

研究简报

估计聚合热与熵的原子团加和法*

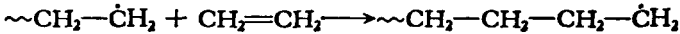
罗渝然

(中国科学技术大学近代化学系)

二十年来, Benson-Buss 原子团加和法^[1-3], 已广泛用于低分子化合物的热力学参数估计. 我们认为它也可以推广到高分子化合物, 用来估计聚合热、聚合熵与聚合自由能等. 本文推荐的经验估算法比文献估算方法有三个优点: 简单直观; 物理意义明确; 不必引入任何另外的经验参数.

—

以乙烯聚合为例. 假定在气相条件下, 25°C, 1 大气压



其聚合热

$$\Delta H_{ss} = \Delta H_f^0(\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2) - \Delta H_f^0(\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2) - \Delta H_f^0(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \quad (1)$$

式中 ΔH_f^0 为相应物种 (species) 的生成热. 如果大自由基的生成热用 Benson-Buss 原子团加和法估算, 那么式 (1) 将简化为

$$\Delta H_{ss} = \Delta H_f^0(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-) - \Delta H_f^0(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \quad (2)$$

式 (2) 具有普遍意义. 一般对于头-尾、尾-头结构有

$$\Delta H_{ss} = \Delta H_f^0(\text{聚合物结构单元}) - \Delta H_f^0(\text{单体}) \quad (3)$$

显然, 式 (3) 比文献的经验方法^[4,5] 简单直观. 在按式 (3) 计算聚合热时, 我们可以直接利用热化学数据手册^[6,7], 以及 Benson 等给出的原子团贡献值^[1-3], 无须再引入任何经验参数. 例如聚乙烯

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_{ss}^0(\text{聚合物结构单元}) &= 2[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] \\ &= 2 \times (-4.93) = -9.9 \text{ 千卡/摩尔} \end{aligned}$$

而

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_2=\text{CH}_2) = 12.5 \text{ 千卡/摩尔}^{[6,7]}$$



∴

$$\Delta H_{ss} = -9.9 - 12.5 = -22.4 \text{ 千卡/摩尔}$$

它与文献值符合很好 (见表 1). 利用这一方法, 我们估算了许多烃类和极性不饱和分子、环状分子的聚合热, 其中包括文献上缺少相应数据的某些分子, 一些代表性的计算结果

* 1979 年 1 月 11 日收到.

表 1 某些单体的聚合热与聚合熵*

单 体	$-\Delta H_{gg}$ (千卡/摩尔)		$-\Delta S_{gg}$ (eu)		单 体	$-\Delta H_{gg}$ (千卡/摩尔)		$-\Delta S_{gg}$ (eu)	
	计算值	文献值 ^[4,5]	计算值	文献值 ^[4,5]		计算值	文献值 ^[4,5]	计算值	文献值 ^[4,5]
丁二烯-1,3	17.4	17.4	29.3		氯乙烯	26.8		36.0	
异戊二烯-1,3	18.0	16.9	32.3		甲醛	13.3		33.6	29.6
乙炔	40.7		35.2		丙酮	10.5	-2.9	~31	
乙烯	22.4	22.4	33.6	33.9	环丙烷	27.6	24.8	32.1	
丙烯	21.8	20.7	38.0	39.9	环己烷	0		18.8	
丁烯-1	21.8	20.7	38.5	39.7	环氧乙烷	26.9	29.8	30.5	
顺丁烯-2	21.8	19.1	38.8	38.9	1,3-二氧杂环戊烷	6.0	6.2		
反丁烯-2	20.8	18.1	37.8	38.0	四氢呋喃	5.9	2.9 或 5.0		
异丁烯	20.3		39.4	41.1	环氧丙烷	25.7		27.7	
顺戊烯-2	21.4	19.2	41.1		四氢吡喃	0.5			
反戊烯-2	20.4	18.1	40.1		间-二氧杂环己烷	0.2	0		
庚烯-1	21.8	20.6	39.4	40.1		27.7		31.6	
苯乙烯	19.1	17.8	34.9	35.6		17.7		29.5	
四氟乙烯	37.3	37	36.1						

* 按头-尾聚合机理计算。

列于表 1。本法计算的误差取决于选用的原子团贡献值, 在绝大多数情况下, 误差不超过 $\pm 1-2$ 千卡/摩尔。

计算举例

$$\begin{aligned} \Delta H_{gg}(\text{聚乙炔}) &= 2[\text{Cd}-(\text{Cd})(\text{H})] - \Delta H_f^0(\text{HC}\equiv\text{CH}) \\ &= 2 \times 6.78 - 54.3 = -40.7 \text{ 千卡/摩尔} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{gg}(\text{聚甲醛}) &= [\text{C}-(\text{O})_2(\text{H}_2)] + [\text{O}-(\text{C})_2] - \Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{O}) \\ &= (-16.1 - 23.2) - (-26.0) = -13.3 \text{ 千卡/摩尔} \end{aligned}$$

利用式(3), 还可以很好解释邻位取代基、共轭、超共轭、共振、离域等效应对聚合热的影响, 如图 1 所示。它可以解释影响聚合热的许多因素。

从原理上讲, Benson-Buss 原子团加和法也可以从气相推广到液相与固相。Shaw 已有很好的开端^[8]。本文也仿照式(3)估算了另外条件下的聚合热, 如 ΔH_{gl} 、 ΔH_{gs} 等, 列于表 2, 但尚缺文献值对比。

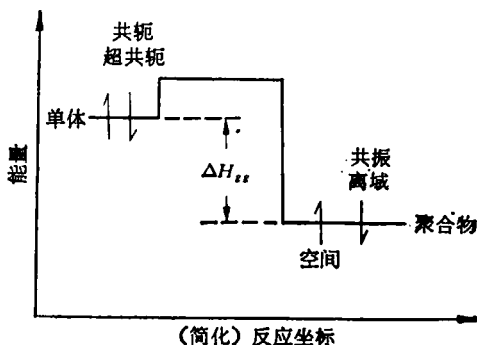


图 1 能量与反应坐标简化图

表 2 乙烯和硝基乙烯的聚合热*

	乙 烯	硝 基 乙 烯
$-\Delta H_{gg}$	22.4(22.4)	32.0
$-\Delta H_{gl}$	24.7(24.2-25.9)	40.7
$-\Delta H_{gs}$	26.2(24.2-25.9)	41.3

*括号内为文献值^[4,5]。

二

聚合熵也可仿照式(3)计算,对于头-尾或尾-头结构

$$\Delta S_{\text{头尾}}^{\circ} = S^{\circ}(\text{聚合物结构单元}) - S^{\circ}(\text{单体}) \quad (4)$$

例如:

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{聚乙烯}) &= 2[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] - S^{\circ}(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \\ &= 2 \times 9.42 - 52.4 = -33.6 \text{ eu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{聚乙炔}) &= 2[\text{C}-(\text{C})(\text{H})] - S^{\circ}(\text{CH}\equiv\text{CH}) \\ &= 2 \times 6.38 - 48.0 = -35.2 \text{ eu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{聚甲醛}) &= [\text{C}-(\text{O})_2(\text{H})_2] + [\text{O}-(\text{C})_2] - S^{\circ}(\text{CH}_2\text{O}) \\ &= 10 + 8.68 - 52.3 = -33.6 \text{ eu} \end{aligned}$$

从式(4)看到,聚合熵与分子构型有关,聚合物结构单元的有序性,是无序的单体变来的。因此,聚合熵 $\Delta S < 0$ 。

本文认为,对于缩聚与共聚反应,也可以用原子团加和法估算其聚合热 ΔH 、聚合熵 ΔS 、以及聚合自由能 ΔG 。

致谢:刘达夫教授和韩哲文老师对本文给予了热情指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Benson, S. W., *Thermochemical Kinetics*, 2nd, ed., Wiley, 1976.
- [2] Benson, S. W., et al., *Chem. Rev.*, **69**, 279(1969).
- [3] Eigenmann, H. K., Golden, D. M. and Benson, S. W., *J. Phys. Chem.*, **77**, 1687(1973).
- [4] Sawada, H., *Thermodynamics of Polymerization*, Marcel Dekker, 1975.
- [5] Ivin, K. J., *Polymer Handbook*, 2nd, ed., J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley, 1975, II-421.
- [6] Cox, J. D. and Picher, G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic, 1970.
- [7] *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. R. C. Weast, CRC Press, 57th, 1976.
- [8] Shaw, R., *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 261(1973).

THE GROUP ADDITIVITY METHOD FOR THE ESTIMATION OF HEAT AND ENTROPY OF POLYMERIZATION

Luo Yuran

(Department of Modern Chemistry, China University of Science and Technology)

ABSTRACT

Benson-Buss's group additivity method for estimating thermodynamical parameters for low molecular compounds has been extended to polymers. Both the heat and entropy of polymerization for head-to-tail or tail-to-head structure may be expressed as follows,

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_i^0 \text{ (polymer structure unit)} - \Delta H_i^0 \text{ (monomer)},$$

$$\Delta S_{pp} = S^0 \text{ (polymer structure unit)} - S^0 \text{ (monomer)}.$$

In general, the empirical expressions mentioned above have several advantages, they are simple, intuitive, having definite physical meaning and do not need of introducing any other empirical parameter. The heat and entropy of polymerization for 28 typical polymers have been estimated.