

АДДИТИВНЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

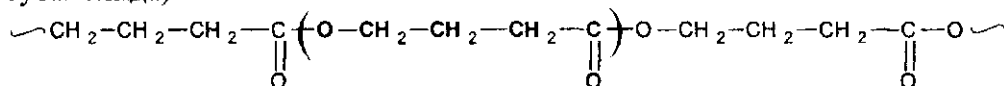
Степурко Е.Н., Маренич Ю.А., Роганов Г.Н.
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

В связи с высокой трудоемкостью экспериментальных методик получения величин термодинамических характеристик полимеров и их реакций и все возрастающей потребностью в термодинамических данных при различных температурах, представляет интерес использование для их получения полуэмпирических аддитивных подходов, основанных на количественном описании связи свойств полимерных соединений с химическим строением их молекул.

Разработана методика для оценки термодинамических свойств полимеров в широких интервалах температур, согласно которой величины термодинамических свойств высокомолекулярных соединений в расчете на их усредненное элементарное звено при различных температурах находятся из температурных полиномов этих свойств, численные значения коэффициентов которых определяются аддитивным методом. Для определения значений коэффициентов температурных полиномов свойств полимеров нами адаптирован аддитивный подход метода групповых вкладов.

Предварительно проведенные расчеты показали, что достаточно точно температурные зависимости термодинамических свойств полимеров в различных физических состояниях описываются полиномами второй степени $P(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2$.

Например, для повторяющегося звена полимерной цепи (выделено в скобках) поли(4-бутанолида)



расчетная формула для определения коэффициентов полинома согласно методу групповых вкладов имеет вид:

$$a_i = \text{COO} - (\text{C})_2 + \text{C} - (\text{CO})(\text{C})(\text{H})_2 + \text{C} - (\text{C})(\text{O})(\text{H})_2 + \text{C} - (\text{C})_2(\text{H})_2$$

Для нахождения величин параметров определения коэффициентов температурных полиномов рассматриваемых термодинамических свойств отдельно для каждого свойства и физического состояния полимеров, для которых имеются экспериментальные данные по исследуемым свойствам, составлялись системы уравнений, которые решались затем методом наименьших квадратов.

В результате проведенного литературного поиска сформирована исходная база экспериментальных величин свойств полимеров в расчете на их единичные звенья в интервале 100-600 К, с использованием которой получены системы численных значений параметров для практических расчетов величин энтальпий образования, абсолютных энтропий и изобарных теплоемкостей в кристаллическом, стеклообразном, высокоэластическом и жидком состояниях в температурном интервале 100-600 К в расчете на единичное звено полиалканов, полилактонов, полилактамов, полиуретанов, полиоксиалканов и полиакрилатов.

Для частично кристаллических полимеров термодинамические свойства могут быть оценены по полученным данным с учетом степени кристалличности полимера.

Средняя точность воспроизведения определяемых свойств полимеров аддитивным методом находится на уровне погрешностей экспериментальных определений.