

CALORIMETRIC STUDY OF CARBYNOID STRUCTURES IN THE RANGE FROM $T \rightarrow 0$ TO 450 K

Bykova T.A.^{*}, **Smirnova N.N.**, **Lebedev B.V.**

Chemistry Institute, Nizhny Novgorod State University,
Gagarin Prospekt 23/5, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

Introduction

Carbynoïd structures (CS) are polymers whose macromolecules contain a considerable amount of sequences consisting of cumulene $=C=C=C=$ bonds or sequences of conjugated $-C\equiv C-C\equiv C-$ bonds and more often one and other in various ratios [1]. One of the most convenient and available methods of synthesis is chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers [2].

However, in the reaction a partial oxidation of products occurs, processes of isomerization and destruction of starting polymers are possible and no complete dehydrohalogenation takes place. As a result, CS's are formed and those are fairly dissimilar by composition and structure to ideal carbyne. Meanwhile, they find rather wide application in practice and the expansion of its fields requires calorimetric studies and thermodynamic calculations.

Therefore the goal of the present work was to determine the temperature dependence of heat capacity of a number of CS's between $T \rightarrow 0$ and 450 K; to disclose physical transformations of the above substances on their heating and cooling; to calculate from the experimental data the thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ over the range 0–450 K and to compare thermodynamic properties of CS's and carbyne under consideration.

Experimental

All CS's were synthesized at A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS according to procedures described elsewhere [2]. The structure of CS's was confirmed by methods of NMP, vibrational and electron spectroscopy. It was shown that CS-1 – CS-3 have cumulene structure (β -form) and CS-4 – polyynone (α -form).

To measure the heat capacity of CS's in the interval 6–350 K a BKT-3 completely automatic adiabatic vacuum calorimeter and over the range 300–450 K an ADKTTM dynamic calorimeter operating by the principle of triple thermal bridge

were employed. The reliability of the calorimeter operation was checked by measuring the heat capacity of standard substances prepared at metrological institutions of the State Standard of RF.

An uncertainty of the C_p° measurement was found to be within to 2% at helium temperatures, at $T < 40$ K it decreases down to 0.5%, at $T > 40$ K it is equal to *ca.* 0.2% and $\pm 1.5\%$ between 350 and 600 K..

Results and discussion

As an illustration, Figure 1 shows the temperature dependence of the heat capacity for CS-1.

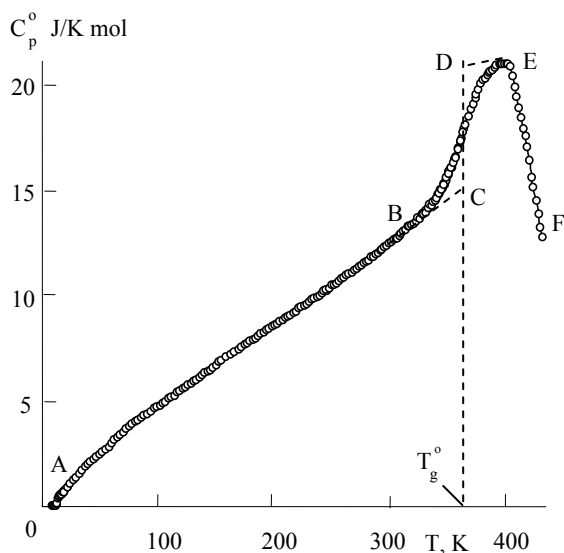


Fig. 1. Heat capacity of CS-1: AB – partially crystalline; BE – in devitrification range; CD – the increase in C_p° at T_g° ; EF – the apparent heat capacity in the range of cross-linking through $C=C$ bonds.

As for a lot of other linear polymers, at $T > 60$ K the C_p° value changes linearly with temperature, $C_p^\circ \sim T^1$. At $T > 300$ K a relatively rapid increase in the heat capacity occurs that is related to the onset of the devitrification of partially crystalline CS-1. This process, however, does not complete,

^{*}Fax: (8 312) 65-64-50 E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

the heat capacity after reaching the maximum at 401 K sharply decreases that is, probably, due to the beginning of the cross-linking of the CS-1 sample chains through C=C bonds. The glass transition temperature $T_g^{\circ}=362 \pm 1$ K was determined graphically by the relation $S^{\circ}(T)=f(T)$.

An increment of the heat capacity on devitrification $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})=5.74$ J/K·mol was obtained graphically (section CD) too. The configurational entropy of CS-1 was estimated by the equation:

$$S_{\text{conf}}^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ}) \ln 1.29. \quad (1)$$

An interesting peculiarity of the tested carbonyoid structures is the availability of low-temperature relaxation transitions similar in the form to the temperature dependences of C_p° in the devitrification range of the samples. The appearance of the above transition on the relationship C_p° vs. T of CS-1 can be seen clearly in Fig. 2.

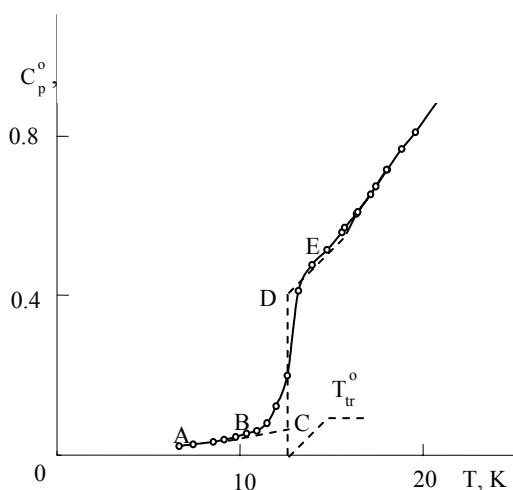


Fig. 2. Relaxation transition for CS-1

Thermodynamic characteristics of the transitions are given in Table 1. $\Delta T_{\text{tr}}^{\circ}$ intervals, the glass transition temperature T_{tr}° and the increment of heat capacity $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{tr}}^{\circ})$ at T_{tr}° were determined graphically. The increase in the configurational entropy $\Delta S_{\text{conf}}^{\circ}$ in the transition process was calculated, as in the case of devitrification, with using expression (1). Low values of $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$ and $\Delta S_{\text{conf}}^{\circ}$ are likely to indicate a relatively small amount of the corresponding atom groups responsible for the transitions in the polymers under study.

Table 1. Parameters of low-temperature relaxation transitions of CS's; $p=101.325$ kPa

CS	$\Delta T_{\text{tr}}^{\circ}$	T_{tr}°	$\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{tr}}^{\circ})$	$\Delta S_{\text{conf}}^{\circ}$
	K		J/K·mol	
1	10-15	13 ± 0.5	0.31	0.08
2	15-40	25 ± 0.5	0.93	0.24
3	14-18	16 ± 0.5	0.59	0.15
4	11-15	13 ± 0.5	0.37	0.09

To calculate the thermodynamic functions of CS their relations $C_p^{\circ} = f(T)$ were extrapolated from 5–8 K –the temperature of the lower limit of the C_p° measurements to 0 K by Debye's function of heat capacity:

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D), \quad (2)$$

where D is Debye's function of heat capacity and n and θ_D are specially selected parameters. For CS-1 $n = 1$ and $\theta_D = 238.2$ K, for CS-2 1 and 190.3, for CS-3 1 and 293.6 and for CS-4 1 and 167.9, respectively. With these parameters equation (2)

describes the relation C_p° against T at 5-12 K

with an error of ~3%. While calculating the functions, it was assumed that at $T < 5-8$ K eq. (2) reproduces the heat capacity of CS with the same uncertainty. For all CS's the functions were evaluated over the range 0-(300÷450) K. At $T=298.15$ K and $p=101.325$ kPa their values are the following: for CS-1 $C_p^{\circ} = 12.33$ J/K·mol,

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = 1.931 \text{ kJ/mol},$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0) = 12.91 \text{ J/K·mol},$$

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = 1.918 \text{ kJ/mol}; \text{ for CS-2 } 17.66,$$

16.01, 2.610, 2.162; for CS-3 26.08, 24.48, 3.893, 3.406; for CS-4 26.20, 25.58, 4.007 and 3.620, respectively.

The work was performed with the financial support of INTAS (No 00-807), the Russian Foundation of Basic Research (No 01-03-32061, 00-03-40136) and the Ministry of Science and Industry of RF.

References

1. Carbyne and Carbynyoid Structures. Ed. K.B. Heilmann. Kluwer Acad. Publishers. Dordrecht, 1999.
2. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Guseva M.B., Babaev V.G., Khvostov V.V., Izv. RAN, 1993, N 3, 450.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАРБИНОИДНЫХ СТРУКТУР В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 450 К

Быкова Т.А.^{*}, Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В.

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, к. 5,
Нижний Новгород, 603950 Россия

Введение

Карбиноидные структуры (КС) представляют собой полимеры, в макромолекулах которых содержится значительное количество последовательностей, состоящих из кумуленовых $=C=C=C=$ - связей или последовательностей сопряженных $-C\equiv C-C\equiv C-$ - связей, а чаще и тех и других в различных соотношениях [1]. Одним из наиболее удобных и доступных методов синтеза КС является химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров [2].

Однако в процессе указанной реакции происходит частичное окисление продуктов, возможны процессы изомеризации и деструкции исходных полимеров, кроме того, полного дегидрогалогенирования не происходит. В результате образуются КС, которые по составу и структуре достаточно далеки от свойств идеального карбина. Тем не менее они находят довольно широкое практическое применение, расширение областей которого требует проведения калориметрических исследований и термодинамических расчетов.

В этой связи целью настоящей работы являлось калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости ряда КС в области от $T \rightarrow 0$ до 450 К; выявление физических превращений указанных веществ при их нагревании и охлаждении; расчет по полученным экспериментальным данным термодинамических функций $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ для области 0–450 К; сравнение термодинамических свойств изученных КС и карбина.

Экспериментальная часть

Все изученные КС синтезированы в ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова по методикам, опубликованным в работе [2]. Структура КС доказана методами ЯМР, колебательной и электронной спектроскопии. Показано, что

КС-1 – КС-3 имеют кумуленовую структуру (β -форма), а КС-4 – полииновую (α -форма).

Для измерения теплоемкости КС в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр марки БКТ-3, в области 300–450 К – динамический калориметр АДКТТМ, работающий по принципу тройного теплового моста. Надежность работы калориметров проверяли измерением теплоемкости эталонных веществ, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Установлено, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах в пределах 2%, при $T < 40$ К она уменьшается до 0.5%, при $T > 40$ К составляет $\sim 0.2\%$, в области 350–600 К $\pm 1.5\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведена температурная зависимость теплоемкости КС-1.

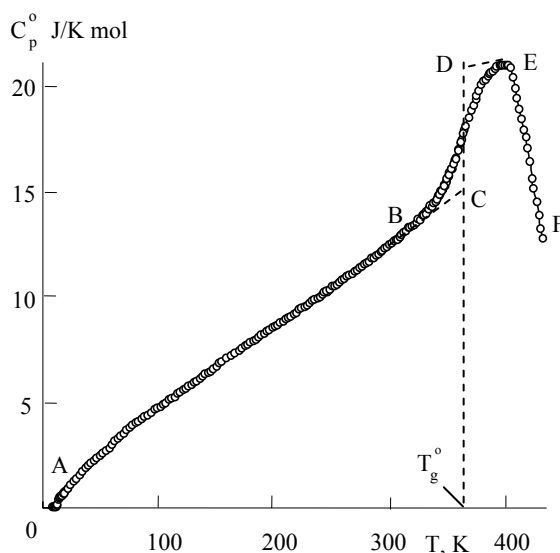


Рис. 1. Теплоемкость КС-1: АВ – частично кристаллический; ВЕ – в интервале расстеклования; CD – увеличение C_p° при T_g° ; EF – кажущаяся C_p° в интервале сшивания цепей по связям $C=C$

^{*}Факс: (8 312) 65-64-50 E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Как у многих других линейных полимеров при $T > 60$ К величина $C_p^0 \sim T^1$. При $T > 300$ К происходит сравнительно быстрый рост теплоемкости, что связано с начинающимся расстеклованием частично кристаллического КС-1. Однако оно не завершается, теплоемкость, достигнув максимума при 401 К, резко уменьшается, что, вероятно, обусловлено началом сшивания цепей образца КС-1 по связям $C=C$. Температуру стеклования $T_g^0 = 362 \pm 1$ К определяли графически по зависимости $S^0(T) = f(T)$. Увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^0(T_g^0) = 5.74$ Дж/К·моль получили также графически (отрезок CD). Конфигурационную энтропию КС-1 вычислили по формуле (1):

$$S_{\text{conf}}^0 = \Delta C_p^0(T_g^0) \ln 1.29. \quad (1)$$

Интересной особенностью рассматриваемых карбиноидных структур является наличие у них низкотемпературных релаксационных переходов, напоминающих по форме температурные зависимости C_p^0 в интервале расстеклования образцов. Проявление указанного перехода на зависимости C_p^0 от T у КС-1 представлено на рис. 2.

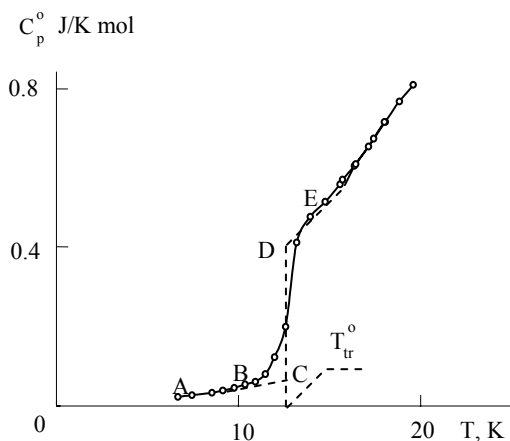


Рис. 2. Релаксационный переход у КС-1

Термодинамические характеристики переходов представлены в табл. 1. Интервалы ΔT_{tr}^0 , температуры переходов T_{tr}^0 и увеличение теплоемкости $\Delta C_p^0(T_{\text{tr}}^0)$ при T_{tr}^0 определяли графически. Увеличение конфигурационной энтропии в процессе перехода ΔS_{conf}^0 вычислили, как и в случае расстеклования, по формуле (1). Небольшие значения параметров

$\Delta C_p^0(T_{\text{tr}}^0)$ и ΔS_{conf}^0 , вероятно, указывают на сравнительно малое количество соответствующих Таблица 1. Параметры низкотемпературных релаксационных переходов у изученных КС; $p = 101.325$ кПа

КС	ΔT_{tr}^0	T_{tr}^0	$\Delta C_p^0(T_{\text{tr}}^0)$	ΔS_{conf}^0
	К		Дж/К·моль	
1	10-15	13 ± 0.5	0.31	0.08
2	15-40	25 ± 0.5	0.93	0.24
3	14-18	16 ± 0.5	0.59	0.15
4	11-15	13 ± 0.5	0.37	0.09

этих атомных групп, обуславливающих переходы в рассматриваемых полимерах.

Для расчета термодинамических функций КС зависимости $C_p^0 = f(T)$ для них экстраполировали от 5–8 К – температуры нижнего предела измерений C_p^0 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D), \quad (2)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. Для КС-1 $n = 1$ и $\theta_D = 238.2$ К, для КС-2 1 и 190.3, для КС-3 1 и 293.6, для КС-4 1 и 167.9. С этими параметрами уравнение (2) описывает зависимости C_p^0

от T при 5–12 К с погрешностью $\sim 3\%$. При расчете функций полагали, что при $T < 5$ –8 К уравнение (2) воспроизводит теплоемкость КС с этой же погрешностью. Для всех КС функции рассчитаны для области 0–(300÷450) К. При $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа они имеют следующие значения: для КС-1 $C_p^0 = 12.33$ Дж/К·моль,

$$H^0(T) - H^0(0) = 1.931 \text{ кДж/моль}, \quad S^0(T) - S^0(0) = 12.91 \text{ Дж/К·моль},$$

$$G^0(T) - H^0(0) = 1.918 \text{ кДж/моль};$$

для КС-2 17.66, 16.01, 2.610, 2.162; для КС-3 26.08, 24.48, 3.893, 3.406; для КС-4 26.20, 25.58, 4.007 и 3.620 соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект 00-807), РФФИ (проекты 01-03-32061 и 00-03-40136) и Минпромнауки РФ.

Литература

- Carbyne and Carbynoid Structures. Ed. K.B. Heilmann. Kluwer Acad. Publishers. Dordrecht, 1999.
- Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Гусева М.Б., и др. // Изв. РАН. 1993. № 3. С. 450.