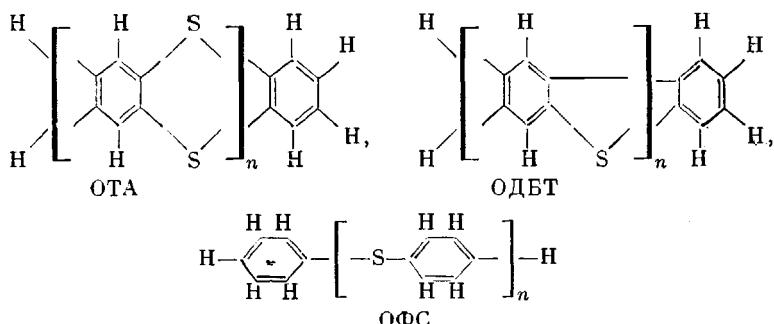


**РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИНЕЙНЫХ  
ОЛИГОМЕРОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЦИКЛИЧЕСКИХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ**

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Борисов Ю. А.,  
Некрасов Ю. С.

Ранее установлено, что при высокотемпературном синтезе полиариленсульфидов (ПАС) электрофильтным замещением образующиеся олигомеры и полимеры содержат в цепи (независимо от типа использованных мономеров) преимущественно политиантреновые группировки [1]. Для выяснения причин такого необычного направления процесса поликонденсации и для целенаправленного регулирования состава и строения образующихся полимеров целесообразно было изучить сравнительные термодинамические характеристики линейных олигомеров циклических и ациклических ароматических сульфидов, а также определить энталпии роста олигомерных цепей различного строения по отдельным элементарным актам на начальных стадиях поликонденсации. Экспериментальное определение энталпий роста олигомерной цепи в настоящее время — чрезвычайно сложная задача. Один из способов оценки этих величин — теоретические расчеты. Использование в таких расчетах олигомеров традиционных методов квантовой химии весьма затруднительно из-за больших объемов вычислительной работы. Так, к примеру, расчет методом молекулярных орбиталей пентамера тиантрена связан с решением матричных задач более чем 200-го порядка. В работах [2, 3] были предложены квантово-статистические модели, предназначенные для расчета энергий атомизации и образования молекул и кристаллов, основанные на теории функционала энергии от электронной плотности. Эти модели хорошо зарекомендовали себя при оценке энергий образования достаточно ковалентных элементоорганических молекул и кластеров [4–6]. В настоящей работе предпринята попытка распространить такой подход на расчет энергий образования олигомеров циклических ароматических сульфидов.

В рамках вирально-статистической модели [4] вычислены энталпии идеализированных процессов роста олигомеров в газовой фазе для олиготиантрена (ОТА), олигодibenзотиофена (ОДБТ) и олиго-1,4-фениленсульфида (ОФС)

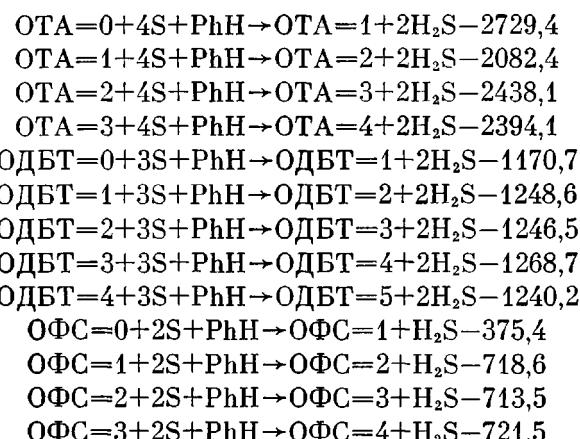


Все расчеты выполнены для модельных геометрических структур олигомеров, полученных на основе анализа рентгеноструктурных данных кристаллических тиантрена [7], дibenзотиофена [8] и поли-1,4-фениленсульфида [9]. В таблице приведены результаты расчетов энергий атомизации олигомеров при различных значениях степени полимеризации  $n$ .

**Зависимость энергии атомизации олигомеров от их степени полимеризации**

| Олигомер | Энергия атомизации (кДж/моль) при <i>n</i> |         |         |         |         |         |         |
|----------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|          | 0  | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
| OTA      | 5279,6                                     | 12107,8 | 18289,8 | 24827,1 | 31320,1 | —       | 44488,9 |
| ОДБТ     | 5279,6                                     | 10550,8 | 15899,9 | 21246,8 | 26616,0 | 31956,7 | —       |
| ОФС      | 5279,6                                     | 10345,3 | 15753,8 | 21157,3 | 26568,7 | —       | —       |

Из таблицы видно, что наибольшую энергию атомизации имеют олигомеры с тиантреновой структурой. На основе вычисленных значений энергий атомизации олигомеров OTA, ОДБТ и ОФС и молекулы ( $D_{выч}=589,5$ ,  $D_{расч}=714,0$  кДж/моль) рассчитаны энталпии процессов роста олигомеров (в кДж/моль) при 0 К по отдельным ступеням поликонденсации, которые приведены ниже (отрицательные значения соответствуют выделению энергии)<sup>1</sup>



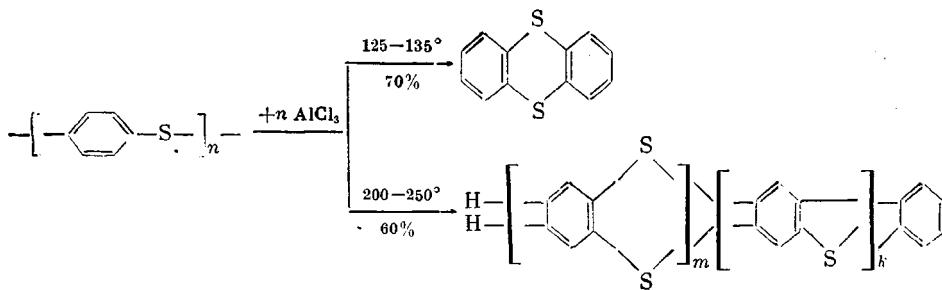
Ввиду приближенного характера расчета, обусловленного, во-первых, приближениями модели и, во-вторых, приближенным описанием геометрической конфигурации олигомеров, абсолютные значения энталпий процессов могут отличаться от расчетных. Поэтому обсуждение полученных результатов проводили только на качественном уровне.

Для OTA характерны наиболее высокие значения энталпий по сравнению с ОДБТ и ОФС, т. е. политиантреновая структура термодинамически более устойчива по сравнению с поли(дibenзотиофеновой) и линейной цепью поли-1,4-фениленсульфида. Сравнение тепловых эффектов реакций роста цепи олигомеров по отдельным стадиям поликонденсации показывает, что при переходе от тримера (*n*=3) к тетрамеру (*n*=4) для OTA получено небольшое понижение теплового эффекта реакции.

Проведенные расчеты и выводы на их основе качественно согласуются с экспериментальными данными. Так, согласно препаративной жидкостной хроматографии и масс-спектральному анализу, олигомерные фракции полифениленсульфидов, полученных высокотемпературным синтезом в масле, содержат в основном OTA с *n*=2–4 при отсутствии дизамещенных ОФС [1]. Повышение же температуры синтеза уменьшает выход олигомеров и ведет к образованию неплавких и нерастворимых полимерных продуктов [10]. Исходя из приведенных расчетных данных становится также понятным направление реакций термических превращений

<sup>1</sup> Цифра после названия олигомера означает его степень полимеризации *n*.

поли-1,4-фениленсульфида под действием  $\text{AlCl}_3$  [11]



Перестройка линейной цепи поли-1,4-фениленсульфида в циклоцепную структуру с тиантреновыми и дibenзотиофеновыми фрагментами обусловлена ее большей термодинамической устойчивостью, а для тиантрена (ОТА-1) характерно наиболее высокое значение энталпии из всех рассмотренных в настоящей работе структур, что и обуславливает легкость его образования из поли-1,4-фениленсульфида уже при  $125-135^\circ$ .

Полученные с использованием квантово-статистической модели качественные закономерности изменения энталпий олигомеров по отдельным начальным ступеням поликонденсации могут служить критерием для предсказания направлений реакций в синтезе и термических превращениях полимеров, а также для получения полимеров заданного строения.

Авторы благодарят В. В. Сурикова за помощь в проведении расчетов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Сизой В. Ф., Некрасов Ю. С., Цыряпкин В. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, № 4, с. 913.
- Борисов Ю. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 6, с. 1330.
- Borisov Yu. A. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 93, № 3, p. 197.
- Борисов Ю. А. Координац. химия, 1984, т. 10, № 5, с. 588.
- Borisov Yu. A. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 44, № 1, p. 17.
- Борисов Ю. А. Успехи химии, 1985, т. 54, № 4, с. 619.
- Rowe I., Post B. Acta Cryst., 1958, v. 11, № 5, p. 372.
- Schaffrin R. M., Trotter J. J. Chem. Soc. A, 1970, № 9, p. 1561.
- Tabor B. J., Magre E. P., Boon J. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 8, p. 1127.
- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гасанов Р. Г. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 789.
- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Щрж Б. В., Юнников В. В., Гаврилин Г. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 12, с. 902.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3.I.1986

УДК 541.64:536.4

#### О ТЕРМОДИНАМИКЕ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Голубев В. М.

По существующим представлениям, основанным на понятии свободного объема или гипотезе аддитивности вкладов от звеньев и концевых групп как компонентов квазибинарной системы, многие равновесные свойства полимеров в жидком состоянии определяются только среднечисленной ММ [1-4]. Это подтверждает и принцип конгруэнтности Бренстеда [5-7], сформулированный еще раньше при исследовании бинарных смесей парафинов. Однако некоторая неопределенность исходных предпо-