

4. Энергии сгорания органических кислот: Сборник: ГСССД 50-83-ГСССД 54-83. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 28 с.

5. А. с. 1001068 СССР, (51) М. Кл.³. Привод / Гаджиев С. Н., Ермак В. Н., Игнатъев В. Л. и др. (СССР) – № 3346438. Заявлено 24.09.81; Оpubл. 28.02.83. Бюл. № 8. – 3 с.

6. Игнатъев В. Л., Гаджиев С. Н., Губарева А. И. Пульт управления калориметрической установкой // ЦНТИ / Кемерово, 1983. – Информационный лист № 143. – 4 с.

□ Автор статьи:

Игнатъев
Виктор Леонидович
- канд. хим. наук, доц.
каф. химии, Кемеровского гос. сель-
скохозяйственного института
Тел. 3842-58-05-76

УДК 541.11:547.245

В. Л. Игнатъев

ТЕРМОХИМИЯ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

Термохимические данные для соединений кремния представляют значительный интерес в связи с развитием производства новых, прогрессивных материалов с уникальными свойствами. Этими соединениями являются кремнийорганические полимеры - силиконы. Но для большинства соединений кремния, из-за сложности их исследования, надежные термохимические величины или отсутствуют, или требуют уточнения.

Основным методом термохимического исследования соединений кремния является бомбовая калориметрия сжигания в кислороде. Но для применения этого метода необходимо наличие соответствующих приборов и методик, т.к. традиционные приборы и методики здесь неприемлемы, поскольку при сжигании в кислороде бомбы, в начальной стадии, образуется диоксид кремния, который плотным слоем покрывает поверхность вещества и препятствует доступу кислорода к нему. В результате вещество подвергается пиролизу и образуется сложная, трудно анализируемая смесь продуктов. При этом не достигается как полнота сгорания, так и определенное конечное термодинамическое состояние.

Поэтому для достижения полноты сгорания соединений кремния, их надо сжигать в смеси со вспомогательным веществом, инициирующим горение, а для достижения определенного конечного термодинамического состояния, необходим динамический бомбовый калориметр или калориметр с вращающейся бомбой.

Исследованы следующие соединения с различным числом атомов кремния: тетрафенилсилан (I), гексаметилдисилоксан (II), гексафенилдисилоксан (III), 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксан (IV), 1,3,5-триметил-1,1,3,5,5-пентафенилтрисилоксан (V), гексаметициклотрисилоксан (VI), гексафенилциклотрисилоксан (VII), 1,3,5,7-тетраметил-1,1,3,5,7,7-гексафенилтетрасилоксан (VIII), октаметилциклотетрасилоксан

(IX), октафенилциклотетрасилоксан (X), 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан (XI), 1,1,3,3,5,5-гексафенил-7,7-диметилциклотетрасилоксан (XII), 1,3,5,7-тетра-метил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксан (XIII), 1,1,3,3-тетраметил-5,5,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан (XIV) и 1,1,5,5-тетраметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан (XV), которые являются важными и характерными веществами, используемыми в производстве силиконов.

Для соединений (I – XV) определены энергии сгорания ($\Delta_c U^0$), рассчитаны энтальпии сгорания ($\Delta_c H^0$) и стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0$).

Все опыты по исследованию метилфенилсилоксанов проводились на динамических бомбовых калориметрах нового типа [1 - 4]. Энергетические эквиваленты калориметров были определены по первичному стандарту – бензойной кислоте марки К – 1.

Надежность их работы была проверена определение константы охлаждения, а также по вторичному стандарту – янтарной кислоте чистотой 99,99 мол. %.

Полученные значения энергий сгорания янтарной кислоты $\Delta_c U^0/M = -12637,0 \pm 2,8 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ и $\Delta_c U^0/M = -12637,6 \pm 3,2 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, хорошо согласуются со справочными данными [5].

Сжигание твердых соединений (I, III, IV, VI, VII, X - XV) проводилось в кислороде бомбы в смеси с пероксидом бензоила, во взвешенном состоянии, по усовершенствованной методике [6], позволяющей достичь полноты сгорания. Сжигание жидких соединений (II, V, VIII, IX) осуществлялось по эффективной методике со взрывом [7]. Управление работой калориметра, замер подъема температуры во время опыта, поддержание ее в термостате оболочки и поджог навески, осуществлялось при помощи схем пульта управления калориметром [3,8].

В начале каждого калориметрического опыта, в бомбу вводилось 5 мл дистиллированной воды. Начальное давление кислорода в бомбе 3,04 МПа. Поджог навески происходил от хлопчатобумажной нити, соединенной с платиновой проволокой накаливания. Вращение калориметра начиналось через 30 секунд после поджога веществ и продолжалось до конца эксперимента. В результате сгорания навески происходило образование следующих продуктов: CO_2 (г), H_2O (ж) и SiO_2 (аморфн. гидратир.).

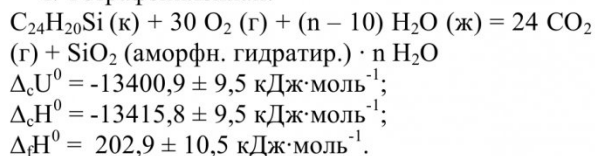
После каждого калориметрического опыта бомбовые газы вначале анализировались на CO_2 весовым методом (одновременно контролировалось отсутствие CO при помощи индикаторных трубок марки $\text{CO} - 0,2$). Затем внутренняя поверхность калориметрической бомбы тщательно промывалась дистиллированной водой, смыв анализировался на количество образовавшейся HNO_3 титрованием 0,1 н. раствором Na_2CO_3 . После этого исследовалась твердая фаза на наличие кремния, карбида кремния и углерода. Малочисленные опыты с неполным сгоранием не учитывались.

По результатам опытов были определены энергии сгорания, рассчитаны энтальпии сгорания и стандартные энтальпии образования соединений (I – XV).

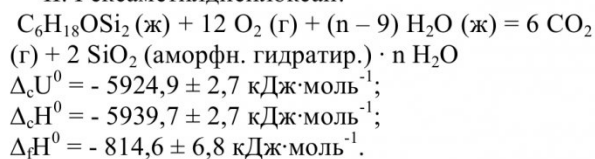
Погрешности выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. Все расчеты были произведены на ЭВМ по специально разработанным программам [9].

Ниже приводятся идеализированные уравнения реакций сгорания и термохимические величины $\Delta_c U^0$, $\Delta_c H^0$ и $\Delta_f H^0$ для каждого из соединений (I – XV):

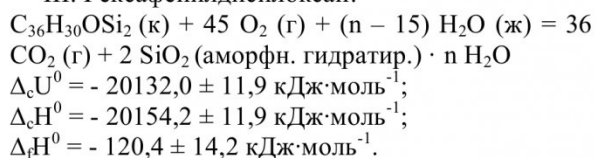
I. Тетрафенилсилан:



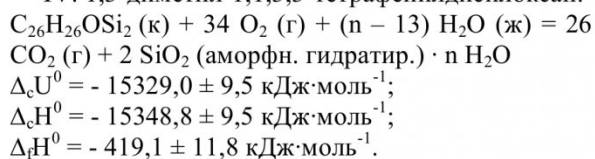
II. Гексаметилдисилоксан:



III. Гексафенилдисилоксан:

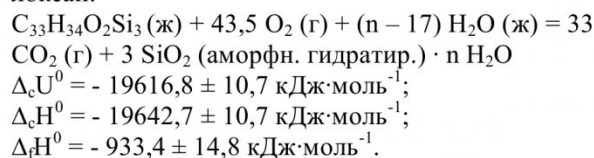


IV. 1,3-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксан:

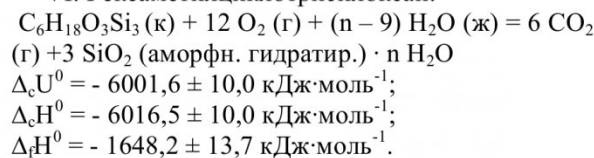


V. 1,3,5-триметил-1,1,3,5,5-пентафенилтриси-

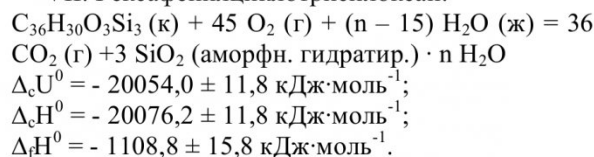
локсан:



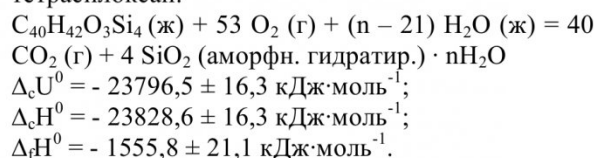
VI. Гексаметилциклотрисилоксан:



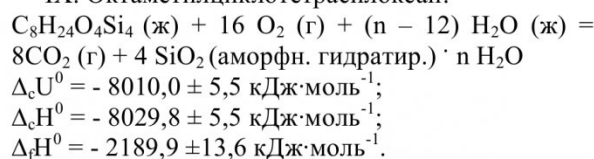
VII. Гексафенилциклотрисилоксан:



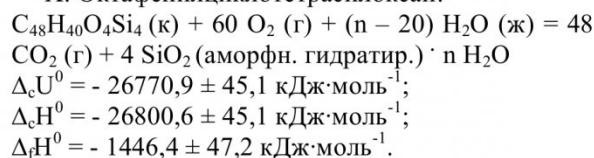
VIII. 1,3,5,7-тетраметил-1,1,3,5,7,7-гексафенилтетрасилоксан:



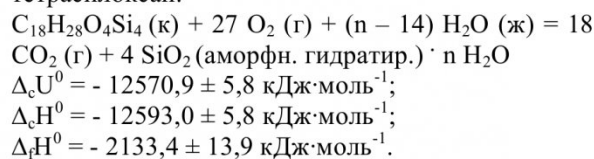
IX. Октаметилциклотетрасилоксан:



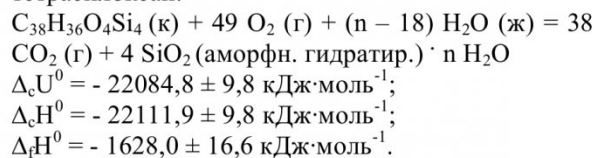
X. Октафенилциклотетрасилоксан:



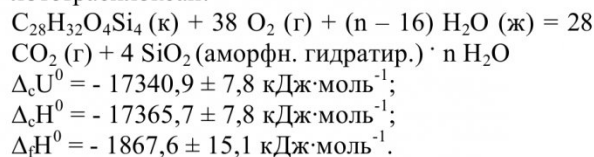
XI. 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксан:



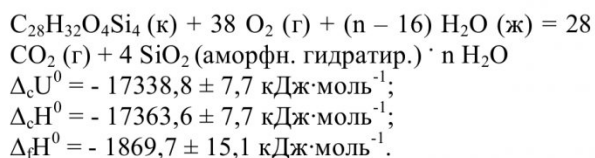
XII. 1,1,3,3,5,5-гексафенил-7,7-диметилциклотетрасилоксан:



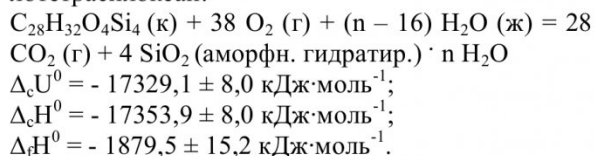
XIII. 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксан:



XIV. 1,1,3,3-тетраметил-5,5,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан:



XV. 1,1,5,5-тетраметил-3,3,7,7-тетрафенилциклотетрасилоксан:



Чистота вышеуказанных соединений составляла 99,9 – 100,0 мол. %.

При расчетах были использованы ключевые величины $\Delta_f H^0$ 298,15 в кДж·моль⁻¹: -393,51 ± 0,13 для CO₂ (г); -285,830 ± 0,042 для H₂O (ж); -910,4 ± 2,1 для SiO₂ (аморфн. гидратир.).

В литературе [10-12] имеются данные по некоторым кремнийорганическим соединениям, несколько отличные от вышеуказанных величин. Однако эти данные требовали уточнения, т.к. бы-

ли получены на калориметрах со статической бомбой и образцы имели недостаточную чистоту. Для соединений (III – V, VIII) термохимические величины определены впервые.

На основании исследованных соединений был разработан, утвержден и внедрен стандартный образец энергии сгорания для кремнийорганических соединений – гексаметилциклотрисилоксан.

В качестве кандидатов в стандартные образцы были предложены следующие соединения: тетрафенилсилан – для калориметрии сжигания кремнийорганических соединений с малым содержанием кремния и гексаметилдисилоксан – для калориметрии сжигания жидких кремнийорганических соединений.

Полученные термохимические данные исследованных соединений могут быть использованы для проектирования технологических линий производства кремнийорганических полимеров – силиконов и синтеза исходных кремнийорганических мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hajiev S. N., Kerimov K.K., Hajieva F.S., Ignatjev V.L.* A modern bomb calorimeter // J. Chem. Thermodynamics. – 1980 – V.12. – No.6. – P. 509-519.
2. *Игнатъев В.Л.* Стандартные энтальпии образования метилфенилсилоксанов: автореф. дис. канд. хим. наук. - Кемерово, 1988.
3. *Гаджиев С.Н., Игнатъев В.Л., Малинина А.Т. и др.* Регулирование температуры во вращающемся термостате // Ж. Физ. Химии. – 1981. – Т. 54. - № 4. С. 1087-1089.
4. А.с. 1001068 СССР, (51) М. Кл³. Привод / Гаджиев С.Н., Ермак В.Н., Игнатъев В.Л. и др. (СССР) - № 3346438. Заявлено 24.09.81; Опубл. 28.02.83. Бюл. №8. -3с.
5. Энергии сгорания органических кислот: Сборник: ГСССД 50-83-ГСССД 54-83. М.: Изд-во стандартов, 1984. -28 с.
6. *Гаджиев С.Н., Игнатъев В.Л.* Усовершенствованная методика калориметрического исследования твердых кремнийорганических соединений // ЦНТИ / Кемерово, 1983. – Информационный лист № 276. – 3с.
7. *Гаджиев С.Н., Губарева А.И., Жунь В.И.* Методика сжигания жидких КОС // Расширен. тез. докл. 9 Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. – Тбилиси, -1982. – С. 474.
8. *Игнатъев В.Л., Гаджиев С.Н., Губарева А.И.* Пульт управления калориметрической установкой // ЦНТИ / Кемерово, 1983. – Информационный лист № 143. – 4 с.
9. Приведение к стандартному состоянию результатов определения энергии сгорания твердых кремнийорганических соединений / Гаджиев С.Н., Губарева А.И. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 11.07.83 г. №703 ХП. – 9 с.
10. *Reuther H.,CHR Maass.* Verbrennungs und Bildungswarmen einiger definierter siliziumorganischer Verbindungen // J. Chem. Technic. – 1951 - No. 6. - P. 328 – 329.
11. *Tanaka T., Takahashi U., Okawara K. et al.* Heats of combustion and formation of some organosilicon compounds // J. Chem. Phys. – 1951 – No. 19. – P. 1330 – 1331.
12. *Goldblum K.B., Moody L.S.* Process development data... heats of combustion of some organosilicon compounds // J. Industr. and Enging. Chem. – 1955 – V. 47. - No. 4. – P. 847 – 850.

□Автор статьи:

Игнатъев
Виктор Леонидович
- канд. хим. наук, доц.
каф. химии, Кемеровского гос. сель-
скохозяйственного института
Тел. 3842- 58-05-76