

УДК 541.64:536.7

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ЭНТРОПИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ВКЛАДОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов, В. М. Татевский, С. С. Яровой

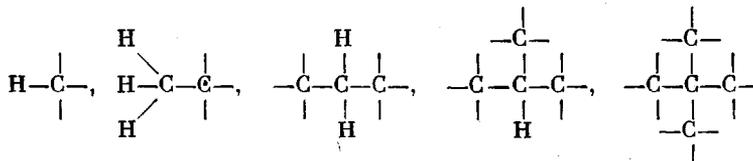
Расчет физико-химических свойств соединений, основывающийся на связи этих свойств с химическим строением молекул соответствующих веществ, являлся и является одной из важнейших задач теоретической химии. Методы полуэмпирического расчета особенно широко применяются в физической и органической химии, когда речь идет о таких свойствах, как молекулярные рефракции и молекулярные объемы, теплоты сгорания и образования, теплоты испарения и плавления, температуры кипения и плавления и многие другие [1—6].

В химии высокомолекулярных соединений применение полуэмпирических методов расчета пока не получило широкого распространения. Настоящее сообщение посвящено расчету ряда характеристик полимеров в рамках метода, разработанного в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ [3, 7, 8]. Суть метода состоит в следующем. Физико-химическое свойство F представляется в виде некоторой функции от чисел структурных элементов молекулы $F = f(n_1, n_2, \dots, n_N)$. В простейшем случае, например для энтальпии

$$F = \sum_i n_i P_i, \tag{1}$$

где P_i — постоянная, отнесенная к структурному элементу типа i ; n_i — число структурных элементов типа i .

Возникает вопрос, какие структурные элементы считать эквивалентными в разных молекулах и как определить тип структурного элемента. Если говорить строго [8], то эквивалентными называются такие структурные элементы, которые «при наложении» полностью совпадают друг с другом. В пределах современных данных о структуре это значит, что для эквивалентных структурных элементов соответствующие межъядерные расстояния не должны отличаться больше, чем на 0,01—0,02 Å, а соответствующие валентные углы, более чем на 2—3°. Однако часто нет достаточных данных для того, чтобы установить точное строение тех или иных структурных элементов. Оказывается, что в большинстве случаев для сопоставления структурных элементов можно пользоваться структурными формулами, которые описывают молекулу по классической теории строения. Наиболее последовательной является классификация по типам (или видам) атомов и связей с учетом I, II и т. д. окружения [8]. Структурным элементом атома с учетом I окружения называется структурный элемент, который учитывает химическую индивидуальность, валентность, кратность и распределение связей центрального и всех соседних с ним атомов (последние называются атомами I окружения). Центральный атом структурного элемента вида i относится к виду (или типу) i . Например, в алканах встречаются 5 типов структурных элементов и 5 типов атомов (1 — H и 4 — C) с учетом I окружения*:



* Мы употребляем в дальнейшем и понятие неполного I окружения. Это значит, что для атомов I окружения учитывается только их химическая природа, и не

учитывается валентность, кратность и распределение связей, например $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$.

Два химически связанных атома и их первое окружение определяют связь с учетом Γ окружения.

Первым шагом при проведении конкретных расчетов является выбор классификации структурных элементов и определение всех тех структурных элементов, которые встречаются в рассматриваемом кругу соединений при данной классификации. Чем более детально классификация структурных элементов, тем точнее расчет. Но при этом возрастает и число необходимых постоянных.

После выбора классификации структурных элементов необходимо установить, как связаны числа различных типов структурных элементов между собой. В любом классе соединений между числами различных типов атомов или связей почти всегда существуют линейные зависимости. Например, как показано в работе [8], числа типов концевых атомов или связей всегда выражаются через числа цепевых атомов или связей. Наличие линейных зависимостей приводит к тому, что в конечной расчетной формуле надо учитывать только те структурные элементы, числа которых линейно независимы. (Это соответствует тому, что формально можно считать равными нулю постоянные, которые относятся к типам структурных элементов, которые линейно выражаются через остальные.)

Заключительным шагом расчета является определение постоянных P_i в формуле (1). Постоянные определяются из некоторого набора экспериментальных данных. Математически процесс получения постоянных сводится к статистической обработке, в частности методом наименьших квадратов, и решению системы линейных уравнений, полученных при применении формулы (1) к тем соединениям, для которых есть экспериментальные данные по исследуемому свойству. С помощью постоянных, полученных из небольшого набора экспериментальных данных, по формуле (1) можно рассчитать затем свойство F в значительно более широких классах соединений.

Заслуживает внимания вопрос о применении расчетных методов, основанных на феноменологической теории связи свойств со строением молекулы, в области полимеров несмотря на некоторые возникающие здесь трудности. В принципе вопрос о построении общей схемы расчета ясен. Для этого надо знать строение «усредненного» полимерного звена. Это означает, что следует знать вид всевозможных структурных элементов и долю каждого из них по отношению к средней степени полимеризации. Кроме того, надо иметь достаточный набор стандартизованных экспериментальных данных по исследуемому свойству, чтобы определить необходимые постоянные в расчетных формулах типа (1).

Энтальпия полимеризации. Первым шагом на пути конкретных расчетов явилось вычисление энтальпий полимеризации ΔH . Были рассмотрены два способа расчета. Первый способ — естественное использование закона Гесса и расчет по методу, разработанному Татевским, энтальпий сгорания (или образования) мономера ΔH_c^m и полимерной единицы ΔH_c^n в отдельности

$$\Delta H = \Delta H_c^m - \Delta H_c^n = \sum_i n_i^m P_i^m - \sum_i n_i^n P_i^n. \quad (2)$$

Здесь P_i^m , P_i^n — постоянные, приходящиеся на структурный элемент типа i в мономере и полимере соответственно; n_i^m , n_i^n — число структурных элементов типа i в мономере и полимере соответственно. Второй способ, принципиально вытекающий из первого, подробно описан в работах [9, 10]. Расчетная формула имеет вид

$$\Delta H = \sum_{(i \rightarrow j)} n_{(i \rightarrow j)} P_{(i \rightarrow j)} \quad (3)$$

Суммирование ведется не по типам структурных элементов в мономере и полимере, а по соответствующим парам структурных элементов: типа i в мономере и типа j в звене полимера. Совокупность двух соответствующих друг другу структурных элементов типа i в мономере и типа j в звене полимера при $i \neq j$ была названа «типом перехода ($i \rightarrow j$)».

Во втором способе число необходимых постоянных, определяемых из экспериментальных результатов, сильно сокращается, так как не учитываются те части молекулы, которые остаются при полимеризации без из-

Таблица 1

Постоянные для расчета энтальпий образования, энтальпий сгорания, стандартных энтропий и энтропий образования алканов, алкенов и несопряженных полиенов в схеме по атомам с учетом I окружения

Тип атома i	Постоянная P_i				
	ΔH_{Γ}^C	$\Delta H_{\text{ж}}^C$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$	ΔS_{Γ}^0
	ккал/моль			кал/моль·град	
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	-185,797	-184,020	-10,911	27,805	-18,588
	-157,521	-156,442	-4,826	9,325	-21,670
	-128,856	-128,863	0,794	-11,829	-33,007
	-98,512	-100,634	6,058	-35,713	-45,104
	28,346	26,770	5,996	-18,236	-4,763
	0	0	0	0	0
	57,840	54,497	10,945	-39,180	-6,559
	88,324	82,049	14,817	-64,811	-15,473
	-167,552	-164,135	5,068	27,451	-11,722
	-323,561	-319,740	-1,225	36,105	-30,461
	-478,604	-474,556	-8,482	43,956	-51,046

Примечание. Рассматриваются только те несопряженные полиены, которые содержат двойные связи, разделенные друг от друга не менее, чем тремя одинарными, т. е. не содержат

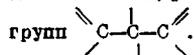


Таблица 2

Постоянные для расчета энтальпий сгорания, энтальпий образования, стандартных энтропий и энтропий образования алканов, алкенов и несопряженных полиенов в схеме по связям с учетом неполного I окружения

Тип связи i	Постоянная P_i				
	ΔH_{Γ}^C	$\Delta H_{\text{ж}}^C$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$	ΔS_{Γ}^0
	ккал/моль			ккал/моль·град	
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	-265,216	-263,186	-12,651	32,496	-30,333
	-228,470	-226,853	-10,836	23,474	-29,847
	-209,892	-208,525	-10,167	18,714	-29,753
	-157,426	-156,243	-4,929	9,318	-23,471
	-121,347	-120,527	-2,444	1,087	-22,351
	-103,307	-102,850	-1,261	-3,957	-22,217
	-86,257	-85,868	0,910	-7,166	-19,911
	-69,800	-69,385	3,659	-7,948	-14,979
	-54,695	-53,830	7,748	-19,232	-20,212

Таблица 2 (продолжение)

Тип связи i	Постоянная P_i				
	ΔH_{Γ}^C	$\Delta H_{\text{ж}}^C$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$	ΔS_{Γ}^0
	ккал/моль			кал/моль·град	
	-492,060	-487,780	4,806	63,756	-33,059
	-322,666	-320,572	-2,088	35,540	-29,585
	-384,252	-381,684	12,528	40,659	-25,710
	-215,428	-214,455	6,157	12,947	-21,905
	-348,077	-346,162	14,795	33,086	-22,401
	-179,497	-177,983	8,677	4,903	-20,050
	-330,189	-332,072	16,132	26,017	-24,161
	-163,378	-162,284	11,730	??*	?
	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
	336,223	332,851	-11,299	-54,752	55,990
	337,230	339,151	-12,288	-8,117	7,079
	335,413	338,872	-10,595	-53,867	10,309

* Постоянные P_i , соответствующие этим типам связей, несколько сомнительны, так как использованные для их определения данные не вполне надежны.

** Знак «?» означает, что из имеющихся экспериментальных данных численно значение постоянной определить не удалось.

Таблица 2 (продолжение)

Тип связи i	Постоянная P_i				
	ΔH_{Γ}^C	$\Delta H_{\text{ж}}^C$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$	ΔS_{Γ}^0
	ккал/моль			ккал/моль·град	
$\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} & * \\ & & & \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ & & & \\ \text{H} & & \text{C} & \\ & & & \\ & & \text{C} & \end{array}$	-2,423	-2,245	2,311	0,930	2,881
$\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} & * \\ & & & \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ & & & \\ \text{C} & & \text{C} & \\ & & & \\ & & \text{C} & \end{array}$	-4,927	-4,758	5,139	? **	?
$\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{C} & & \text{C} \end{array}$	332,766	?	-7,961	-55,009	10,060

* В работе [44] было показано, что на приведенные группы целесообразно вводить добавочные (кроме типов связей) постоянные.

** Знак «?» означает, что из имеющихся экспериментальных данных численное значение постоянной определить не удалось.

Таблица 3

Сравнение энтальпий и энтропий полимеризации алкенов, рассчитанных по формуле (2) и (2') при использовании постоянных табл. 2, с литературными данными

Мономер → звено полимера	$-\Delta H_{gg}$, ккал/моль		$-\Delta H_{gc}$, ккал/моль		$-\Delta H_{lc}$, ккал/моль		$-\Delta S_{gg}$, ккал/моль·град	
	наш расчет	литературные данные	наш расчет	литературные данные	наш расчет	литературные данные	наш расчет	литературные данные
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	20,5—20,9	20,7 [11] 20,5 [12] 20,2 [13] 22,75 [14]	24,2	24,89 [16]	19,9	20,1 [11]	38,1	39,9 [35]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ & & \\ \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	20,1—20,2	20,9 [12] 20,6 [15] 20,7 [11] 20,5 [13] 23,35 [14]	24,7	—	20,1	20,0 [11]	37,4	39,8 [35] 32,57 [15]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	18,7— 18,9*	19,2 [12] 18,9 [13]	17,4**	17,2 [16]	13,2**	12,6 [17] опыт	41,6*	41,0 [35]
		14,9— 14,0**				17,1 [11] расчет		
		18,4 [11] 23,0 [14]						

* Без учета постоянной на группу $\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ | & & | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | & & | \\ \text{C} & & \text{C} \end{array}$.

** С учетом постоянной на группу $\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ | & & | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | & & | \\ \text{C} & & \text{C} \end{array}$.

менения. Первый способ расчета (формула (2)) основывается на экспериментальных данных по энтальпийным сгорания или образования мономеров и полимеров в отдельности; второй способ (формула (3)) основывается на экспериментальных данных по энтальпийным полимеризации.

Энтропия полимеризации. Вычисление энтропии полимеризации наряду с энтальпией полимеризации дает возможность получить такую важную

характеристику полимеризации, как изменение изобарно-изотермического потенциала $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Были проанализированы принципы полуэмпирического расчета энтропий и проведены контрольные расчеты для алканов — того класса, где есть достаточный набор надежных экспериментальных данных. В итоге пришли к выводу, что расчет энтропий полимеризации может осуществляться точно так же, как и энтальпий полимеризации: теми же двумя способами, которые обсуждались выше. Для энтропий полимеризации ΔS формула (2) принимает вид

$$\Delta S = S_{298,16}^{\text{оп}} - S_{298,16}^{\text{ом}} = \sum_i n_i^{\text{п}} P_i^{\text{п}} - \sum_i n_i^{\text{м}} P_i^{\text{м}}. \quad (2')$$

Здесь $S_{298,16}^{\text{оп}}$ и $S_{298,16}^{\text{ом}}$ — стандартные энтропии полимерного звена и мономера соответственно; $n_i^{\text{п}}$, $n_i^{\text{м}}$ — число структурных элементов типа i в звене полимера и мономере соответственно; $P_i^{\text{п}}$ и $P_i^{\text{м}}$ — соответствующие им постоянные. Расчетная формула второго способа имеет совершенно аналогичный формуле (3) вид

$$\Delta S = \sum_{(i \rightarrow j)} n_{(i \rightarrow j)} P_{(i \rightarrow j)}. \quad (3')$$

Здесь $n_{(i \rightarrow j)}$ — число «переходов типа $(i \rightarrow j)$ » при превращении мономера в полимер, $P_{(i \rightarrow j)}$ — соответствующие им постоянные.

Конкретные расчеты энтальпий и энтропий полимеризации. Полимеризация алканов и несопряженных полиенов (Первый способ расчета). На основании имеющихся экспериментальных данных были построены расчетные схемы и вычислены постоянные для расчета рассматриваемого класса соединений по формуле (2) в следующих случаях: энтальпии сгорания при $298,16^\circ \text{K}$ и 1 ат в газообразном $\Delta H_{\text{г}}^\circ$ и жидком $\Delta H_{\text{ж}}^\circ$ состояниях, энтальпии образования при $298,16^\circ \text{K}$ и 1 ат в газообразном состоянии $\Delta H_{\text{г}}^\circ$, стандартные энтропии для идеального газового состояния $S_{298,16}^\circ$ и энтропии образования при $298,16^\circ \text{K}$ и 1 ат в газообразном состоянии $\Delta S_{\text{г}}^\circ$. Расчет проводили при двух различных классификациях структурных элементов: по типам атомов с учетом I окружения (учитывается химическая природа, валентность, кратность и распределение связей центрального и всех соседних с ним атомов) и по типам связей с учетом неполного первого окружения (учитывается химическая природа, валентность, кратность и распределение связей атомов, образующих связь, и химическая природа соседних с ними атомов). В табл. 1 приведены все встречающиеся в рассматриваемом классе соединений типы атомов с I окружением и соответствующие им постоянные в табл. 2 — все типы связей с учетом неполного I окружения и соответствующие им постоянные. Равенство некоторых постоянных нулю соответствует тому, что число атомов или связей данного типа линейно выражается через остальные. Приведенные в табл. 1 и 2 постоянные позволяют вычислить энтальпии сгорания и образования алканов и алкенов с точностью * $\sim 0,5 \text{ ккал/моль}$, стандартные энтропии с точностью $\sim 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и энтропии образования с точностью $\sim 1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Согласие расчета с литературными данными демонстрирует табл. 3.

Полимеризация сопряженных диенов и полиенов. (Первый способ расчета). Расчет постоянных был осуществлен для тех же самых термодинамических величин, что и в предыдущем случае (кроме энтропий образования).

Если принять классификацию по типам атомов с учетом I окружения, то из-за недостатка экспериментальных данных нужно ограничить круг рассматриваемых соединений. Приходится исключить все соединения, со-

* Здесь и далее приведено среднее арифметическое из абсолютных отклонений расчета от эксперимента.

держатые двойные связи, отстоящие друг от друга на 2 обыкновенные
 $=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=$ и все соединения, содержащие группу из трех сопряженных

связей $\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{C} \end{array}$. После этого в рассматриваемом классе соединений

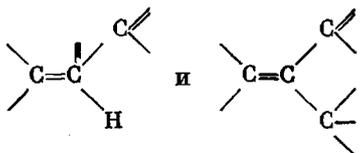
Таблица 4

Дополнительные постоянные для расчета свойств сопряженных
 полиенов в схеме по атомам с учетом I окружения

Тип атома i	Постоянная P _i			
	ΔH_{Γ}^c	$\Delta H_{\text{ж}}^c$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$ кал/моль·град
	ккал/моль			
	-135,783	-137,050	7,750	6,28
	-290,723	-289,990	0,213	14,26

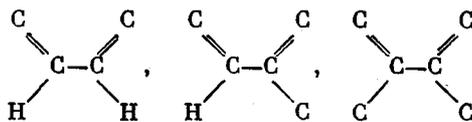
встречаются все те же типы атомов, что приведены в табл. 1. Предполагается, что остаются без изменения и соответствующие им постоянные.

Кроме того, появляются еще 2 типа атомов



На основании имеющихся экспериментальных данных были вычислены постоянные, приходящиеся на эти 2 типа атомов, которые приведены в табл. 4.

Если принять классификацию по типам связей с учетом неполного I окружения, то в рассматриваемом классе соединений встречаются все те же типы связей, что приведены в табл. 2 (остаются без изменения и соответствующие им постоянные). Кроме того, появляются еще три новых типа связей



На основании имеющихся экспериментальных данных мы смогли определить постоянные, соответствующие только двум из них и только для трех термодинамических величин (ΔH_{Γ}^c , ΔH_{Γ}^0 , $S_{298,16}^0$) (табл. 5).

Совокупность постоянных, приведенных в табл. 1, 2, 4 и 5, позволяет вычислить энтальпии сгорания и образования и стандартные энтропии сопряженных диенов и полиенов (о точности трудно что-либо сказать, так как слишком мало экспериментальных данных для сравнения). Согласно расчету с литературными данными демонстрирует табл. 6.

Полимеризация алкенилбензолов. (Первый способ расчета).

Расчет постоянных был осуществлен для тех же самых термодинамических величин, что и в предыдущем случае.

Если принять классификацию по типам атомов с учетом I окружения, то в рассматриваемом классе соединений встречаются все те же типы атомов, что приведены в табл. 1 (оставлены без изменения и соответствующие им постоянные). Кроме того, появляется еще 13 новых типов атомов (табл. 7). На основании имеющихся экспериментальных данных были

Таблица 5

Дополнительные постоянные для расчета свойств сопряженных полиенов в схеме по связям с учетом неполного I окружения

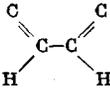
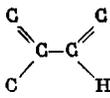
Тип связи i	Постоянная P _i			
	ΔH_{Γ}^C	$\Delta H_{\text{ж}}^C$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$ кал/моль·град
	кал/моль			
	-606,948	?	25,868	67,92
	-438,944	?	20,188	39,90

Таблица 6

Сравнение энтропий и энтальпий полимеризации сопряженных диенов, рассчитанных по формулам (2) и (2') при использовании постоянных табл. 2 и 5, с литературными данными

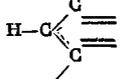
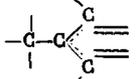
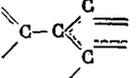
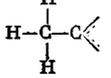
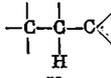
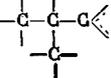
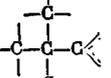
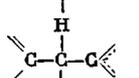
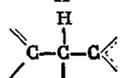
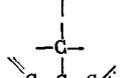
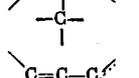
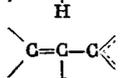
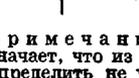
Литературные данные				Наш расчет			
мономер → полимер	$-\Delta H_{xy}$ кал/моль	«xy»	$-\Delta S_{xy}$ кал/моль·град	мономер → полимер	$-\Delta H_{xy}$ кал/моль	«xy»	$-\Delta S_{xy}$ кал/моль·град
1,3-Бутадиен → полибутадиен	17,4 [13]	gg	$-\Delta S_{ic} = 20-21$ [37, 38]	1,3-Бутадиен → полибутадиен 1-4 (цис)	17,04—17,24	gg	32,03
	18,2 [13]	gg			19,20	gc	
	18,7 [17]	gg		1,3-Бутадиен → полибутадиен 1-4 (транс)	18,03—18,24	gg	33,27
	17,4 [17]	lc			26,49	gc	
Изопрен → полиизопрен	16,9 [17]	gg	$-\Delta S_{ic} = 24$ [39]	1,3-Бутадиен → полибутадиен 1-2	15,96—16,18	gg	32,66
	17,9 [13]	gg			22,53	gc	
	17,7 [18]	gg		Изопрен → полиизопрен	17,03—17,24	gg	31,98
	16,1 [18]	gg			20,53	gc	
	17,9 [19]	lc			16,23	lc	
15,7 [18]	lc						

вычислены соответствующие им постоянные (в тех случаях, где это было возможно). Все вычисленные постоянные приведены в табл. 7. Равенство некоторых постоянных нулю, как и прежде, соответствует тому, что число атомов (или связей в табл. 8) данного типа линейно выражается через остальные.

Если принять классификацию по типам связей с учетом неполного I окружения, то в рассматриваемом классе соединений могут встречаться,

Таблица 7

Дополнительные постоянные для расчета энтальпий сгорания, образования и стандартных энтропий алкенил- и алкилбензолов в схеме по атомам с учетом I окружения

Тип атома i	Постоянная P_i			
	ΔH_{Γ}^C	$\Delta H_{\text{Ж}}^C$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$ кал/моль·град
	ккал/моль			
	0	0	0	0
	-131,305	-130,008	3,077	11,532
	-286,450	-283,923	-4,113	19,007
	0	0	0	0
	0	0	0	0
	28,337	27,354	5,911	-17,789
	57,655	56,727	11,032	-40,380
	87,046	84,208	16,042	?
	?	?	?	?
	?	?	?	?
	?	?	?	?
	?	?	?	?
	-236,589	-236,330	14,494	-1,468
		390,972	6,549	6,591

Примечание. Пунктиром обозначены связи в бензольном кольце. Знак «?» означает, что из имеющихся литературных данных численное значение постоянной определить не удалось.

Таблица 3

Дополнительные постоянные для расчета энтальпий сгорания, образования и стандартных энтропий алкенил- и алкилбензолов в схеме по связям с учетом неполного I окружения

Тип связи i	Постоянная P_i			
	ΔH_{Γ}^C	$\Delta H_{\text{Ж}}^C$	ΔH_{Γ}^0	$S_{298,16}^0$ кал/моль·град
	ккал/моль			
	0	0	0	0
	-131,468	-130,148	3,241	11,340
	0	0	0	0
	130,835	129,755	-2,628	-12,427
	-417,420	-413,753	-1,360	31,130
	-309,911	-307,323	6,613	8,762
	-274,494	-271,706	9,592	-0,805
	-257,771	-255,654	12,116	?
	-535,243	-529,919	22,436	38,063
	-366,514	?	16,123	10,798

Примечание. Пунктиром обозначены связи в бензольном кольце. Знак «?» означает, что из имеющихся литературных данных постоянную определить не удалось.

во-первых, все те же типы связей, что приведены в табл. 2, для чего при расчете взяты без изменения и соответствующие им постоянные. Кроме того, появляется 10 новых типов связей. Они приведены в табл. 8 вместе с соответствующими постоянными, которые удалось рассчитать из экспериментальных данных.

С помощью полученных постоянных, приведенных в табл. 1 и 2, 7 и 8, можно вычислять энтальпии сгорания и образования алкенил- и алкилбензолов с точностью $\sim 0,5$ ккал/моль и стандартные энтропии с точностью ~ 1 кал/моль·град (табл. 9).

Полимеризация производных акриловой и метакриловой кислот, стирола и некоторых галогидпроизводных алкенов. (Второй способ расчета). Достаточный набор эксперименталь-

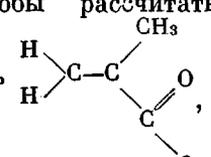
Таблица 9

Сравнение энтальпий и энтропий полимеризации, рассчитанных по формуле (2) и (2') при использовании постоянных таблиц 1 и 7 или 2 и 8, с литературными данными

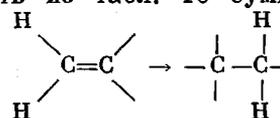
Реакция полимеризации	Изменение фазового состояния xu	$-\Delta S_{xu}$, ккал/моль·град		$-\Delta H_{xu}$, ккал/моль	
		наш расчет	литературные данные	наш расчет	литературные данные
Стирол → полистирол	<i>gg</i>	36,69—38,03	35,5 [32,20] 39,8 [35,20]	17,47—18,06	17,8 [20] 18,7 [13] 19,0 [12] 17,0 [21] 16,8 [21] 16,68 [17] 6,4 [22] 16,1 [17]
	<i>lc</i>	—	—	16,83—17,16	
α -Метилстирол → поли- α -метилстирол	<i>gc</i>	—	—	26,99—27,77	Нет данных
	<i>gg</i>	36,69—39,43	Нет данных для сравнения	13,46—15,07	Нет данных
	<i>lc</i>	—	—	Рассчитать не удалось	8,42 [17] 8,15 [17] 8,83 [23] 9,04 [23] 9,37 [23]
2,4,6-Триметилстирол → поли-2,4,6-триметилстирол	<i>gc</i>	—	—	24,16—24,93	Нет данных
	<i>gg</i>	36,69—38,03	Нет данных для сравнения	17,47—18,03	Нет данных
	<i>lc</i> <i>gc</i>	— —	— —	16,82—17,16 20,50—22,48	16,7 [17] Нет данных

ных данных по энтальпиям и отчасти по энтропиям полимеризации обеспечивает возможность применения в этом случае второго способа расчета (формулы (3) и (3')). Вычисления производили при классификации по типам атомов с учетом I окружения для изменения фазовых состояний «жидкость → конденсат».

В случае энтальпии полимеризации рассчитаны постоянные, приходящиеся на 9 различных «типов перехода ($i \rightarrow j$)» [9, 10]. Они приведены в табл. 10*. С помощью этих постоянных можно оценить энтальпии полимеризации для 36 различных вариантов раскрытия двойной связи $\diagdown C=C \diagup$ при полимеризации. В каждом из вариантов значение энтальпии полимеризации равно сумме двух соответствующих постоянных из табл. 10 (подробнее см. [9, 10]). Например, чтобы рассчитать

энтальпию полимеризации соединения, содержащего связь 

надо взять из табл. 10 сумму двух постоянных: одна соответствует

переходу  и равна $-13,923$ ккал/моль, а дру-

* Эти «типы перехода ($i \rightarrow j$)» представляют собой фактически типы изменения структурных групп при полимеризации, которые получаются после учета существующих линейных зависимостей между числами структурных элементов.

Постоянные для расчета энтальпий полимеризации по формуле (3) производных акриловой и метакриловой кислот, стирола и некоторых галогидпроизводных алкенов

Тип перехода (i → j)	$-P(i \rightarrow j)$, ккал/моль	Тип перехода (i → j)	$-P(i \rightarrow j)$, ккал/моль
	13,923		-1,323
	2,585		10,766
	6,177		3,577
	4,652		-0,419
	6,777		

Примечание. C_6 — атом углерода в бензольном кольце; C_R — атом углерода в группе ; O_2 — атом кислорода в цепи в группе

гая отвечает переходу и равна 0,419 ккал/моль.

В итоге энтальпия полимеризации соединения, содержащего рассматриваемую связь, равна $-13,923 + 0,419 = -13,5$ ккал/моль.

Результаты расчета и сравнение с экспериментом приведены в табл. 11. Среднее отклонение 0,35 ккал/моль для 52 экспериментальных результатов.

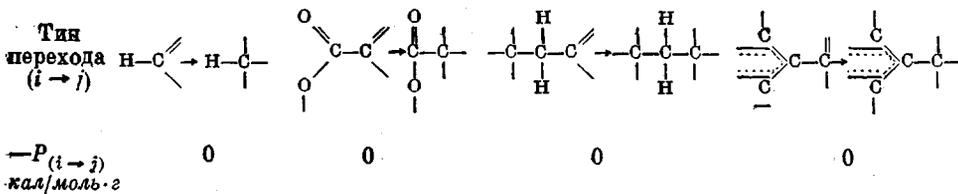
Для проведения расчета энтропий полимеризации в литературе удалось найти значительно меньше надежных экспериментальных данных, чем в случае энтальпий полимеризации. Рассчитаны постоянные, приходящиеся на 10 «типов перехода»:

Тип перехода (i → j)			
$-P(i \rightarrow j)$ ккал/моль·г	13,200	14,517	-0,491
Тип перехода (i → j)			
$-P(i \rightarrow j)$ ккал/моль·г	15,563	16,572	12,294

Сравнение энтальпий полимеризации, рассчитанных по формуле (3), с литературными данными

Формула мономера	-ΔH _{1c} , ккал/моль		Формула мономера	-ΔH _{1c} , ккал/моль	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
H ₂ C=CH(C ₂ H ₅)	16,51	17,0 [21]	H ₂ C=CHCl	24,69	26,2 [26]
		16,8 [21]			22,9 [27]
		16,4 [22]			26,6 [17,28]
		16,1 [17]			
		16,68 [17]			
H ₂ C=CH(C ₂ H ₅ Cl)	16,51	16,4 [17]	H ₂ C=CCl ₂	17,50	17,5 [29]
		16,0 [17]			13,50
H ₂ C=CH(C ₂ H ₅ Cl ₂)	16,51	16,5 [17]	H ₂ C=C(CH ₃)COOH	13,50	13,0 [17]
H ₂ C=CH[C ₂ H ₄ (CH ₃) ₂]	16,51	16,7 [17]			
HC(CH ₃)=CH(C ₂ H ₅)	8,76	8,42 [17]	H ₂ C=C(CH ₃)COOCH ₃	13,50	13,9 [17]
		8,15 [17]			13,4 [17]
		8,83 [23]			12,9 [17]
		9,04 [23]			13,3 [25]
		9,37 [23]			13,5 [30]
H ₂ C=CHCOOH	18,58	18,8 [24]	H ₂ C=C(CH ₃)COOC ₂ H ₅	13,50	14,4 [17]
		18,7 [17]			14,2 [25]
H ₂ C=CHCOOCH ₃	18,58	18,8 [25]	H ₂ C=C(CH ₃)COOC ₂ H ₅	13,50	13,7 [25]
H ₂ C=CHCOOC ₂ H ₅	18,58	18,6 [25]	H ₂ C=C(CH ₃)COO-изо-C ₄ H ₉	13,50	14,3 [25]
H ₂ C=CHCOOC ₄ H ₉	18,58	18,5 [21]	H ₂ C=C(CH ₃)COOC ₄ H ₉	13,50	13,5 [17]
H ₂ C=CHOCOSCH ₃	20,70	21,3 [17]			13,7 [25]
H ₂ C=CHOCOSCH ₃	20,70	21,0 [25]	H ₂ C=C(CH ₃)COO-трет-C ₄ H ₉	13,50	14,3 [25]
		20,9 [21]	H ₂ C=C(CH ₃)COOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	13,50	13,7 [25]
		20,1 [21]	H ₂ C=C(CH ₃)COOC ₂ H ₁₁	13,50	12,2 [17]
		20,6 [21]	H ₂ C=C(CH ₃)COOC ₄ H ₉	13,50	12,3 [17]
H ₂ C=CHOCOS ₂ C ₂ H ₅	20,70	20,5 [25]	H ₂ C=C(CH ₃)COOCH ₂ C ₄ H ₉	13,50	13,4 [17]
H ₂ C=CHOCOS(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	20,70	21,0 [25]	H ₂ C=C(CH ₃) ₂	12,60	12,6 [17]
H ₂ C=CHOCOS ₂ C ₆ H ₅	20,70	20,2 [25]	H ₂ C=CH(CH ₃)	20,10	20,1* [11]

* Получено не опытным, а расчетным путем.



Сравнение экспериментальных и расчетных данных (табл. 12) дает среднее арифметическое отклонение 0,38 ккал/моль·град для 15 экспериментальных результатов.

Применение стандартной методики к вычислению констант сополимеризации.

В настоящей работе сделана попытка применить хорошо разработанную стандартную методику расчетов к вычислению констант сополиме-

Сравнение энтропий полимеризации, рассчитанных по формуле (3'), с литературными данными

Название мономера	$-\Delta S_{1c},$ кал/моль·град		Название мономера	$-\Delta S_{1c},$ кал/моль·град	
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет
Пропилен	27,8 [37]	27,24	α -Метилстирол	26,3 [35]	26,32
	27,6 [37]			26,34 [40]	
Бутен-1	26,8 [37]	27,73	Метилметакрилат	28,2 [41]	28,28
Изобутен	28,8 [35]	28,80		28,2 [42]	
Стирол	25,2 [37]	25,50		27,8 [43]	
	24,9 [37]		28,0 [35]		
	25,8 [20]				
	24,93 [35]				
	26,69 [36]				

ризации. Из анализа экспериментальных данных и различных методов расчета констант скоростей предположена следующая расчетная формула (при фиксированной температуре)

$$\lg r_1 = \lg k_{11} - \lg k_{12} = - \sum_{(i \rightarrow j)}^{1,1} n_{(i \rightarrow j)} P_{(i \rightarrow j)} + \sum_{(i \rightarrow j)}^{1,2} n_{(i \rightarrow j)} P_{(i \rightarrow j)}. \quad (4)$$

Знак $\sum^{1,1}$ означает, что первая сумма соответствует реакции $M_1 + M_1 \rightarrow -m_1 - m_1 -$; знак $\sum^{1,2}$ означает, что вторая сумма соответствует реакции $M_1 + M_2 \rightarrow -m_1 - m_2 -$; $n_{(i \rightarrow j)}$ — число «типов перехода ($i \rightarrow j$)» для данной реакции, $P_{(i \rightarrow j)}$ — соответствующая постоянная.

Аналогично для r_2

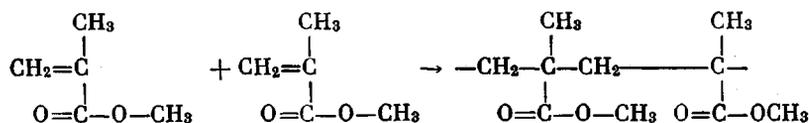
$$\lg r_2 = \lg k_{21} - \lg k_{22} = - \sum_{(i \rightarrow j)}^{2,1} n_{(i \rightarrow j)} P_{(i \rightarrow j)} + \sum_{(i \rightarrow j)}^{2,2} n_{(i \rightarrow j)} P_{(i \rightarrow j)}. \quad (4')$$

К сожалению, нам трудно было сделать анализ надежности опубликованных экспериментальных данных по константам сополимеризации. Из 80 экспериментальных данных, относящихся к температуре 60°, были рассчитаны постоянные $P_{(i \rightarrow j)}$, приходящиеся на различные типы перехода ($i \rightarrow j$) при классификации по типам атомов с учетом I окружения. Далее было рассчитано 160 значений констант сополимеризации r_1 и r_2 . Сравнение расчета с экспериментом представлено в табл. 13.

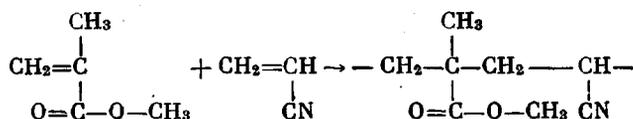
Поясним применение формулы (4) и постоянных, приведенных выше, на конкретном примере.

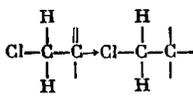
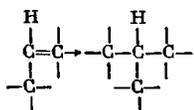
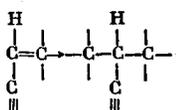
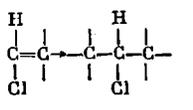
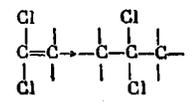
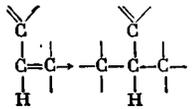
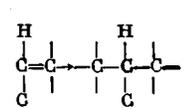
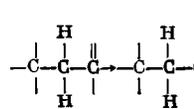
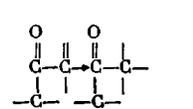
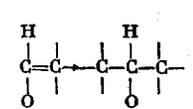
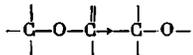
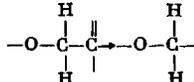
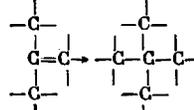
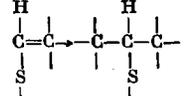
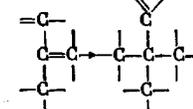
Рассмотрим сополимеризацию метилметакрилата $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$ с акрилонитрилом $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CN})$ при присоединении «голова» к «хвосту».

Нужно рассмотреть две реакции



и



Тип перехода					
$P_{(i \rightarrow j)}$	-0,05713	1,03038	-0,03120	0,53071	0,22370
Тип перехода					
$P_{(i \rightarrow j)}$	-0,10825	-0,48718	-0,09220	-0,46115	0,78119
Тип перехода					
$P_{(i \rightarrow j)}$	-0,01491	-0,07025	0,70764	-0,19907	-0,27092

Продолжение

Тип перехода					
$P_{(i \rightarrow j)}$	-0,72745	0,13366	0,13602	0	0
Тип перехода					
$P_{(i \rightarrow j)}$	0	0	0	0	0
Тип перехода					-
$P_{(i \rightarrow j)}$	0	0	0	0	-

Таблица 13

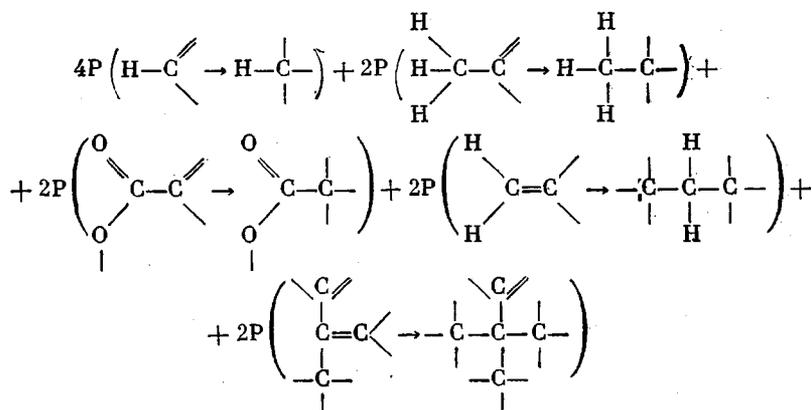
Сравнение констант сополимеризации, рассчитанных по формулам
(4) или (4'), с литературными данными

Сополимеризующиеся мономеры	r_1		r_2	
	опыт	расчет	опыт	расчет
Акрилонитрил + аллилхлорид	5,5	8,72	--	0,11
винилхлорид	3,28	3,65	0,02	0,27
винилиденхлорид	0,91	1,80	0,37	0,55
2,5-дихлорстирол	0,22	0,35	--	2,86
гексен-1	12,2	9,32	0	0,10
метилвинилкетон	0,61	0,25	1,78	3,45
винилэтиловый эфир	5,0	6,27	0	0,16
винилформиат	3,0	6,49	0,04	0,15
β -Cl-этилакрилат + аллилацетат	5,5	3,45	0	0,29
метилакрилат	0,9	0,30	0,9	3,00
металлилацетат	4,0	1,64	0	0,61
<i>n</i> -Cl-стирол + <i>n</i> -метаксистирол	0,86	1,00	0,58	1,00
<i>n</i> -метилстирол	1,15	1,00	0,61	1,00
<i>n</i> -нитростирол	0,7	1,00	0,91	1,00
Метакрилат + аллилацетат	5	11,7	0	0,06
гексен-1	8,5	11,1	0	0,09
метилвинилсульфид	0,35	0,81	0,05	1,23
винилацетат	9,0	7,75	0,1	0,13
винилхлорид	5,0	4,36	--	0,23
винилэтиловый эфир	3,3	7,49	0	0,13
винилиденхлорид	1,0	2,15	1,0	0,47
Метилметакрилат + акрилонитрил	1,35	1,74	0,18	0,57
аллилацетат	23,0	17,0	0	0,06
<i>m</i> -Br-стирол	0,48	0,61	1,17	1,64
<i>n</i> -Br-стирол	0,395	0,61	1,10	1,64
<i>m</i> -Cl-стирол	0,47	0,61	0,91	1,64
<i>o</i> -Cl-стирол	0,50	0,61	1,37	1,64
<i>n</i> -Cl-стирол	0,415	0,61	0,89	1,64
<i>n</i> -цианстирол	0,22	0,61	1,41	1,64
<i>n</i> -диметиламиностирол	0,205	0,61	0,11	1,64
<i>n</i> -иодстирол	0,36	0,61	0,95	1,64
метакрилонитрил	0,67	0,85	0,65	1,18
металлилацетат	10,0	8,10	0	0,12
металлилхлорид	7,7	8,34	0	0,12
<i>n</i> -метоксистирол	0,29	0,61	0,32	1,64
<i>m</i> -метилстирол	0,53	0,61	0,04	1,64
<i>n</i> -метилстирол	0,45	0,61	0,49	1,64
стирол	0,46	0,61	0,44	1,64
винилацетат	20,0	11,3	0,02	0,09
винилхлорид	12,5	6,33	0	0,16
винилиденхлорид	2,59	3,11	0,24	0,32
Акрилонитрил + винилацетат	6,0	6,4	0,02	0,16
Стирол + акрилонитрил	0,45	2,86	0,04	0,35
<i>m</i> -Br-стирол	0,55	1,00	1,05	1,00
<i>n</i> -Br-стирол	0,695	1,00	0,99	1,00
<i>m</i> -Cl-стирол	0,64	1,00	1,09	1,00
<i>o</i> -Cl-стирол	0,56	1,00	1,64	1,00
<i>n</i> -Cl-стирол	0,74	1,00	1,02	1,00
<i>n</i> -цианстирол	0,28	1,00	1,16	1,00
2,5-дихлорстирол	0,32	1,00	0,80	1,00
<i>n</i> -диметиламиностирол	1,015	1,00	0,84	1,00
<i>n</i> -иодстирол	0,62	1,00	1,09	1,00
метакрилонитрил	0,30	0,58	0,16	0,72
металлилхлорид	22,0	13,7	0	0,07
<i>n</i> -метоксистирол	1,16	1,00	0,82	1,00
метакрилат	0,75	2,39	0,18	0,42
метилметакрилат	0,52	1,65	0,46	0,61
метилвинилкетон	0,29	0,83	0,35	1,20
метилвинилсульфид	4,5	1,94	0,15	0,52

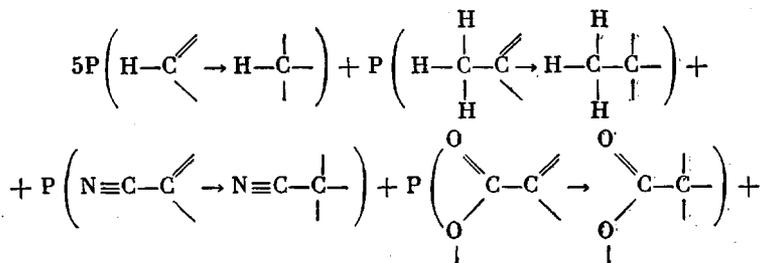
Таблица 13 (продолжение)

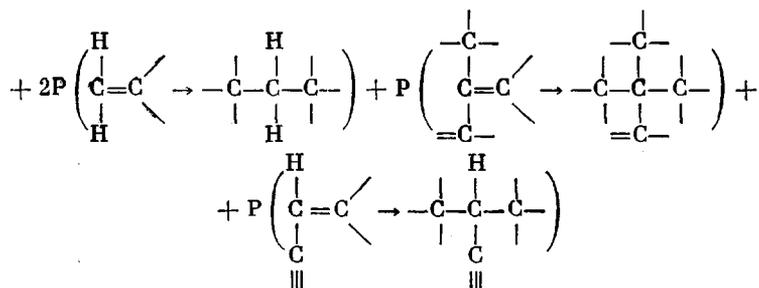
Сополимеризующиеся мономеры	r ₁		r ₂	
	опыт	расчет	опыт	расчет
метилвинилсульфон	3,3	4,18	0,01	0,24
метилвинилсульфоксид	4,20	4,20	0,01	0,24
n-нитростирол	0,19	1,00	1,15	1,00
трихлорэтилен	16,0	17,4	0	0,06
винилхлорид	17,0	10,4	0,02	0,09
винилиденхлорид	20,0	5,14	0,14	0,19
Винилацетат + аллилацетат	0,60	1,51	0,15	0,66
метилвинилсульфон	0,28	0,23	0,35	0,43
трихлорэтилен	0,66	0,94	0,01	1,06
винилиденхлорид	0,03	0,28	3,6	3,57
Винилхлорид + изобутилен	2,05	1,50	0,08	0,67
винилацетат	1,68	1,78	0,23	0,56
Винилиденхлорид + аллилацетат	6,6	5,45	0	0,18
аллилхлорид	4,5	5,62	0	0,18
изобутилен	1,5	3,05	0	0,33
металлилацетат	2,4	2,59	0	0,39
металлилхлорид	1,15	3,05	0	0,33
метилизопропенилкетон	0,1	0,11	4,5	9,09
винилбензоат	7,0	3,61	0,1	0,28
винилхлорид	3,2	2,03	0,3	0,49
винилэтиловый эфир	3,2	3,49	0	0,29

Затем следует учесть все типы изменения структурных элементов (типы перехода ($i \rightarrow j$)) в первой реакции и записать первую сумму в формуле (4)



Аналогично нужно учесть все типы изменения структурных элементов во второй реакции и записать вторую сумму в формуле (4)





Затем, согласно формуле (4), вычисляется разность между двумя суммами.

Используя численные значения постоянных (см. выше) имеем: $\lg r_1 = (-0,03120) - (-0,27092) = 0,23972$; $r_1 = 1,74$.

Авторы выражают глубокую благодарность В. П. Шибяеву за обсуждение результатов.

Выводы

Предложены формулы для расчета энтальпий и энтропий полимеризации и констант сополимеризации в рамках метода вкладов на структурные элементы. Вычислены необходимые постоянные для расчета этих величин при полимеризации алкенов, диенов и полиенов, алкенилбензолов, производных акриловой и метакриловой кислот, производных стирола и некоторых галоидзамещенных алкенов. Получены постоянные для расчета в рамках рассматриваемого метода энтальпий сгорания, образования и стандартных энтропий алканов, алкенов, диенов и полиенов, алкил- и алкенилбензолов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Benson, J. H. Buss, J. Chem. Phys., 29, 546, 1958.
2. J. V. Greenshields, F. D. Rossini, J. Phys. Chem., 62, 271, 1958.
3. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, 1953.
4. H. A. Skinner, G. Pilcher, Quart. Rev. 17, 264, 1963.
5. М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, изд-во «Наука», 1965.
6. H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. 20, 263, 1328, 1952.
7. В. М. Татевский, В. А. Бендерский, С. С. Яровой, Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов, Госптехиздат, 1960.
8. В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов, С. С. Яровой, Вестник МГУ, серия химич., 1964, № 5, 3.
9. О. Е. Грикина, В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов, С. С. Яровой, Вестник МГУ, серия химич., 1967, № 4, 8.
10. О. Е. Грикина, В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов, С. С. Яровой, Вестник МГУ, серия химич., 1968, № 6, 34.
11. F. S. Dainton, K. J. Diarrper, K. J. Ivin, M. Sheard, Trans. Faraday Soc., 53, 1269, 1957.
12. D. E. Roberts, J. Res. Nat. Bur. Standards, 44, 221, 1950.
13. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
14. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 59, 241, 1937.
15. Chem. Abstrs, 66, 116067u, 1967.
16. G. S. Parks, H. P. Mosher, J. Polymer Sci., A1, 1979, 1963.
17. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Experimental Thermochemistry, 2, 251, 1962.
18. А. А. Короткова, Е. Н. Маранджева, Ж. физ. химии, 37, 257, 1963.
19. R. W. Warfield, M. C. Petree, Makromolek. Chem., 84, 1, 1965.
20. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 46, 331, 1950.
21. R. M. Joshi, J. Polymer Sci., 56, 313, 1962.
22. F. S. Dainton, K. J. Ivin, D. A. G. Walmsley, Trans. Faraday Soc., 56, 1784, 1960.
23. D. E. Roberts, R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bur. Standards, 46, 11, 1951.
24. R. M. Joshi, Makromolek. Chem., 60, S 56, 1962.
25. R. M. Joshi, Makromolek. Chem., 66, 114, 1963.

26. R. M. Joshi, B. J. Zwolinsky, J. Polymer Sci., B3, 779, 1965.
27. R. M. Joshi, Indian J. Chem., 2, 125, 1964.
28. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. А. Бударина, Высокомолек. соед., A9, 488, 1967.
29. R. M. Joshi, Makromolek. Chem., 55, 35, 1962.
30. K. J. McCurdy, K. J. Laidler, Canad. J. Chem., 42, 818, 1964.
31. П. И. Левин, Пласт. массы, 1959, № 3, 29.
32. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
33. Т. Алфей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
34. Polymer Handbook, N. Y., 1967.
35. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev., 12, 61, 1958.
36. R. W. Warfield, M. S. Petree, J. Polymer Sci., 55, 497, 1961.
37. F. S. Dainton, D. M. Evans, F. F. Hoare, T. P. Melia, Polymer, 3, 263, 1962.
38. G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, J. Res. Nat. Bur. Standards, 51, 321, 1953.
39. R. W. Warfield, M. C. Petree, Chem. Abstrs, 62, 2898d, 1965.
40. D. J. Worsfold, S. Bywater, J. Polymer Sci., 26, 299, 1957.
41. S. Bywater, Trans. Faraday Soc., 51, 1267, 1955.
42. B. A. Small, Trans. Faraday Soc., 49, 441, 1953.
43. K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 51, 1273, 1955.

**A STRUCTURAL ELEMENT CONTRIBUTION CALCULATION
OF POLYMERIZATION ENTHALPY, POLYMERIZATION ENTROPY,
AND COPOLYMERIZATION CONSTANTS**

O. E. Grikina, N. F. Stepanov, V. M. Tatevsky, S. S. Yarovoi

Summary

This article deals with using a semi-empirical structural element contribution calculation to compute polymerization enthalpy, polymerization entropy and copolymerization constants. Using different calculation schemes values for computing polymerization enthalpy and entropy of alkenes, conjugated and non-conjugated polyenes, alkenylbenzenes, several halogen substituted alkenes, derivatives of acrylic, metacrylic acid and styrene were obtained. Constants for computation of copolymerization constants of a large number of monomers were also obtained.