

ОБЪЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ

Атовмян Е. Г., Лебедева А. В., Черный Г. И.

Объемные характеристики высокомолекулярного полибутадиена и способы их теоретического расчета рассмотрены в работе [1]. Однако в случае реакционноспособных олигобутадиенов на эти характеристики могут оказывать влияние как молекулярная масса, так и наличие функциональных групп. В связи с этим нами были определены плотности и удельные коэффициенты объемного расширения олигобутадиенов, отличающихся ММ (10^3 – 10^4), числом концевых гидроксильных групп (0–2) и микроструктурной цепи, в интервале температур 25–65°.

Характеристики исследованных олигомеров и полученные результаты представлены в табл. 1. Значения \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n определяли методом ГПХ, микроструктура цепи и содержание ОН-групп – методом ИК-спектроскопии. Плотности определяли пикнометрически. Пикнометры объемом 1–2 см³, откалиброванные по воде, заполняли олигомерами в вакууме. Величины плотностей рассчитывали как среднее арифметическое из 10–12 значений со среднеквадратичным отклонением не более 5·10⁻⁴ г/см³.

Представленные результаты показывают рост плотности с увеличением степени полимеризации, что особенно заметно для ряда бесфункциональных олигомеров. При одинаковой молекулярной массе плотность возрастает с увеличением числа ОН-групп, очевидно, за счет уменьшения межмолекулярных расстояний, что обусловлено возникновением водородных связей. Увеличение плотности α , ω -гидроксиолигомеров с ростом ММ очень мало, так как в данном случае имеет место влияние двух противоположных факторов: рост степени полимеризации, увеличивающий плотность, и снижение доли ОН-групп, уменьшающее ее.

Удельные коэффициенты объемного расширения ($e=dV/dT$) слабо зависят от природы полимера, но и здесь можно заметить влияние ММ и функциональности олигомеров.

В табл. 1 приведены также значения плотности олигомеров ρ_p , полученные расчетным путем по методу групповых вкладов [1]. При расчете учитывали объемы инициирующей и концевых групп. Объем мономерного звена полибутадиеновой цепи (60,65 см³/моль) определен по усредненным для полимеров групповым вкладам [1] без учета микроструктуры цепи. В табл. 2 приведены значения мольных объемов групп V использованных при расчете, и рассчитанные величины.

Как показано в табл. 1, разница между экспериментальными и рассчитанными значениями плотностей составляет 0,2–0,4%.

Хорошее согласие между рассчитанными и экспериментальными плотностями, а также тот факт, что расчетный мольный объем звена полибутадиенов различного происхождения совпадает с экспериментальным [1], наводит на мысль о статистическом характере величины 60,65 см³/моль, не отражающем различия в мольных объемах звеньев, имеющих 1,2-, 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-структур.

Пользуясь собственными экспериментальными данными, мы попытались оценить величины мольного объема 1,2- 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев. Мольный объем олигобутадиена можно выразить следующим уравнением:

$$V_i = \frac{\bar{M}_{ni}}{\rho_p} = \bar{P}_{ni} K (\alpha_i V_{1,2}^* + \beta_i V_{1,4-\text{цис}}^* + \gamma_i V_{1,4-\text{транс}}^*) + \Delta V_i, \quad (1)$$

где \bar{P}_{ni} – среднечисленная степень полимеризации; ΔV_i – объем инициирующих и концевых групп; α_i , β_i , γ_i – доля звеньев, имеющих структуру

Таблица 1

Молекулярные и объемные характеристики олигобутадиенов

Образец, №	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	с* сОН	Микроструктура (доли)			\bar{P}_n^{**}	ρ_3 при 25°C, г/см³	$e \cdot 10^4$ при 25–65°, см³/град	ρ_p' при 25°C, г/см³	$\frac{\rho_p - \rho_3}{\rho_3} \cdot$ %	ρ_p'' при 25°C, г/см³	$\frac{\rho_p'' - \rho_3}{\rho_3} \cdot$ %
				1,2- α	1,4-чис- β	1,4-транс- γ							
1	1220	1,07	0	0,245	0,369	0,386	21,0	0,8770	8,50	0,8803	0,37	0,8830	0,68
2	2200	1,07	0	0,225	0,404	0,371	39,2	0,8822	8,13	0,8847	0,29	0,8872	0,56
3	7580	1,11	0	0,158	0,430	0,412	138,7	0,8906	8,07	0,8887	-0,21	0,8919	0,10
4	12 000	1,14	0	0,078	0,494	0,428	220,6	0,8908	8,03	0,8893	-0,17	0,8918	0,10
5	2180	1,01	1	0,0096	0,504	0,400	38,5	0,8898	8,10	0,8877	-0,23	0,8895	-0,04
6	7320	1,03	1	0,072	0,523	0,405	133,7	0,8918	8,03	0,8896	-0,25	0,8912	-0,07
7	2210	1,05	2	0,286	0,363	0,351	37,7	0,8926	7,77	0,8902	-0,26	0,8934	0,09
8	4750	1,09	2	0,141	0,446	0,413	84,7	0,8933	7,73	0,8903	-0,34	0,8933	0
9	11 400	1,12	2	0,115	0,499	0,386	207,9	0,8935	7,90	0,8903	-0,35	0,8921	-0,16

* сОН — число концевых ОН-групп в молекуле олигомера.

** \bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации.

Таблица 2

Величины мольных объемов групп и фрагментов олигобутадиеновой цепи

Группа	V , см³/моль	Группа	Формула для расчета	V , см³/моль	Группа	V , см³/моль	Группа	Формула для расчета	V , см³/моль		
исходные данные [1]	рассчитанные величины					исходные данные [1]	рассчитанные величины				
$-\text{CH}_3$	22,80	$-\text{H}$	$V_{\text{CH}_3} - V_{\text{CH}_2}$	6,35	$-\text{CH}$	9,85	$-\text{CH}_2 - \text{CH}-$	$V_{\text{CH}_2} + V_{\text{CH}} + V_{\text{H}} + V_{\text{CH}=\text{CH}}$	60,40		
$-\text{CH}_2-$	16,45	$-\text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$2V_{\text{CH}_2} + V_{\text{CH}=\text{CH}}$	60,65	$-\text{CH}=\text{CH}-$	27,75	$-\text{OH}$	*	16,39		

* Расчет V_{OH} произведен по плотности 2,11-диметил-4,9-бис-(2-пропенил)додека-2,10-диен-4,9-диола [2] методом групповых вкладов.

1,2-, 1,4-цис и 1,4-транс соответственно; $V_{1,2}^*$, $V_{1,4\text{-цис}}^*$ и $V_{1,4\text{-транс}}^*$ — мольные объемы звеньев соответствующей структуры в низкомолекулярных жидкостях, а K — коэффициент сжатия при переходе от низкомолекулярной жидкости к соответствующему полимеру, упрощенно принятый постоянным для звеньев различной конфигурации.

Значения $V_{1,4\text{-цис}}^*$ и $V_{1,4\text{-транс}}^*$ были рассчитаны из экспериментальных данных для углеводородов подходящей структуры: 2-метил-нонадека-2, 10-цис, 13-цис, 16-цис-тетраена [3], содержащего три связи —C=C— цис-конфигурации и сквалена [4], в котором все шесть связей —C=C— имеют транс-конфигурацию. Значения $V_{1,2}^*$ и K неизвестны.

Выписывая уравнения вида (1) для всех девяти образцов олигобутадиена, получаем систему из девяти уравнений с двумя неизвестными, из которой методом наименьших квадратов были вычислены величины K (0,945) и $V_{1,2}^*$ ($63,956 \text{ см}^3/\text{моль}$). Затем по уравнению $V_i = KV^*$ рассчитаны значения $V_{1,2}$, $V_{1,4\text{-цис}}$ и $V_{1,4\text{-транс}}$ для полибутадиена. Величины V_i^* и V_i приведены ниже.

Звено	1,2-	1,4-цис-	1,4-транс-
Конфигурация	$\sim \text{CH}_2\text{—CH} \sim$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \sim \text{H}_2\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \sim \end{array}$
$V_i^*, \text{ см}^3/\text{моль}$	63,96	65,17	62,69
$V_i, \text{ см}^3/\text{моль}$	60,42	61,56	59,23

Как показано в табл. 2, значение $V_{1,2}$, рассчитанное по методу групповых вкладов, равно $60,40 \text{ см}^3/\text{моль}$. Совпадение полученных величин свидетельствует о справедливости наших предположений и расчетов.

В предпоследнем столбце табл. 1 представлены величины плотности исследованных олигомеров, рассчитанные с учетом мольных объемов звеньев различной конфигурации. Из данных, приведенных в последнем столбце, следует, что при таком расчете расхождение между расчетными и экспериментальными данными составляет в среднем $\pm 0,08\%$ (за исключением двух первых образцов).

Из полученных результатов следует, что мольный объем олигомеров (а следовательно, и плотность) может быть рассчитан с достаточной степенью точности при учете всех особенностей строения и состава макромолекулы.

Авторы выражают благодарность Я. И. Эстрину за предоставление олигомеров и полезные советы, а также В. А. Рубцову за помощь в расчетах на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

- Van Krevelen D. B. В кн.: Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 48.
- Петров А. Д., Сущинский В. Л., Коновалников Л. Д. Ж. органич. химии, 1955, т. 25, с. 1566.
- Boehm C., Liem Tjing Tien, Waterman H. J. Recueil trav. chim., 1954, v. 73, p. 143.
- Isami Tsujino, Kiyokazu Kikuchi. J. Agric. Chem. Soc., Japan, 1953, v. 27, p. 437; Chem. Abstr., 1956, v. 50, 17487d).

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.V.1980