

Л. И. ПАВЛИНОВ, Л. В. ПАНУЛОВА, Е. А. МИРОШНИЧЕНКО,
Ю. А. ЛЕБЕДЕВ, А. Е. СТЕПАНЬЯН

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАЗНОСТНОГО ИНТЕРПОЛИРОВАНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 V 1975)

В данной работе сделана попытка развить метод разностного интерполирования ⁽¹⁻³⁾ применительно к оценке и прогнозированию свойств полимерных материалов. С этой целью в работе рассмотрены термодинамические свойства соединений винилового ряда.

Согласно методу конечных разностей функция f , зависящая от дискретных значений многих действительных переменных, может быть представлена в виде

$$f(m_1, m_2, \dots, m_N) = f(0, 0, \dots, 0) + \sum_k C_{m_1}^{\lambda_1} C_{m_2}^{\lambda_2} \dots C_{m_N}^{\lambda_N} \Delta_{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N}^{k=\lambda_1+\lambda_2+\dots+\lambda_N} \times \\ \times f(0, 0, \dots, 0), \quad (1)$$

где $f(0, 0, \dots, 0)$ — значение функции при $m_1, m_2, \dots, m_N = 0$, Δf — конечные разности, $C_{m_1}^{\lambda_1} \dots C_{m_N}^{\lambda_N}$ — числа соответствующих сочетаний.

В тех случаях, когда макромолекула полимера представляет собой последовательность однотипных атомных групп, применение формулы (1) к полимерам облегчается. Известно, что свойства таких полимеров, отнесенные к повторяющейся структурной единице, начиная с некоторого не очень высокого молекулярного веса, практически перестают зависеть от длины цепи.

Отдельную полимерную цепочку винилового ряда можно записать в виде $-\text{CH}_2-m_1\text{X}_{m_1}-\text{CH}_2-m_2\text{X}_{m_2}-$, где X — некоторый одновалентный заместитель ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \dots$), m_1, m_2 — число заместителей в элементарном звене ($m_1, m_2=0, 1, 2$). Свойство такого полимера, отнесенное к элементарному звену, может быть представлено в виде функции двух переменных m_1 и m_2 , которые являются «относительными» переменными ⁽⁴⁾. Из (1) в данном случае с точностью до разностей второго порядка имеем

$$P(m_1, m_2) = P(0, 0) + (m_1 + m_2) \Delta_{1,0}^1 P(0, 0) + \\ + \frac{1}{2} [m_1(m_1 - 1) + m_2(m_2 - 1)] \Delta_{2,0}^2 P(0, 0) + (m_1 \cdot m_2) \Delta_{1,1}^2 P(0, 0). \quad (2)$$

Значение $(0, 0)$ отвечает незамещенному полиэтилену,

$$\Delta_{1,0}^1 P(0, 0) = \Delta_{0,1}^1 P(0, 0) = P(1, 0) - P(0, 0); \\ \Delta_{1,1}^2 P(0, 0) = P(1, 1) - 2P(1, 0) + P(0, 0); \quad (3)$$

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

Выражение (2) можно записать в виде

$$P(m_1, m_2) = P_0 + (m_1 + m_2) P_1 + (m_1 + m_2)^2 P_2 + (m_1 \cdot m_2) P_3, \quad (4)$$

где P_0, P_1, P_2, P_3 — линейные комбинации $P(0, 0), \Delta_{1,0}^1 P(0, 0), \Delta_{2,0}^2 P(0, 0), \Delta_{1,1}^2 P(0, 0)$.

Таблица 1

Расчет термодинамических параметров F-, Cl- и CH₃-замещенных полиэтилена в квадратичном приближении *

Свойство	X	P ₀		P ₁		P ₂	
		c **	g ***	c	g	c	g
ΔH_f^0 , ккал/моль	Cl	-13,4	-9,8	-13,1	-6,4	3,9	-0,9
	F	-13,4	-9,8	-56,1	-44,7	3,0	0
	CH ₃	-13,4	-9,8	-9,3	-5,5	2,7	-0,9
S^0 , кал/мол·град	Cl	10,7	—	4,8	—	0,1	—
	CH ₃	10,7	—	10,4	—	-2,1	—
C_p^0 , кал/моль·град	Cl	11,7	—	1,3	—	1,4	—
	CH ₃	11,7	—	12,4	—	-2,6	—

* Приведенные в таблицах величины относятся к 298° К и 1 атм.

** Величины c относятся к конденсированной фазе (к.ф.)

*** Величины g относятся к изолированной цепи (и.ц.).

Таблица 2

Расчет термодинамических параметров полимеризации замещенных этилена

Параметр	X	P ₀	P ₁	P ₂	Параметр	X	P ₀	P ₁	P ₂
$\Delta H_{\text{пол}}^0$, ккал/моль	F	-24,7	-7,2	1,0	$\Delta S_{\text{пол}}^0$, ккал/моль	F	-41,7	-0,6	-4,3
	Cl	-24,7	-14,0	7,1		Cl	-41,7	0,3	-1,9
	CH ₃	-24,7	-4,1	3,9		CH ₃	-41,7	-3,5	0,4

Таблица 3

Расчет кинетических параметров термического распада F- и CH₃-замещенных полиэтилена

Параметр	X	P ₀	P ₁	P ₂	Параметр	X	P ₀	P ₁	P ₂
E_d , ккал/моль	F	63	-19	6	$T_{\text{пр}}$, °C	F	406	-52	19
	CH ₃	63	-3	-2		CH ₃	406	-9	-10

Если порядок замещения при образовании дизамещенного звена полимера не играет роли (для нитросоединений порядок замещения имеет существенное значение ⁽³⁾), т. е. если $\Delta_{1,1}^2 P(0,0) \approx \Delta_{2,0}^2 P(0,0)$, то $P(m_1, m_2)$ можно представить в виде параболической функции числа замещения $l = (m_1 + m_2)$:

$$P(m_1, m_2) = P_0 + P_1 l + P_2 l^2. \quad (5)$$

Соотношения (2), (4) и (5) по своей структуре отражают парно-аддитивный подход ⁽²⁾, учитывающий вклады в свойство молекул попарных взаимодействий валентно связанных и несвязанных атомов. При некоторых упрощениях из формул (2), (4) и (5) легко получить известные полуэмпирические схемы расчета ⁽⁵⁻⁷⁾.

Из-за недостатка экспериментальных данных ⁽⁸⁻¹¹⁾ энтальпия образования (ΔH_f^0), энтропия (S^0) и теплоемкость (C_p^0) ряда F-, Cl- и CH₃-замещенных полиэтилена (табл. 1) оценивались в рамках приближения (5).

Сопоставляя рассчитанные по методу наименьших квадратов разностные члены P_0 , P_1 по P_2 для ΔH_f^0 полимеров в конденсированной фазе и в состоянии идеальных изолированных цепей, можно заметить, что при переходе полимера во второе состояние наибольшее относительное изменение

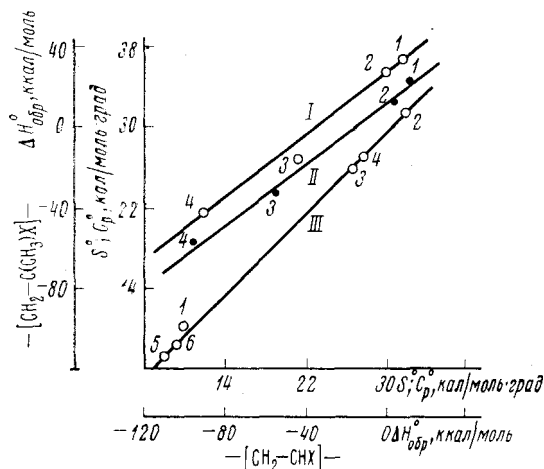


Рис. 1

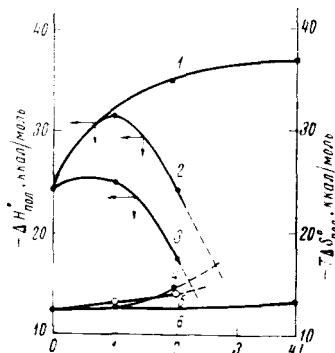


Рис. 2

Рис. 1. Соотношение между стандартными термодинамическими параметрами двух типов производных полиэтилена $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-$ и $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$. I — C_p^0 , II — S^0 , III — $\Delta H_{обр}^0$. X: 1 — COOCH_3 , 2 — C_6H_5 , 3 — CH_3 , 4 — H , 5 — COOH , 6 — CONH_2

Рис. 2. Зависимость энтальпийного и энтропийного факторов полимеризации (298°K , $P=1$ атм) F-, Cl- и CH_3 -замещенных этилена от числа заместителей. $\Delta H_{пол}^0$ 1 — F, 2 — Cl, 3 — CH_3 ; $T\Delta S_{пол}$: 4 — Cl, 5 — CH_3 , 6 — F

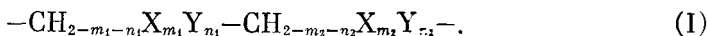
претерпевает квадратичный член P_2 , который для Cl- и CH_3 -замещенных полиэтилена при таком переходе меняет знак на противоположный. Следует также отметить, что зависимости S^0 от числа Cl-заместителей и $\Delta H_{пол}^0$ (изол. цепи) от числа F-заместителей, в отличие от других зависимостей, не сильно отличаются от линейной.

Это возможно, если для рассматриваемых свойств выполняется условие $\Delta_{1,1}^2 P(0,0) = \Delta_{2,0}^2 P(0,0) \approx 0$. В этом случае выражение (5) принимает вид

$$P(m_1, m_2) = P_0 + P_1 l, \quad (6)$$

как в методе инкрементов C—C-связей ⁽⁵⁾.

В том случае, когда сопоставляются свойства ряда производных полиэтилена двух типов замещения



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, можно на основе выражения (5) предположить простую линейную связь между свойствами соответствующих членов этих рядов:

$$P_I(X) = P_{II}(X) + \Delta P_{I,II},$$

поскольку

$$\begin{aligned} \Delta P_{I,II}^0 &= P_I(0) - P_{II}(0) + (P_{1,I} - P_{1,II})l + \\ &+ (P_{2,I} - P_{2,II})l^2 + (P_{3,I} - P_{3,II})m_1 \cdot m_2 \approx \text{const.} \end{aligned} \quad (7)$$

В этом виде выражение (7) воспроизводит правило постоянных разностей для свойств однотипных веществ ⁽⁶⁾.

Применимость (7) к виниловым полимерам можно проверить графическим путем (рис. 1) и корреляционным анализом. Рассматривая соотно-

шения между термодинамическими параметрами ΔH_f^0 , S^0 и C_p^0 (⁸⁻¹¹) двух последовательностей полимеров вида $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-$ и $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ с различными заместителями X (H, CH₃, COOH, CONH₂, C₆H₅), можно видеть, что они линейны в пределах погрешностей экспериментальных величин. Коэффициенты линейной корреляции R для них находятся в пределах 0,98-1,00.

Рассмотрим зависимости параметров реакции полимеризации производных этилена $\text{CH}_2-m_1\text{X}_{m_1}=\text{CH}_2-m_2\text{X}_{m_2}$ от числа и вида заместителя X. Применительно к реакциям полимеризации форма уравнений (4) и (5) сохраняется. Известные из литературы (⁸⁻¹¹) данные для энтропий и энтальпий полимеризации F-, Cl- и CH₃-замещенных этилена позволяют использовать для оценок этих параметров, как функций l (табл. 2), параболическое приближение (5). Представленные совместно на рис. 2 зависимости

$\Delta H_{\text{пол}}^0$ и $T\Delta S_{\text{пол}}^0$ от l , экстраполированные по данным табл. 3 до значений $l=3$, показывают, что протекание полимеризации для производных этилена, содержащих 3 (и тем более 4) заместителя типа Cl и CH₃, термодинамически невыгодно уже при комнатных температурах, так как для них $\Delta G_{\text{пол}} > 0$ (298° K и 1 атм). При более высоких температурах величина ΔG , видимо, еще более увеличится. Для F-замещенных этилена полимеризационный процесс разрешен при всех степенях замещения.

Кинетические параметры, так же как энергии активации деструкции (E_d) и температуры полураспада ($T_{\text{пр}}$), известны с меньшей степенью точности, чем термодинамические свойства (^{12, 13}). Тем не менее эти параметры также могут быть описаны в рамках развиваемого подхода к оценке свойств полимерных соединений. Энергии активации и температуры полураспада F- и CH₃-замещенных полиэтилена, рассматриваемые как функции от числа замещения l , удовлетворяют квадратичному соотношению (5) (табл. 3).

Кривые зависимостей E_d и $T_{\text{пр}}$ в случае одного и того же заместителя симбатны. Характер изменений термической устойчивости полимеров с увеличением l в основном подтверждает выводы, полученные при рассмотрении термодинамики полимеризации F- и CH₃-замещенных этилена.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 XII 1975

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна
Калинин

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. К. Киобель, Ю. А. Лебедев, ДАН, т. 198, № 5, 112 (1971) ² А. Е. Степаньян, Сб.: Строение веществ и физико-химический анализ, КГУ, Калинин, 1972, стр. 72. ³ Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, Ю. К. Киобель, Термохимия нитросоединений, М., 1970. ⁴ А. А. Гухман, Введение в теорию подобия, «Высшая школа», М., 1973. ⁵ Z. Szabo, Magyar tud. acid kém. tud. oszt. közl., v. 10, 51 (1958). ⁶ М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, М., «Наука», 1965. ⁷ Ю. Г. Папулов, Вестн. МГУ, сер. 2 химия, № 2, 6 (1963). ⁸ Р. Йоши, Б. Зволинский, Сб. Полимеризация виниловых мономеров, М., «Химия», 1973, стр. 250. ⁹ Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, М., «Мир», 1971. ¹⁰ Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Тр. по химии и химической технологии, в. 2 (21), Горький, 1972, стр. 68. ¹¹ К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, М., «Мир», 1964. ¹² Н. Г. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, М., ИЛ, 1959. ¹³ С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, М., «Мир», 1967.