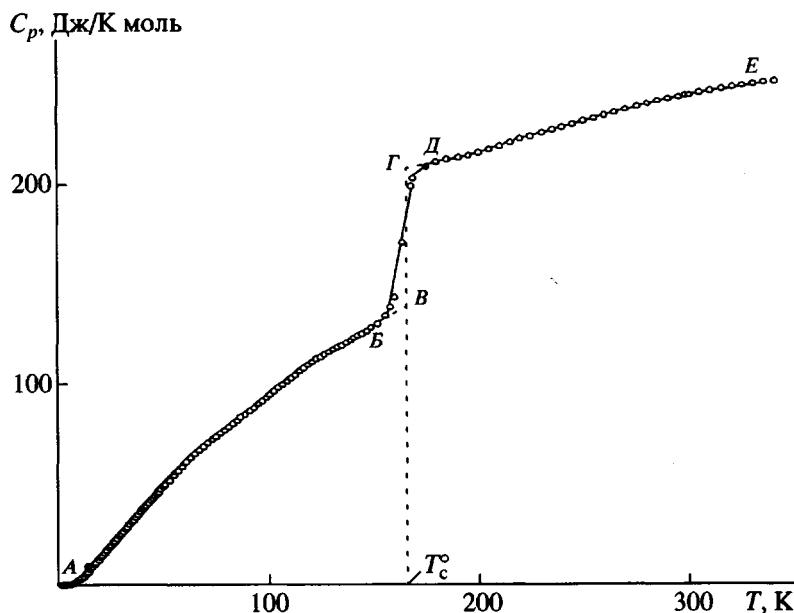


Рис. 1. Теплоемкость дендритного ПМДАС: AB – стеклообразный, GE – вязкотекучий, BD – температурная зависимость теплоемкости в интервале стеклования, BG – увеличение теплоемкости при расстекловывании.

Результаты измерений

В калориметрическую ампулу помещали 0.7377 г ПМДАС. В девяти сериях измерений получили 104 экспериментальных значения C_p° в области 4.7–338 К. Теплоемкость образца полимера, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла ~60% в интервале 5–90 К и 40% – в области 90–340 К от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение их от усредняющей кривой равно 0.07% в интервале 5–50 К, 0.05% – в диапазоне 80–150 К и 0.02% – в области 200–335 К. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^{\circ} = f(T)$ представлены на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Выявлено, что в изученной области температуры ПМДАС существует в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Сравнительно резкий рост теплоемкости в интервале 140–185 К обусловлен расстекловыванием полимера (рис. 1, участок BD на кривой $C_p^{\circ} = f(T)$). За пределами интервала расстекловывания она плавно увеличивается с повышением температуры. Особенностью зависимости C_p° от T дендримера при $T < T_c^{\circ}$

(стеклообразное состояние) и при $T > T_c^{\circ}$ (для этого полимера вязкотекучее состояние) является отсутствие линейной зависимости теплоемкости от температуры, характерной для линейных полимеров в интервалах от 50–60 К до T_c° и от T_c° до $T_{\text{пл}}^{\circ}$ и во многих случаях при $T > T_{\text{пл}}^{\circ}$ [26]. Для исследуемого полимера зависимость C_p° от T^l наблюдается только перед началом расстекловывания и в конце его: в интервалах 120–140 К и 185–210 К. В области 50–120 К и 210–340 К зависимость C_p° от T является выпуклой относительно C_p° от T^l . В интервале 5–11 К и, по-видимому, при более низких температурах теплоемкость $\sim T^3$, т.е. следует закону T^3 -Дебая [26, 27]. В диапазоне 11–50 К зависимость $C_p^{\circ} \sim T^3$ постепенно изменяется до $C_p^{\circ} \sim T^{1.5}$. При $T < 11$ К величина C_p° хорошо описывается функцией теплоемкости Дебая

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

где $n = 2$ и $\theta_D = 64.08$ К – специально подобранные параметры. С указанными параметрами уравнение (1) воспроизводит теплоемкость полимера в интервале 5–11 К с погрешностью в пределах 0.4%. Представлялось интересным оценить для ПМДАС значения фрактальной размерности D – важнейшего параметра фрактальной теории теплоемкости [28, 29]. Согласно работе [28], ее можно

Термодинамические функции ПМДАС ($M = 126.273$ г/моль, $p = 101.325$ кПа)

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж/моль К}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{Дж/моль К}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
Стеклообразное состояние				
0	0	0	0	0
5	0.5950	0.00076	0.2	0.0002
10	3.570	0.0011	1.5	0.014
15	8.890	0.0404	3.8	0.017
20	15.03	0.1002	7.2	0.044
25	20.85	0.1900	11.2	0.090
30	26.72	0.3089	15.5	0.156
40	38.79	0.6373	24.9	0.359
50	50.18	1.082	34.7	0.653
60	61.64	1.641	44.9	1.05
70	70.92	2.305	55.1	1.55
80	79.10	3.056	65.1	2.15
90	86.90	3.886	74.9	2.86
100	95.25	4.796	84.5	3.65
150	129.2	10.48	130.1	9.04
168.5	140.0	12.97	145.7	11.8
Жидкое состояние				
168.5	209.0	12.97	145.7	11.8
200	215.6	19.65	182.1	16.8
250	231.0	30.83	231.9	27.2
298.15	243.7	42.28	273.8	39.4
340	250.4	52.63	306.2	51.5

оценить по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости по графику $\ln C_v$ от $\ln T$. Без существенной погрешности можно принять, что для $T < 50\text{--}60$ К величина $C_p^\circ = C_v$ и, построив график $\ln C_v$ от $\ln T$, получить D . Значение параметра D состоит в том, что он входит в уравнение (2), описывающее температурную зависимость теплоемкости в области низких температур ($T < 50$ К) [28]

$$C_v = 3D(D+1)kN\Gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D \quad (2)$$

Здесь N – число атомов в повторяющемся мономерном звене, k – постоянная Больцмана, $\Gamma(D+1)$ – γ -функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, θ_{\max} – характеристическая температура. Кроме того, в ряде случаев значения D дают возможность делать заключение о характере гетеродинамики твердых тел [28]. Уравнение (2) можно записать как

$$C_v = AT^D, \quad (3)$$

где $A = 3D(D+1)kN\Gamma(D+1)\xi(D+1)/\theta_{\max}^D$. По графику $\ln C_v - \ln T$ получили $D = 2.7$ для интервала

15–25 К, а в области 25–50 К D изменяется от 1.80 до 1.14. С полученными значениями D уравнение (2) воспроизводит экспериментальные значения теплоемкости в интервале 15–50 К с погрешностью в пределах 0.5%.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

ПМДАС стекловался (расстекловывался) в интервале 140–185 К. Температура стеклования $T_c^\circ = 168$ К. Ее определяли методом Алфорда и Дола [27] по излому графика зависимости энтропии от температуры. Увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 69.0$ Дж/К моль нашли графически (рис. 1, отрезок ВГ). Согласно Вундерлиху [26], каждая самостоятельно колеблющаяся частица—“бусинка” вносит в увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера 11.7 Дж/К моль. Поэтому, если считать, что в повторяющемся звене изученного дендримера имеется восемь “бусинок” (шесть групп $-\text{CH}_2-$, CH_3 , Si), то $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ должно быть равным 93.6 Дж/К моль. Однако по нашим экспериментальным данным значение $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ существенно меньше и соответствует, согласно работе [26], только шести “бусинкам”. Это, по-видимому, может быть связано с эффектом стерических затруднений возбуждения колебаний “бусинок”, находящихся внутри объемной макромолекулы дендримера. По формуле, предложенной в работе [30],

$$S_{\text{conf}}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln 1.29 \quad (4)$$

оценели конфигурационную энтропию полимера $S_{\text{conf}}^\circ = 18$ Дж/К моль. Важность этой величины состоит в том, что она обычно близка или равна нулевой (остаточной) энтропии полимеров в стеклообразном состоянии [27, 31]. Это дает возможность оценки абсолютных значений энтропии аморфных полимеров, необходимых для расчета термодинамических параметров полимеризационно-деполимеризационных равновесий или параметров полимераналогичных реакций по данным калориметрии [27, 31].

Термодинамические функции

По данным о температурной зависимости теплоемкости ПМДАС вычислили термодинамические функции полимера в аморфном состоянии для области 0–340 К (таблица). Энталпию $H^\circ(T)$ –

$H^\circ(0)$ и энтропию $S^\circ(T)-S^\circ(0)$ определили численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$. Функцию Гиббса рассчитали по значениям $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)-S^\circ(0)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций аналогична опубликованной, например, в работе [32].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J.R., Hall M., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. // Polym. J. Tokio. 1985. V. 17. № 1. P. 117.
2. Hall H., Paddias A., McConel R., Tomalia D.A. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 24. P. 5305.
3. Ребров Е.А., Музрафов А.М., Папков В.С., Жданов А.А. // Докл. АН ГССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 376.
4. Majoral J.-P., Caminade A.-M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 845.
5. Newkome G.R., He E., Moorefield C.N. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 1689.
6. Бочкирев Н.Н., Семчиков Ю.Д., Силкин В.Б., Шерстяных В.Н., Майорова Л.П., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 643.
7. Zhou L.-L., Roovers J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
8. Kim C., Jeong Y. // Main Group Metal Chem. 1998. V. 21. P. 593.
9. Kim C., Kim M. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 563. P. 43.
10. Boysen M.M.K., Lindhorst T. // Organic Lett. 1999. V. 1. № 12. P. 1925.
11. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музрафов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
12. Василенко Н.Г., Гетманова Е.В., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Moller M., Музрафов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 9. С. 1449.
13. Музрафов А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1868.
14. Drohman C., Gorbatsevich O., Muzafarov A., Moller M. // Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 1. P. 471.
15. Lach C., Muller P., Frey H., Mulhaupt R. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. P. 253.
16. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкирев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 999.
17. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Васильев В.Г. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 2. С. 199.

18. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Журн. металлоорг. химии. 1988. № 1. С. 196.
19. Кирьянов К.В., Лебедев Б.В., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1739.
20. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Музафаров А.М., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Панков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1302.
21. Trahasch B., Stuhn B., Frey H., Lorenz K. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 1962.
22. Seyferth D., Son D.Y., Rheingold A.L., Ostrander R.L. // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2682.
23. Горбацевич О.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 1996.
24. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
25. Жогова К.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Н. Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1998.
26. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1970.
27. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989.
28. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
29. Изотов А.Д., Шеберинева О.В., Гавричев К.С. Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
30. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1955. V. 43. № 1. P. 139.
31. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
32. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.

Thermodynamic Properties of Hyperbranched Poly(methyldiallylsilane) in the Temperature Range 0–340 K

M. V. Ryabkov*, T. A. Bykova*, B. V. Lebedev*, O. B. Gorbatsevich,**, and A. M. Muzafov**

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

**Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—For hyperbranched poly(methyldiallylsilane), the temperature dependence of heat capacity was measured by adiabatic vacuum calorimetry in the temperature range 5–340 K with an error of 0.2%, and the parameters of glass transition and glass transition state were determined. Based on the experimental evidence, 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 range 0–340 K.