

УДК 541.6.12.03

## РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Давлинов Л. И., Марченко Г. Н., Лебедев Ю. А.

Рассмотрены методы расчета термодинамических параметров различных классов полимеров. Наряду с описанием классических феноменологических подходов, значительное внимание уделено изложению расчетных методов, связанных с моделированием свойств полимеров на основе данных о соответствующих параметрах их низкомолекулярных аналогов.

Библиография — 90 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1172
II. Феноменологические методы . . . . .	1172
III. Методы моделирования . . . . .	1177

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наибольшее количество накопленных экспериментальных термодинамических данных в химии высокомолекулярных соединений относится к узкому кругу линейных виниловых полимеров и очень незначительное число — к полимерам других классов. Вместе с тем определенная часть этих данных нуждается в критической оценке и пересмотре. В большей степени это относится к полимерам со сложной структурой повторяющихся звеньев (карбо- и гетероцепные полисопряженные системы, циклоцепные полимеры и системы с бензоидной структурой макромолекул и др.), для которых часто очень сложно, а иногда и невозможно экспериментально точно оценить вклады в свойства различных фазовых состояний цепей, учесть наличие химических дефектов и разветвлений макромолекул, а также влияние всевозможных примесей, связанных с применением в полимеризационном процессе катализаторов, инициаторов и т. д.

Именно поэтому весьма важную роль при получении новых термодинамических характеристик полимеров и при переоценке уже известных величин призваны играть современные теоретические способы расчета термодинамических свойств веществ. Попытки использования для решения данной задачи строгих квантовохимических методов, в основе которых лежат фундаментальные физические представления, наталкиваются на непреодолимые математические трудности. Это обстоятельство привело к созданию феноменологических методов, позволяющих в ряде случаев успешно и сравнительно просто производить необходимые расчеты.

## II. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

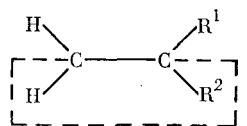
В настоящее время на основе многолетних систематических исследований термодинамических свойств различных групп низкомолекулярных соединений разработано значительное число простых и сложных феноменологических схем расчета [1–16]. Многие из этих схем успешно используются при вычислениях термодинамических параметров насыщенных углеводородов, олефинов и простейших элементоорганических соединений. К вычисленным параметрам относятся: теплоты сгорания и образования, теплоты испарения и плавления, теплоемкость и энтропия и др.

Однако применительно к полимерным веществам расчетные методы определения указанных характеристик еще не получили достаточного развития. В качестве главной причины, сдерживающей в данном случае

применение современных расчетных схем, следует указать практическую невозможность точного определения энергии неналентных и резонансных взаимодействий атомов в макромолекулах, а также учета различных фазовых состояний полимеров. Ниже описываются несколько более или менее удачных попыток распространения на полимеры некоторых схем, использовавшихся ранее для расчета свойств низкомолекулярных соединений.

Исходя из принятых допущений, применяемых для расчета свойств полимеров, феноменологические методы могут быть условно разделены на две основные группы. В схемах первой группы [1–6] предполагается, что каждая данная связь в любой молекуле или макромолекуле имеет постоянную характеристическую энергию. Общую энергию молекулы находят суммированием характеристических энергий связей, вводя в сумму энергий поправки на стерические эффекты, отвечающие взаимодействию валентно несвязанных атомов.

Расчеты по этим схемам таких свойств, как энталпия атомизации и образования, позволяющие получать достаточно точные результаты ( $\pm 0,1 \div 0,2$  ккал) в случае парафиновых и олефиновых углеводородов, могут быть в принципе применены к полимерам соответствующего строения. Авторы сообщений [11, 16] с этой целью применили хорошо разработанную схему Аллена – Скиннера [2–4], представив структуру полимера этиленового типа —  $\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$  в виде двуцленного ненапряженного цикла



в котором значения «характеристической» энергии  $\text{C}-\text{H}$ - и  $\text{C}-\text{C}$ -связей (включая одну  $\text{C}-\text{C}$ -связь, изображенную пунктирной линией), взяты соответственно из данных о метане и этане с учетом поправок, выражающих стерическое взаимодействие валентно несвязанных атомов. Например, энталпия атомизации  $\Delta H_a^0$  (298) углеводородного полимера в этой схеме дается выражением

$$\Delta H_a^0(298) = N_{\text{CH}}E_{\text{CH}} + N_{\text{CC}}E_{\text{CC}} + x\alpha_{\text{CCC}} - t\beta_{\text{CCC}} - sA, \quad (1)$$

где  $N_{\text{CH}}$  и  $N_{\text{CC}}$  — число связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$  в элементарном звене полимера,  $E_{\text{CH}}$  и  $E_{\text{CC}}$  — энергии связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{C}$ ;  $\alpha_{\text{CCC}}$  — энергия взаимодействия для пары соседних углеродных атомов, валентно связанных с данным атомом углерода;  $x$  — число таких пар;  $\beta_{\text{CCC}}$  — тригональная энергия взаимодействия между тремя углеродными атомами, каждый из которых является ближайшим соседом двух других;  $t$  — число тригональных взаимодействий;  $A$  — энергия *гомо*-бутан-взаимодействия и  $s$  — число таких взаимодействий.

В табл. 1 приведены результаты расчета по данной схеме энталпий образования группы виниловых полимеров и нескольких новых карбокцепных полимеров, отвечающих гипотетическому газовому состоянию полимерного звена. Для того, чтобы можно было сравнить рассчитанные величины  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  (298, г) и полученные экспериментально теплоты образования полимеров в конденсированной фазе  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  (298, тв), а также отвечающие этим величинам рассчитанные и экспериментальные теплоты полимеризации мономеров, авторы работ [11, 16] вводят не совсем корректное допущение о том, что теплота испарения (возгонки) элементарных полимерных звеньев равна теплоте испарения мономера. При этом под конденсированным состоянием полимера авторы [11, 16] понимали любое состояние твердого полимера — от целиком аморфного до частично-кристаллического.

Из сравнения энталпий образования полимеров, рассчитанных по этой схеме, с экспериментально наблюдаемыми величинами можно сделать следующие выводы.

ТАБЛИЦА 1

Сопоставление термохимических характеристик полимеров, рассчитанных по схемам Аллена — Скиннера и Кокса в [11], с экспериментальными величинами

Полимер	—ΔH <sub>обр</sub> <sup>0</sup> (298), кДж/звено			—ΔH <sub>пол</sub> <sup>0</sup> (298), кДж/звено		Ссылки
	расчет		опыт	расчет	опыт	
	(г)	(конд.)	(конд.)	(г, г)	(ж, конд.)	
Полиэтилен	41,0	54,4	56,1	93,3	95,0	[53—55]
Полипропилен	67,8	86,2	83,7	88,3	85,8	[55, 56]
Полибутилен-1	88,3	109,2	—	88,3	—	[45, 57]
Полизобутен	102,5	123,0	88,7	85,8	51,5	[55]
Полибутадиен	—33,9	—13,0	—16,3	76,1	72,8	[58]
Полиизопрено	3,3	28,9	25,1	78,2	74,5	[59]
Полистирол	—67,4	—22,6	—34,3	85,8	69,9	[60]
Поли- $\alpha$ -метилстирол	—33,1	14,6	—35,1	84,9	35,1	[61]
Поливинилхлорид	71,5	92,0	94,6	93,3	95,8	[61]
Поливинилиденхлорид	109,2	136,4	100,4	111,3	75,3	[61]
Поливинилиденфторид	415,5	432,6	474,0	84,9	125,5	[61]
Политетрафторэтилен	789,9	807,9	809,6	154,0	155,6	[4, 11, 63]
Полинитроэтилен	37,2	74,9	83,6	82,0	90,8	[64]
Полиакриловая кислота	396,6	442,7	—	63,2	77,4	[16, 72]
Полиакролеин	148,5	179,1	—	74,1	79,9	[16, 73]
Полиакрилонитрил	—90,0	—57,3	—	94,1	77,0	[16, 74]
Полиэтилвиниловый эфир	225,5	—	—	85,4	—	[65]
Поливинилацетат	405,8	438,5	—	79,5	87,9	[16, 74]
Полиметилакрилат	395,0	428,0	—	72,4	78,7	[66, 75]
Полиметилметакрилат	428,9	464,8	433,5	87,9	56,5	[67, 76]
Полималеиновый ангидрид	508,8	552,7	—	96,2	58,6	[68, 77]
Полиформальдегид	165,3*	190,0*	171,1	43,4	30,5	[55, 57]
Полиацетальдегид	200,8*	227,6	—	44,4	—	[69]
Полиоксизтилен	167,4*	193,3*	—	114,6	94,6	[6, 69]
Полиоксистирол	47,3*	101,7*	—	91,2	—	[66]
Политетрагидрофуран	208,4*	240,6*	—	24,3	22,2	[69, 78]
Полициклогорен	106,3	87,4	—	172,4	—	[70]
Полициклогоропан	65,7	86,6	84,1	118,4	115,9**	[71]
Полициклогексан	131,4	164,4	168,2	8,4	—2,9**	[71]
Полициклооктан	164,0	208,8	224,3	39,7	34,7**	[71]
Полиацетилен	—58,6	—41,0	—	—	—	[57]
Полиацетонитрил	—68,6	—33,5	—	—	—	[57]
Полиацетон	244,8	276,6	—	—	—	[69]

\* Расчет по схеме Кокса.

\*\* Оценены теоретически [16].

а) Для полиэтилена и полимеров, являющихся монозамещенными производными полиэтилена, соответствие рассчитанных энталпий образования полимеров с величинами, найденными из эксперимента, вполне удовлетворительное.

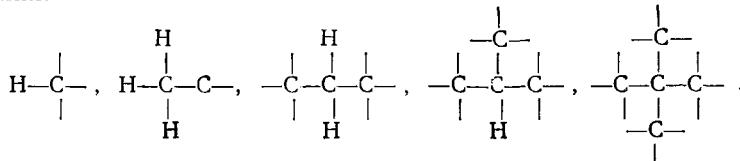
б) Схема полностью не применима для расчета энталпий образования 1,1-дизамещенных производных полиэтилена (полизобутилен, поливинилиденфторид, поли- $\alpha$ -метилстирол), а также для тех полимеров, которые характеризуются значительными невалентными или резонансными взаимодействиями (полимеры с полярными и объемными заместителями, полимеры с гетероатомами в основной цепи и полимеры с сопряженными связями).

Ко второй группе феноменологических схем, которые могут быть использованы при расчете термодинамических свойств полимеров, следует отнести схемы Татевского [10], Лайдлера [7], Кокса [8] и Бенсона [9]. Термодинамическое свойство  $\varphi$  представляется в этих схемах в виде линейной функции от чисел структурных элементов или связей  $n_i$  в повторяющихся звеньях полимера:

$$\varphi = \sum_i n_i f_i \quad (2)$$

где  $f_i$  — характеристическая постоянная, отнесенная к структурному элементу полимерного звена или к связи типа  $i$ .

Данные методы не используют поправок, учитывающих неналентные и резонансные взаимодействия атомов, и поэтому более просты и удобны, чем методы первой группы, хотя и менее точны. Число характеристических параметров для структурных элементов или связей в этих схемах значительно больше, что позволяет проводить расчеты свойств с учетом окружения атомов первого порядка в структурном элементе (схема Татевского [10]) или с учетом гибридного состояния связей атомов углерода (схема Лайдлера и Кокса [7, 8]). Например, на основе классификации первого метода (схема Татевского) можно получить для алканов пять типов структурных элементов и пять типов координации атомов (один для Н-атомов и четыре для С-атомов) с учетом первого окружения:



Обе указанные схемы могут быть в принципе применены как к карбоновым полимерам, так и к полимерам других классов. Характеристические параметры связей или групп связей составляются на основе статистической обработки некоторого набора экспериментальных данных для различных соединений в соответствии с формулой (2).

В табл. 1 приведены результаты расчета по методу Кокса энталпий образования группы гетероцепных полимеров и соответствующих им энталпий полимеризации. В тех случаях, когда для рассматриваемых полимеров имеются экспериментальные данные, сравнение их с рассчитанными величинами выявляет значительные отклонения (полиоксиэтилен, полиформальдегид, политетрагидрофуран), к чему, вероятно, приводит пренебрежение в расчетах вкладом неналентных взаимодействий атомов.

Лучшие результаты были достигнуты при расчете энталпий и энтропий полимеризации мономеров со связями типа  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  в работе [12]. В зависимости от наличия исходных экспериментальных данных проводились расчеты по формулам (3) или (4):

$$\left. \begin{aligned}
 \Delta H_{\text{пол}}^0 (298) &= \Delta H_{\text{ср}}^0 (298, M) - \Delta H_{\text{ср}}^0 (298, \Pi) = \sum_i n_i^M f_{H,i}^M - \sum_i n_i^\Pi f_{H,i}^\Pi \\
 \Delta S_{\text{пол}}^0 (298) &= S^0 (298, \Pi) - S^0 (298, M) = \sum_i n_i^\Pi f_{S,i}^\Pi - \sum_i n_i^M f_{S,i}^M
 \end{aligned} \right\} (3)$$

$$\Delta H_{\text{пол}}^0 (298) = \sum n_{(i \rightarrow j)} f_{H(i \rightarrow j)}, \quad \Delta S_{\text{пол}}^0 (298) = \sum n_{(i \rightarrow j)} f_{S(i \rightarrow j)} \quad (4)$$

В выражениях (3) величины  $\Delta H_{\text{ср}}^0 (298, M)$ ,  $S^0 (298, M)$  и  $\Delta H_{\text{ср}}^0 (298, \Pi)$ ,  $S^0 (298, \Pi)$  представляют собой энталпии сгорания и энтропии мономера и полимерного звена соответственно;  $f_{H,i}^M$ ,  $f_{S,i}^M$  и  $f_{H,i}^\Pi$ ,  $f_{S,i}^\Pi$  — постоянные, приходящиеся на структурный элемент типа  $i$  в мономере и полимере; и, наконец,  $n_i^M$ ,  $n_i^\Pi$  — число структурных элементов типа  $i$  в мономере и полимере. В выражениях (4) суммирование ведется не по всем типам структурных элементов, а только по соответствующим парам взаимно превращающихся друг в друга структурных элементов типа  $i$  в мономере и типа  $j$  в полимере,  $f_{(i \rightarrow j)}$  — соответствующие им постоянные.

Расчет постоянных в формулах (3) и (4) проводился по экспериментальным данным для следующих физических состояний (298,16 К, 101,325 кПа): в случае энタルпии сгорания — для газообразного (г) и жидкого (ж) состояний и в случае энтропии — только для газообразного состояния.

Как видно из табл. 2, сравнение с литературными данными рассчитанных по уравнениям (3) и (4) значений энталпий и энтропии полимеризации таких соединений как алкены, галоген- и фенилзамещенные алкены, производные стирола, акриловой и метакриловой кислот, демонстрирует вполне удовлетворительное согласие расчета с экспериментом. Расхождение рассчитанных величин с литературными данными составляет в среднем 6,3 кДж/моль для энталпий и 12,5 Дж/моль — для энтропий.

Проведенное выше сопоставление показало, что данная схема может применяться для расчета энталпий и энтропий полимеризации по связям

$\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  отвечающих им мономеров, для которых

изменение фазового состояния в реакции соответствует трем типам: мономер (г)  $\rightarrow$  полимер (г), мономер (г)  $\rightarrow$  полимер (тв) и мономер (ж)  $\rightarrow$  полимер (тв). На основании закона Гесса найденные величины энталпий и энтропий полимеризации мономеров нетрудно перевести в энталпии образования и энтропии соответствующих полимеров (при условии, если известны энталпии образования и энтропии соответствующих мономеров). К сожалению, рассматриваемый способ не дает возможности определять свойства полимера в кристаллической и аморфно-кристаллической фазах. Вместе с тем осуществляемые этим способом расчеты термодинамических характеристик полимера в конденсированном (аморфном) состоянии и в гипотетической газовой фазе вряд ли могут обеспечить надежное определение такого важного параметра, как энергия когезии, поскольку используемые в расчете постоянные являются усредненными по различным классам органических соединений и неточно отражают энергетические особенности конкретных типов соединений. Кроме того,ложенная в основу метода классификация различных структурных элементов молекул позволяет учитывать взаимодействие атомов только из ближнего окружения и совершенно не учитывает дальних взаимодействий атомов, обусловленных большими размерами макромолекул (фактор молекулярной массы).

Наряду с перечисленными трудностями следует еще отметить, что данная схема в том варианте, в котором ее предложили авторы [12], обладает ограниченными возможностями. Она не может, например, использоваться для расчета свойств гетероцепных, циклоцепных и гетероциклических полимеров. Конечно, следует ясно представлять, что для многих полимерных систем, характеризующихся такими особенностями строения, как стерическая напряженность цепи и сопряжение связей, ни одна из известных энергетических схем пока не в состоянии точно предсказать и учесть индивидуальные особенности отдельных связей в макромолекуле.

Таким образом, анализ ряда используемых в настоящее время эмпирических схем расчета термодинамических свойств полимеров показывает в общем ограниченные их возможности. При усложнении строения элементарных полимерных звеньев (например, при появлении в основной цели полимера циклических, гетероциклических и бензойдных структурных элементов) затрудняется практическое применение всех рассмотренных схем. Вместе с тем в связи с бурным прогрессом в теоретической и практической областях химии полимеров именно для этих сложных полимерных систем в первую очередь и возникла в настоящее время необходимость получения новых термодинамических данных и проверка уже известных величин.

С целью преодоления указанных трудностей в последнее десятилетие были предприняты попытки развития расчетных средств термодинами-

ТАБЛИЦА 2

Сопоставление рассчитанных в [12] по методу Татевского значений энталпий и энтропий полимеризации мономеров по связям  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$   
с экспериментальными данными [16]

Мономер	Фазовый переход	$-\Delta H_{\text{пол}}^0 (298)$ , кДж/моль		$-\Delta S_{\text{пол}}^0 (298)$ , Дж/моль·К	
		расчет	[16]	расчет	[16]
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$	г, г	85,8—87,4	88,3	159,4	166,9
»	г, тв.	101,3	104,2	—	—
»	ж, тв.	83,3	85,8	113,8	116,3
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$	г, г	84,1—84,5	88,3	156,5	166,5
»	г, тв.	103,3	—	—	—
»	ж, тв.	84,1	83,7**	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	г, г	78,2—79,4	85,8	174,0	171,5
»	г, тв.	72,8	72,0	—	—
»	ж, тв.	55,2	51,5	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2^*$	г, г	71,5 (цик); 75,7 (транс)	76,1	133,9 (цик); 139,3 (транс)	—
»	ж, тв.	65,3 (цик); 91,6 (транс)	72,8	—	85,8
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2^*$	г, г	71,5	78,2	133,9	—
»	ж, тв.	67,8	74,5	—	101,3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	ж, тв.	103,3	95,8	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	ж, тв.	73,2	75,3	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$	ж, тв.	69,0	69,9	106,7	104,6
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	ж, тв.	56,5	56,5	118,4	117,2
$\text{H}_3\text{CHC}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	ж, тв.	36,8	35,1***	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$	ж, тв.	77,8	77,4	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$	ж, тв.	77,8	78,7	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{H}$	ж, тв.	86,6	87,9	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_6\text{H}_{11}$	ж, тв.	56,5	54,0	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_6\text{H}_5$	ж, тв.	56,5	51,5	—	—

\* В полимере образуется двойная связь в центре мономерного звена.

\*\* Данные работы [50].

\*\*\* Данные работы [6].

ки полимеров, построенных на принципах подобия [15, 18, 19]. Согласно данному принципу, изучение свойств сложных полимеров заменяется изучением свойств ряда модельных соединений, воспроизводящих структуру целых повторяющихся полимерных звеньев. При этом отпадает необходимость использования большого числа инкрементов, кроме необходимых для учета влияния двух концевых групп модельного соединения на свойства повторяющихся звеньев. Практическое использование такого принципа моделирования предусматривает привлечение экспериментального материала, характеризующего применяемую низкомолекулярную модель или систему моделей. Сами же экспериментальные способы получения термодинамических данных для модельных веществ (калориметрия сжигания, реакционная калориметрия, измерение теплоподвода и т. д.) обычно менее трудоемки и вместе с тем более точны, чем в случае непосредственного изучения свойств самих полимеров.

Ниже рассматриваются различные варианты указанного метода моделирования, включая и математическую форму моделирования [40], по которой свойства сложных полимеров получаются на основе свойств менее сложных полимеров (метод интерполирования).

### III. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

#### 1. Метод линейных корреляций параметров систем модель — полимер

Широко и успешно используемые в химии индивидуальных низкомолекулярных соединений методы теории подобия [13, 14] в настоящее время не получили достаточного развития в химии полимеров. В каче-

стве одного из первых шагов в этом направлении можно рассматривать работу [15], в которой была доказана применимость к полимерам закономерностей теории подобия.

При определении термодинамических параметров полимеров в [15] был применен метод моделирования, суть которого состояла в подборе и изучении термодинамических параметров индивидуальных соединений, моделирующих строение участков макромолекулярных цепей протяженностью не меньше одного повторяющегося элементарного звена. При этом термодинамические данные, отвечающие определенным последовательностям ранее изученных моделей и полимеров, служили основой для расчета неизученных аналогичных свойств других полимеров. Подобный расчет можно выполнить, используя статистический подход [15], в котором для изучения взаимосвязи указанных свойств применяется коэффициент корреляции  $r$ .

Если исходить из общих математических соображений [14, 20], то должна существовать линейная зависимость между двумя функциями  $f(x, y_1, z_1, \dots)$  и  $f(x, y_0, z_0, \dots)$ , где  $y_1, z_1, \dots$  и  $y_0, z_0, \dots$  – какие-нибудь два набора закрепленных значений аргументов  $y$  и  $z$ , а величина  $x$  является переменной. При этом  $f(x, y_1, z_1, \dots)$  может не быть линейной относительно самого аргумента  $x$ .

Применение этого подхода к термодинамическим параметрам какого-либо полимера ( $\Delta H^0_{\text{ср}}(298)$ ,  $\Delta H^0_{\text{обр}}(298)$ ,  $S^0(298)$ ,  $\Delta G^0_{\text{обр}}(298)$  и др.) приводит к выражению

$$\begin{aligned} \varphi_{\Pi}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i, \dots) = & \varphi_{\Pi}^0(x_1^0, x_2^0, x_3^0, \dots, x_i^0, \dots) + \\ & + \sum_i x_i' + \alpha \sum_i \sum_j x_i' x_j' + \alpha^2 \sum_i \sum_j \sum_k x_i' x_j' x_k' + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

где  $x_i'$ ,  $x_j'$ , ... – структурные параметры, зависящие соответственно только от аргументов  $x_i$ ,  $x_j$ , ...;  $x_i^0$ ,  $x_j^0$  – какие-нибудь стандартные значения аргументов;  $\alpha$  – постоянная;  $i \neq j \neq k$ .

Если все величины типа  $x_i'$  – постоянные, кроме  $x_j'$ , которую условимся считать зависящей от природы заместителя или группы заместителей в повторяющемся звене полимера, то получим выражение

$$\varphi_{\Pi,j} = \varphi_{\Pi,0} + b_{\Pi} x_j' \quad (6)$$

где  $\varphi_{\Pi,j}$  и  $b_{\Pi}$  – постоянные, связанные с параметрами типа  $x_i'$ , отвечающими элементам структуры, воздействие которых на  $\varphi_{\Pi,j}$  в сходном ряду полимеров остается неизменным. Индекс « $\Pi$ » означает первую комбинацию постоянных факторов, отвечающую полимеру.

Переходя к модельным соединениям, можно рассматривать изменение той же величины  $x_j'$  при условии некоторых закрепленных значений остальных величин  $x_i'$ :

$$\varphi_{M,j} = \varphi_{M,0} + b_M x_j' \quad (7)$$

Индекс « $M$ » означает вторую комбинацию постоянных факторов, отвечающую модели.

Исходя из (6) и (7), получаем уравнение

$$\varphi_{\Pi,j} = \Delta \varphi_0 + \beta \varphi_{M,j} \quad (8)$$

где  $\Delta \varphi_0 = \varphi_{\Pi,0} - \varphi_{M,0}$ ;  $\beta = b_{\Pi}/b_M$ ; из (8) следует, что величины  $\varphi_{\Pi,j}$  и  $\varphi_{M,j}$  линейно зависят друг от друга, т. е. между ними существует корреляционная связь.

Следует отметить, что данный вывод относится к однородным взаимодействиям, при которых изменение строения заместителей в полимере и в модели приводит к аддитивному изменению свойств в этой системе.

Согласно предлагаемому в [15] способу, выбор полимеров и отвечающих им моделей при составлении корреляционного ряда свойств ( $\varphi_{\Pi,j}$  и  $\varphi_{M,j}$ ) следует производить исходя из наличия одинакового для всех пар гипотетического процесса (условного перехода), связывающего

ТАБЛИЦА 3

Параметры линейной корреляционной зависимости (8) в работах [15, 18], описывающей взаимосвязь термодинамических свойств ряда полимеров и модельных соединений

Характеристика	Фаза	<i>N</i>	$\Delta\Phi$	$\beta$	<i>r</i>	$\alpha, \%$
Корреляционные пары типа (I)						
$\Delta H_{\text{обр}}^0 (298),$ кДж/моль	(г)–(г)	12	51,664	1,0434	0,9989	0,1
	(ж)–(ж)	10	48,723	1,0120	0,9997	0,1
	(кр.)–(кр.)	5	55,011	1,0510	0,9947	0,1
	( $\Phi_j$ )–( $\Phi_j$ )	20	48,149	1,0050	0,9980	0,1
$S^0 (298),$ Дж/моль·К	(г)–(г)	5	–175,816	1,0225	0,9974	0,1
	(ж)–(ж)	5	–136,511	1,0757	0,9972	0,1
	(ж)–(г)	5	–243,903	1,0124	0,9857	1,0
	(кр.)–(кр.)	9	–87,153	0,8150	0,9946	0,1
$C_p^0 (298),$ Дж/моль·К	(г)–(г)	4	14,263	0,7772	0,9982	1,0
Корреляционные пары типа (II)						
$\Delta H_{\text{обр}}^0 (298),$ кДж/моль	(г)–(г)	5	52,413	1,0012	0,9980	0,1
	(г)–(ж)	4	68,379	0,9262	0,9981	1,0
	(ж)–(ж)	4	54,241	0,9791	0,9995	0,1
$S^0 (298),$ Дж/моль·К	(г)–(г)	4	–177,749	1,0294	0,9982	1,0
	(ж)–(ж)	5	–135,850	1,0702	0,9950	0,1
	(ж)–(г)	4	–273,249	1,1546	0,9869	1,0
$C_p^0 (298),$ Дж/моль·К	(г)–(г)	4	14,263	0,7772	0,9982	1,0

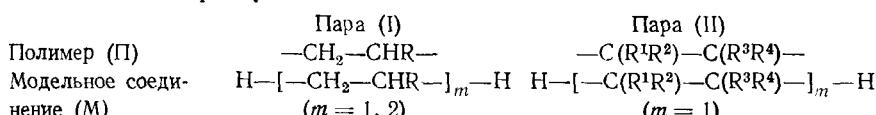
**Примечания.** Корреляционная зависимость свойств для физических состояний, обозначенных в виде ( $\Phi_j$ )–( $\Phi_j$ ), объединяет зависимость свойств веществ в парах, находящихся в одинаковых состояниях, в одну линейную зависимость; обозначения: *N* — число пар;  $\Delta\Phi$  и  $\beta$  — параметры зависимости (8); *r* — коэффициент линейной корреляции свойств,  $\alpha$  — вероятная ошибка корреляции.

го в соответствии с (8) свойства звена полимера (–[–P–]<sub>*n*</sub>–), модели ( $R^1P_mR^2$ ) и соединения  $R^1R^2$ :

$$R^1P_mR^2 \rightarrow \frac{m}{n} (–[–P–]_n–) + R^1R^2$$

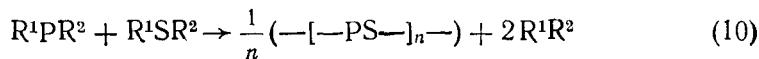
$$m = 1, 2, \dots, 4; n \rightarrow \infty \quad (9)$$

Согласно этой схеме, макромолекула полимера может быть получена из молекул модельного соединения благодаря отщеплению элементарных заместителей и образованию из них молекул  $R^1R^2$ . В качестве модельных целесообразно брать соединения, молекулы которых в процессе (9) претерпевают минимальные химические изменения; в этом смысле  $R^1R^2$  может представлять собой  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$  и т. д. Так, например, расчет свойств полимеров винилового ряда в работах [15, 18] производился (см. табл. 3) в соответствии с условными переходами типа  $HP_mH \rightarrow m-[–P–] + H_2$ ;  $m=1, 2$ , которые допускали использование корреляционных пар двух типов:



Для того чтобы расчеты на основании формулы (8) давали свойства  $\Phi_{P,j}$ , не осложненные влиянием концевых групп полимера, и следовательно, относящиеся к образованию элементарного звена полимера, необходимо, чтобы степень полимеризации полимеров, входящих в корреляционный ряд, была достаточно велика. В тех случаях, когда для полимерного вещества трудно подобрать модельное соединение (например, для сополимера), отвечающее схеме (9), можно пользоваться ус-

ловным переходом с двумя модельными соединениями  $R^1PR^2$  и  $R^1SR^2$ , для которых известны термодинамические характеристики, т. е. переходом типа



Здесь Р и S соответствуют мономерным звеньям сополимера.

## 2. Оценка надежности линейной корреляции параметров систем модель — полимер

Рассмотрим вопрос о надежности метода линейной корреляции на примере корреляционных серий параметров для систем модель — полимер, в которых полимеры относятся к виниловому ряду (см. табл. 3). Необходимые для расчета термодинамических параметров полимеров постоянные корреляционного уравнения (8) находили для трех фазовых состояний полимеров: идеального газообразного, конденсированного (аморфного) и идеального кристаллического. Координатами реперных точек для их определения служили табулированные термодинамические свойства модельных соединений [17] и некоторые достоверные характеристики полимерных систем, полученные как экспериментально (для аморфного и аморфно-кристаллического состояний систем — данные [16]), так и расчетным путем (для идеального газового и кристаллического состояний — данные работ [15, 18], полученные по методу экстраполяции свойств олигомеров к бесконечной молекулярной массе).

Статистический анализ корреляционной связи между термодинамическими параметрами виниловых полимеров и моделей (табл. 3), выполненный с применением  $t$ -критерия Стьюдента [15, 18], показал, что эту связь вполне можно описать линейным уравнением регрессии с вероятностью ошибки порядка  $0,1 \div 1,0\%$ . Кроме того, этот анализ показал, что вероятность ошибки может быть снижена до величины  $\alpha \leq 0,1\%$  (доверительная вероятность  $P \geq 0,999$ ) в тех случаях, когда в качестве координат реперных точек уравнения регрессии берутся наиболее точные термодинамические параметры полимеров и моделей.

Следует также отметить, что в случае соответствия фазовых состояний виниловых полимеров и модельных соединений корреляционная связь их энталпий образования и энтропий может быть описана на основе принципа постоянной разности, согласно которому в уравнении (8) принимается  $\beta = 1$  с вероятностью ошибки  $0,1 \div 1,0\%$ . Применение этого метода для расчета термодинамических параметров ряда практически важных полимеров также рассмотрено в [19].

Расхождения результатов расчета по данной схеме энталпий образования, энтропий и теплоемкостей полимеров с экспериментом, превышающие вероятную погрешность корреляции на  $1 \div 5\%$ , могут возникать, в частности, вследствие того, что экспериментальные данные относятся к образцам полимеров, недостаточно хорошо изученным с точки зрения их физического состояния. Более заметные отклонения могут быть уже следствием неточностей в изучении химической структуры образцов полимеров.

## 3. Метод экстраполяции свойств полимераналогичных модельных соединений к бесконечной молекулярной массе

Рассмотрим еще один вариант метода моделирования, позволяющий эффективно рассчитывать стандартные термодинамические параметры полимеров, который был назван методом экстраполяции свойств полимергомологов к бесконечной молекулярной массе [18, 19]. До сих пор в работах, посвященных расчетам термодинамических параметров полимерных веществ, этому способу расчета уделялось незаслуженно мало внимания. За последние 30 лет появилось всего около десятка ра-

бот [21–32], в которых на основе свойств *n*-парафинов и некоторых других простейших гомологических рядов производились оценки преимущественно физических характеристик аморфных полимеров (в частности, определялись плотность, поверхностное натяжение, энергия когезии, диэлектрическая постоянная и др.), и лишь несколько работ [28–30] было посвящено оценкам термодинамических параметров жидких и газообразных парафиновых углеводородов с бесконечно длинными цепями как без разветвлений, так и с разветвлениями (типа  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  и  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  у каждого третьего, четвертого и пятого атомов углерода в цепи). Таким способом, например, в работе [28] была найдена теплота образования (на группу  $-\text{CH}_2-$ ) бесконечной полиметиленовой цепочки в газообразном состоянии, оказавшаяся равной  $-20,61$  кДж/моль. Аналогичным образом авторы работы [29] для этого же полимера подсчитали инкремент энтропии на одну группу  $-\text{CH}_2-$ , который оказался равным  $38,95$  Дж/моль·К.

В основе рассматриваемого способа расчета термодинамических свойств полимеров лежит представление о полимерных веществах как о предельных членах соответствующих полимераналогичных рядов веществ; из этого представления непосредственно следует возможность оценки этих свойств путем экстраполяции удельных характеристик членов полимераналогичного ряда к бесконечной молекулярной массе. Применение указанного метода требует знания закономерностей изменений термодинамических свойств в полимераналогичном ряду веществ, начиная с самых низших членов ряда, используемых обычно в качестве моделей полимеров, и кончая высшими предельными членами ряда, смесь которых, собственно, и составляет реальные полидисперсные полимеры. Если исходить из предположения о том, что для высших членов ряда вклады в параметры повторяющихся структурных единиц и концевых групп аддитивны, а для низших членов ряда характерны лишь небольшие отклонения от аддитивности, то некоторое термодинамическое свойство  $\Phi_n$  молекулы, отвечающей *n*-му члену ряда с молекулярной массой  $M_n$ , может быть представлено в виде

$$\Phi_n = \sum_{i=1}^{n+2} m_i \varphi_i + \delta_n = m_1 \varphi_1 + m_2 \varphi_2 + n m_0 \varphi_0 + \delta_n \quad (11)$$

где  $\varphi_0$  означает удельный вклад в свойство  $\Phi_n$  повторяющегося структурного элемента цепи массы  $m_0$ ;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — удельные вклады в свойство  $\Phi_n$  двух концевых групп массы  $m_1$  и  $m_2$  соответственно;  $\delta_n$  — небольшая поправка, которая принимает максимальное значение при  $n=0$  (это значение характеризует концевые группы молекул данного ряда) и становится равной нулю для высших членов ряда, т. к.  $\lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n = 0$ .

Поправка  $\delta_n$  по своей природе определяет изменение интенсивности невалентных внутри- и межмолекулярных взаимодействий атомов и деформации валентных углов в последовательности молекул, составляющей данный полимераналогичный ряд. Вполне понятно, что ее необходимо учитывать при определении точной зависимости термодинамических свойств членов ряда от молекулярной массы. Авторы работы [32], изучая закономерности изменения энタルпий образования низших членов гомологических рядов углеводородов в случае газообразного их состояния, установили, что величиной  $\delta_n$  можно пренебречь не при  $n=\infty$ , а гораздо раньше, когда число повторяющихся  $\text{CH}_2$ -групп в углеводороде отвечает  $n \geq 4$ . Таким образом, начиная с  $n_0=4$ , величина  $\delta_n$  становится равной нулю, независимо от природы концевых групп углеводородов. Для других, более протяженных повторяющихся структурных единиц, например таких как  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCO}-$  и др., значение  $n_0 < 4$ .

Таким образом, если убрать из гомологического ряда соединений члены, отвечающие  $n < n_0$ , то свойства остальных членов ряда можно описать с помощью лишь линейной части выражения (11).

Для характеристики свойств членов полимераналогичного ряда целесообразно ввести две константы, не зависящие от молекулярной массы членов данного ряда:

$$k_{\varphi} = (m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2)/m_0\varphi_0; \quad k_m = (m_1 + m_2)/m_0 \quad (12)$$

На основании уравнений (11) и (12) можно рассчитать искомую величину удельного вклада в свойство  $\Phi_n$  повторяющегося структурного элемента полимера следующим образом:

$$\varphi_0 = (\Phi_n - \delta_n)/(k_{\varphi} + n) m_0 \quad (13)$$

Следует отметить, что величина этого вклада не должна в принципе зависеть от вида концевых групп молекул полимераналогичного ряда, находящихся в газообразном состоянии или в конденсированной фазе. В то же время определяемое непосредственно из эксперимента удельное значение данного свойства  $\varphi_n$  в любом случае содержит зависящий от  $n$  вклад концевых групп молекулы  $n$ -го члена ряда, так как ему отвечает выражение:

$$\varphi_n = \Phi_n/M_n = \Phi_n/(k_m + n) m_0 \quad (14)$$

Из сопоставления (13) и (14) следует, что

$$\varphi_n = \varphi_0 [1 + (k_{\varphi} - k_m)/(k_m + n)] + \delta_n/M_n \quad (15)$$

где  $\delta_n/M_n$  соответствует удельной величине отклонения свойства от аддитивности.

Если ограничиться при рассмотрении полимераналогичного ряда только теми его членами ( $n \geq n_0$ ), для которых можно пренебречь величиной отношения  $\delta_n/M_n$ , то выражение (15) принимает удобный для расчетов  $\varphi_0$  вид:

$$\varphi_n = \varphi_0 [1 + (k_{\varphi} - k_m)/(k_m + n)] \quad (16)$$

Путем экстраполяции  $\varphi_n$  к  $[1/(k_m + n)] = 0$ , как видно из уравнений (15) и (16), легко можно получить инкремент термодинамического параметра полимера  $\varphi_0$ . Кроме того, на основании соотношения (16) удобно оценивать предельную величину молекулярной массы цепей, начиная с которой следует пренебречь различием между  $\varphi_n$  и  $\varphi_0$ . Поскольку выражение (16) — дробно-линейная функция от  $n$ , имеющая в качестве одной из двух асимптот  $\varphi_n/\varphi_0 = 1$ , то удельное свойство  $\varphi_n$ , получаемое непосредственно из эксперимента, можно считать равным  $\varphi_0$  только при достаточно больших значениях  $n \rightarrow \infty$ .

При определении постоянных параметров  $k_{\varphi}$  и  $\varphi_0$  наряду с соотношениями (15) и (16) могут быть применены также простые соотношения, в которых используются известные значения свойства всего лишь для двух членов ряда, например  $\Phi_n$  — для  $n$ -го и  $\Phi_r$  — для  $r$ -го членов ( $n > r$ ):

$$k_{\varphi} = (n\Phi_r - r\Phi_n)/(\Phi_n - \Phi_r); \quad \varphi_0 = (\Phi_n - \Phi_r)/(n - r) m_0 \quad (17)$$

При этом, как указывалось выше, выбор данных членов ряда ограничивается группой веществ, имеющих  $r$  больше некоторого предельного значения  $n_0$ , начиная с которого изменение свойств в ряду идет с регулярным инкрементом  $\varphi_0(\delta_{n_0} = 0)$ .

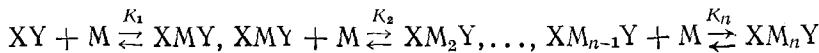
Поскольку выбор различных по длине цепи членов полимераналогичного ряда с  $n \geq n_0$  пренебрежимо мало влияет на найденные по (16) значения параметров  $k_{\varphi}$  и  $\varphi_0$ , логично предположить, что они не изменят свое значение и в случае полидисперсной смеси, составленной из молекул того же ряда. В этом случае ясно, что отношения свойств  $\varphi_n$  и  $\varphi_0$  для  $n$ -ой фракции полидисперсного полимера, характеризующейся среднечисленными величинами  $\bar{\Phi}_n$  и степени полимеризации  $\bar{n}$ , можно получить с помощью выражения, аналогичного соотношению (16):

$$\bar{\varphi}_n/\varphi_0 = 1 + (k_{\varphi} - k_m)/(k_m + \bar{n}) \quad (18)$$

Здесь  $\bar{\varphi}_n = \varphi_0$  только при  $\bar{n} \rightarrow \infty$ . При  $\bar{n} = 10^3$  и  $k_{\varphi} - k_m = 1$  приближение

$\bar{\varphi}_n = \varphi_0$  приведет к ошибке в определении  $\varphi_0$  на 0,1%, а в мольной величине при  $m_0 = 100$  — на 10%.

Следует отметить, что выраженный формулой (18) характер изменения термодинамических свойств полимерных веществ в зависимости от  $\bar{n}$  имеет общий характер. В частности, можно показать, что аналогичной закономерности подчиняются константы полимеризационного равновесия, соответствующие стадиям взаимодействия мономера с инициатором ( $K_1$ ), его димеризации ( $K_2$ ), тримеризации ( $K_3$ ) и т. д. Изменение констант равновесия в последовательности  $K_1, K_2, \dots, K_n$ , характеризует прежде всего изменение термодинамических свойств соединений полимераналогичного ряда, отвечающего этой последовательности. Для часто встречающегося на практике случая полимеризации мономера (M) в присутствии инициатора (XY)



с достаточной степенью точности справедливо приближение Тобольского [33]  $K_1 \neq K_2, K_2 = K_3 = \dots = K_n = \dots = K$ , из которого нетрудно получить уравнение, связывающее константу равновесия  $K$  со среднечисловой степенью полимеризации цепей полимера

$$K = \frac{1}{[M]} [1 - 1/(\bar{n} - 1)] \quad (19)$$

где  $[M]$  — равновесная концентрация мономера. При условии, что  $\bar{n} \rightarrow \infty$ , имеем  $K_\infty = 1/[M]$ , и следовательно,

$$K = K_\infty [1 - 1/(\bar{n} - 1)] \quad (20)$$

Как видим, характер зависимостей (18) и (20) одинаков, хотя по сравнению с (20) первоначальный смысл постоянных  $k_\varphi$  и  $k_m$ , заложенный в (18), явно уже другой. В данном случае соотношение (20) показывает, что если справедливо приближение Тобольского, то истинное значение констант равновесия стадий  $n$ -меризации меньше предельной константы равновесия  $K_\infty$ , отвечающей образованию бесконечно длинных цепей, на некоторую величину, обратно пропорциональную среднечисловой степени полимеризации продукта.

Другим примером, подтверждающим общий характер изменения термодинамических свойств в полимераналогичном ряду, выраженный уравнением (18), является аналогичная зависимость энталпии полимеризации мономера от среднечисловой степени полимеризации. Например, в случае  $\alpha$ -метилстирола эта зависимость имеет следующий вид [34]:

$$\Delta H_{\text{пол}}^\theta (298), \text{ кДж/моль} = -34,74 (1 + 2,205/\bar{n}) \quad (21)$$

Подобных примеров можно было бы привести гораздо больше. Однако здесь важнее отметить, что во всех подобных случаях при нахождении предельного параметра  $\varphi_0$  путем экстраполяции функции типа (18) к пределу  $[1/(k_m + \bar{n})] = 0$  требуется предварительное проведение весьма трудоемких и в то же время достаточно точных экспериментальных определений среднечисленных значений свойства  $\varphi_n$  и степени полимеризации  $\bar{n}$  для нескольких фракций полимера.

Таким образом, для того, чтобы получать такие фундаментальные термодинамические характеристики полимера, как  $\varphi_0$ , не зависящие от средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения макромолекул полимера, с одной стороны, можно применять рассмотренный выше вариант метода моделирования и отвечающие ему соотношения (15) и (16), а с другой стороны, можно использовать непосредственно экспериментальное изучение свойств различных фракций самого полимера и затем проводить расчет  $\varphi_0$  согласно (18). Хотя второй путь в настоящее время чаще используется на практике, результаты, полученные этим способом, как правило, нуждаются в проверке и уточнении, так как для большей части из них невозможно отыскать

ТАБЛИЦА 4

Зависимость удельных термодинамических свойств соединений гомологических рядов от молекулярной массы [18]

Соединение	<i>n</i>	Состояние	$\Phi_0$	$(k_\Phi - k_m)\Phi_0$	<i>r</i>
$\Phi = \Delta H_{\text{обр}}^0 (298)$ , кДж/г					
$\text{H}(\text{CH}_2)_{2n}\text{H}$	2—12	г	—1,469	—1,452	—0,9972
»	2—10	ж	—1,827	—1,477	—0,9981
»	5—12	кр.	—2,104	—1,114	—0,9932
$\text{H}(\text{CH}_2)_{2n+1}\text{H}$	2—8	г	—1,472	—1,395	—0,9982
»	2—8	ж	—1,845	—1,532	—0,9980
»	5—12	кр.	—2,093	—0,720	—0,9937
$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$	2—20	г	—1,469	—2,906	—0,9991
»	4—20	ж	—1,825	—2,962	—0,9988
»	10—24	кр.	—2,100	—1,869	—0,9600
$\Phi = S^0 (298)$ , Дж/г·К					
$\text{H}(\text{CH}_2)_{2n}\text{H}$	2—10	г	2,782	5,299	0,9998
»	2—10	ж	2,290	3,794	0,9625
»	10—16	кр.	1,737	2,361	0,9783
$\text{H}(\text{CH}_2)_{2n+1}\text{H}$	2—9	г	2,789	5,275	0,9998
»	2—9	ж	2,300	3,524	0,9994
$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$	4—20	г	2,782	10,599	0,9960
»	4—20	ж	2,319	6,843	0,9988
$\Phi = C_p^0 (298)$ , Дж/г·К					
$\text{CN}(\text{CH}_2)_{2n}\text{H}$	1—6	г	2,776	4,631	0,9999
$\text{H}(\text{CH}_2)_{2n}\text{H}$	1—10	г	1,623	1,292	0,9732
$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$	1—19	г	1,630	1,900	0,9950
$\text{CN}(\text{CH}_2)_{2n}\text{H}$	1—6	г	1,640	—0,643	—0,9995
$\text{CN}(\text{CH}_2)_{2n+1}\text{H}$	1—5	г	1,620	—0,565	—0,9993

Примечания.  $\Phi_0$  и  $(k_\Phi - k_m)\Phi_0$  — параметры корреляционной зависимости (16); *r* — коэффициент линейной корреляции;  $\alpha$  — ошибка корреляции, во всех случаях равна 0,1%.

поправки, учитывающие влияние различного фазового состояния полимера, учесть наличие химических сшивок и разветвлений цепей, а также загрязнений, связанных с применением в полимеризационном процессе инициаторов, катализаторов, эмульгаторов и др. В то же время экстраполяция свойств индивидуальных моделей соединений к  $n \rightarrow \infty$ , согласно (16), используемая в первом способе, не требует сложного учета поправок, связанных со специфическими особенностями синтеза полимера, и — что особенно важно — этот способ дает возможность с хорошей точностью определять свойства полимерных цепей в трех идеальных агрегатных состояниях: в твердом (кристаллическом), жидком и в состоянии идеального газа (см. табл. 4). С помощью экстраполяции можно затем перейти от этих идеальных характеристик к термодинамическим свойствам реального аморфно-кристаллического полимера, конечно, в том случае, когда для него известна степень кристалличности. Так, например, энタルпию образования кристаллического на 100% полимера можно экстраполировать к реальной степени кристалличности  $\omega$ , исходя из допущения о том, что разность энタルпий образования полимера при степенях кристалличности, равных 0% и  $\omega\%$ , пропорциональна степени кристалличности:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 (298; \omega) = \Delta H_{\text{обр}}^0 (298; 0\%) - \omega [\Delta H_{\text{обр}}^0 (298; 0\%) - \Delta H_{\text{обр}}^0 (298; 100\%)]$$

И наконец, по величине разности энタルпий образования полимера в газообразном идеальном и в кристаллическом состояниях вполне мож-

но судить об энергии образования реальной кристаллической решетки полимера [30].

Полезным следствием, вытекающим из соотношения (16), является также возможность использования зависимости между двумя различными свойствами  $\Phi_n$  и  $\varphi_n$  соединений одного полимераналогичного ряда (или соединений двух различных рядов, характеризующихся одинаковыми значениями  $k_m$  и  $n$ ) в виде

$$\Psi_n = A + B\varphi_n \quad (22)$$

где  $A = \psi_0(k_\varphi - k_\Psi)/(k_m - k_\varphi)$  и  $B = \psi_0(k_\varphi - k_m)/\varphi_0(k_\varphi - k_m)$ . Применяемые для определения  $A$  и  $B$  постоянные имеют тот же смысл, что и в (16).

Таким образом, закономерности, подобные (22), также могут быть использованы для расширения круга сведений как о соединениях полимераналогичных рядов, так и о самих полимерах.

#### 4. О надежности метода экстраполяции

Для оценки надежности расчетов по методу экстраполяции термодинамических параметров полимеров в идеальном газообразном и конденсированном состояниях авторы [18] применили уравнение (16) к хорошо изученным гомологическим рядам соединений вида  $R^1(CH_2)R^2$  ( $R^1, R^2 = H, H; CN, H$ ) [17]. С этой целью термодинамические параметры соединений соответствующих рядов ( $\Delta H_{\text{обр}}^0(298)$ ,  $S^0(298)$ ,  $C_p^0(298)$ ) рассматривались как функции от  $1/(k_m + n)$  поочередно для трех идеальных физических состояний — газообразного, жидкого и кристаллического. Как видно из табл. 4, аппроксимация указанных зависимостей линейными функциями от  $1/(k_m + n)$  вида (16) характеризуется высокой степенью достоверности. Об этом, в частности, свидетельствует близость полученных значений коэффициента линейной корреляции к единице. Кроме того, статистический анализ зависимостей с применением  $t$ -критерия Стьюдента показал, что с доверительной вероятностью  $P \geq 0,999$  для данных гомологических рядов имеет место линейная корреляция вида (16) (ошибка корреляции  $\alpha \leq 0,1\%$ ).

Экстраполяция удельных значений термодинамических функций  $n$ -парафинов к  $1/(k_m + n) = 0$  дает величины энталпии образования и энтропии полиэтилена, отвечающие трем фазовым состояниям его макромолекул — идеальному газовому, жидкому и кристаллическому. Как видно из табл. 4, результаты этой экстраполяции в ряду четных и нечетных  $n$ -парафинов несколько различаются. Данное различие, например, для инкремента энталпии образования на группу  $—CH_2—$  в кристаллическом состоянии составляет величину 0,6%, что в несколько раз превышает экспериментальную погрешность рассматриваемой характеристики для  $n$ -парафинов ( $\sim 0,1\%$ ). Возникновение этого эффекта может быть связано с различной симметрией четных и нечетных молекул. Исследования Мюллера и Лондейла [35], Шерера [36] и Пайпера [37] показали, что чередование значений температур плавления между четными и нечетными  $n$ -парафинами (у четных членов  $T_{\text{пл}}$  выше) вызывается чередованием двух разных типов их кристаллической структуры: ромбическая модификация коротких нечетных членов ряда чередуется с триклинической модификацией четных членов, имеющих  $n_c \leq 28$ . Следуя данным этих работ, можно считать, что экстраполяция термодинамических свойств кристаллических  $n$ -парафинов с четным числом атомов углерода ( $4 \leq 2n_c \leq 28$ , табл. 4), в область бесконечно больших молекулярных масс дает свойства полиэтилена триклинической кристаллической модификации. Аналогичная операция для  $n$ -парафинов с нечетным числом атомов углерода позволяет оценить термодинамические характеристики полиэтилена ромбической кристаллической модификации, являющейся для этого полимера основным типом ячейки [38].

Результаты, полученные в [18], согласуются с данными работ [16, 28, 29]. В частности, инкременты энталпии образования и энтропии на группу  $—CH_2—$  для газообразного состояния цепей этого полимера, при-

веденные в табл. 4 ( $\Delta H_{\text{обр}}^0(298, \text{г}) = -1,469 \cdot 14,027 = -20,602 \text{ кДж/моль}$  и  $S^0(298, \text{г}) = 2,782 \cdot 14,027 = 39,02 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ) отвечают величинам энタルпии  $-20,61 \text{ кДж/моль}$  и энтропии  $38,93 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$  из работ [28, 29]. Кроме того, если произвести линейную интерполяцию значений инкрементов энталпии образования полностью кристаллического состояния ( $\Delta H_{\text{обр}}^0(298, \text{кр}) = -2,093 \cdot 14,027 = -29,36 \text{ кДж/моль}$ ) и полностью аморфного состояния ( $\Delta H_{\text{обр}}^0(298, \text{ам}) = -1,815 \cdot 14,027 = -25,46 \text{ кДж/моль}$ ) к реальному аморфно-кристаллическому состоянию полиэтилена с кристалличностью  $\sim 70\%$  [39], то полученная таким образом величина энталпии образования ( $-28,19 \text{ кДж/моль}$ ) хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной ( $-28,03 \text{ кДж/моль}$  [16]).

### 5. Метод разностного интерполирования

На возможность применения соотношений разностного интерполирования к расчетам физико-химических свойств полимеров было указано в работах [18, 19, 40]. Согласно методу разностного интерполирования, термодинамическое свойство  $\varphi$ , зависящее от различных наборов структурных элементов  $m_1, m_2, \dots, m_n$  может быть представлено в виде

$$\varphi(m_1, m_2, \dots, m_n) = \varphi(0, 0, \dots, 0) + \sum_k C_{m_1}^{\lambda_{m_1}} C_{m_2}^{\lambda_{m_2}} \dots C_{m_n}^{\lambda_{m_n}} \Delta_{\lambda_{m_1} \lambda_{m_2} \dots \lambda_{m_n}}^{k=\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n} \varphi(0, 0, \dots, 0) \quad (23)$$

Здесь  $\varphi(0, 0, \dots, 0)$  — значение функции  $\varphi$  при стандартных значениях дискретных переменных  $m_1^0, m_2^0, \dots, m_n^0$ ;  $\Delta_{\lambda_{m_1} \lambda_{m_2} \dots \lambda_{m_n}}^{k=\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n} \varphi(0, 0, \dots, 0)$  — конечные разности,  $C_{m_1}^{\lambda_{m_1}}, C_{m_2}^{\lambda_{m_2}}, \dots, C_{m_n}^{\lambda_{m_n}}$  — числа соответствующих сочетаний.

Формула (23) чрезвычайно громоздка, однако ее применение к расчету полимеров облегчается тем, что многие макромолекулы представляют собой линейные последовательности однотипных атомных групп. Свойства таких полимеров, как было показано выше, начиная с некоторой достаточно большой средней массы, перестают зависеть от длины цепей, т. е. при некоторой средней длине цепей уже не ощущается вклада концевых групп в свойства полимера. Термодинамические свойства полимера в этом случае являются функцией числа и вида атомов или групп атомов, составляющих элементарные структурные единицы цепей.

В качестве примера авторы работы [40] рассмотрели виниловый ряд полимеров. Отдельная полимерная цепочка этого ряда была представлена в виде  $[-\text{CH}_{2-m_1}X_{m_1}-\text{CH}_{2-m_2}X_{m_2}-\dots-]$ , где  $X$  — некоторый одновалентный заместитель ( $X=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$  и т. д.), а  $m_1, m_2$  — числа заместителей в элементарном звене ( $m_1, m_2=0, 1, 2; m_1 \leq m_2$ ). В этом случае свойства полимера, отнесенные к элементарному звену, будут функцией всего лишь двух переменных  $m_1$  и  $m_2$ . Тогда, аппроксимируя с точностью до разностей второго порядка, имеем

$$\begin{aligned} \varphi(m_1, m_2) = & \varphi(0, 0) + (m_1 + m_2) \Delta_{1,0}^1 \varphi(0, 0) + \\ & + \frac{1}{2} [m_1(m_1 - 1) + m_2(m_2 - 1)] \Delta_{2,0}^2 \varphi(0, 0) + m_1 m_2 \Delta_{1,1}^2 \varphi(0, 0) \end{aligned} \quad (24)$$

Здесь точка  $(0, 0)$  отвечает незамещенному полиэтилену, а конечные разности вида

$$\begin{aligned} \Delta_{1,0}^1 \varphi(0, 0) &= \Delta_{0,1}^1 \varphi(0, 0) = \varphi(1, 0) - \varphi(0, 0) \\ \Delta_{1,1}^2 \varphi(0, 0) &= \varphi(1, 1) - 2\varphi(1, 0) + \varphi(0, 0) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\Delta_{2,0}^2 \varphi(0, 0) = \Delta_{0,2}^2 \varphi(0, 0) = \varphi(2, 0) - 2\varphi(1, 0) + \varphi(0, 0)$$

отвечают различным степеням X-замещения полимерного звена. Удобнее использовать выражение (24) в виде

ТАБЛИЦА 5

Результаты [40] приведения к виду функции  $\varphi(m_1, m_2) = \varphi_0 + \varphi_1 l + \varphi_2 l^2$  термодинамических и кинетических экспериментальных данных работ [16, 43, 46, 52], характеризующих X-замещенные производные полиэтилена, процессы их термораспада, а также полимеризацию X-производных этилена

$\Phi$	X	Состояние	$\varphi_0$	$\varphi_1$	$\varphi_2$
$\Delta H_{\text{обр}}^0$ (298), кДж/моль	Cl	тв.	-58,6*	-26,4*	1,7*
	Cl	г	-41,0	-26,8	-3,8
	F	тв.	-54,4*	-227,6*	9,6*
	F	г	-41,0	-187,0	0
	$\text{CH}_3$	тв.	-56,1	-38,9	11,3
		г	-41,0	-23,0	-3,8
$S^0$ (298), Дж/моль·К	Cl	тв.	47,7	15,5	2,1
	F	тв.	48,1	2,9	3,3
	$\text{CH}_3$	тв.	48,1	38,5	-7,1
$C_p^0$ (298), Дж/моль·К	Cl	тв.	49,0	5,4	5,9
	$\text{CH}_3$	тв.	49,0	51,9	-10,9
$\Delta H_{\text{пол}}^0$ (298), кДж/моль	Cl	ж, тв.	-88,7	-20,9	13,8
	F	ж, тв.	-88,7	-24,3	2,1
	$\text{CH}_3$	ж, тв.	-88,7	-2,9	10,0
$\Delta S_{\text{пол}}^0$ (298), Дж/моль·К	Cl	г, тв.	-173,6	-0,8	-6,7
	Cl	ж, тв.	-100,4	-17,8	5,2
	$\text{CH}_3$	г, тв.	-173,6	-15,9	2,1
$E_a^{\neq}$ , кДж/моль	F	тв., г	265,3*	-87,9*	25,9*
	$\text{CH}_3$	тв., г	263,6	-12,6	-8,4
$T_{\text{пр}}$ , °C	F	тв., г	411,5*	-52,3*	18,8*
	$\text{CH}_3$	тв., г	406,0	-9,0	-10,0

\* Результаты получены в работе [40] путем решения системы из трех линейных уравнений.

$$\varphi(m_1, m_2) = \varphi_0 + (m_1 + m_2) \varphi_1 + (m_1 + m_2)^2 \varphi_2 + m_1 m_2 \varphi_3 \quad (26)$$

где  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  — линейные комбинации  $\varphi(0, 0), \Delta_{1,0}^1 \varphi(0, 0), \Delta_{1,0}^2 \varphi(0, 0)$  и  $\Delta_{1,1}^2 \varphi(0, 0)$  вида:  $\varphi_0 = \varphi(0, 0)$ ;  $\varphi_1 = \Delta_{1,0}^1 \varphi(0, 0) - \frac{1}{2} \Delta_{2,0}^2 \varphi(0, 0)$ ;  $\varphi_2 = -\frac{1}{2} \Delta_{2,0}^2 \varphi(0, 0)$  и  $\varphi_3 = \Delta_{1,1}^2 \varphi(0, 0) - \Delta_{2,0}^2 \varphi(0, 0)$ , характеризующие только вид заместителя X.

Если порядок замещения при образовании дизамещенных полиэтилена не играет роли, т. е. если  $\Delta_{1,0}^2 \varphi(0, 0) = \Delta_{2,0}^2 \varphi(0, 0)$ , то  $\varphi(m_1, m_2)$  можно представить в виде параболической функции от суммарного числа замещения  $l = m_1 + m_2$ :

$$\varphi(m_1, m_2) = \varphi_0 + \varphi_1 l + \varphi_2 l^2 \quad (27)$$

Соотношения (24), (26) и (27) по своей структуре отражают парно-аддитивный подход Бернштейна [1]. При некоторых упрощениях на основе (24), (26) и (27) нетрудно получить ряд известных полуэмпирических схем расчета физико-химических свойств веществ [13, 14, 41—43].

Вследствие недостатка литературных данных (см. обзоры [16, 31, 39, 43—46]) такие термодинамические характеристики F-, Cl- и  $\text{CH}_3$ -замещенных полиэтилена, как энталпия образования, энтропия и теплоемкость авторы работы [40] оценивали в рамках приближения (27). Необходимые для такого расчета постоянные  $\varphi_0, \varphi_1$  и  $\varphi_2$  (табл. 5) были получены двумя способами. Первый способ заключался в решении системы из трех линейных алгебраических уравнений с использованием известных значений термодинамического параметра для трех X-замещенных производных полиэтилена (с  $l=0, 1, 2$  или  $l=0, 2, 3$ ). В этом случае для расчета свойств полимеров применялись неусредненные значения постоянных  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$ ; и тогда расчеты  $\varphi(m_1, m_2)$  полностью воспроизводили опорные данные, несмотря на возможную неточность первых (см.

ТАБЛИЦА 6

Сопоставление с экспериментальными данными рассчитанных [40] в квадратичном приближении термодинамических и кинетических величин, характеризующих X-замещенные полиэтилена, процессы их термоморспада, а также полимеризацию X-производных этиленов

l	$-\Delta H_{\text{обр}}^0$ (298; тв.), кДж/моль		$S^0$ (298; тв), Д.ж/моль·К		$-\Delta H_{\text{пол}}^0$ (298; ж. тв.), кДж/моль		$-\Delta S_{\text{пол}}^0$ (298; г, тв.), Дж/моль·К		$-\Delta S_{\text{пол}}^0$ (298; ж, тв.), Дж/моль·К		$E_a^{\neq}$ (тв, г), кДж/моль		$T_{\text{пр.}}$ , °C (тв, г)	
	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	экспер.	расчет	[52]	расчет	[52]
$X = \text{CH}_3$														
0	56,4	56,1 [53—55]	48,4	48,1 [46, 48]	88,7	87,7 [53]	173,6	173,6 [49]	100,4	100,4 [16]	264	264	406	406
1	83,7	83,7 [56]	79,5	79,5 [49]	81,6	81,6 [79]	187,4	187,4 [46]	116,3	116,3 [6]	243	243	387	387
2*	88,7	88,7 [55]	96,7	96,7 [50]	54,0	54,0 [80]	197,1	197,1 [46]	120,5	120,5 [6]	205	205	348	348
3	71,4	—	95,4	—	—5,9	—	202,5	—	113,0	—	151	—	289	—
4	31,0	—	88,3	—	—62,8	—	263,6	—	93,7	—	79	—	21	—
$X = \text{Cl}$														
0	58,6	56,1 [53—55]	47,7	48,1 [46, 48]	88,7	88,7 [53]	173,6	173,6 [49]	100,4	100,4 [16]	—	—	—	—
1	83,7	81,2 [45, 47]	65,3	65,3 [46]	95,8	95,8 [61]	181,2	181,2 [46]	113,0	113,0 [46]	—	—	—	—
2*	104,6	100,4 [61]	83,7	87,0 [46]	75,3	75,3 [61]	202,5	202,5 [46]	115,0	115,1 [46]	—	—	—	—
3	121,8	—	110,5	—	27,2	—	237,7	—	106,7	—	—	—	—	—
4	135,6	—	146,0	—	—48,5	—	286,6	—	87,9	—	—	—	—	—
$X = \text{F}$														
0	54,4	56,1 [53—55]	48,4	48,1 [46, 48]	88,7	88,7 [53]	—	173,6 [49]	—	100,4 [16]	264	264	411	406
1	272,4	267,8**	54,4	54,4**	111,3	—	—	—	—	—	205	—	378	389
2*	471,1	474,0 [62]	67,4	—	128,9	128,9 [62]	—	—	—	—	192	205	382	—
3	650,6	651,0**	87,0	—	144,3	—	—	—	—	—	234	222	423	413
4	810,9	809,6 [4]	113,4	113,4 [54]	154,8	154,8 [63]	—	197,1 [6]	—	118,1 [81]	331	335	503	509

\* 1,1-Дизамещенный этилен.

\*\* Результаты, полученные методом линейных корреляций в работе [40].

табл. 6). В тех же случаях, когда число уравнений превышало число неизвестных постоянных (одно свойство изучалось разными авторами), система решалась методом наименьших квадратов, что давало уже более точные (средние) значения коэффициентов  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Экстраполяция функции (27) («вперед» и «назад») позволяла получать неизученные свойства для двух других степеней замещения полимера ( $l=3, 4$  или  $l=1, 4$ ; см. табл. 6).

При сопоставлении разностных членов  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  (табл. 5), найденных по значениям энталпии образования  $F$ -,  $Cl$ - и  $CH_3$ -замещенных полиэтилена, отвечающих соответственно конденсированной фазе и состоянию изолированных цепей, можно заметить, что переход полимера из первого физического состояния во второе более всего изменяет квадратичный член приближения (27). Зависимости вида (27) для энталпий образования  $F$ -замещенных полиэтилена (г) и энтропий  $Cl$ -замещенных полиэтилена (тв), а также для энталпий и энтропий полимеризации  $F$ - и  $CH_3$ -производных этилена, соответствующих переходам типа (ж)  $\rightarrow$  (тв) и (г)  $\rightarrow$  (тв), в отличие от других рассмотренных в табл. 5 зависимостей мало отличаются от линейной. Линейный характер соотношения (27) возможен только при условии, если  $\Delta^2_{1,1}\varphi(0, 0) = \Delta^2_{2,0}\varphi(0, 0) = 0$ . В этом частном случае существует простая аддитивная зависимость свойства от степени замещения:

$$\varphi(m_1, m_2) = \varphi_0 + \varphi_1 l \quad (28)$$

Аналогичный вид приближения используется, например, в методе инкрементов С—С-связей Сабо [41].

В том случае, если сопоставляются свойства ряда производных полиэтилена двух типов замещения  $[-CH_{2-m_1-n_1}X_{m_1}Y_{n_1}-CH_{2-m_2-n_2}X_{m_2}Y_{n_2}-]$ — (А) и  $[-CH_{2-m_1}X_{m_1}-CH_{2-m_2}X_{m_2}-]$ — (Б), для которых переменным фактором является лишь вид заместителя  $X$ , а числа замещения  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  и вид заместителя  $Y$  зафиксированы, то можно, исходя из соотношения (27), предположить простую линейную связь между свойствами соответствующих членов этих рядов

$$\varphi_A(X) = \Delta\varphi_{A,B}^0 + \varphi_B(X) \quad (29)$$

поскольку

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{A,B}^0 = \varphi_A(0) - \varphi_B(0) + (\varphi_{1,A}^A - \varphi_{1,B})l + (\varphi_{2,A} - \varphi_{2,B})l^2 + \\ + m_1m_2(\varphi_{3,A} - \varphi_{3,B}) = \text{const} \end{aligned}$$

Выражение (29) воспроизводит правило постоянных разностей для свойств однотипных веществ, данное Карапетьянцем [13]. Применимость его к виниловым полимерам проверялась в работе [40] с помощью парного корреляционного анализа [20]. При рассмотрении соотношений между термодинамическими параметрами ( $\Delta H^0_{\text{обр}}(298)$ ,  $S^0(298)$ ) двух групп виниловых полимеров вида  $[-CH_2-C(CH_3)X-]$ — и  $[-CH_2-CHX-]$ — с различными заместителями  $X$  (Н,  $CH_3$ ,  $COOH$ ,  $COOCH_3$  и  $C_6H_5$ ) было найдено [40], что они линейны с доверительной вероятностью  $P \geq 0,999$  и вероятной погрешностью корреляции  $\alpha \leq 0,1\%$ . Коэффициенты линейной корреляции для них находятся в пределах  $0,98 \div 0,99$ . Такого рода соотношения также позволяют в ряде случаев оценить значения термодинамических параметров, для которых либо ранее не производилось, либо было затруднено получение экспериментальных данных.

Особого внимания заслуживает применение интерполяционного метода при рассмотрении зависимости термодинамических и кинетических параметров реакций полимеризации производных этилена формулы  $CH_{2-m_1}X_{m_1} = CH_{2-m_2}X_{m_2}$  от числа и вида заместителей  $X$ . Применительно к реакциям полимеризации уравнения (26) и (27) могут быть записаны в аналогичном виде как для термодинамических, так и для кинетических параметров реакции, так как число и вид заместителей в расчете на один прореагировавший или активированный моль мономера в данном процессе не меняются.

Параболическая функция (27) достаточно хорошо описывает зависимости энталпии и энтропии полимеризации F-, Cl- и CH<sub>3</sub>-замещенных этилена от числа *l* (см. табл. 6). На основании полученных таким образом зависимостей  $\Delta H^0_{\text{пол.}} = f(l)$  и  $\Delta S^0_{\text{пол.}} = \varphi(l)$  (табл. 6) авторы [40] показали, что протекание полимеризации для производных этилена, содержащих три (тем более четыре) заместителя типа Cl и CH<sub>3</sub>, термодинамически невыгодно уже при комнатной температуре (298 К), так как  $\Delta G^0_{\text{пол.}} = \Delta H^0_{\text{пол.}} - 298 \cdot \Delta S^0_{\text{пол.}} > 0$ . При более высоких температурах термодинамический запрет для полимеризации этих систем становится еще более строгим. Что же касается F-замещенных этилена, то, судя по известным экспериментальным данным (см. обзоры [16, 46]) и данным табл. 6, полимеризационный процесс для них термодинамически разрешен при всех степенях замещения этилена, поскольку различным значениям *l* (1, 2, 3, 4) отвечают большие отрицательные величины  $\Delta G^0_{\text{пол.}}$ .

Представляет интерес также попытка использования метода конечных разностей для количественного описания кинетических параметров такого сложного по своей природе процесса, как термическое разложение винилового ряда, связанное с разрывом основных цепей [44, 52]. Величины энергии активации ( $E_a^*$ ) и температуры полураспада ( $T_{\text{пр.}}$ ) ряда F- и CH<sub>3</sub>-замещенных полиэтилена [52] описываются параболической функцией (27) (табл. 6) с точностью до нескольких процентов, отвечающей экспериментальной погрешности определения этих величин. Из данных табл. 5 и 6 видна симбатность зависимостей  $E_a^*$  и  $T_{\text{пр.}}$  от *l* в случае одного и того же заместителя. Наблюдаемый при этом характер изменения термической устойчивости полимеров с увеличением *l* в основном подтверждает выводы, полученные в [40] при рассмотрении термодинамики полимеризации F- и CH<sub>3</sub>-замещенных этилена.

Таким образом, метод разностного интерполирования дает вполне правильное представление о характере изменений свойств простейших полимерных систем в зависимости от числа и вида боковых заместителей в цепи.

## 6. Термодинамические свойства полигетероариленов

Рассмотренные выше методы моделирования могут быть с успехом применены для расчета термодинамических параметров не только простых по химической структуре полимеров, но и таких сложных систем как полигетероарилены [19]. Попытки точного определения теплот образования этих поликонденсационных полимеров непосредственно с помощью калориметрии сжигания, как правило, наталкиваются на серьезные трудности [82—88]. В то же время применение реакционной калориметрии также не всегда может достигать этой цели [18, 19] вследствие сложного характера синтеза указанных объектов (иногда многоступенчатого процесса). Благодаря конкуренции основного процесса поликонденсации исходных реагентов с различными побочными направлениями реакции, многие из жесткоцепных полигетероариленов имеют «разнозвенную» структуру макромолекул, т. е. содержат заметное количество химически дефектных фрагментов структуры [19, 89, 90]. Например, в случае двухстадийного синтеза полигетероариленов, при котором в качестве исходных реагентов используются полифункциональные амины и диангидриды (хлорангидриды) ди- или тетракарбоновых ароматических кислот, конечными продуктами поликонденсации являются обычно неплавкие и нерастворимые вещества, содержащие сложные комбинации фрагментов начальных, промежуточных и конечных полимерных структур [89, 90]. По этой причине полученные экспериментальными методами термодинамические характеристики полигетероариленов требуют обычно более основательных проверок с помощью феноменологических расчетных методов, чем аналогичные характеристики других менее сложных полимеров.

В настоящее время расчеты термодинамических свойств полигетероариленов осуществлены пока только в одной работе [19] с помощью ме-

ТАБЛИЦА 7

## Энталпии образования полигетероариленов, кДж/моль

Корреляцион- ная пара ( $\Pi_i$ , $M_i$ )	Фаза	$\Delta H_{\text{обр}}^0$ (298, $M_i$ )	$\Delta H_{\text{обр}}^0$ (298, $\Pi_i$ )	$\Delta H_{\text{обр}}^0$ (298, $\Pi_i$ )	Метод
		моделирование [19]	опыт	опыт	
(III)	ж. ам.-кр. кр.	—201,7 [82]	—312,1	—307,9 [82]	P
(IV)	ж ам.-кр.	39,7 [84]	52,3	65,7 [83] 110,9 [84]	P
	кр.	—9,6 [83]	—36,8	—	—
(V)	ж ам.-кр. кр.	—	—	—1039,3 [85]	P
(VI)	ж ам.-кр. кр.	—907,9 [85]	—1018,4	—	—
	—	—	—	199,6 [86]	P
(VII)	ж ам.-кр. кр.	—481,2 [87]	—1184,9	—935,5 [87, 88]	СГ
(VIII)	ж ам.-кр. кр.	—	—	270,3 [87, 88]	СГ+Д
	—	—	—	—	—
(IX)	ж ам.-кр. кр.	75,7 [82]	—34,7	6,7 [82]	P+Д
(X)	ж ам.-кр.	324,7 [84]	621,7	641,0 [83]; 709,2 [84]	P+Д
	кр.	296,6 [84]	575,3	—	—
(XI)	ж ам.-кр. кр.	433,5 [84]	769,0	795,4 [86]	P+Д
	—	—	—	—	—
	399,2 [84]	719,6	—	—	—

*Обозначения.* СГ — калориметрия сжигания, СГ+Д — метод сжигания созместно с изучением давления дегидратации, Р — реакционная калориметрия, Р+Д — метод реакционной калориметрии совместно с изучением давления дегидратации.

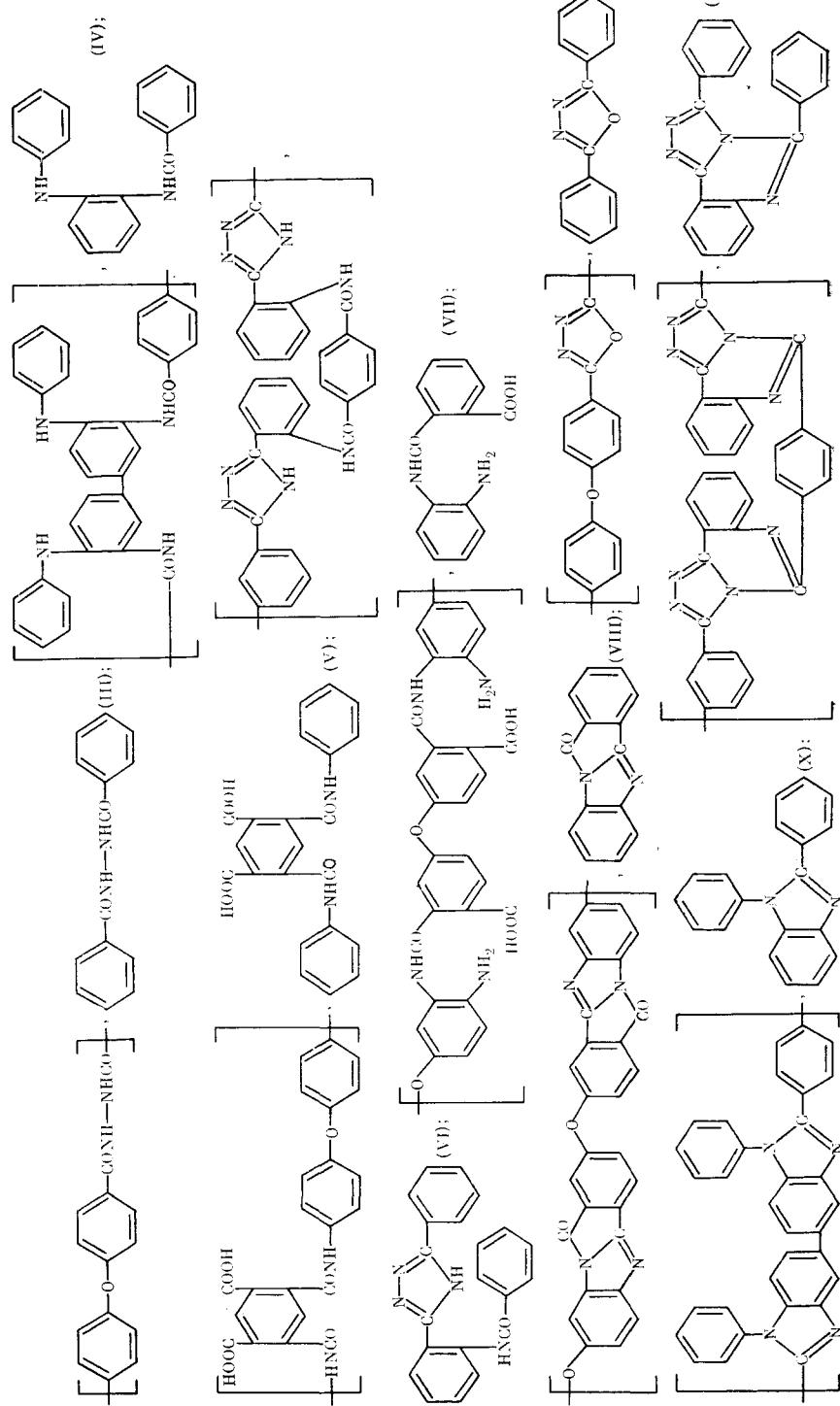
тода линейной корреляции свойств в системах модель — полимер (см. табл. 7). При определении энталпий образования полигетероариленов в этой работе был применен простейший вариант корреляционного метода — правило постоянных разностей свойств однотипных полимеров ( $\Pi_i$ ) и модельных веществ ( $M_i$ ), согласно которому в выражении

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 (298, \Pi_i) = \Delta (\Delta H_{\text{обр}}^0) + \beta \cdot \Delta H_{\text{обр}}^0 (298, M_i) \quad (30)$$

принято  $\beta = 1$  и  $\Delta (\Delta H_{\text{обр}}^0) = \text{const}$  (соответствует постоянному инкременту концевых групп  $R^1$  и  $R^2$  моделей  $M_i$ ).

Выше уже указывалось, что этот подход в случае виниловых полимеров дает вероятную ошибку корреляции меньше 1%. При таком подходе расчет энталпии образования индивидуального полигетероарилена можно осуществить, зная лишь разность теплоты образования  $\Delta (\Delta H_{\text{обр}}^0)$  для эталонной пары полимер — модель и теплоту образования соответствующей полигетероарилену модели. В качестве опорных пар авторы работ [19] выбрали различные производные поли-*n*-фенилена и соответствующие им ароматические модельные соединения, в качестве моделей полигетероариленов — соединения, изученные термохимически в работах [82—88], причем данные для самого поли-*n*-фенилена получали в [19] по методу экстраполяции свойств в полимераналогичном ряду соединений с  $n = 1, 2, 3$ .

Результаты подобных расчетов представлены в табл. 7, где использованы следующие обозначения корреляционных пар полимер — модель ( $\Pi_i, M_i$ ):



Как полагают авторы [19], на основе сопоставления рассчитанных таким образом по методу моделирования и найденных экспериментально теплот сгорания и образования полигетероариленов можно не только отбраковывать некоторые ошибочные экспериментальные данные, но и вместе с тем оценивать степень дефектности химической структуры изученных полимеров. Следует однако заметить, что обе эти задачи имеют решение только тогда, когда существуют достаточно надежные термохимические данные для индивидуальных соединений, моделирующих повторяющиеся фрагменты структуры полигетероариленов, поскольку точность расчетных характеристик полимеров определяется прежде всего точностью экспериментальных данных для самих моделей.

В табл. 7 сопоставлены экспериментальные [82—88] и расчетные [19] значения энталпии образования девяти полигетероариленов. Результаты расчетов относятся к двум предельным фазовым состояниям полимеров — жидкому (три полимера) и кристаллическому (девять полимеров), а экспериментальные величины во всех случаях относятся к неопределенному аморфно-кристаллическому состоянию, которое для подобных полимеров чаще всего отвечает аморфной структуре образца и обозначается авторами работ [82—88] как твердая или конденсированная фаза. В случае трех указанных полигетероариленов из девяти представленных в табл. 7 (№ 2, 8, 9) расхождения экспериментальных [83, 85, 86] и расчетных [19] теплот образования для соответствующих жидкно-аморфных состояний находятся в узком интервале (13÷26 кДж/моль), который мало отличается от области экспериментальных погрешностей теплот образования этих полимеров.

Однако два дополнительных экспериментальных результата [84], приведенные в табл. 7 для поли-(N-терефталоил-бис-(N'-o-фенилендиамина)) (№ 2) и поли-(2,2'-(n-фенилен)-1,1'-дифенил-5,5'-дibenзимида-зола) (№ 8), вряд ли можно считать верными, как это можно видеть из сопоставления их с экспериментальными данными [83] и результатами расчета. Во всех остальных случаях данные метода моделирования относятся только к кристаллическому полимеру, а экспериментальные величины — к неопределенному аморфно-кристаллическому состоянию. По этой причине возникают некоторые трудности при их сравнении. Конечно, указанные трудности можно частично обойти, если с помощью эмпирического правила Бонди ( $\Delta H_{пл}^0/T_{пл} = 12,55 + 0,46 \cdot V_m$ , где  $V_m$  — объем молекулы) оценить теплоты плавления моделей и затем с помощью (30) произвести грубую оценку соответствующих теплот плавления полимеров. Для рассматриваемой группы из девяти полигетероариленов по этой оценке изменение теплот плавления соответствует интервалу 40÷80 кДж/моль. Поскольку для четырех полимеров из девяти (№ 1, 3, 4, 7, табл. 7) наблюдаемые расхождения экспериментальных и расчетных теплот образования попадают в указанный интервал, соответствующие отклонения, вероятно, можно объяснить влиянием неодинаковых фазовых состояний сравниваемых полимеров, причем в случае полигидразида (№ 1) и поли-(n,n'-дифенилоксид)пиromеллитамидокислоты (№ 3) относительно небольшие расхождения данных характеристик могут свидетельствовать даже о некоторой упорядоченности реальных полимерных структур.

Поскольку в случае поли-o-аминоамидокислоты (№ 5) и пиррона (№ 6) величины расхождений экспериментальных и расчетных энталпий образования в несколько раз (3—4 раза) превышают верхний предел указанного выше интервала теплот плавления, авторы [19] связывали их уже с влиянием неучтенной химической дефектности на свойства реальных полимерных структур. Это обстоятельство было использовано ими даже для оценки степени дефектности химической структуры поли-o-аминоамидокислоты. Исходя из теплоты сгорания образца реальной поли-o-аминоамидокислоты, найденной авторами [87, 88], и теплот сгорания (образования), рассчитанных по методу моделирования для индивидуальных поли-o-аминоамидокислоты и поли-o-аминоамида (основного типа химических дефектов исходного полимера), в ра-

боте [19] была сделана приблизительная оценка содержания в реальном полимерном образце дефектных структурных элементов. Оказалось, что содержание в образце основных гомополимерных звеньев составляло всего 70 масс.%, а «посторонних» звеньев поли-*o*-аминоимида — 30 масс.%.

Сравнивая различные экспериментальные пути определения энталпий образования полигетероариленов с помощью данных табл. 7, можно видеть, что наиболее надежный способ определения этой характеристики для полимеров, синтезированных в результате одноэтапного процесса поликонденсации, — калориметрическое изучение реакций синтеза данных объектов. Калориметрия сжигания дает в данном случае уже менее надежные результаты. Для тех полигетероариленов, которые являются продуктами термической циклодегидратации исходных поликонденсационных полимеров (двухэтапный синтез), лучшие результаты дает двухэтапный прием термодинамических исследований, исключающий применение на первом этапе калориметрии сжигания. По этой причине в ряде работ [82, 83, 86] на первом этапе с целью оценки теплоты образования исходного полифункционального полимера авторы были вынуждены калориметрически изучать процесс синтеза полимера, а также термодинамические характеристики соответствующих реагентов. На втором этапе определялась температурная зависимость давления циклодегидратации исходного полимера, что позволяло найти энталпию процесса циклодегидратации. Величина энталпии образования конечного продукта определялась затем с помощью цикла Гесса с учетом энталпий промежуточных процессов.

Таким образом, рассмотренный выше материал показывает, что в настоящее время наряду с традиционными классическими феноменологическими методами расчета термодинамических свойств полимеров с успехом могут быть использованы методы моделирования их на основе данных, полученных для низкомолекулярных аналогов. Различные варианты этих методов (метод линейных корреляций свойств, метод разностного интерполирования свойств замещенных полимеров и некоторые варианты метода экстраполяции свойств в полимераналогичных рядах соединений) являются достаточно точными и универсальными.

На основе указанных методов можно успешно прогнозировать термодинамические параметры не только простых по своей химической структуре полимеров, но и относительно сложных полисопряженных структур, ароматических полимеров и полигетероариленов, к которым пока не удается применить какие-либо другие известные подходы. Методы моделирования могут быть использованы также для расчета прочности связей в макромолекулах полимера и прогнозирования их термической стабильности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bernstein H. J. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 140; 1952, v. 20, p. 263.
2. Allen J. L. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1039.
3. Skinner H. A., Pilcher G. Quart. Rev., 1964, v. 17, p. 264.
4. Skinner H. A., Pilcher G. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 75.
5. Татевский В. М., Папулов Ю. Г. Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 489.
6. Dainton F. S., Ivin K. I. In: Experimental Thermochemistry. New York: Wiley Intersci., 1962.
7. Laidler K. J. Canad. J. Chem., 1956, v. 34, p. 626; Lovering E. G., Laidler K. J. Ibid., 1960, v. 38, p. 2367.
8. Cox J. D. Tetrahedron, 1962, v. 18, p. 1337; 1963, v. 19, p. 1175.
9. Benson S. W., Buss J. H. J. Chem. Soc., 1958, v. 28, p. 546.
10. Татевский В. М., Степанов Н. Ф., Яровой С. С. Вестн. МГУ. Химия, 1964, № 5, с. 3.
11. Somayajla G. R., Kudchadker A. P., Zwolinski B. J. Ann. Rev. Phys. Chem., 1965, v. 16, p. 2133.
12. Грикина О. Е., Степанов Н. Ф., Татевский В. М., Яровой С. С. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 575.
13. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965.
14. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. М.—Л.: Химия, 1967.
15. Павлинов Л. И., Коршак В. В., Русанов А. Л. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 385.

17. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
18. Марченко Г. Н. В кн.: Стереохимические свойства полимерной основы, конформация и реакционная способность макромолекул. Тезисы докл. Всесоюз. симп. Фрунзе, 1976.
19. Павлинов Л. И., Русанов А. Л., Папулова Л. В., Плиева Л. Х., Коршак В. В. Свойства веществ и строение молекул. Межвуз. сб. Калинин: Изд. КГУ, 1975, с. 47.
20. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976, с. 49.
21. Rossini F. D., Kun Li, Arnett R. L., Epstein M. B., Ries R. B., Bitter L. P., Lunch J. M. *J. Phys. Chem.*, 1956, v. 60, p. 1400.
22. Smitenberg J., Mulder D. *Rec. Trav. Chim.*, 1948, v. 67, p. 813.
23. Starkweather H. W. *SPE Trans.*, 1965, v. 5(1), p. 5.
24. Allen G., Gee G., Wilson G. J. *Polymer*, 1960, v. 1, p. 456.
25. Phillips M. C., Riddiford A. C. J. *Colloid Interface Sci.*, 1966, v. 22, p. 149.
26. Geczy J. *Makromol. Chem.*, 1966, B, 90, S. 161.
27. Hobin T. P. *Europ. Polym. J.*, 1969, v. 5, № 3, p. 361.
28. Россини Ф. Д. В кн.: Химия двигателя внутреннего сгорания. Т. 1. Химические основы работы двигателя. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, гл. 2.
29. Person W. B., Pimentel G. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, p. 532.
30. Billmeyer F. W. *J. Appl. Phys.*, 1957, v. 28, p. 1114.
31. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир, 1964, с. 127.
32. Prosen E. J., Johnson W. H., Rossini F. D. *J. Res. Natl Bur. Stand. USA*, 1946, v. 37, p. 51.
33. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
34. Roberts D. E., Jessup R. S. *J. Res. Natl Bur. Stand. USA*, 1951, v. 46, p. 11.
35. Muller A., Lonsdale K. *Acta Cryst.*, 1948, v. 1, p. 129.
36. Schaeerer A. A., Bayle G. G., Marzce W. H. *Rec. Trav. Chim.*, 1956, v. 75, p. 513.
37. Piper S. H. *J. Chem. Soc.*, 1925, v. 127, p. 2194.
38. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
39. Вундерлих В., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
40. Павлинов Л. И., Папулова Л. В., Мирошниченко Е. А., Лебедев Ю. А., Степаньян А. Е. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 143.
41. Szabo Z. *Madyar tud. acad. kem. tud. oszt. kozl.*, 1958, v. 10, p. 51.
42. Папулов Ю. Г. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 1052.
43. Ван Кревелен Д. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
44. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
45. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe J. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (NBS Circular 500)*. Wash.: Government Printing, 1952.
46. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Тр. по химии и хим. технология (Горький), 1972, вып. 2(31), с. 68.
47. Joshi R. M. *Indian J. Chem.*, 1964, v. 2, p. 125.
48. Wunderlich B. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 2078.
49. Dainton F. S., Evans D. M., Hoare F. E., Melia T. P. *Polymer*, 1962, v. 3, p. 297.
50. Furukawa G. T., Reilly M. L. *J. Res. Natl Bur. Stand. USA*, 1965, v. 56, p. 285.
51. Furukawa G. T., McKoskey K. E., King G. J. *Ibid.*, 1953, v. 49, p. 273.
52. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
53. Jessup R. S. *J. Chem. Phys.*, 1948, v. 16, p. 661.
54. Parks G. S., Mosley J. R. *Ibid.*, 1949, v. 17, p. 691.
55. Parks G. S., Mosher H. P. *J. Polymer Sci.*, 1963, v. A1, p. 1979.
56. Bywater S. *Canad. J. Chem.*, 1957, v. 35, p. 552.
57. Dreisbach R. R. *Physical Properties of Chemical Compounds Advances in Chemistry. Series 15*. Wash.: Amer. Chem. Soc., 1955, p. 22.
58. Nelson R. A., Jessup R. S., Roberts D. E. *J. Res. Natl Bur. Stand. USA*, 1952, v. 48, p. 275.
59. Jessup R. S., Cummings A. D. *Ibid.*, 1934, v. 13, p. 357; 1938, v. 20, p. 589.
60. Roberts D. E., Walton W. W., Jessup R. S. *Ibid.*, 1947, v. 38, p. 627.
61. Sinke G. C., Stull D. R. *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 397.
62. Good W. D., Lacina J. L., De Prater B. L., McCullough J. P. *Ibid.*, 1964, v. 68, p. 579.
63. Scott D. W., Good W. D., Waddington G. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 245.
64. Lovering E. G., Leidler K. J. *Canad. J. Chem.*, 1962, v. 40, p. 26.
65. Skinner H. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1964, v. 15, p. 449.
66. Joshi R. M., Zwolinsky B. J. *J. Polymer Sci.*, 1965, v. B3, p. 779.
67. Holmes W. S. *Trans. Faraday Soc.*, 1962, v. 58, p. 1916.
68. Wilhoit R. C., Shiao D. J. *Chem. Eng. Data*, 1964, v. 9, p. 595.
69. Green J. H. S. *Quart. Rev.*, 1961, v. 15, p. 25.
70. Wiberg K. B., Bartley W. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 3980.
71. Dainton F. S., Delvin T. R. E., Small P. A. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, v. 51, p. 1710; 1953, v. 51, p. 1717.
72. Evans A. G., Tyrrell E. J. *J. Polymer Sci.*, 1947, v. 2, p. 387.
73. Joshi R. M. *Makromol. Chem.*, 1962, v. 55, p. 35.
74. Joshi R. M. *J. Polymer Sci.*, 1962, v. 56, p. 313.
75. Joshi R. M. *Ibid.*, 1962, v. 60, p. 556.
76. McCurdy K. G., Leidler K. J. *Canad. J. Chem.*, 1964, v. 42, p. 818; 1963, v. 41, p. 1867.
77. Joshi R. M. *Makromol. Chem.*, 1962, v. 53, p. 33.
78. Bawn C. E., Bell R. M., Ledwith A. *Polymer*, 1965, v. 6, p. 95.

79. *Fontana C. M., Kidder C. E.* J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 3745.
80. *Evans A. G., Polanyi M.* Nature, 1943, v. 152, p. 738.
81. *Roberts D. E.* J. Res. Natl Bur. Stand. USA, 1950, v. 44, p. 221.
82. *Карякин Н. В., Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Камелова Г. П., Берестнева Г. Л., Астафьев С. А., Коршак В. В.* Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 1888.
83. *Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Мочалов А. Н., Сапожников В. Н.* Там же, 1974, т. 16А, с. 691.
84. *Сапожников В. Н.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск: НИИХИ, 1978.
85. *Карякин Н. В., Бажан Н. Г., Сапожников В. Н., Швецова К. Г., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Зимин Ю. Б., Коршак В. В.* Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 1541.
86. *Карякин Г. В., Сапожников В. Н., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Рабинович И. Б., Коршак В. В.* Тр. по химии и хим. технологии (Горький), 1973, вып. 1, с. 65.
87. *Мочалов А. Н.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1974.
88. *Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Павлинов Л. И., Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д.* Докл. АН СССР, 1971, т. 198, с. 597.
89. *Коршак В. В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, с. 376.
90. *Коршак В. В.* Успехи химии, 1973, т. 42, с. 695.

**Калининский государственный  
университет**