

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ

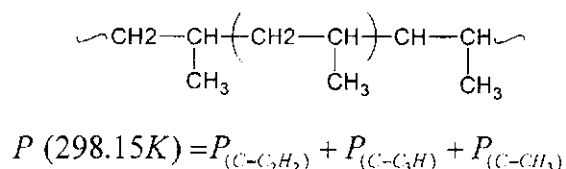
Стефаненко М.В., Стенурко Е.Н.

Научный руководитель – Роганов Г.Н., д.х.н., профессор
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

К настоящему времени роль термодинамических аспектов в процессах получения полимеров и выборе физико-химических условий их переработки и практического использования очевидна. Отсутствие необходимых термодинамических данных о свойствах полимеров и термодинамических характеристиках соответствующих реакций зачастую является препятствием к выполнению термодинамического анализа, позволяющего оценить возможность протекания процессов получения высокомолекулярных соединений, обосновывает и облегчает выбор условий осуществления процессов в химии и технологии полимеров. В связи со сложностью и трудоемкостью получения экспериментальных термодинамических данных для оценки и прогнозирования величин термодинамических характеристик возможно применение полуэмпирических, в частности, аддитивных методов, основанных на количественном описании связи свойств с химическим строением молекул.

Наиболее употребимой аддитивной методикой для расчета свойств низкомолекулярных соединений является аддитивная методика метода групповых вкладов. В настоящей работе данный подход адаптирован для оценки термодинамических свойств полимеров. В термодинамике высокомолекулярных соединений расчет термодинамических характеристик полимеров ведется в расчете на единичное звено полимерной цепи. В соответствии с принятой классификацией метода групповых вкладов расчетные формулы для рассматриваемых полимеров составлялись на усредненное элементарное звено макромолекулы.

Например, расчетная формула для определения термодинамического свойства P повторяющегося звена полимерной цепи (выделено в скобках) полипропилена имеет вид:



Первым шагом на пути расчета термодинамических характеристик полимеризационных процессов аддитивными методами в связи с исключительной важностью тепловых эффектов реакции полимеризации для технологии получения полимеров явился расчет энтальпии образования полимеров при 298.15 К в кристаллическом и высокоэластическом состояниях.

Исходной базой для нахождения численных значений параметров в расчетных формулах полимеров служили известные из литературы энтальпии образования ряда полиалканов, полиалкенов и полилактонов при 298.15 К, определенные для кристаллического и высокоэластического состояния полимеров.

Для определения численных значений параметров расчета энтальпии образования полимеров при 298.15 К отдельно для кристаллического и высокоэластического состояний составлялась система расчетных уравнений для всех принятых в рассмотрение полимеров, которая решалась затем методом наименьших квадратов.

Средняя точность воспроизведения энтальпий образования на одно повторяющееся звено рассматриваемых полимеров при 298.15 К составляет ± 4 кДж/моль, что не превышает погрешности экспериментальных определений.

Полученная система численных значений параметров дает возможность определения величин энтальпий образования не изученных экспериментально полимеров, а используя эти данные совместно с информацией о термодинамических свойствах мономеров – выполнение термодинамического анализа получения полиалканов, полиалкенов и полилактонов.