

УДК 541.64:536.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ПЕРВОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ МЕТОКСИУНДЕЦИЛЕНАТНЫМИ ГРУППАМИ В ОБЛАСТИ 0–340 К¹

© 2001 г. Б. В. Лебедев*, Н. Н. Смирнова*, М. В. Рябков*, С. А. Пономаренко**,
Е. А. Макеев**, Н. И. Бойко**, В. П. Шибаев**

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

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 13.03.2000 г.
Принята в печать 19.09.2000 г.

Методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии исследованы термодинамические свойства карбосиланового дендримера первой генерации с концевыми метоксиундекиленатными группами [G-1(Und-Me)₈] в области 0–340 К: изучена температурная зависимость теплоемкости, выявлены физические превращения типа кристалл ⇌ кристалл и кристалл ⇌ жидкость, найдены термодинамические характеристики указанных превращений. По полученным экспериментальным данным вычислены 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 0–340 К; выявлены температурные интервалы термодинамической стабильности физических состояний изученного дендримера.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью дендритных полимеров является регулярно разветвленная сферическая структура их макромолекул [1–3]. С ростом ММ дендримеров количество концевых групп у них увеличивается и приближается к значению, соизмеримому с числом разветвлений, которые имеются в каждом мономерном звене дендритной макромолекулы. Такое строение открывает широкие возможности модификации дендритных полимеров различными концевыми группами. Заметим, что до последнего времени термодинамиче-

ские свойства дендритных полимеров практически не изучались, и только в работах [4–6] выполнены подробные калориметрические исследования дендритного политриперфторфенилгермана.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств карбосиланового дендримера первой генерации (G-1) с концевыми метоксиундекиленатными группами (Und-Me)–{G-1(Und-Me)}.

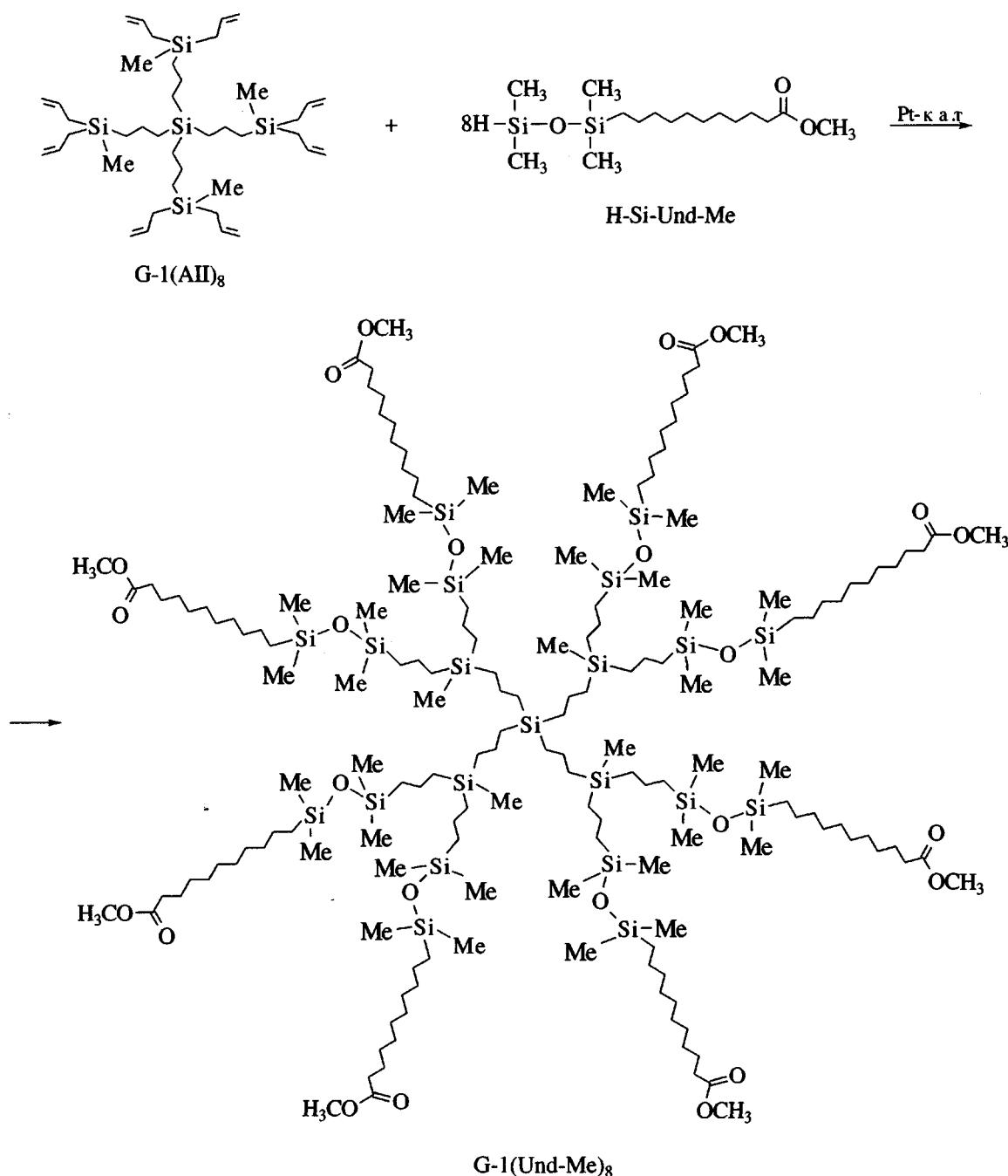
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный образец

Образец исследуемого дендримера приготовлен в ИСПМ РАН и МГУ. Синтез осуществляли по следующей схеме:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33141, 99-03-33495, 00-03-40136).

E-mail: lebedevb@ichem.unn.ru (Лебедев Борис Владимирович).



Здесь G-1(All)_8 – дендритная матрица полимера первой генерации (полидиаллилметилсилана), H-Si-Und-Me – метокси(11-тетраметилдисилоксил)унденоат, G-1(Und-Me)_8 – карбосилановый дендример первой генерации с концевыми метоксиундекиленатными группами.²

Полученный дендример очищали методом препаративной ГПХ (прибор “KNAUER”, колонка

² Подробнее синтез этого и ему подобных карбосилановых дендримеров будет представлен в нашей следующей статье.

Waters 8 × 300 мм, наполненная ультрастригелем (Ultrastirgel) с размером пор 10³ Å, элюэнт ТГФ, детектор рефрактометр “Waters R-410”). На рис. 1 приведены результаты анализа дендримера методом ГПХ до очистки и после нее. На ГПХ-кривой полученного соединения виден один узкий моно-дисперсный пик с $M_w = 3160$, $M_w/M_n = 1.02$. Структура дендримера подтверждена спектроскопией ЯМР ¹H (прибор “Bruker WP-250”).

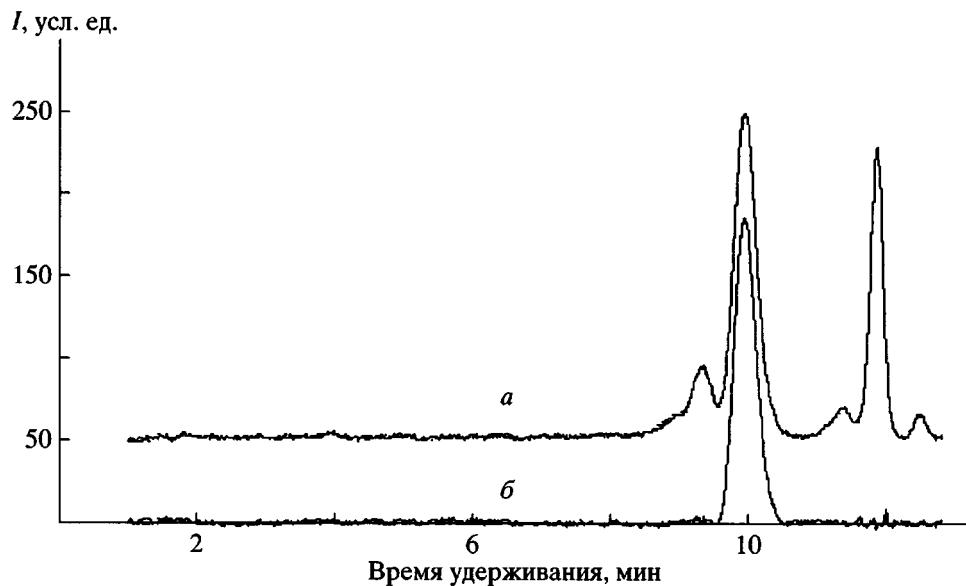


Рис. 1. Кривые ГПХ дендримера до (а) и после очистки (б).

Аппаратура и методика измерений

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических превращений в области 5–340 К использовали теплофизическую установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в публикациях [7, 8]. По результатам калибровок и поверок калориметра установлено, что погрешность измерения теплоемкости веществ при гелиевых температурах находится в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и становится равной ~0.2% в области 40–340 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра помещали 0.2806 г вещества. В 12 сериях измерений теплоемкости получили 296 экспериментальных значения C_p° в области 4.7–338 К. Заметим, что в области аномальных изменений теплоемкости (192–232 К) тепловое равновесие в калориметрической ампуле с веществом устанавливалось в течение необычно большого времени: от 30 до 40 и более минут, в то время как обычное время установления равновесия составляет 5–6 мин. Теплоемкость образца полимера, помещенного в калориметрическую ампулу, составляла ~60% в интервале 5–90 К и 40% в области 90–340 К от суммарной теплоем-

кости калориметра с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение их от усредняющей кривой составило 0.07% в интервале 5–50 К, 0.05% – в диапазоне 80–190 К и 0.02% – в области 240–335 К. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые $C_p^{\circ} = f(T)$ представлены на рис. 2 и 3. С целью изучения поведения дендримера при охлаждении и нагревании в температурных интервалах его физических превращений проведены следующие эксперименты.

1. Жидкий образец охлаждали от 285 до 140 К со скоростью около 0.01 град/с; при остановке охлаждения наблюдалось выделение теплоты; далее, после прекращения тепловыделения, изме-

ряли его C_p° от 145 до 265 К. Этот эксперимент повторяли еще раз; полученные результаты в пределах погрешностей измерений величин совпадали с найденными в предыдущих измерениях.

2. Жидкий образец охлаждали до 140 К со скоростью около 0.01 град/с и затем нагревали до 180 К и далее измеряли его C_p° до 225 К.

3. Жидкий образец охлаждали до 210 К со скоростью около 0.01 град/с и отжигали в течение 2 ч при указанной температуре, далее измеряли его C_p° до 280 К.

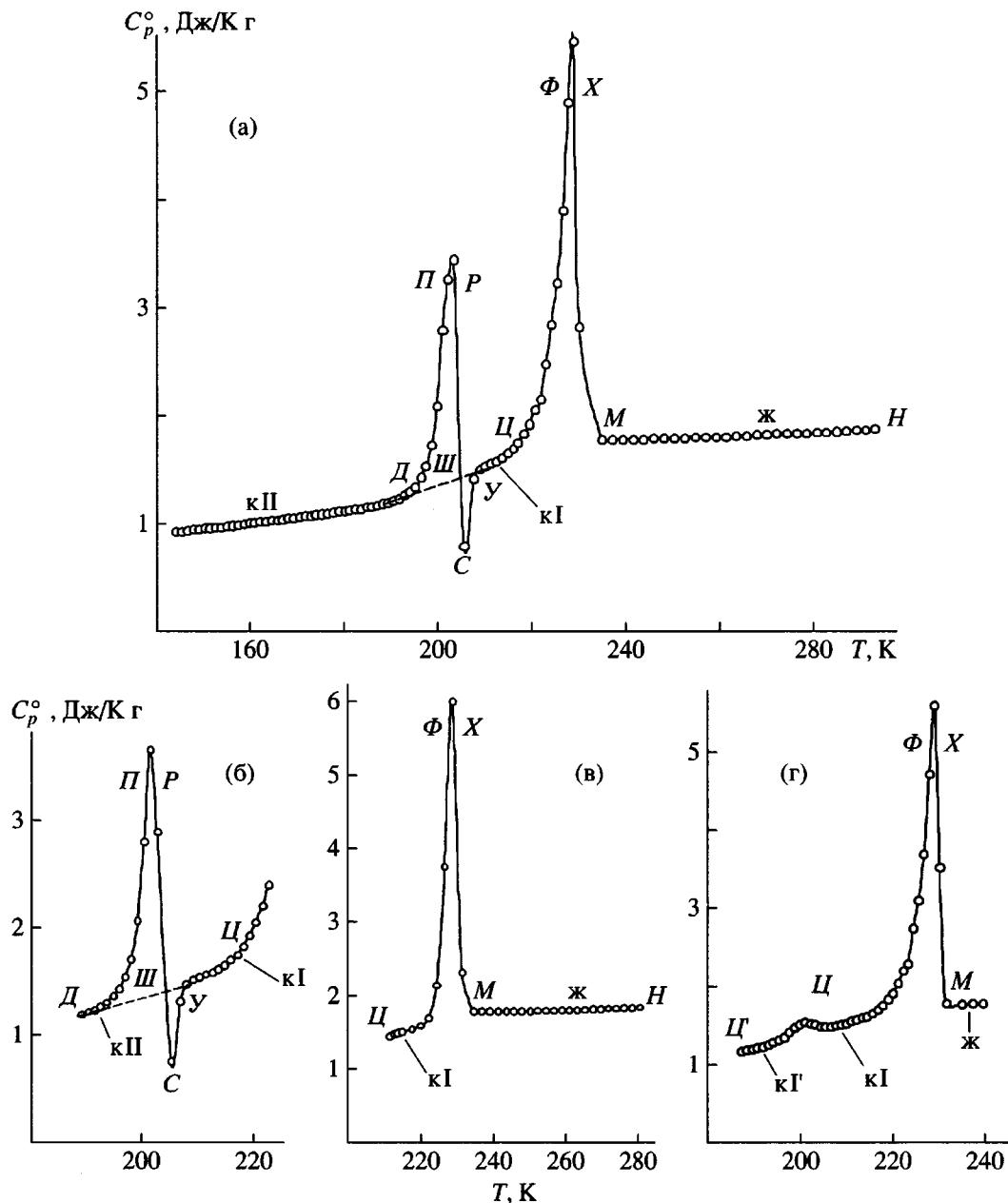


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости дендримера в температурных интервалах физических превращений. Пояснения в тексте (табл. 1).

4. Жидкий образец охлаждали до 180 К со скоростью около 0.01 град/с, отжигали при 215 К в течение 2 ч, а затем измеряли его теплоемкость в области 184–235 К.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что дендример в исследуемой области температуры существует в двух кристал-

лических, обозначенных нами как кристаллы kII и кристаллы kI , и жидким (ж) состояниях. Кристаллы kI могут переохлаждаться, и их теплоемкость удавалось измерять от 184 К, что на 20 К ниже температуры их плавления. В переохлажденном состоянии кристаллы kI обозначены нами, как kI' . Видно (рис. 3), что в интервалах 5–192 К и 230–340 К теплоемкость дендримера плавно увеличивается с ростом температуры; в диапазоне 192–230 К имеет место аномальная зависимость C_p° от T , связанная с проходящими в ука-

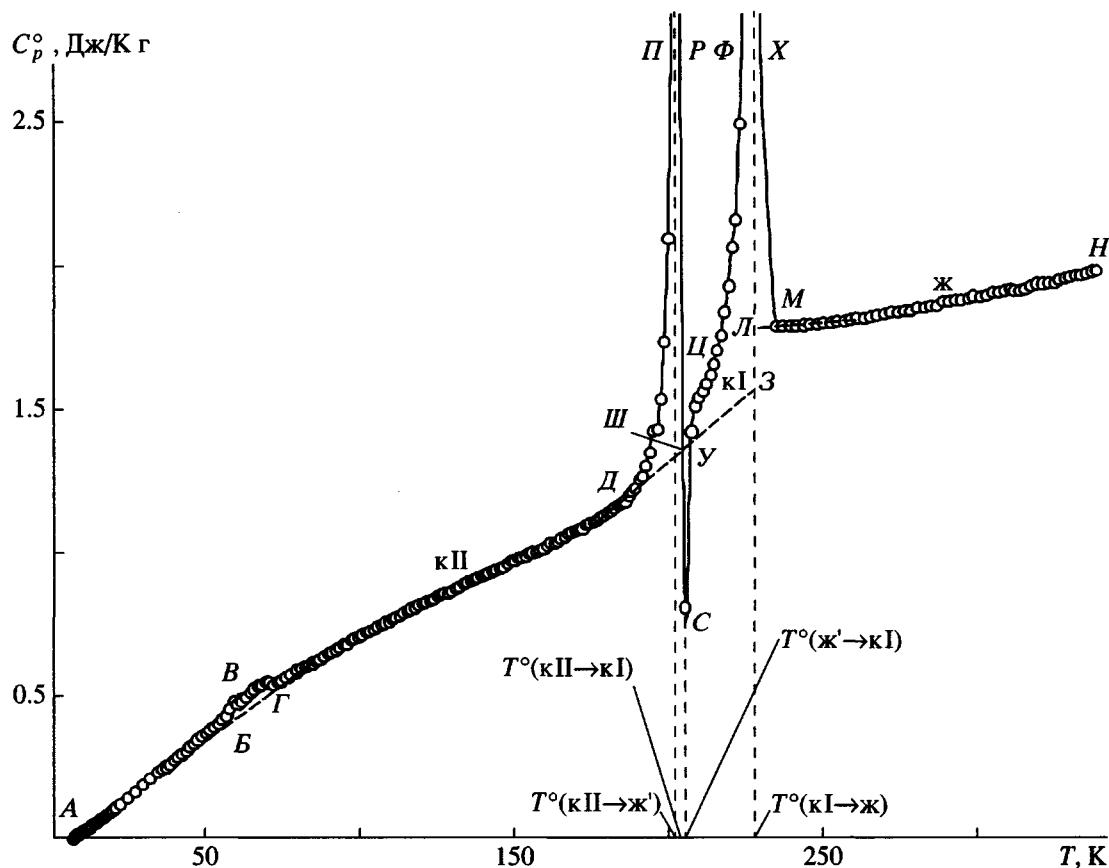


Рис. 3. Теплоемкость изученного дендримера: $A\text{III}$ – кристаллы кII, $У\text{З}$ – кристаллы кI, $ЛН$ – жидкость, $ДПРШ$ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов кII, $ЦФХМ$ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов кI; $T^o(\text{кII} \rightarrow \text{ж}')$ – температура плавления кII с образованием переохлажденной жидкости ж'; $T^o(\text{ж}' \rightarrow \text{кI})$ – температура кристаллизации ж'; $T^o(\text{кII} \rightarrow \text{кI})$ – температура перехода кII \rightarrow кI – среднее значение $T^o(\text{кII} \rightarrow \text{ж}')$ и $T^o(\text{ж} \rightarrow \text{кI})$; $T^o(\text{кI} \rightarrow \text{ж})$ – температура плавления кI; $БВГ$ – аномальное и $БГ$ – нормальное изменение C_p^o от T в интервале аномалии теплоемкости.

занной области температуры физическими превращениями: разрушением в процессе нагревания кристаллов кII (эндотермический процесс – по-видимому, плавление) сопровождающимся одновременным образованием кристаллов кI (экзотермический процесс), а также плавлением последних. Переходу кII \rightarrow кI соответствует кажущаяся температурная зависимость теплоемкости на отрезке ДПРШ, а переходу кI \rightarrow ж – кажущаяся теплоемкость на участке ЦФХМ. Заметим, что в интервале 46–76 К также имеет место небольшая аномалия теплоемкости. На зависимости C_p^o от T кристаллов кI' имеется еще совсем небольшая аномалия (рис. 2г). Термодинамические характеристики всех выявленных аномалий C_p^o от T и их интерпретации приведены в разделе, посвященном физическим превращениям.

Отметим, что C_p^o кристаллов кI' и кI совпадают в пределах погрешности измерений их теплоемкости ($\pm 0.2\%$). Экспериментальные значения теплоемкости полимера в интервале 5–11 К с погрешностью в пределах $\pm 1\%$ воспроизводятся функцией теплоемкости Дебая

$$C_p^o = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а $n = 2$ и $\theta_D = 61.88$ К – специально подобранные параметры. В дальнейшем при расчете термодинамических функций полагали, что при $T < 5$ К уравнение (1) воспроизводит C_p^o полимера с той же погрешностью. Все это означает, что в интервале 0–11 К характер температурной зависимости теплоемкости соответствует закону T^3 Дебая

Таблица 1. Результаты калориметрических экспериментов по изучению поведения дендримера при охлаждении и нагревании его в температурной области физических превращений*

Опыт, №	Рисунок	Основные термодинамические характеристики выявленных переходов								
		кII → ж' + хкI			ж' + хкI → кI			кI → ж		
		$T_n^{\circ} - T_k^{\circ}$, К	$T^{\circ}(kII \rightarrow j')$, К	ΔH_2° , Дж/г	$T_n^{\circ} - T_k^{\circ}$, К	$T^{\circ}(j' \rightarrow kI)$, К	ΔH_1° , Дж/г	$T_n^{\circ} - T_k^{\circ}$, К	$T^{\circ}(kI \rightarrow j)$, К	$\Delta H^{\circ}(kI \rightarrow j)$, Дж/г
1	2а	192–204	201.5	15.8	204–216	205	-1.2	216–230	228	37.5
2	2б	192–204	201.5	17.8	204–209	206	-1.0	—	—	—
3	2в	—	—	—	—	—	—	221–237	228	36.5
4	2г	—	—	—	—	—	—	215–230	228	37.3

* T_n° и T_k° – температуры начала и конца превращений, $T^{\circ}(kII \rightarrow j')$ – температура плавления кристаллов кII с образованием переохлажденной жидкости (ж'), $T^{\circ}(j' \rightarrow kI)$ – температура процесса кристаллизации переохлажденной жидкости, $T^{\circ}(kI \rightarrow j)$ – температура плавления кристаллов кI, ΔH_2° – энталпия процесса плавления кII и частичной кристаллизации ж' в интервале $T_n^{\circ} - T_k^{\circ}$ (процесс кII → ж' + хкI), ΔH_1° – энталпия процесса докристаллизации ж' с образованием кI, х – доля кристаллов кI, образовавшихся в процессе плавления и кII с образованием ж' и частичной кристаллизацией ее в кI, $\Delta H^{\circ}(kI \rightarrow j)$ – энталпия плавления кристаллов кI.

[9]. С ростом температуры характер зависимости C_p° от T изменяется: в интервале 11–25 К показатель степени при T уменьшается от 3 до 2.5, а в области 25–50 К – от 2.5 до 1.2, далее вплоть до температуры начала перехода кII → кI (точка Д на рис. 3) $C_p^{\circ} \sim T^1$, что характерно для большинства цепных полимеров [10, 11] и теоретически обосновано в теории теплоемкости цепных структур Тарасова [12]. Перечисленные показатели при T в функции $C_p^{\circ} = f(T)$ получены по данным о теплоемкости настоящей работы из графика $\ln C_p^{\circ} - \ln T$ как тангенс угла наклона прямолинейных участков кривой $\ln C_p^{\circ} - f(\ln T)$ [13, 14]. Зависимость C_p° от T для жидкости (рис. 3, отрезок МН) является типичной для расплавов полимеров. Она хорошо описывается полиномом

$$C_p^{\circ} = 1.7106 - 0.0009T + 5 \times 10^{-6}T^2, \quad (2)$$

который воспроизводит экспериментальные значения C_p° дендримера в жидкком состоянии с погрешностью в пределах $\pm 0.4\%$. Таким образом, представленные данные показывают, что температурная зависимость теплоемкости изученного дендримера формально соответствует наблюдае-

мой, как правило, для полимеров цепной структуры, степень кристалличности которых близка к 100%.

Термодинамика физических превращений

При медленном охлаждении жидкости в условиях адиабатического вакуумного калориметра (со скоростью около 0.01 град/с) дендример всякий раз кристаллизовался, образуя вначале кристаллы кI (табл. 1, опыты 1, 3 и 4). При дальнейшем охлаждении кристаллов кI они переохлаждались (в переохлажденном состоянии они обозначены нами как кI') и при остановке охлаждения при ~ 140 –150 К они самопроизвольно превращались в кристаллы кII, причем указанное превращение кI' → кII сопровождалось тепловыделением. Об этом судили по самопроизвольному разогреву калориметрической ампулы с веществом. После прекращения тепловыделения (завершении процесса кI' → кII) калориметр охлаждали до исходной температуры измерений (около 140 К), и в процессе дискретного нагрева при измерении C_p° кII медленно приближались к началу перехода кII → кI (к точке Д на рис. 2, 3). При измерении кажущейся теплоемкости в интервале указанного перехода было выявлено, что он происходит в две практически одновременно протекающие стадии: разрушение кристаллов кII, вероятнее всего, их плавление с

Таблица 2. Термодинамические характеристики фазовых переходов в изученном дендримере

Переходы*	$T_{\text{к}}^{\circ} - T_{\text{k}}^{\circ}$, К	$T_{\text{пер}}^{\circ}$, К	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$, Дж/г	$\Delta S_{\text{пер}}^{\circ}$, Дж/К г
$\text{kII} \rightarrow \text{j}'$	192–204	201.5	52.7	0.262
$\text{j}' \rightarrow \text{kI}$	204–212	206	-37.3	-0.182
$\text{kII} \rightarrow \text{kI}$	190–210	203.5	15.4	0.076
$\text{kI} \rightarrow \text{j}$	213–232	226.5	37.3	0.165

* kII , kI – кристаллы дендримера, j' – переохлажденная жидкость, j – жидкость.

образованием переохлажденной жидкости (j'), и кристаллизации j' с образованием кристаллов kI . Это приводит к тому, что протекание указанных процессов совершаются так, что на графиках кажущейся теплоемкости (рис. 2а, 2б) видно только начало перехода $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$ (кривая ДП) и конец перехода $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$ (кривая СУ).

Ясно, что окончание перехода $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$ и начало $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$ маскируются наложением друг на друга их тепловых эффектов, противоположных по знаку. Например, подобное явление уже наблюдалось нами [15] и авторами работы [16] при изучении физических превращений в полибутилен-1. Очевидно, что площади под кривыми ДПРШ и ШСУ – это лишь части эндотермического и экзотермического процессов соответственно. В табл. 1 они обозначены как ΔH_2° и ΔH_1° и приведены их численные значения, полученные в экспериментах 1 и 2. Видно, что $|\Delta H_1^{\circ}| < |\Delta H_2^{\circ}|$. Это означает, что, по-видимому, значение энталпии перехода $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$ $|\Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{j}')|$ больше энталпии процесса кристаллизации $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$ $|\Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI})|$. Очевидно, можно записать

$$\Delta H_2^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} = \Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{j}') - \Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI}) \quad (3)$$

Выражая из этого уравнения энталпию процесса $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$, получим

$$\Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{j}') = \Delta H_2^{\circ} - \Delta H_1^{\circ} + \Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI}) \quad (4)$$

Согласно первому началу термодинамики, $\Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI}) = -\Delta H^{\circ}(\text{kI} \rightarrow \text{j})$. Учитывая сравнительную близость температур протекания процессов $\text{kI} \rightarrow \text{j}$ и $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$ (табл. 2 и рис. 3), можно принять, что $\Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI}) = -\Delta H^{\circ}(\text{kI} \rightarrow \text{j})$. Значение $\Delta H^{\circ}(\text{kI} \rightarrow \text{j})$ определено в трех опытах 1, 2 и 4. Они вычислены как площадь под кривыми ЦФХМ (рис. 2а, 2в и 2г) и помещены в табл. 1. Видно их хорошее совпадение между собой. Среднее значение $\Delta H^{\circ}(\text{kI} \rightarrow \text{j})$ помещено в табл. 2.

Подставив в уравнение (4) численные значения ΔH_1° , ΔH_2° (табл. 1) и $\Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI}) = -\Delta H^{\circ}(\text{kI} \rightarrow \text{j})$ (табл. 2), получим для процесса $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$ значение $\Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{j}') = 52.7 \pm 0.6$ Дж/г – средний результат двух определений. Судя по энтропиям плавлений кристаллов $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$ и кристаллов $\text{kI} \rightarrow \text{j}$ (табл. 2), можно утверждать, что кристаллы kII гораздо более совершенны, чем кристаллы kI . Энタルпия прямого превращения $\text{kII} \rightarrow \text{kI}$ $\Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = 15.4$ Дж/К г рассчитана исходя из значений $\Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{j}')$ и $\Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI})$:

$$\Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = \Delta H^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{j}') + \Delta H^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI})$$

За температуры переходов $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$, $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$ и $\text{kI} \rightarrow \text{j}$ (табл. 1 и 2) приняты значения, соответствующие максимальным кажущимся теплоемкостям в интервалах переходов $\text{kII} \rightarrow \text{j}'$ и $\text{kI} \rightarrow \text{j}$ и минимальной для перехода $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$ соответственно 748, 883 и 0.5 Дж/К г, значение $T^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$ принято равным среднему значению $T^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{j}')$ и $T^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI})$. Энтропии указанных переходов (табл. 2) вычислены по значениям энталпий и температур соответствующих переходов.

Термодинамические характеристики аномалии C_p° от T в интервале 46–76 К (рис. 3) определены графически: $T_{\text{ан}}^{\circ} = 69.1$ К установлена как температура, соответствующая максимальному значению теплоемкости в интервале перехода ($C_{p,\text{max}}^{\circ} = 0.5464$ Дж/К г), увеличение теплоемкости при $T_{\text{ан}}^{\circ}$, по сравнению с нормальным значением ее при той же температуре $\Delta C_{p,\text{ан}}^{\circ} = 0.0253$ Дж/К г, энталпии $\Delta H_{\text{ан}}^{\circ} = 0.248$ Дж/г, энтропии $\Delta S_{\text{ан}}^{\circ} = 0.136$ Дж/К г вычислены, как разность интегралов по T и $\ln T$ температурных зависимостей C_p° от T на участках БВГ и БГ . Аномалия воспроизводи-

лась при нагревании и охлаждении образца дендримера. По-видимому, природа ее носит релаксационный характер и связана с возбуждением движения каких-то атомных групп при нагревании полимера и замораживании указанных движений при его охлаждении.

Совсем небольшая аномалия C_p° в переохлажденных кристаллах кI' при 200 К (рис. 2г) обусловлена, вероятнее всего, очень небольшой примесью кристаллов кII, которые превращаются в кI в интервале 195–203 К указанной аномалии.

Термодинамические функции

По данным о температурной зависимости теплоемкости C_p° , температурам и энталпиям фазовых переходов дендримера вычислили его термодинамические функции для области 0–340 К (табл. 3). Энталпию $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и энтропию $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ получили численным интегрированием по кривым $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$, функцию Гиббса – 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 [17].

О термодинамической стабильности физических состояний дендримера в изученной области температур

На рис. 4 представлена зависимость функции Гиббса дендримера (сплошная линия) от температуры, построенная по данным настоящей работы (табл. 3). Указанная зависимость, по существу, вполне аналогична предложенной для общего случая в работе [18]. Термодинамически устойчивыми в интервале 0–203.5 К являются кристаллы кII (кривая AB), так как их функция Гиббса в этом интервале является наименьшей, по сравнению, например, с функцией Гиббса переохлажденных кристаллов кI' (кривая BB') и переохлажденной жидкости ж' (кривая BB'). В интервале 203.5–226.5 К термодинамически устойчивыми являются только кристаллы кI, как физическое состояние дендримера с наименьшей функцией Гиббса в данном интервале. Переохлажденная жидкость ж' (кривая BB') или перегретые кристаллы кII (кривая BA'') имеют в указанном температурном интервале существенно большие $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, чем кристаллы кI. В области 226.5–335 К термодинамически устойчивым состоянием дендримера является жидкость. В переохлажденном состоянии ее функция Гиббса больше и она при наличии кинетических условий более или менее быстро пе-

Таблица 3. Термодинамические функции изученного дендримера

$T, \text{К}$	$C_p, \text{Дж/К г}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{Дж/г}$	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0), \text{Дж/К г}$	$-[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)], \text{Дж/г}$
Кристалл II				
0	0	0	0	0
5	0.0074	0.0119	0.0035	0.006
10	0.0325	0.1036	0.0152	0.049
15	0.0706	0.3605	0.0355	0.172
20	0.1135	0.8187	0.0616	0.414
25	0.1598	1.492	0.0915	0.795
30	0.2023	2.399	0.1245	1.334
40	0.2747	4.832	0.1939	2.923
50	0.3723	8.111	0.2667	5.223
60	0.4757	12.33	0.3433	8.269
70	0.5512	17.55	0.4236	12.10
80	0.5928	23.19	0.4989	16.72
90	0.6553	29.43	0.5723	22.08
100	0.7163	36.28	0.6445	28.16
150	0.9772	78.79	0.9858	69.06
200	1.260	134.3	1.302	126.3
203.5	1.270	138.7	1.324	130.9
Кристалл I				
203.5	1.270	154.1	1.400	130.9
210	1.318	162.7	1.442	140.2
220	1.377	176.2	1.505	154.9
226.5	1.416	185.3	1.545	164.8
Жидкость				
226.5	1.784	222.6	1.710	164.8
250	1.801	264.7	1.887	207.0
298.15	1.894	353.4	2.111	305.8
300	1.893	356.9	2.223	309.9
340	1.974	424.5	2.436	391.4

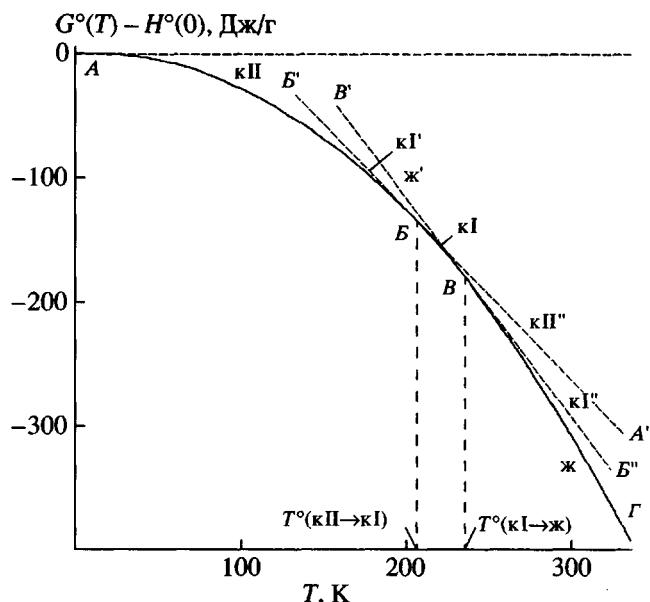


Рис. 4. Функции Гиббса различных физических состояний дендримера: AB – кристаллы kII , BB – кристаллы kI , BG – жидкость; $B'B$ и $B''\Gamma$ – переохлажденные и перегретые кристаллы kI (kI' и kI'' соответственно), BA'' – перегретые кристаллы kII (обозначено, как kII'), $B'B'$ – переохлажденная жидкость (обозначена, как j').

проходит в физическое состояние kI , имеющее при данной температуре меньшие значения функции Гиббса. Так, на участке BB не удается получить жидкость в переохлажденном состоянии при охлаждении ее от $T^{\circ}(\text{kI} \rightarrow \text{j})$. В процессе перехода $\text{kII} \rightarrow \text{kI}$ она, по-видимому, образуется в процессе плавления кристаллов kII ($\text{kII} \rightarrow \text{j}'$), но из-за термодинамической нестабильности при $T > T^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$, и, вероятно, благоприятных кинетических условиях самопроизвольно кристаллизуется, образуя кристаллы kI (процесс $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$). Оба указанных процесса наблюдаются в экспериментах при нагревании в процессе измерения кажущейся теплоемкости дендримера от температуры начала плавления kII (точка D на рис. 3). При $T < T^{\circ}(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$ кристаллы kI термодинамически неустойчивы, однако при охлаждении до 184 К, что на ~ 20 К ниже их нижней границы температурного интервала термодинамической устойчивости, kI' не переходят в kII , и это позволило измерить их C_p° в переохлажденном состоянии от 184 до 204 К. Дальнейшее понижение температуры (до 140 К) приводит к тому, что переход kI' в kII происходит при 140 К. При этой температуре $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = -20$ Дж/К г для kI' и -50 Дж/К г для kII ; таким образом, в необратимом самопроизвольном процессе $\text{kI}' \rightarrow \text{kII}$ убыль функции Гиббса составляет -30 Дж/г. Для процесса $\text{j}' \rightarrow \text{kI}$ при

$T^{\circ}(\text{j}' \rightarrow \text{kI}) \Delta[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = -10$ Дж/г, так как при этой температуре $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ переохлажденной жидкости -120 Дж/г, а кристаллов kI -130 Дж/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Baker H., Dewald J.R., Hall M., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P. // Polym. J. Tokyo. 1985. V. 17. № 1. P. 117.
2. Ребров Е.А., Музагаров А.М., Папков В.С., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 376.
3. Бочкарев М.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.
4. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 999.
5. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Васильев В.Г. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 2. С. 199.
6. Кирьянов К.В., Лебедев Б.В., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1739.
7. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
8. Varushenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.A. // J. Chem. Thermodynamics. 1987. V. 28. P. 623.
9. Де Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 102.
10. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989.
11. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
12. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 111.
13. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
14. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
15. Лебедев Б.В., Цветкова Л.Я., Васильев В.Г., Клейнер В.И., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1941.
16. Wilski H., Grewer T. // J. Polym. Sci. C. 1964. № 6. P. 33.
17. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. Т. 297. Р. 143.
18. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 199.

**Thermodynamic Properties of Carbosilane Dendrimer
of the First Generation with Methoxyundecylenate End Groups
in the Temperature Range 0–340 K**

B. V. Lebedev*, N. N. Smirnova*, M. V. Ryabkov*, S. A. Ponomarenko**,
E. A. Makeev**, N. I. Boiko**, and V. P. Shibaev**

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

**Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—For the carbosilane dendrimer of the first generation with methoxyundecylenate end groups [G-1(Und-Me)₈], the thermodynamic properties in the 0–340 K range were studied by precision adiabatic vacuum calorimetry; specifically, the temperature dependence of heat capacity was determined, the physical transformations of the crystal–crystal and crystal–liquid types were revealed, and the thermodynamic characteristics of the above transformations were estimated. Based on experimental evidence, the thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ were calculated in the range 0–340 K; for the physical states of the studied dendrimer, the temperature intervals of thermodynamic stability were evaluated.