

УДК 541.(64+57)

**ПРОЧНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ
В ОСНОВНЫХ ФРАГМЕНТАХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ**

*A. E. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Е. П. Краснов,
Г. А. Кураков*

Прочность химических связей между атомами, образующими макромолекулу, является важнейшим фактором, определяющим как возможность существования полимерной цепи, так и ее устойчивость к воздействию тепла, света, ионизирующих излучений и механических напряжений.

Вследствие сложности реальных полимерных систем прямое определение прочности отдельных связей затруднительно. Сведения же о прочности связей в простых соединениях, которые можно было бы принять в качестве моделей полимерных фрагментов, скучны и порой весьма противоречивы [1—6]. Разработка методов теоретического расчета этих величин [7—14] является важным направлением.

Таблица 1
Энергии разрыва R—X связей (ккал/моль)

Тип гибридизации атома С	R	X				
		I	Br	Cl	H	F
<i>sp</i> ³	CH ₃	52,6	66,4	80,5	103,0	118,0
	C ₂ H ₅	51,0	67,0	—	97,0	—
	н-C ₃ H ₇	50,0	—	—	95,0	—
	изо-C ₃ H ₇	52,0	—	73,3	94,0	106,0
	н-C ₄ H ₉	49,0	—	—	94,0	—
	трет.-C ₄ H ₉	47,0	63,0	—	89,0	104,0
	CH ₂ Cl	—	61,0	73,4	98,0	—
	CHCl ₂	42,0	53,5	66,5	95,0	—
	CCl ₃	—	49,5	67,0	90,0	—
	CH ₂ Br	—	62,5	—	96,0	—
	CHBr ₂	41,0	55,5	—	87,7	—
	CBr ₃	—	49,7	—	90,0	—
	CF ₃	—	65,0	83,0	—	—
	CH ₂ =CHCH ₂	34,1	47,5	59,0	77,0	—
	CH=CC ₂	45,7	58,0	58,0	82,8	—
<i>sp</i> ²	C ₆ H ₅ CH ₂	38,0	50,5	—	83,0	—
	CH ₂ =CH	—	—	86,0	—	—
	CH ₂ =C=CH	—	—	—	81,2	—
	CH ₃ CO	51,0	—	73,0	—	98,0
	C ₆ H ₅ CO	43,9	57,0	73,2	—	—
	C ₆ H ₅	61,0	71,0	88,0	102,0	115,0

Прочность химических связей зависит как от внутримолекулярных, так и межмолекулярных взаимодействий атомов цепи. Строгий количественный анализ этих взаимодействий представляет собой трудную задачу, при решении которой целесообразно выделить следующие этапы: 1) учет валентных взаимодействий, которые вносят основной вклад в значение прочности связи (нулевое приближение); 2) учет неналентных взаимодействий, определяемых ближайшим окружением связи (первое приближение); 3) учет внутримолекулярных взаимодействий, составляющих следующее по порядку окружение связи (второе приближение) и т. д.

В настоящей работе предложен один из методов расчета прочностей связей, а также представлены результаты их расчета в основных фрагментах ряда полимеров. Моделируемые фрагменты выбраны в основном в первом приближении.

Первое представление о прочностях связей дают средние энергии связей, отображающие валентные и усредненные невалентные взаимодействия [15, 16]. Наибольший интерес представляют энергии разрыва связей, определяемые как тепловые эффекты соответствующих реакций гомолитического или гетеролитического распада. В табл. 1 приведены сведения по энергиям разрыва связей, взятые из [1–6].

Рассмотрение известных в настоящее время экспериментальных данных [1–6, 17] позволяет сделать следующие выводы: 1) энергия разрыва связей R_1-X увеличивается в ряду $X = I, Br, SH, Cl, CH_3, OH, H, F$; 2) энергия разрыва связей уменьшается, как правило, с накоплением заместителей; 3) зависимости энергия разрыва — степень замещения в первом приближении линейны. Эти факты лежат в основе развивающегося ниже метода.

Метод расчета. Зависимости между энергиями разрыва D_{R_1-X} и D_{R_2-X} , где R_1 и R_2 — произвольные радикалы, X — общий заместитель, в пределах ошибок опыта линейны [8, 13, 18].

Удобно далее для каждого заместителя X ввести некоторый безразмерный параметр ϵ_X [10], выбирая его значения так, чтобы зависимости D_{R-X} от ϵ_X давали бы наименьший разброс для всех известных R . С этой целью примем метильную серию CH_3-X за исходную. Разделив энергию разрыва связей метильной серии (табл. 1) на энергию разрыва D_{CH_3-Cl} , получим предварительные значения ϵ_X . Если ϵ_X отложить по оси абсцисс, а D_{R-X} по оси ординат, то будет $D_{R-X} = a_R \epsilon_X$, где a_R является тангенсом угла наклона прямой, характеризует группу R .

Для нахождения коэффициентов a_R делим энергию разрыва каждой серии (табл. 1) с sp^3 -гибридизацией атома углерода на соответствующие им предварительные ϵ_X , затем проводим последовательные усреднения по строкам и по столбцам; получаем окончательные значения ϵ_X : $\epsilon_I = 0,64$; $\epsilon_{Br} = 0,82$; $\epsilon_{Cl} = 1,01$; $\epsilon_H = 1,30$; $\epsilon_F = 1,44$, которые в свою очередь позволяют откорректировать значения a_R . Значения параметров ϵ_X и a_R для атомных групп с sp^2 -гибридизацией атома С находятся аналогично.

На рисунке представлены зависимости энергий разрыва D_{R-X} от окончательных значений параметра ϵ_X .

В общем случае, когда $X = R_2$, для связи R_1-R_2 имеем

$$D_{R_1-R_2} = a_1 \epsilon_2 \quad (1)$$

$$D_{R_2-R_1} = a_2 \epsilon_1 \quad (2)$$

(индексы 1 и 2 соответствуют атомным группам R_1 и R_2).

Тогда

$$a_2 \epsilon_1 = a_1 \epsilon_2 \text{ или } \frac{a_1}{\epsilon_1} = \frac{a_2}{\epsilon_2} = \lambda \quad (3)$$

Окончательно

$$D_{R_1-R_2} = a_1 \epsilon_2 = a_2 \epsilon_1 = \lambda \epsilon_1 \epsilon_2 \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

С помощью формулы (4) легко рассчитать энергию разрыва связей в соединениях, представляющих интерес для химии полимеров. Результаты расчетов, приведенные в табл. 2, 3, находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными данными ($\pm 2 - 4$ ккал/моль). Они сопоставлены со значениями эффективных энергий активации $E_a^{\text{акт}}$ процессов термического распада полимеров в вакууме. Все значения энергий разрыва связей найдены в основном в первом приближении, т. е. с учетом валентных и близких невалентных взаимодействий атомов.

Расчет энергий разрыва связей С—С гомологического ряда предельных n -углеводородов показал, что с возрастанием числа углеродных атомов от двух до восьми прочность связи С—С уменьшается, асимптотически приближаясь к величине порядка 70 ккал/моль, что достаточно близко к $E_a^{\text{акт}} = 72$ ккал/моль полиэтилена [19], т. е. в сравнении с этаном экстраполированная прочность связи С—С в полиэтилене меньше на $\sim 15\%$. Эта тенденция существенного влияния молекулярного веса модельного соединения на понижение прочности связи имеет, вероятно, общее значение и является одним из основных факторов, объясняющих заниженные значения $E_a^{\text{акт}}$ полимера в сравнении с энергиями разрыва «слабых» связей структурных моделей.

Полученные результаты позволяют провести анализ относительной прочности связей в различных полимерных системах.

В табл. 2 приведены вычисленные значения энергии разрыва связей в модельных соединениях ряда карбоцепных полимеров.

Как видно из табл. 2, введение боковых метильных (полипропилен, полизобутилен), гидроксильных (поливиниловый спирт) и нитрильных (полиакрилонитрил) групп понижает энергию разрыва связей С—С основной цепи на 5—7 и более ккал/моль. В модельных фрагментах полистирола и поли- α -метилстирола ослабление связей С—С основной цепи особенно заметно, что обусловлено стерическим и индукционным эффектами боковой фенильной группы. Следует отметить, что в рассматриваемых полимерах прочность связи боковых заместителей с основной цепью выше прочности связей С—С основной цепи, что, вероятно, и предопределяет в этих полимерах механизм деструктивных превращений, связанный с распадом основной цепи. Однако в случае полиакрилонитрила доминирующим является процесс внутримолекулярной циклизации нитрильных групп ($E_a^{\text{акт}} = 31$ ккал/моль) с образованием сопряженных нафтеридиновых и циклических структур [20].

Введение в полимерную цепь атомов галоидов (F, Cl, Br) приводит к ослаблению связей С—С. Исключением является политетрафторэтилен, который, как известно, является одним из наиболее термостойких полимеров [21]. В хлор- и бромзамещенных полимерах (табл. 2) связь С—С является более прочной, нежели связь С—галоид. Этим, в частности, а также реакционноспособностью атомов хлора объясняется механизм дегидрохлорирования поливинилхлорида при повышенных температурах.

Карбоцепные полимеры, содержащие в основной цепи фенильные звенья, отличаются высокой термостойкостью [15]. Для полифенилена это может быть обусловлено высокой прочностью связей между фенильными звеньями (103,5 ккал/моль). Однако в случае полибензила и особенно поли- n -ксилилена энергия разрыва связи С—С относительно низка. Вероятно, на термостойкость этих полимеров, как впрочем и полифенилена, существенное влияние оказывает повышенная жесткость цепи и ограниченная подвижность звеньев полимерной цепи при высоких температурах.

Для каждого из гетероцепных полимеров (табл. 3) модельные фрагменты подбирали так, чтобы можно было оценить прочности всех основных

Таблица 2
Энергии разрыва связей во фрагментах карбоцепных полимеров

Полимер	Элементарное звено полимера	Структурная модель	<i>D</i> для структурной модели		<i>E_a^{эксп.}</i> , ккал/моль
			расчет	опыт	
Полиэтилен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	CH_3-CH_3	84,8	83 [1-3]; 85-89 [5]	72 [19]
	$\begin{array}{c} \\ \text{H} \\ + \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_5$	71,6	74 [3]	
	$\begin{array}{c} \\ \text{H} \\ + \end{array}$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	97,1	94 [4-5]; 94,5 [6]	
Полипропилен	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$	78,4	74,5 [1,3]; 83 [6]	59 [19]
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$	76,3	75 [1,3]; 80 [6]	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_3$	78,4	74,5 [1,3]; 83 [6]	
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	$\text{CH}_3-\text{трет. C}_2\text{H}_5$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{трет. C}_4\text{H}_9$	77,5 75,3	74 [1,3] 73 [1,3]	49 [21]
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	CH_3-CHCN	71,1	73 [6]	31 [20, 21]
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{CN}$	107,7	—	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	74,4	—	
Поливиниловый спирт	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{OH}$	85,0	90 [1,3]; 92 [6]	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	64,6	63 [1-4]; 70 [6]	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_5$	84,9	83 [4]	
Полистирол	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)$	60,6	61 [1,4]; 66 [6]	55 [21]
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	трет. $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_5$	82,6	78 [1,3]	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CHF}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$ $\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{F}$	81,6 107,1	— 106 [4]; 105 [6]	
Поливинилфторид	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CHF}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$	CH_3-CHF_3	81,6	—	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CF}_2- \end{array}$	CH_3-CHF_2	78,6	—	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CHF}-\text{CF}_2- \end{array}$	$\text{CH}_3\text{F}-\text{CHF}_2$	95,1	97 [3]; 86 [6]	
Политетрафторетилен	$\begin{array}{c} \\ -\text{CF}_2-\text{CF}_2- \end{array}$	CF_3-CF_2	78,0	—	80,5 [21]
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CHCl}- \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	75,1	73,3 [3,4]; 81 [6]	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{Cl}$	—	28-32 [21]	
Поливинилиденхлорид	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CCl}_2- \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ CH_3-CCl_3	71,0 68,7	—	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CHBr}- \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	61,4	83 [5]	
	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Br} \end{array}$	$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-\text{Br}$	—	58,8 [4]; 68 [6]	
Полифенилен	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_6$	103,5	103 [1,3]	
Полибензил	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_6-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_6$	71,9	76,5 [1,3]	50 [21]
Поли- <i>n</i> -ксилиен	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	49,2	47-48 [1,3]	
	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_6$	90,1	91 [1,3]	73 [21]

Таблица 3

Энергии разрыва связей во фрагментах гетероцепочных полимеров

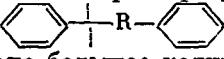
Полимер	Элементарное звено полимеров	Структурная модель	<i>D</i> для структурной модели		<i>E</i> ^{эксп} , ккал/моль
			расчет	опыт	
Полиформальдегид	$-\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{O}}}-$	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_3$	82,5	77 [5], 80 [6]	
Полиэтиленоксид	$-\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{CH}_2\text{O}}}-$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OCH}_3$	80,1	—	46 [21]
		$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OC}_2\text{H}_5$	79,4	79 [6]	
	$-\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{CH}_2\text{O}}}-$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	74,4	—	
Политетраметиленоксид		$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	65,1	—	
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{CH}_2\text{O}}}-$	$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{OCH}_3$	75,5	—	
		$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{OC}_2\text{H}_5$	74,9	—	
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{CH}_2\text{O}}}-$	$n\text{-C}_5\text{H}_7-\text{CH}_2\text{OH}$	69,4	—	
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}}}-$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$	80,2	78 [2], 82 [1], 87 [6]	
Полиэтилентерефталат	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{CH}_2\text{O}}}-$	$\text{CH}_3-\text{OCOCH}_3$	90,6	—	38 [23], 22,5–62,3 [24]
		$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	65,1	—	
		CH_3-CH_3	84,8	83 [1–3], 85–89 [5]	
	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}}}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OCH}_3$	94,1	90 [6]	
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	89,9	88 [6]	
Полиамиды (алифатические)	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{NH}}}-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{COCH}_3$	72,8	—	22–43 [25]
	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_n\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_m\text{CO}$	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{COH}$	66,6	—	
		$\text{C}_4\text{H}_9-\text{COCH}_3$	73,4	—	
	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{NHCOCH}_2}}-$	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	68,1	—	
	$-(\text{CH}_2)_{m-1}\text{CO}-$				
	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2}}-$	$\text{C}_2\text{H}_5-n\text{-C}_3\text{H}_7$	77,0	79 [1, 3]	
	$-(\text{CH}_2)_{m-2}\text{CO}-$				
	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_n\overset{\text{I}}{\underset{\text{ }}{\text{CO}}}-$	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$	69,5	—	
Полиамиды (ароматические)	$-\text{HN}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{CO}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5$	53,5	—	39–52 [26, 27]
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	94,0	92 [6], 94 [3]	
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHC}_6\text{H}_5$	65,0	—	
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COC}_6\text{H}_5$	86,1	87 [4]	

связей. Анализ ряда простых полиэфиров показал, что энергии разрыва связей C—C и C—O в этих полимерах достаточно близки, однако связь C—C, находящаяся в β -положении к эфирному кислороду (полиэтиленоксид и политетраметиленоксид), несколько ослаблена.

Прочности простой и сложной эфирных связей в полиэтилентерефталате примерно одинаковы для рассчитанных структурных моделей (~ 90 ккал / моль). Заметно ниже прочности C—C и C_{ap}—CO-связей.

Анализ вычисленных значений энергий разрыва связей во фрагментах цепи алифатических полиамидов показывает, что наименее прочными являются связи C—C, находящиеся в α - и β -положении к карбонильной группе, что, в общем, согласуется с предположениями, высказанными Кемербиком [28] на основании детального изучения механизма термического распада нейлона-6 и нейлона-66.

В случае ароматических полиамидов, как показывает расчет, энергия разрыва связи —NH—CO— составляет всего 53,5 ккал/моль. Эта связь почти вдвое слабее связи C_{ap}—C_{ap} в дифениле и намного слабее остальных в основной цепи. Столь низкое значение энергии разрыва связи противоречит высокой термостойкости ароматических полиамидов [26, 27], что может быть объяснено «резонансной» стабилизацией амидной связи за счет влияния фенильных групп и существенным внутримолекулярным сопряжением при наличии между фенильными ядрами атомов N, O.. с неподеленными электронными парами. В работе [29], а также в ряде работ по фрагментации ароматических амидов под действием электронного удара показано, что наименее устойчивой связью в амидной группе является связь OC—C_{ap}. Вероятно, в системах, подобных ароматическим полиамидам, большую роль играют поправки, вносимые в значения D_{R₁,R₂} за счет сильных внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Ниже приведены рассчитанные значения энергии разрыва связей в некоторых дифенильных производных , на основе которых в последнее время синтезировано большое количество термостойких полигетероариленов [15, 27], таких как ароматические полиамиды, полиимиды, полибензимидазоолы, полибензимидазопирролоны.

D , ккал/моль:	—R—	—	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	—CH ₂ —	—S—	—NH—	C(C ₆ H ₅)H	C(C ₆ H ₅) ₂
расчет	103,5		86,1	71,9	65,6	65,0	63,2	54,4
опыт	103 [1,3]		87 [4]	76,5	—	—	—	—
	94,5 [3]			[1,3]				

Наиболее прочной является связь в дифениле; введение между фенильными ядрами «шарнирных» атомов и групп приводит к заметному ослаблению одинарных связей, что согласуется с обнаруженным в ряде работ [27, 30] снижением термостойкости соответствующих полигетероариленов. Особенно ярко эффект падения термостойкости с ослаблением связей между фенильными звеньями выражен в полимерах, полученных на основе трифенилметана [30], и в полимерах с объемными боковыми заместителями, в которых атом углерода соединен с четырьмя фенильными ядрами (дифенилантрон, дифенилфлуорен). Однако существенную роль в подобном падении термостойкости в полигетероариленах, по-видимому, играет уменьшение внутримолекулярного сопряжения и межмолекулярного взаимодействия, достигающего в этих системах нескольких десятков килокалорий на моль [31].

Данные табл. 2 и 3 показывают также, что между энергиями разрыва «слабых» связей D_{R₁,R₂} в моделях фрагментов полимеров и энергиями активации термической деструкции соответствующих им полимеров в общем случае корреляция не наблюдается. В ряде случаев термостойкость действительно определяется прочностью слабых связей (большая группа поли-

меров поливинилового ряда: полиэтилен, политетрафторэтилен и др.); в других системах низкое значение энергии разрыва связи не согласуется с весьма высокой термостойкостью (ароматические полиамиды, полигетероарилены на основе дифенильных производных). Это объясняется тем, что энергия деструкции определяется не только энергией разрыва связи, а зависит от метода ее определения и, прежде всего, от механизма термодеструкции. Необоснованным поэтому является довольно распространенное мнение, что термоустойчивость полимеров определяется только прочностью образующих его связей.

В заключение необходимо отметить, что предложенный в настоящей работе метод расчета является приближенным как математически, так и по выбору структурных фрагментов, моделирующих полимерные системы. Учет более далеких взаимодействий во фрагментах, влияния длины полимерной цепи и межмолекулярного взаимодействия должен дать более реальные значения энергии разрыва основных связей в полимерах.

Выводы

1. Для оценки прочностей связей в химических соединениях предложен метод расчета, основанный на исследовании зависимости энергия разрыва связи — вид заместителя.

2. Используя предложенный метод расчета и принцип структурного моделирования полимерной цепи низкомолекулярными соединениями, оценена прочность различных связей в некоторых полимерах.

3. Полученные результаты позволили провести анализ относительной прочности связей в цепи и выявить «слабые» связи в изученных полимерах. Проведено сравнение расчетных данных с литературными по термостойкости полимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт

синтетических волокон

Калининский государственный

университет

Поступила в редакцию

7 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. E. W. R. Steasie, *Atomic and Free Radical Reactions*, N. Y., 1954.
2. T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*, London, 1958.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
4. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд-во АН СССР, 1962.
5. К. Мортимер, *Теплоты химических реакций и прочность связей*, изд-во «Мир», 1964.
6. J. A. Kepp, *Chem. Revs.*, 66, 465, 1966.
7. В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 79, 455, 1951.
8. А. П. Пурмаль, Ж. физ. химии, 30, 172, 1956.
9. Z. Szabo, *Magyar tud. acad. Kém. tud. oszt. közl.*, 10, 51, 1958; РЖХим., 1959, 63422.
10. L. A. Errede, *J. Phys. Chem.*, 64, 1031, 1960.
11. Ю. Г. Папулов, Докл. АН СССР, 143, 1395, 1962; Вестник МГУ, серия II, 1963, № 2, 6; Ж. физ. химии, 39, 1052, 1965.
12. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, *Физика твердого тела*, 5, 91, 1963.
13. М. Х. Карапетянц, *Методы сравнительного расчета физико-химических свойств*, изд-во «Наука», 1965.
14. К. Е. Перепелкин, *Химич. волокна*, 1966, № 2, 4.
15. В. Б. Коршак, *Термостойкие полимеры*, изд-во «Наука», 1969; *Химическое строение и температурные характеристики полимеров*, изд-во «Наука», 1970.
16. H. J. Bernstein, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2285, 1962.
17. Ю. Г. Папулов, А. Е. Степаньянц, Г. А. Кураков, Е. П. Краснов, Л. В. Чулкова, Уч. записки Калининского Госпединститута, 76, 117, 1970.
18. А. Е. Степаньянц, Ю. Г. Папулов, Е. П. Краснов, Сб. *Производство синтетических волокон*, изд-во «Химия», 1971, стр. 305.
19. L. A. Wall, *SPE Journal*, 9, 1031, 1960.
20. В. Ф. Гачковский, *Высокомолек. соед.*, Б12, 411, 1970.

21. С. Мадорски, Термическое разложение органических полимеров, Изд-во иностр. лит., 1967.
 22. В. G. Achhamer, M. Tryon, G. M. Kline, Mod. Plast., 12, 131, 1959; Химия и технол. полимеров, 1960, № 10, 47.
 23. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, 60, 39, 1958.
 24. E. P. Goodings, Химия и технол. полимеров, 1961, № 3, 104.
 25. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, 63A, 269, 1959.
 26. Е. П. Краснов, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 8, 380, 1966.
 27. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.
 28. В. Kamtegbeek, G. H. Kroes, W. Groll, Химия и технол. полимеров, 1961, № 4, 53.
 29. T. Mukaiyama, M. Tokizawa, H. Takei, J. Organ. Chem., 27, 803, 1962.
 30. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Высокомолек. соед., A12, 873, 1970.
 31. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971.
-

STRENGTH OF CHEMICAL BONDS IN MAIN FRAGMENTS OF POLYMER CHAINS

*A. E. Stepan'yan, Yu. G. Papulov, E. P. Krasnov,
G. A. Kurakov*

Summary

A method is described for quantitative assessment of the bond strength, based on the investigation of the dependence of the bond-breaking energy on the kind of substituent. The bond strengths in model fragments of a number of carbochain and hetero-chain polymers and also in some diphenyl derivatives of polyheteroarylenes have been calculated. The results obtained are compared with the data on the thermal stability of polymers available in literature.
