

Л. И. ПАВЛИНОВ, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ  
О МЕТОДЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ В ТЕРМОХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Сравнительные термодинамические методы расчета, широко используемые в химии индивидуальных соединений <sup>(1)</sup>, не получили достаточного развития в химии полимеров. Например, до сих пор не выяснены пределы применимости к полимерам принципа полилинейности (п.п.л.) <sup>(2)</sup>, не доказана применимость к ним закономерностей, подобных полученным для сходных рядов индивидуальных низкомолекулярных соединений <sup>(3)</sup>. Данное сообщение посвящено доказательству применимости этих принципов к полимерам.

Для определения термодинамических параметров полимеров нами был выбран метод моделирования, суть которого состоит в подборе и изучении термодинамических параметров индивидуальных соединений, моделирующих строение макромолекулярных цепей. При этом термодинамические данные, отвечающие модели, становятся основой для расчета аналогичных свойств полимера. Подобный расчет можно выполнить, используя определенную связь между термодинамическими параметрами полимера и модельного соединения:

$$\Phi_{\Pi} = f(\Phi_{\text{м}}, \dots, X_i \dots), \quad (1)$$

где  $\Phi_{\Pi}$  и  $\Phi_{\text{м}}$  — величины термодинамических свойств ( $\Delta H^{\text{обр}}$ ,  $\Delta H^{\text{сг}}$ ,  $C_p$ ,  $S$ ,  $\Delta G$  и т. д.) полимера и модельного соединения, а  $X_i$  — величины других термодинамических параметров, определенных для выбранной пары. Однако практическое использование выражения (1) для определенной пары полимер-модельное соединение затруднено вследствие отсутствия данных, необходимых для расчета. Поэтому нами был выбран графический метод, применение которого требует наличия корреляционной зависимости (1) для сходных рядов полимеров и модельных соединений.

Согласно п.п.л. <sup>(2)</sup>, должна существовать линейная зависимость между двумя функциями:  $f(X, Y_1, Z_1, \dots)$  и  $f(X, Y_0, Z_0, \dots)$ , где  $Y_1, Z_1$  и  $Y_0, Z_0$  — 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 п.п.л. к термодинамическим функциям какого-либо полимера приводит к выражению

$$\Phi_{\Pi}(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots) = \Phi_{\text{м}}^0(X_1^0, X_2^0, \dots, X_i^0, \dots) + \sum_i X_i' + \alpha \sum_{i \neq j} X_i' X_j' + \alpha^2 \sum_{i \neq j \neq k} X_i' X_j' X_k' + \dots, \quad (2)$$

где  $X_i', X_j', \dots$  — структурные параметры, зависящие соответственно только от аргументов  $X_i, X_j, \dots$ ;  $X_1^0, X_2^0, \dots$  — какие-нибудь стандартные значения аргументов;  $\alpha$  — постоянная.

Если все величины типа  $X_i'$  постоянны, кроме  $X_j'$ , которую условимся считать зависящей от природы заместителя или группы заместителей в повторяющемся звене полимера, то получим

$$\Phi_{\Pi, j} = \Phi_{\Pi, 0} + a_{\Pi} X_j', \quad (3)$$

где  $\Phi_{\Pi, 0}$  и  $a_{\Pi}$  — постоянные, зависящие от параметров типа  $X_j$ , связанных с факторами, воздействие которых на  $\Phi_{\Pi}$  остается неизменным (например, структурные элементы, составляющие элементарные звенья полимеров). Индекс  $\Pi$  означает первую комбинацию постоянных факторов.

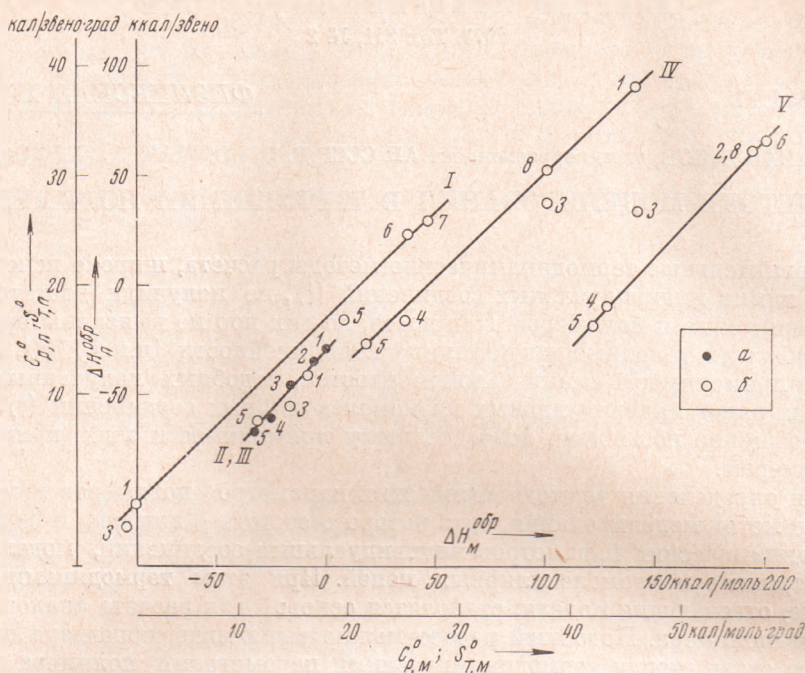


Рис. 1. Соотношение между термохимическими параметрами полимеров  $[-CH_2-CX_1X_2-]_n$  (II) и мономеров  $(CH_2=CX_1X_2)$  (M) винилового ряда в конденсированном состоянии. Коррелируемые параметры:

I —  $\Delta H_{298}^{обр}$  К; II —  $C_{p,100}^0$  К (а); III —  $S_{100}^0$  К (б); IV —  $C_{p,300}^0$  К;

V —  $S_{300}^0$  К. I —  $X_1 = CH_3, X_2 = COOCH_3$ ; 2 —  $X_1 = H, X_2 = COOCH_3$ ; 3 —  $X_1 = CH_3, X_2 = COOH$ ; 4 —  $X_1 = H, X_2 = CN$ ; 5 —  $X_1 = H, X_2 = Cl$ ; 6 —  $X_1 = H, X_2 = C_6H_5$ ; 7 —  $X_1 = H, X_2 = COOH$ ; 8 —  $X_1 = H, X_2 = OCOCH_3$

Переходя к модельным соединениям, мы можем рассматривать изменения той же величины  $X_j'$  при условии каких-то других закрепленных значений остальных величин типа  $X_i'$ :

$$\Phi_{m,j} = \Phi_{m,0} + a_m X_j' \quad (4)$$

Индекс m означает вторую комбинацию постоянных факторов.

Исходя из (3) и (4), получаем

$$\Phi_{p,j} = A + B \Phi_{m,j}, \quad (5)$$

где

$$A = \Phi_{p,0} - \frac{a_{II}}{a_M} \Phi_{m,0}, \quad B = \frac{a_{II}}{a_M},$$

откуда следует, что величины  $\Phi_{p,j}$  и  $\Phi_{m,j}$  линейно зависят друг от друга, т. е. образуют так называемый корреляционный ряд. Следует отметить, что данный вывод относится к так называемым однородным взаимодействиям, при которых изменение строения заместителя приводит к изменению какого-либо одного свойства системы.

Применимость уравнения (5) была подвергнута проверке на ряде серий полимер — модельное соединение. На рис. 1 показаны корреляционные зависимости для некоторых мономеров и полимеров винилового ряда, где в качестве коррелируемых термодинамических функций выбраны  $\Delta H^{обр}$ ,  $C_p$  и  $S^0$ . Как видно, для большинства рассмотренных коррелируемых функций коэффициент корреляции  $r > 0,95$ , что указывает на подтверждение данного уравнения экспериментальными результатами (2).



Таблица 1

Стандартные термомеханические характеристики ПСС и их модельных соединений

| № п.п. | ПСС | $-\Delta H_{\Pi}^{\text{сг}}$ | $\Delta H_{\Pi}^{\text{обр}}$ | № п.п.                | Модельное<br>соединение                                                                    | Агрег.<br>состояние | $-\Delta H_{\text{м}}^{\text{сг}}$                                         | $\Delta H_{\text{м}}^{\text{обр}}$                                                                  |
|--------|-----|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|        |     | ккал/звено                    |                               |                       |                                                                                            |                     | ккал/моль                                                                  |                                                                                                     |
| 1      |     | 266,0<br>(7)                  | 8,6<br>(7)                    | 1<br>1'               | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                                  | г.<br>ж.            | 337,234 <sup>(8)</sup><br>—                                                | 12,496 <sup>(8)</sup><br>9,259 <sup>(8)</sup><br>(169,44° K)<br>8,459 <sup>(8)</sup><br>(103,95° K) |
| 2      |     | 672,2*                        | -3,2*                         | 1''<br>2<br>2'<br>2'' |                                                                                            | г.<br>ж.<br>т.      | 751,40 <sup>(8)</sup><br>744,48 <sup>(8)</sup><br>—                        | 7,87 <sup>(8)</sup><br>1,16 <sup>(8)</sup><br>0,36 <sup>(8)</sup><br>(138,07° K)                    |
| 3      |     | 978,0<br>(11)                 | 20,6<br>(11)                  | 3<br>3'<br>3''        | $\text{CH}=\text{CH}_2$<br>$\text{C}_6\text{H}_5$                                          | г.<br>ж.<br>т.      | 1060,90 <sup>(8)</sup><br>1050,51 <sup>(8)</sup><br>1047,80 <sup>(9)</sup> | 35,22 <sup>(8)</sup><br>24,83 <sup>(8)</sup><br>22,19 <sup>(9)</sup>                                |
| 4      |     | 1696,7<br>(11)                | 38,4<br>(11)                  | 4                     | $\text{C}_6\text{H}_5$<br>$\text{CH}=\text{CH}$<br>$\text{C}_6\text{H}_5$                  | г.<br>ж.<br>т.      | 1775,1 **<br>1764,6 **<br>1759,9 <sup>(10)</sup>                           | 48,5 **<br>38,0 **<br>33,3 <sup>(10)</sup>                                                          |
| 5      |     | 1902,9<br>(11)                | 56,5<br>(11)                  | 5                     | $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$<br>$\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5$ | г.<br>ж.<br>т.      | 2049,0 **<br>2036,5 **<br>2031,6 <sup>(10)</sup>                           | 66,0 **<br>53,5 **<br>48,6 <sup>(10)</sup>                                                          |

\* Результаты данной работы.

\*\* Оценены графически (рис. 3).

Наблюдающиеся отклонения от линейности, т. е. от принципа постоянной разности (например, метакриловая кислота), обусловлены такими факторами, как различные энергии деформации, резонанса и межмолекулярного взаимодействия в парах мономер — полимер<sup>(4)</sup>. Следует отметить, что заниженные значения  $r$  могут объясняться и тем, что выбранные мономеры лишь в первом приближении моделируют макромолекулярные цепи. Значительно лучшая корреляция была получена при использовании в качестве модельных соединений гидрированных мономеров (рис. 2). Данные по  $\Delta H^{\text{обр}}$  и  $S^0$  взяты из<sup>(4-6)</sup>. Хорошая корреляция была получена и при рассмотрении ряда более сложных соединений — полисопряженных систем (ПСС) и соответствующих модельных соединений (табл. 1). Данные, необходимые для расчета, взяты из<sup>(7-11)</sup>.

Применение п.п.л. к данному ряду ПСС при использовании в качестве коррелируемого свойства  $\Delta H^{\text{обр}}$  и  $\Delta H^{\text{сг}}$  указывает на наличие трех корреляционных линейных зависимостей, отвечающих трем фазовым состояниям (кристаллическому, жидкому и газообразному) модельных соединений. Приведенные в табл. 1 данные относятся к полимерам, находящимся в аморфном стеклообразном состоянии. Все три уравнения имеют корреляционные коэффициенты:  $r > 0,99$  для  $\Delta H^{\text{сг}}$  и  $r \geq 0,97$  для  $\Delta H^{\text{обр}}$ .

Как видно из рис. 1 и 2, при одинаковых агрегатных состояниях исследуемых полимеров и модельных соединений тангенсы углов наклона пря-

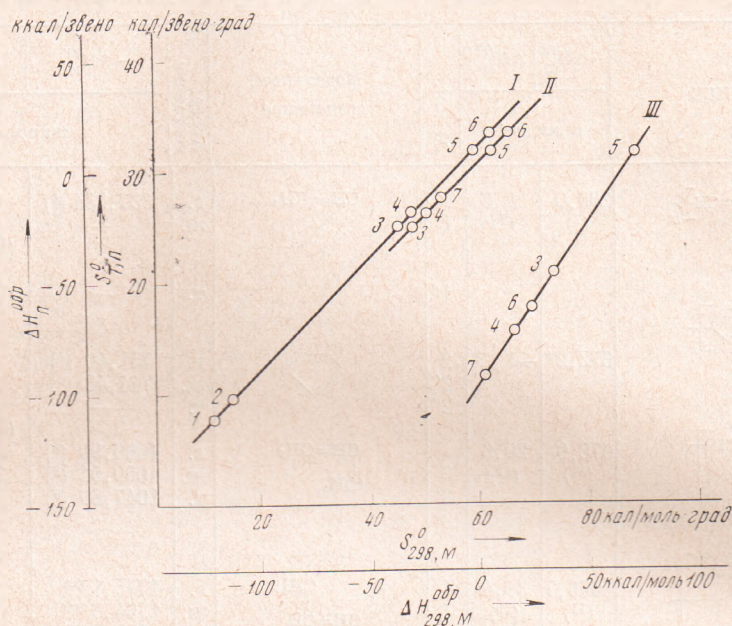


Рис. 2. Соотношение между термодинамическими параметрами полимеров  $[-CH_2-CX_1X_2-]_n$  (П) и гидрированных мономеров  $(CH_3-CHX_1X_2)$  (М). I, II —  $\Delta H_{298}^{обр}$  К; III —  $S_{298}^0$  К. I — отвечает жидкому агрегатному состоянию гидрированных мономеров, а II и III — газообразному. 1 —  $X_1 = H$ ,  $X_2 = COOH$ , 2 —  $X_1 = CH_3$ ,  $X_2 = COOCH_3$ ; 3 —  $X_1 = X_2 = Cl$ ; 4 —  $X_1 = H$ ,  $X_2 = Cl$ ; 5 —  $X_1 = H$ ,  $X_2 = C_6H_5$ ; 6 —  $X_1 = H$ ,  $X_2 = CN$ ; 7 —  $X_1 = X_2 = H$

мых, выражающих корреляционные зависимости, близки к 1, что находится в согласии с принципом равных разностей (<sup>1</sup>, <sup>3</sup>); при различных агрегатных состояниях полимеров и модельных соединений эта величина значительно отличается от 1.

Рассмотренный метод моделирования позволяет успешно прогнозировать различные термодинамические функции полимеров, исходя из соответствующих функций модельных соединений; такая возможность представляет собой интерес при рассмотрении сложных полимерных систем, синтез которых связан со значительными экспериментальными трудностями.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва  
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического волокна  
Калинин

Поступи.  
13 XI 19

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М., 1970.
- <sup>2</sup> В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, М.—Л., 1967.
- <sup>3</sup> М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», 1965.
- <sup>4</sup> К. Мортимер, Теплоты реакций, прочность связей, М., 1964.
- <sup>5</sup> Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, М., 1971.
- <sup>6</sup> Б. В. Лебедев, Кандидатская диссертация, Горьковский гос. ун-в., Горький, 1967.
- <sup>7</sup> L. Medard, *Memor. Artillerie Francaise*, 28, 416 (1954).
- <sup>8</sup> F. D. Rossini, K. S. Pitzer et al., *Select. Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Pittsburgh, 1953.
- <sup>9</sup> J. W. Richardson, G. S. Parks, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3543 (1939).
- <sup>10</sup> J. Coops, G. J. Hoijtink et al., *Rec. trav. chem., Pays-Bas*, 72, 781 (1953).
- <sup>11</sup> А. А. Берлин, Е. А. Мирошниченко и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 1501.