

© 1992 г. Ю. А. Борисов, С. Х. Дотдаев

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ, ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПРОЧНОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ В КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Методом взаимодействующих связей для одиннадцати карбоцепных полимеров произведен расчет энергетических характеристик. Вычислены энталпии образования полимеров, энталпии полимеризации из исходных мономеров и энергии разрыва связей C–C вдоль цепи полимера d_{C-C} . Вычисленные значения энталпий находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что d_{C-C} изменяется в широком интервале значений (от 332 кДж/моль для полибутадиена до 436 кДж/моль для поли-*n*-фенилена). В случае больших изменений энергий связей C–C в ряду рассмотренных полимеров наблюдается корреляция величины d_{C-C} с температурой начала термической деструкции полимера.

В настоящей работе метод взаимодействующих связей [1] использован для определения энталпий образования ΔH_0^0 обр., полимеризации $\Delta H_{\text{пол}}^0$ и прочностей отдельных химических связей d_{C-C} в карбоцепных полимерах.

В работе [1] показано, что если многоэлектронную волновую функцию конструировать из волновых функций двухэлектронных связей, то энергия образования молекулы из атомов представляется в виде суммы энергий отдельных двухатомных связей плюс некоторая поправка, связанная с взаимодействием между связями. Пусть H_0 – гамильтониан системы невзаимодействующих атомов и ψ_0 – волновая функция основного состояния с энергией E_0 . Предположим, что образование k -й связи в этой совокупности атомов описывается потенциалом возмущения W_k , соответствующим ему возмущением волновой функции Φ_k и изменением энергии ε_k .

Тогда энергию атомизации молекулы (т. е. разрыва системы на свободные атомы) можно представить в виде следующего выражения:

$$D = E_0 - E = \sum_k \left[\varepsilon_k + v_k (2 - v_k) E_k - \sum_l \sum_{l > k} v_k v_l \Delta_{kl} \right]$$

Величины E_k , Δ_{kl} и ε_k определяются следующими формулами:

$$E_k = \int \psi_0 W_k \psi_0 d\tau / \left[1 + \sum_k \sum_l v_k v_l \int \Phi_k \Phi_l d\tau \right]$$

$$\Delta_{kl} = 2 \int \Phi_k (H_0 - E_0 + W_k + W_l) \Phi_l d\tau / \left[1 + \sum_k \sum_l v_k v_l \int \Phi_k \Phi_l d\tau \right]$$

$$\varepsilon_k = \varepsilon_k - E_k$$

Сделаем ряд упрощений относительно величин E_k , Δ_{kl} , ε_k . Величины E_k полностью определяются только природой атомов, образующих k -ю связь. Величины Δ_{kl} отличны от нуля только для связей k и l , имеющих общий атом, и определяются только природой связей k и l . Величины ε_k равны нулю.

В наших предыдущих работах [2, 3] были определены энергетические параметры E_k и Δ_{kl} связей: C–H (тип 1), C–C в насыщенных углеводородах (тип 2), C–C в ароматических соединениях (тип 3), C–O (тип 4), C=O (тип 5), O–H (тип 6), C–S (тип 7), S–H (тип 8). При

Таблица 1

Параметры метода взаимодействующих связей E_k и Δ_{kl}

Тип связи	E_k , кДж/моль	Типы взаимодействующих связей	Δ_{kl} , кДж/моль	Типы взаимодействующих связей	Δ_{kl} , кДж/моль
C—H ¹	432,34	H—C—H ¹	13,42	C—C=C ² C=C≡C ^{2,10}	59,11 69,51
C—H ²	522,63	H—C—C ²	43,10	C=C=C ^{3,3}	57,68
C=C ³	559,83	H—C=C ³	10,58	C—C—O ^{3,4}	80,34
C—O ⁴	544,36	H—C—O ⁴	71,10	C—C=S ^{3,7}	83,06
C=O ⁵	726,23	H—C—O ⁵	31,56	O—C—O ^{4,4}	105,71
O—H ⁶	480,28	H—C—C ^{1,9}	20,65	O—C=O ^{4,5}	1,71
C—S ⁷	427,82	H—C—C ^{1,10}	14,96	C—O—H ^{4,6}	72,61
S—H ⁸	373,11	C—C—C ^{2,2}	80,42	H—O—H ^{6,6}	38,16
C=C ⁹	628,25	C=C=C ^{2,3}	46,23	S—C=S ^{7,7}	5,39
C≡C ¹⁰	805,70	C=C—O ^{2,4}	106,63	C—S—H ^{7,8}	14,96
		C—C—O ^{2,5}	51,66	C=C=C ^{9,9}	63,62
		C—C—S ^{2,7}	105,21		

определении параметров использованы экспериментальные энталпии образования соединений [4].

В настоящей работе введены два новых типа связей: C=C в алкенах (тип 9), C=C в алкинах (тип 10). При определении E_9 , E_{10} , $\Delta_{1,9}$, $\Delta_{2,9}$, $\Delta_{9,9}$, $\Delta_{1,10}$, $\Delta_{2,10}$ (нижний индекс относится к типу связей) использованы экспериментальные энергии образования следующих молекул: этилен, бутадиен-1,2, бутадиен-1,3, пентадиен-1,2, пентадиен-1,4, пентадиен-2,3, 2-метилбутадиен-1,3, 3-метилбутадиен-1,2, пентен-1, пентин-1, пентин-2, 3-метилбутин-1 [4]. В табл. 1 приведены вычисленные значения параметров для всех указанных десяти типов связей.

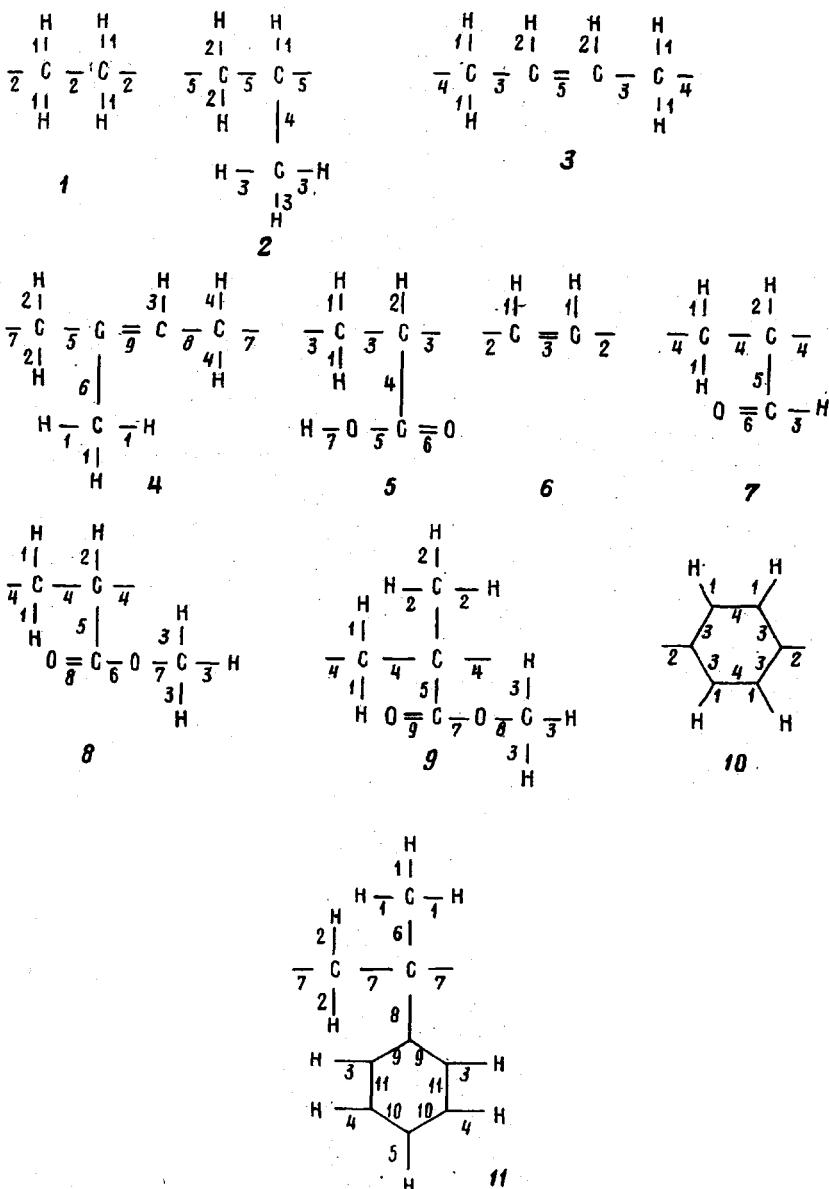
Изучены энергетические характеристики регулярных карбоцепных полимеров, не содержащих дефектов.

При рассмотрении полимеров метод взаимодействующих связей модифицирован таким образом, чтобы учесть, во-первых, периодичность структуры и, во-вторых, локальную симметрию связей. Расчет энергий атомизации при этом проводили на элементарный фрагмент. Основная формула модифицированного метода имеет вид

$$D = \sum_k n_k d_k = \sum_k n_k v_k (2 - v_k) E_k - \sum_k \sum_{l \neq k} \frac{n_l n_k v_k v_l}{(n_k + n_l) n_k} \Delta_{kl} \quad (1)$$

Здесь n_k — число одинаковых связей k -го типа в элементарном фрагменте полимера, $n_{k,l}$ — число пар взаимодействий связей k -го и l -го типов, v_k — вариационные параметры метода, которые определяются из условия минимума функционала (1), E_k и Δ_{kl} — энергетические параметры связей типа k и l .

Ниже приведены структуры повторяющихся фрагментов одиннадцати карбоцепных полимеров с указанием номеров соответствующих связей



В табл. 2 даны величины вычисленных энергий атомизации, образования и энергий гомолитического разрыва связей. Последние приведены в строку в соответствии с возрастанием номеров связей для каждой конкретной структуры повторяющегося фрагмента полимера (в соответствии с рисунком).

В табл. 3 суммированы вычисленные энталпии образования, энталпии полимеризации из исходных мономеров и энергии разрыва связей С—С вдоль цепи полимера. Здесь же проведено сопоставление расчетных данных с имеющимися экспериментальными данными.

Для тех макромолекул, у которых наблюдается, существенное расхождение полученных нами и экспериментальных энталпий полимеризации [5] (для поли- α -метилстиrola и полиметилметакрилата), расчеты другими методами также не приводят к согласию расчетов и эксперимента. Так, например, согласно работе [6], в которой выполнены расчеты энталпий полимеризации по схемам Аллена — Скинера — Кокса, для поли- α -метилстиrola получено значение $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ} = -83,6 \text{ кДж/моль}$, что на-

Таблица 2

Результаты расчетов карбоцепных полимеров: энергии атомизации D , энталпии образования $\Delta H_{\text{обр}}^0$, энергии разрыва отдельных связей d_k

Полимер	D , кДж/моль	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	Энергии разрыва отдельных химических связей d (кДж/моль) в порядке возрастания номеров k							
Полиэтилен	2347,5	-44,5	404,6	365,3	-	-	-	-	-	-
Полипропилен	3525,4	-71,0	395,0	376,2	411,3	348,6	388,3	-	-	-
Полибутидиен	4146,1	24,3	407,5	409,2	411,7	331,9	543,4	-	-	-
Полизопрен	5334,1	-12,1	410,9	403,8	406,3	403,4	387,1	382,5	363,2	-
Полиакриловая кислота	3931,7	-415,2	395,0	376,6	388,7	360,3	471,5	706,8	448,9	-
Полиацетилен	1800,7	66,9	413,8	418,4	554,7	-	-	-	-	-
Полиакролеин	3419,7	-139,4	395,4	375,8	400,9	387,5	386,2	691,8	-	-
Полиметилакрилат	5061,6	-393,6	395,0	376,6	405,9	388,7	360,7	466,5	366,2	-
Полиметилметакрилат	6243,7	-424,2	395,8	412,6	405,9	382,5	352,8	341,9	467,3	-
Поли- <i>n</i> -фенилен	5105,9	99,2	391,6	436,0	509,1	492,0	-	-	-	-
Поли- α -метилстирол	8592,8	28,9	395,8	411,7	423,0	423,0	419,7	339,8	372,4	-
			381,2	492,4	499,5	498,7				

Таблица 3

Энергетические характеристики некоторых макромолекул

Макромолекула	$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль		$\Delta H_{\text{пол}}^0$, кДж/моль		$d_{\text{C}-\text{C}}$, кДж/моль
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	
Полиэтилен	-44,48	-56,05	-94,18	-94,93	365,50
Полипропилен	-71,04	-83,64	-88,45	-85,73	388,20
Полибутидиен	24,28	16,26	-92,92	-72,73	331,85
Полизопрен	-12,13	-25,08	-79,55	-74,45	363,07
Полиакриловая кислота	-415,18	-	-89,66	-77,33	388,74
Полиацетилен	66,90	-	-159,68	-	418,46
Полиакролеин	-139,41	-	-86,65	-79,84	387,40
Полиметилакрилат	-393,59	-	-89,62	-78,63	388,74
Полиметилметакрилат	-424,17	-433,09	-84,27	-56,43	382,68
Поли- <i>n</i> -фенилен	99,16	-	-	-	435,97
Поли- α -метилстирол	28,87	35,07	-80,92	-31,06	381,17

ходится в хорошем соответствии с вычисленным методом взаимодействующих связей (-80,92 кДж/моль). Аналогичная ситуация получена для полиметилметакрилата: согласно работе [5], энталпия полимеризации равна -87,8 кДж/моль, что согласуется с полученным значением -84,27 кДж/моль.

Вычисленные значения энергий связи углерод-углерод $d_{\text{C}-\text{C}}$ вдоль основной цепи полимеров изменяются в достаточно широком интервале значений. Так, минимальное значение прочности связи наблюдается для полибутидиена (331,85 кДж/моль), а максимальное (435,97 кДж/моль) — для поли-*n*-фенилена. Кажется совершенно естественным провести сопоставление температур начала термической деструкции T_d с прочностью связи С—С вдоль основной цепи полимера. Действительно, при очень больших изменениях такая корреляция имеет место. Начало термической деструкции полибутидиена наблюдается при 200°, а для поли-*n*-фенилена — при 800° [7].

Однако, что касается полимеров, в которых изменения энергий связи

С—С находятся в пределах нескольких кДж/моль, то здесь трудно найти какую-либо корреляцию термостойкости с прочностью химической связи. По-видимому, это связано с тем, что начало деструкции обусловлено имеющимися химическими дефектами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булгаков Н. Н., Борисов Ю. А., Поповский В. В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 468.
2. Сергеев В. А., Догдаев С. Х., Неделькин В. И., Борисов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 64.
3. Сергеев В. А., Догдаев С. Х., Неделькин В. И., Борисов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 128.
4. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. 470 с.
5. Павлинов Л. И., Марченко Г. М., Лебедев Ю. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 7. С. 1172–1196.
6. Somayajla G. R., Kudchadker A. P., Zwolinski B. J. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1965. V. 16. Р. 2133.
7. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
29.08.91

УДК 541.64:532.78

© 1992 г. В. М. Барабановский, А. М. Тарара, А. А. Хомик

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Изучено влияние давления до 40 МПа на скорость кристаллизации композиций полипропилена с графитом, содержащих до 50% наполнителя. Скорость кристаллизации полимера возрастает при введении наполнителя; влияние давления на скорость кристаллизации существенно различается в зависимости от степени наполнения, что объясняется агломерацией частиц графита.

В настоящей работе приводятся данные о кинетике изотермической кристаллизации полимерных композиций на основе изотактического ПП [1] и графита марки ГМ3 при давлениях 10, 20, 30 и 40 МПа и содержании наполнителя 0,5–50%. Исследования проводили на дилатометре высокого давления [2], усовершенствованном таким образом, что абсолютная погрешность измерений удельного объема с учетом поправки на изменение геометрических размеров камеры при максимальном давлении не превышала $\pm 0,09\%$ или $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Перед измерением изобар плавления проводили калибровку дилатометра в «холостом эксперименте». Поправка к калибровочным данным на изменение объема камеры давления при нагревании до 523 К не превышала $\pm 0,1\%$. Отсутствие утечки полимера из камеры сжатия контролировали взвешиванием исследуемых образцов до и после проведения