ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 6, с. 988–993

УДК 541.64:539.199

КОРРЕЛЯЦИЯ СЕГМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ С КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ

© 1998 г. Л. М. Притыкин, А. Н. Любченко, О. Б. Селютин, В. И. Большаков

Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры
320631 Днепропетровск, ул. Чернышевского, 24а

Поступила в редакцию 31.07.97 г.
Принята в печать 03.11.97 г.

Для ряда модельных молекул рассчитаны основные квантово-химические характеристики и сопоставлены с основными характеристиками сегментов продуктов их полимеризации. Установлено, что последние вполне удовлетворительно коррелируют с вычисленными величинами, причем связывающие функции описываются простыми линейным или квадратичным уравнениями.

Характеристики сегментов макромолекул, как известно, определяют ряд ключевых свойств полимеров. В связи с этим выявление их взаимосвязи с энергетическими характеристиками электронного строения исходных мономеров представляет очевидный интерес. Для рассмотрения данной проблемы, оставшейся вне поля зрения исследователей, в качестве модельных объектов были выбраны поли-α-цианакрилаты (**ПЦА**), поскольку они практически мгновенно образуются по единому механизму [1]. Это позволяет исключить из рассмотрения влияние маскирующей роли кинетических факторов на закономерности полимеризации. Энергия когезии их куновских сегментов E^s рассчитана нами в предложенном ранее аддитивном приближении [2], позволяющем из отношения

$$s = E^s/E^{(1)} \quad (1)$$

($E^{(1)}$ – энергия когезии повторяющегося звена [3]) найти надежные значения термодинамической гибкости для более чем 80 полимеров самой различной природы – от полиолефинов [4] до ДНК [5]. Величины s для 19 ПЦА с разнообразными заместителями R в молекулах $H_2C{=}C(CN){-}COOR$ сведены в табл. 1.

Учитывая указанное происхождение величины s (формула (1)), в качестве аргументов искомых функций привлекли потенциальные энергии электронов в молекуле E_m^e и их сумму для каждого i-го атома $\sum_i E_a^e$, энергию отталкивания остовов E_n^{rep}, энергию атомизации (межатомных взаимодействий E_m), а также энтальпию молекулы H_m°. Эти характеристики образуют практически полную совокупность энергетических параметров электронного строения соответствующих мономеров. Перечисленные характеристики после предварительной полной оптимизации геометрии систем по алгоритму Полака–Рибера рассчитаны в приближении квантово-химической схемы NDDO методом AM1, для чего использовали модифицированную нами программу "HyperChem". Полученные результаты также приведены в табл. 1.

Для нахождения взаимосвязи s с вычисленными квантово-химическими параметрами использовали комплекс "CurveExpert" (1.24, Microsoft Corp., 1996), а также программу "Approxima" [6] и сводный пакет "Mic-Mac" [7]. С их помощью искомые зависимости аппроксимировали 30 самыми различными функциями – от простейших типа линейной, гиперболической, логарифмической и степенной до моделей Хёрля, Блисдейла, Харриса, Гомперца, Ричардса и Вейбулла. Выбор и проверку наиболее адекватных зависимостей осуществляли в рамках названного пакета по полной совокупности математико-статистических критериев надежности, прежде всего по среднеквадратичной погрешности расчета ($\sum_i \Delta W_i^2$) и коэффициентам соответствующих корреляций r. Полученные результаты представлены в табл. 2. Перейдем к их обсуждению.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что все выявленные зависимости описываются уравнениями только первого

$$s = a + bx \quad (2)$$

или второго порядков

$$s = a + bx + cx^2 \quad (3)$$

Таблица 1. Термодинамическая гибкость ПЦА и энергетические характеристики электронного строения (кДж/моль) исходных мономеров $H_2C{=}C(CN){-}COOR$

ПЦА	R	s	$-E_m^e$	E_n^{rep}	$-\sum_i E_a^e$	$-E_m$	$-H_m^\circ$
I	$-CH_3$	8.31	551826.1	401733.0	144312.9	5780.3	144.1
II	$-C_2H_5$	8.75	665175.7	500052.0	158169.0	6954.5	167.3
III	$-C_3H_7$	9.12	780677.5	600517.0	172025.6	8134.8	196.7
IV	$-C_4H_9$	9.44	898853.7	703661.8	185881.7	9310.5	221.3
V	$-C_5H_{11}$	9.70	1028646.8	818420.5	199738.3	10488.3	248.2
VI	$-C_6H_{13}$	9.93	1155320.8	930056.3	213594.4	11669.9	278.8
VII	$-C_7H_{15}$	10.13	1289698.3	1049402.4	227451.0	12845.3	303.1
VIII	$-C_8H_{17}$	10.30	1426983.3	1171654.3	241307.2	14021.8	328.7
IX	$-CH(CH_3)_2$	10.25	800158.2	620009.4	172025.6	8123.2	185.0
X	$-C(CH_3)_3$	10.48	951740.8	756581.4	185881.7	9277.2	188.1
XI	$-CH_2CH(CH_3)_2$	10.48	921508.0	726321.9	185881.7	9304.2	215.0
XII	$-(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	10.68	1041371.2	831149.9	199738.3	10483.2	243.0
XIII	$-CH(CH_3)C_6H_{13}$	11.12	1469064.7	1213739.4	241307.2	14018.1	325.0
XIV	$-CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$	11.12	1498279.9	1242965.5	241307.2	14006.9	313.8
XV	$-CH_2CF_3$	15.58	1174767.6	873127.9	294475.4	7164.4	794.1
XVI	$-CH_2(CF_2)_2CF_3$	22.95	2408288.6	1894687.1	503928.9	9672.5	1556.0
XVII	$-CH_2(CF_2)_2H$	17.45	1551100.4	1188981.5	353766.8	8352.3	969.9
XVIII	$-CH_2(CF_2)_4H$	24.02	2878040.1	2303958.5	563221.2	10860.5	1731.8
XIX	$-CH_2(CF_2)_6H$	28.96	4500608.7	3714576.5	772675.2	13357.2	2482.6

Надежность этого вывода подтверждается результатами статистической обработки полученных данных (табл. 2). Действительно, в таком случае величины r закономерно и существенно превышают 0.97, достигая 0.994. Единственное исключение относится к функциям $s(\sum_i E_a^e)$ и $s(E_m)$ для группы полимеров i-алкильных эфиров α-цианакриловой кислоты (IX–XIV). Это и понятно, поскольку первый из указанных аргументов нечувствителен к геометрии системы, а второй определяется включающим его многочленом

$$E_m = \sum_i E_a^e - E_m^e - E_n^{rep} \qquad (4)$$

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о том, что запись искомых функций в форме выражения (2) вполне надежна и в начальном приближении достаточно адекватно описывает исследуемую взаимосвязь. Не случайно $c \ll b$, поэтому квадратичным членом в уравнении (3) можно пренебречь. Но закономерное уменьшение величины $\sum_i \Delta W_i^2$ позволяет считать такой вывод преждевременным по меньшей мере для ряда ПЦА. Действительно, в этом случае именно функция (3) предельно строго описывает выявленные закономерности для полимеров неразветвленных (рис. 1а), разветвленных (рис. 1б) и галогензамещенных (рис. 1в) алкил-α-цианакрилатов. Однако, как будет показано далее, переход к объектам, не составляющим гомологического ряда, обусловливает вынужденную необходимость ограничения линейным приближением (2).

Среди аргументов выявленных функций наиболее высокие значения r обеспечивает $\sum_i E_a^e$ и незначительно уступает ему E_m. Первая причина обнаруженного эффекта состоит в аддитивном происхождении как s [2, 4], так и $\sum_i E_a^e$, вторая – в том, что величину E_m находят из алгебраической суммы (4).

Таблица 2. Линейные (числитель) и квадратичные (знаменатель) зависимости термодинамической гибкости ПЦА от квантово-химических параметров исходных мономеров $H_2C{=}C(CN){-}COOR$ и результаты их статистической обработки

X	a	Δa	b	Δb	c	r	Δr	$\sum_i \Delta W_i^2$
				R = *n*-алкил				
$-E_m^e$	$\frac{7.29}{5.77}$	0.18	$\frac{0.931\times10^{-5}}{0.234\times10^{-4}}$	0.737×10^{-6}	-0.298×10^{-10}	$\frac{0.982}{0.995}$	$\frac{0.078}{0.067}$	$\frac{0.122}{0.362\times10^{-2}}$
E_n^{rep}	$\frac{7.51}{6.27}$	0.17	$\frac{0.106\times10^{-4}}{0.254\times10^{-4}}$	0.856×10^{-6}	-0.394×10^{-10}	$\frac{0.981}{0.994}$	$\frac{0.080}{0.014}$	$\frac{0.128}{0.410\times10^{-2}}$
$-\sum_i E_a^e$	$\frac{5.56}{1.42}$	0.26	$\frac{0.845\times10^{-4}}{0.270\times10^{-3}}$	0.647×10^{-5}	-0.201×10^{-8}	$\frac{0.988}{1.000}$	$\frac{0.064}{0.008}$	$\frac{0.828\times10^{-1}}{0.131\times10^{-2}}$
$-E_m$	$\frac{7.11}{5.66}$	0.16	$\frac{0.995\times10^{-3}}{0.231\times10^{-2}}$	0.644×10^{-4}	-0.278×10^{-6}	$\frac{0.988}{1.000}$	$\frac{0.064}{0.008}$	$\frac{0.829\times10^{-1}}{0.136\times10^{-2}}$
$-H_m^\circ$	$\frac{6.99}{5.31}$	0.17	$\frac{0.0438}{0.107}$	0.0030	-0.564×10^{-3}	$\frac{0.987}{0.991}$	$\frac{0.067}{0.017}$	$\frac{0.897\times10^{-1}}{0.576\times10^{-2}}$
				R = *i*-алкил				
$-E_m^e$	$\frac{9.35}{8.02}$	0.09	$\frac{0.504\times10^{-5}}{0.150\times10^{-4}}$	0.341×10^{-6}	-0.176×10^{-10}	$\frac{0.991}{0.998}$	$\frac{0.067}{0.029}$	$\frac{0.116\times10^{-1}}{0.226\times10^{-2}}$
E_n^{rep}	$\frac{9.47}{8.35}$	0.088	$\frac{0.565\times10^{-5}}{0.161\times10^{-4}}$	0.399×10^{-6}	-0.229×10^{-10}	$\frac{0.990}{0.997}$	$\frac{0.070}{0.033}$	$\frac{0.127\times10^{-1}}{0.290\times10^{-2}}$
$-\sum_i E_a^e$	$\frac{8.48}{5.12}$	0.113	$\frac{0.513\times10^{-4}}{0.176\times10^{-3}}$	0.229×10^{-5}	-0.125×10^{-8}	$\frac{0.996}{1.000}$	$\frac{0.045}{0.001}$	$\frac{0.487\times10^{-2}}{0.111\times10^{-5}}$
$-E_m$	$\frac{9.15}{7.92}$	0.072	$\frac{0.591\times10^{-3}}{0.154\times10^{-2}}$	0.270×10^{-4}	-0.174×10^{-6}	$\frac{0.996}{1.000}$	$\frac{0.046}{0.003}$	$\frac{0.542\times10^{-2}}{0.249\times10^{-4}}$
$-H_m^\circ$	$\frac{9.28}{9.29}$	0.148	$\frac{0.0241}{0.0238}$	0.247×10^{-2}	0.200×10^{-5}	$\frac{0.980}{0.980}$	$\frac{0.100}{0.100}$	$\frac{0.263\times10^{-1}}{0.263\times10^{-1}}$
				R = Hal				
$-E_m^e$	$\frac{11.7}{6.72}$	–	$\frac{0.169\times10^{-4}}{0.347\times10^{-4}}$	–	-0.131×10^{-10}	0.979	–	$\frac{4.66}{0.629}$
E_n^{rep}	$\frac{12.4}{7.74}$	–	$\frac{0.197\times10^{-4}}{0.409\times10^{-4}}$	–	-0.192×10^{-10}	0.977	–	$\frac{5.28}{0.721}$
$-\sum_i E_a^e$	$\frac{7.73}{2.20}$	–	$\frac{0.118\times10^{-3}}{0.215\times10^{-3}}$	–	-0.382×10^{-10}	0.992	–	$\frac{1.76}{0.252}$
$-H_m^\circ$	$\frac{9.82}{6.06}$	–	$\frac{0.0332}{0.0558}$	–	-0.290×10^{-4}	0.994	–	$\frac{1.43}{0.0513}$

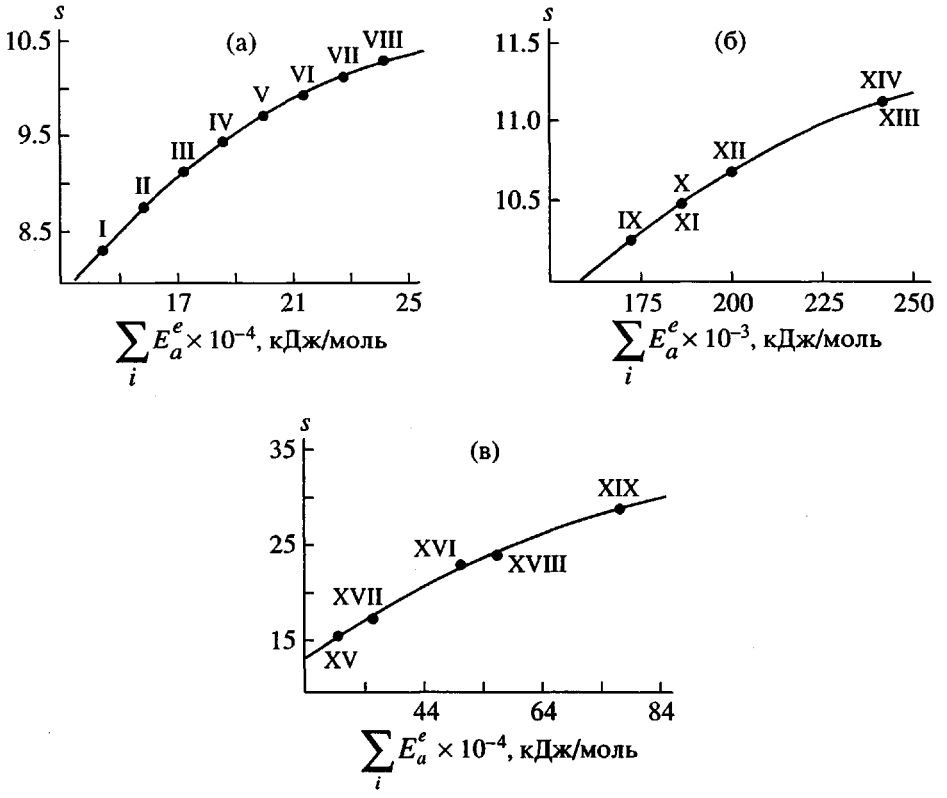

Рис. 1. Взаимосвязь суммы потенциальных энергий электронов каждого i-го атома в молекулах n-алкил- (а), i-алкил- (б) и галогеналкил-α-цианакрилатов (в) и термодинамической гибкости макромолекулярных цепей полимеров. Номера точек соответствуют номерам ПЦА в табл. 1.

При рассмотрении выявленных корреляционных соотношений обращает на себя внимание достаточная близость коэффициентов a линейных уравнений (табл. 2) вне зависимости от химической природы объектов. По нашему мнению, это свидетельствует о справедливости развитого подхода, поскольку названный свободный член должен иметь смысл термодинамической гибкости полимера исходной (неэтерифицированной) α-цианакриловой кислоты. Действительно, для данного объекта имеем суммированием инкрементов работы [3] $E^{(1)}$ = 31137.7 кДж/моль и суммированием инкрементов работы [2] E^s = 267425.8 кДж/моль, откуда получаемое из выражения (1) значение s = 8.6 вполне соответствует найденному из табл. 2 $a_{ср}$ = = 8.8.

Для подтверждения общности полученных корреляций мы распространили их на объекты, резко отличающиеся по химической природе от ПЦА. Исходные данные и итоги расчетов приведены соответственно в табл. 3 и 4. Как и ожидалось, полученные результаты (в табл. 4 Δ_a и Δ_o – соответственно максимальные и относительные отклонения s) свидетельствуют о том, что и в этих случаях изменение энергетических характеристик электронного строения мономеров в принятом приближении действительно линейно ($\sum_i \Delta W_i^2$ = 0.704,

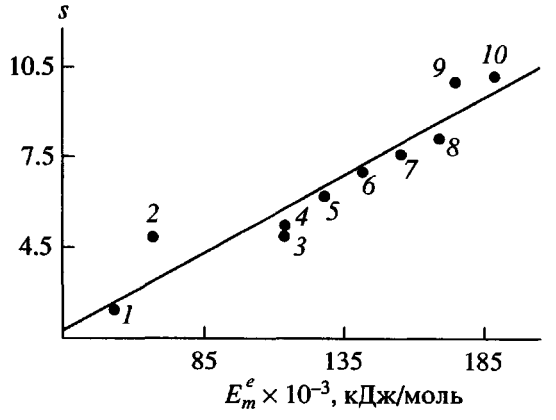

Рис. 2. Взаимосвязь потенциальных энергий электронов в молекулах различных мономеров винилового ряда и термодинамической гибкости макромолекулярных цепей соответствующих полимеров. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 3.

Таблица 3. Термодинамическая гибкость некоторых полимеров винилового ряда и энергетические характеристики электронного строения (кДж/моль) исходных мономеров

Образец	Мономер	s [4, 5]	$-E_m^e$	E_n^{rep}	$-\sum_i E_a^e$	$-E_m$
1	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	2.4	182009.5	124740.0	53226.2	4043.3
2	$CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$	4.8	269409.9	197105.4	67082.5	5221.9
3	$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$	4.9	402891.8	283708.3	114225.4	4958.1
4	$CH_2{=}CH{-}OCOCH_3$	5.2	399719.3	280566.5	114225.4	4927.3
5	$CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3$	6.2	512344.7	378127.2	128081.8	6135.8
6	$CH_2{=}C(CH_3){-}COOC_2H_5$	7.0	624290.9	475041.7	141938.1	7311.0
7	$CH_2{=}CH{-}COOC_4H_9$	7.6	744775.0	580489.8	155794.5	8490.8
8	$CH_2{=}C(CH_3){-}COOC_4H_9$	8.1	867452.0	688133.6	169650.8	9667.7
9	$CH_2{=}CH{-}OCOC_6H_5$	10.0	838974.8	655450.5	174710.6	8813.8
10	$CH_2{=}C(CH_3){-}OCOC_6H_5$	10.2	980955.1	782420.3	188566.9	9968.0

Таблица 4. Линейные зависимости термодинамической гибкости некоторых полимеров винилового ряда от квантово-химических параметров исходных мономеров $s = a + bX$ и результаты их статистической обработки

Образец	X	a	b	r	$\sum_i \Delta W_i^2$	Δ_a	Δ_o
1	$-E_m^e$	2.42	0.295×10^{-4}	0.963	7.08	1.31	0.135
2	E_n^{rep}	2.89	0.342×10^{-4}	0.960	8.15	1.51	0.155
3	$-\sum_i E_a^e$	−0.0642	0.214×10^{-3}	0.950	5.36	0.262	0.0270
4	$-E_m$	0.979	0.333×10^{-2}	0.940	11.2	1.80	0.185

$r_{ср} = 0.962$) определяет изменение сегментального параметра s (рис. 2)[1].

Таким образом, основные характеристики сегментов макромолекул непосредственно коррелируют с энергетическими характеристиками электронного строения исходных мономеров.

[1] На первый взгляд, можно представить, что в основе такого вывода лежит влияние объемов боковых цепей макромолекул, связь которых с величиной s известна. Однако следует иметь в виду очевидную нетождественность природы обусловливающих изменение s факторов энергетического и геометрического происхождения. Роль последних из них нами надежно учтена, как указывалось, предварительной компьютерной оптимизацией геометрии систем по алгоритму Полака–Рибера. Кроме того, согласно расчету E^s для определения s из выражения (1), эта роль проявляется лишь когда число углеродных атомов в боковых цепях R' превышает 8 (введение инкремента $\Delta E^s_{R'}$) [4]; такие мономеры в табл. 3 отсутствуют. Отсюда в основе зависимости, приведенной на рис. 2, лежит влияние только квантово-химических характеристик исследованных объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л.* Мономерные клеи. М.: Химия, 1988. С. 78.
2. *Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперн Е.Г., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 6. С. 1424.
3. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 228.
4. *Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперн Е.Г., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 24.
5. *Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1663.
6. *Притыкин Л.М., Саксонов Г.М., Нейковский С.И., Большаков В.И.* // Компьютерные программы обучающего назначения в химии. Донецк: Изд-во Донецкого гос. ун-та, 1995. С. 57.
7. *Притыкин Л.М., Селютин О.Б., Любченко А.Н., Вакуленко М.Ю., Большаков В.И.* // Компьютерное материаловедение. Одесса: Изд-во Одесской гос. академии строительства и архитектуры, 1997. С. 74.

Correlation of the Parameters of Macromolecular Segments with Quantum-Chemical Characteristics of Initial Monomers

L. M. Pritykin, A. I. Lyubchenko, O. B. Selyutin, and V. I. Bol'shakov

Pridneprovsk State Academy of Building and Architecture, Dnepropetrovsk, 320631 Ukraine

Abstract—The basic quantum-chemical characteristics were calculated for a series of model molecules and compared to the main characteristics of segments in the products of their polymerization. The latter characteristics were established to correlate satisfactorily with the calculated values, the relationships being described by simple linear or square equations.