

10. Madruga E. L., San Roman J., Guzman J. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 8, p. 1089.
11. Madruga E. L., San Roman J., Del Puerto M. A. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 8, p. 1105.
12. Van der Meer R., Aarts M. W. A. M., German A. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 1347.
13. Kabanov V. Ya., Aliev R. E., Sidorova L. P. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 3, p. 871.
14. Яковлева М. К., Шейнкер А. П., Абкин А. Д. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 6, с. 828.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
3.XII.1980

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОН... О И ОН... π-ЭЛЕКТРОНЫ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАХ

Атовмян Е. Г., Батурин С. М., Федотова Т. Н.

В работе [1] было показано, что в α - и α , ω -гидроксиолигобутадиенах (ГОБД) часть групп OH связана водородными связями (ОН...О), а другая часть взаимодействует с π -электронами двойной связи с образованием комплексов (ОН... π). В настоящей работе проведено калориметрическое определение энергии OH...O и OH... π -взаимодействий в ГОБД.

Для этой цели на микрокалориметре типа Кальве [2] с автоматической регистрацией интегрального и дифференциального теплового эффекта были определены предельные парциальные теплоты растворения олигомеров $\Delta\bar{h}_\infty$ в сквалане (гидрированном гексамере изопрена), выбранном в качестве стандартного растворителя, а также $\Delta\bar{h}_\infty$ ГОБД в олигобутадиене без групп OH (ОБД). Сквалан выбран из-за его низкой летучести, что существенно упрощает калориметрическую методику эксперимента.

Величина $\Delta\bar{h}_\infty$ представляет собой разность между теплосодержанием растворяемого компонента в бесконечно разбавленном растворе и в чистом виде. При растворении ГОБД в сквалане $\Delta\bar{h}_\infty$ обусловлено разрывом водородных связей (ОН...О) и заменой контактов между звеньями полибутиденовых цепей на контакты этих звеньев со скваланом. Мы полагаем, что при этом связи OH... π -электроны сохраняются в виде внутримолекулярных взаимодействий [1].

Итак, для $\Delta\bar{h}_\infty$ ГОБД в сквалане можно записать

$$\Delta\bar{h}_\infty^{(1)} = \Delta\bar{h}_\infty^{(2)} + \Delta H_{\text{ОН-о}} \cdot c_{\text{ОН}}^{\text{ac}}, \quad (1)$$

где $\Delta\bar{h}_\infty^{(1)}$ — для ГОБД в сквалане ($\text{кДж}/\text{дм}^3$), $\Delta\bar{h}_\infty^{(2)}$ — предельная теплота растворения олигобутиденовых цепей в сквалане ($\text{кДж}/\text{дм}^3$), $\Delta H_{\text{ОН-о}}$ ($\text{кДж}/\text{моль}$) — энтальпия диссоциации водородной связи в неполярном растворителе, которую обычно приравнивают энергии H-связи, $c_{\text{ОН}}^{\text{ac}}$ ($\text{моль}/\text{дм}^3$) — концентрация автоассоциированных групп OH. Согласно уравнению (1), построив найденную экспериментально зависимость $\Delta\bar{h}_\infty^{(1)}$ от $c_{\text{ОН}}^{\text{ac}}$, можно графически определить $\Delta H_{\text{ОН-о}}$ и $\Delta\bar{h}_\infty^{(2)}$. Полагая, что энергия взаимодействия между полибутиденовыми цепями существенно не изменяется при переходе от ГОБД к ОБД, можно определить $\Delta\bar{h}_\infty^{(2)}$ независимым путем, растворяя в сквалане ОБД (олигомер без групп OH).

Для оценки энергии взаимодействия группы OH с π -электронами двой-

ной связи можно воспользоваться предельной теплотой растворения ГОБД в ОБД ($\Delta\bar{h}_\infty^{(3)}$). При этом

$$\Delta\bar{h}_\infty^{(3)} = (\Delta H_{\text{ОН}-\text{o}} - \Delta H_{\text{ОН}-\pi}) \cdot c_{\text{ОН}}^{\text{ac}}, \quad (2)$$

так как после диссоциации все освободившиеся группы OH вступают во взаимодействие с π-электронами двойной связи [3].

Чтобы свести к минимуму ошибки в расчетах, неизбежно возникающие в каждом отдельном случае из-за малых абсолютных величин тепловых эффектов, предельные теплоты растворения были определены для нескольких олигомеров, отличающихся ММ и числом концевых групп OH, а также для растворов ГОБД в ОБД. Характеристики олигомеров и зна-

**Характеристики олигомеров и значения $\Delta\bar{L}_\infty$ при 306К
(Все олигомеры в среднем на 85% имеют 1,4-структуру)**

Олигомер, №	\bar{M}_n (ГПХ)	\bar{M}_w/\bar{M}_n (ГПХ)	Число OH- групп в молекуле олигомера	$c_{\text{ОН}}^0$ моль/дм ³	$\Delta\bar{h}_\infty^{(1)}$	$\Delta\bar{h}_\infty^{(3)}$
					кДж/дм ³	
1	1900	1,01	1	0,526	8,78	3,09
2	2435	1,09	2	0,705	13,09	4,14
3	2540	1,04	2	0,639	11,33	2,72
4	2180	1,01	1	0,458	8,28	—
6	3330	1,07	2	0,501	7,99	3,09
5	4100	1,11	2	0,386	7,02	—
7	4750	1,09	2	0,334	5,48	0,84
10	5200	1,05	1	0,204	4,85	—
12	7800	1,11	2	0,225	4,43	—
9	11 400	1,12	2	0,157	4,22	—
11	1+ОБД *	—	1	0,347	6,15	—
13	3+ОБД *	—	2	0,404	7,32	—
8	1200–12 000	1,01–1,10	0	0	3,68±0,25	

* Смеси ГОБД 1 и 3 с ОБД $\bar{M}_n = 2506$.

чения $\Delta\bar{h}_\infty$ представлены в таблице; \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n определены методом ГПХ, концентрация групп OH ($c_{\text{ОН}}^0$) — по реакции с *m*-хлорфенилизоцианатом, $\Delta\bar{h}_\infty$ получены экстраполяцией парциальных удельных теплот смешения ($\Delta\bar{h}$) к нулевой объемной доле растворяемого компонента. Определение $\Delta\bar{h}$ и способ экстраполяции описаны ниже.

Калориметрическая методика эксперимента. Для определения $\Delta\bar{h}$ был применен метод последовательных разбавлений. В первой серии опытов в калориметрическую ампулу 7 из нержавеющей стали объемом 20 см³ (рис. 1) помещали 2–3 г олигомера, а в стеклянную ампулу 8 0,05–0,5 г сквалана. После терmostатирования с помощью подвижного стержня 1 раздавливали тонкостенный шарик, находящийся на конце стеклянной ампулы, перемешивали смесь в течение 5–10 с и определяли тепловой эффект смешения. Тепловые эффекты, связанные с разбиванием шарика и механическим перемешиванием, определяли отдельно и учитывали при расчете энталпии растворения. Образовавшийся раствор вновь разбавляли скваланом последовательными порциями до образования 40–50%-ного раствора олигомера в сквалане. Интегральная теплота образования этого раствора Δh равна сумме теплот растворения всех порций сквалана.

Во второй серии опытов в металлическую ампулу помещали 3–4 г сквалана, а в стеклянную 0,02–0,15 г раствора, полученного в первой серии (раствор I), и определяли теплоту разбавления. В данном случае теплота растворения олигомера представляет собой сумму теплот разбавления и образования раствора I. Таким образом были получены $\Delta\bar{h}$ при довольно низких концентрациях олигомера ($\geq 0,2$ об.%). Следует отметить, что использование малых навесок чистого олигомера вместо раствора приводит к значительному увеличению времени растворения и к заниженным величинам тепловых эффектов.

$\Delta\bar{h}$ ГОБД в ОБД определяли растворением небольших навесок ГОБД (0,02–0,05 г) в 2 г ОБД. Примеры определения $\Delta\bar{h}_\infty$ показаны на рис. 2. Значения $\Delta\bar{h}_\infty$ рассчитывали методом наименьших квадратов.

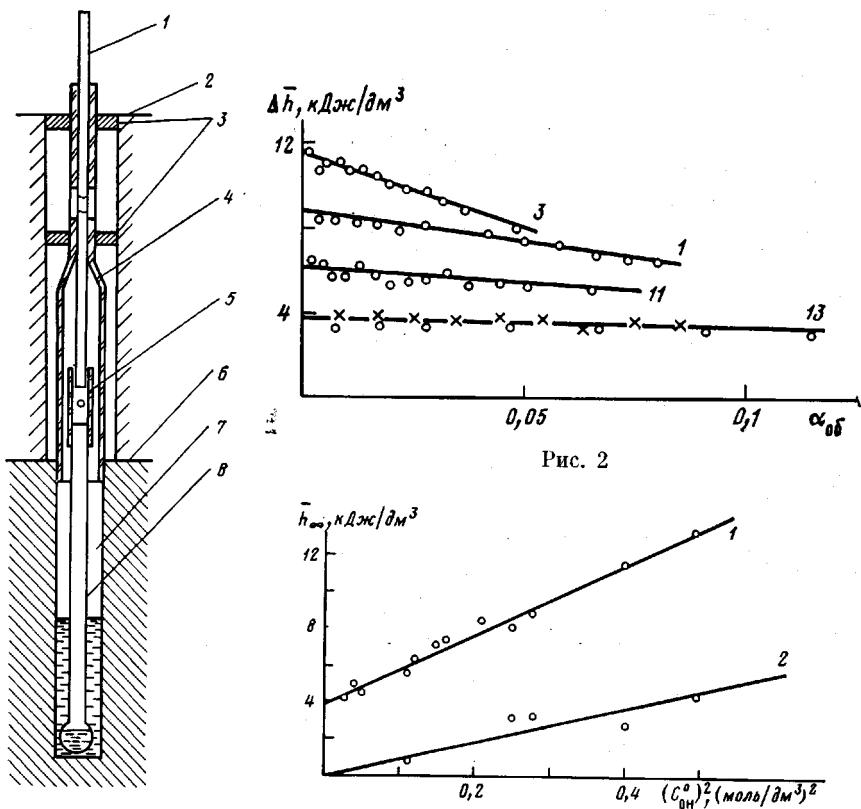


Рис. 1

Рис. 1. Калориметрическая ампула: 1 – подвижный стержень, 2 – корпус калориметра, 3 – термоизолирующие кольца, 4 – тefлоновый кожух, 5 – тefлоновая муфта, 6 – калориметрическая ячейка, 7 – металлическая ампула, 8 – стеклянная ампула с тонкостенным шариком на конце

Рис. 2. Зависимость удельной парциальной теплоты растворения олигобутадиенов в сквалане от объемной доли олигомера α_{06} 306 К (цифры соответствуют номерам олигомера в таблице)

Рис. 3. Зависимость предельной парциальной теплоты растворения ГБД в сквалане (1) и в ОБД (2) от концентрации OH-групп в олигомере при 306 К

В работе [3] было показано, что концентрация автоассоциированных групп OH(c_{OH}^{ac}) не зависит ни от молекулярной массы, ни от функциональности олигомера, а пропорциональна квадрату полной концентрации групп OH в массе олигомера (c_{OH}^0) и при 306 К

$$c_{OH}^{ac} = (0,85 \pm 0,07) \cdot (c_{OH}^0)^2 \quad (3)$$

Используя данные таблицы, мы построили зависимости $\Delta\bar{h}_\infty^{(1)}$ и $\Delta\bar{h}_\infty^{(2)}$ от $(c_{OH}^0)^2$, показанные на рис. 3. Полученные прямые линии свидетельствуют о том, что экспериментальные данные удовлетворяют уравнениям (1) – (3). Расчет методом наименьших квадратов позволяет записать уравнение (1) в виде

$$\Delta\bar{h}_\infty^{(1)} = 3,87 + 18,46 (c_{OH}^0)^2, \quad (1')$$

где 3,87 кДж/моль – это значение предельной теплоты растворения олигобутадиеновых цепей в сквалане, которое совпадает в пределах ошибки опыта со средним значением $\Delta\bar{h}_\infty$ ОБД, приведенным в последней строке таблицы, а также с данными по $\Delta\bar{h}_\infty$ низкомолекулярного *цис*-1,4-полибу-

тадиена в октане и додекане [4]. Из этого результата следует, что, как мы и предполагали, энергия взаимодействия между полибутадиеновыми цепями существенно не изменяется при введении в олигомер концевых групп OH.

Из угла наклона прямой 1, рис. 3 имеем: $18,46 = \Delta H_{\text{ОН}-\text{o}} \cdot (0,85 \pm 0,07)$. Отсюда $\Delta H_{\text{ОН}-\text{o}} = 21,7 \pm 1,8$ кДж/моль. По углу наклона прямой 2 находим, что $\Delta H_{\text{ОН}-\text{o}} - \Delta H_{\text{ОН}-\pi} = 10,6$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{ОН}-\pi} = 11,1 \pm 2,6$ кДж/моль.

Полученное значение $\Delta H_{\text{ОН}-\text{o}}$ лежит в пределах 20,9–25,1 кДж/моль, соответствующих энергии разрыва водородной связи в алифатических спиртах, а $\Delta H_{\text{ОН}-\pi}$ находится в пределах 6,3–12,6 кДж/моль для низкомолекулярных соединений [5] и совпадает с $\Delta H_{\text{ОН}-\pi}$ в ГОБД, найденным нами методом ИК-спектроскопии по температурной зависимости константы равновесия реакции диссоциации групп OH: $[\text{OH}]_2 \rightleftharpoons 2[\text{OH} \dots \pi]$ [3].

Таким образом, проведенное исследование показало, что OH-группы в ГОБД в исследованном интервале молекулярных масс по типу и энергии взаимодействий практически не отличаются от OH-групп в низкомолекулярных соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атосян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 7.
2. Галюк О. С., Каракина И. А., Батурина С. М., Кукушкин В. И. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 5, с. 1342.
3. Атосян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 131.
4. Phnong-Nguyen H., Delmas G. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 740.
5. Murakami S., Fujishiro R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 8, p. 1784.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8.XII.1980

УДК 541(64+15+127)

О ВЛИЯНИИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДОФАЗНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА

Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.

Образование полимера в идеальных участках кристаллической решетки метилакрилата (МА) маловероятно, поскольку даже для образования димера необходимо смещение мономерных молекул на 0,217 нм [1]. Ранее было показано, что в поликристаллических образцах МА удается наблюдать полимеризацию в температурной области вблизи плавления и в момент плавления мономера [2]. По-видимому, образование полимера происходит в дефектных областях кристалла и на поверхности раздела мозаичных блоков. Увеличение доли таких областей, «удобных» для полимеризации, в исходном образце должно привести к интенсификации процесса полимеризации. Экспериментальная проверка этого предположения и явилась целью настоящей работы.

Методика подготовки образцов, калориметрического анализа и регистрации кинетики постполимеризации была описана ранее [2]. Образцы облучали γ -квантами ^{60}Co при 77 К дозой 4,3 кДж/кг и размораживали в калориметре, измеряя скорость постполимеризации по кинетике связанным с ней тепловыделения. Суммарный выход полимера после размораживания образцов определяли гравиметрически. ММ полимера рассчитывали по формуле $[\eta] = 0,8 \cdot 10^4$ (моль/л) 0,72 после измерения вязкости его раствора в метилэтилкетоне при 294 К [3].