

УДК 541.64: 539.2

О плотности упаковки олигомерных соединений

**В.Д. Ворончихин^{а*}, Н.А. Шабунина^а,
К.А. Дубков^б, Д.П. Иванов^б, С.В. Семиколенов^{б*}**

*^аСибирский государственный технологический университет
Россия, 660049, Красноярск, пр. Мира, 82*

*^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Received 20.12.2012, received in revised form 06.05.2013, accepted 11.03.2014

В статье представлен модифицированный теоретический расчет плотности упаковки функциональных олигомерных соединений. Показано влияние молекулярной структуры олигомеров на коэффициент упаковки молекул и его влияние на реологические характеристики модельной системы (смесь полимер-олигомер-растворитель).

Ключевые слова: олигомеры, макромолекулы, плотность упаковки.

В процессе синтеза полимеров наряду с изменениями объема системы, вызванного образованием химических связей, происходит изменение плотности упаковки образующейся матрицы цепных молекул. Плотность упаковки полимеров зависит от свойств макромолекул, в первую очередь от их гибкости, которая определяет возможность более или менее плотного расположения цепей [1].

В работах [1–3] показана зависимость изменений в упаковке полимерной матрицы от химического строения элементарных звеньев. Коэффициент упаковки цепных молекул K представляет собой отношение собственного объема атомов и групп атомов, входящих в молекулу, к истинному объему, определяемому на основании экспериментальных данных по плотности полимера [3].

$$K = \frac{V_{\text{собств.}}}{V_{\text{ист.}}} = \frac{N_A \cdot \sum \Delta V_i}{M \cdot \rho^{-1}}, \quad (1)$$

где $\sum \Delta V_i$ – инкремент объема атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; M – молекулярный вес повторяющегося звена; ρ – плотность полимера; N_A – число Авогадро.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: vvd-77@mail.ru

Подобная формула справедлива для макромолекул, состоящих из повторяющихся звеньев одинаковой конфигурации и химической структуры. Для функциональных олигомеров применение подобных расчетов сопряжено с большой вероятностью ошибки вследствие ряда факторов, основными из которых являются следующие:

- звенья в сополимерах могут значительно отличаться по химическому строению (например, в олигомерных сополимерах этилена и пропилена);
- при одинаковом строении цепной части олигомеры могут отличаться функциональными группами, статистически или регулярно расположенными по длине цепи либо находящимися на её конце;
- олигомеры, как и большинство высокомолекулярных соединений, обладают молекулярно-массовым распределением, которое характеризуется средним (среднестатистическим) молекулярным весом;
- целенаправленное изменение условий синтеза олигомеров обеспечивает получение молекул с определенным упорядоченным стерическим расположением повторяющихся звеньев (например, образование молекул с *цис*- и *транс*-конфигураций).

В связи с этим целесообразно преобразовать формулу (1) за счет следующих допущений:

- а) для расчетов необходимо использовать усредненное значение молекулярной массы, например средневесовое значение M_w ;
- б) инкремент $\sum \Delta V_i$ представить как инкремент объема молекулы $\sum \Delta V$, состоящей из групп разного химического строения:

$$\sum \Delta V_i = \sum \Delta V = n_1 \cdot \sum \Delta V_1 + n_2 \cdot \sum \Delta V_2 + \dots + n_j \cdot \sum \Delta V_j, \quad (2)$$

где n_j – количество функциональных групп или мономерных звеньев типа j в сополимере; $\sum \Delta V_j$ – инкремент объема функциональной группы или мономерного звена типа j в сополимере, который состоит из инкрементов атомов и групп атомов, входящих в структурное звено.

С учетом допущений уравнение (1) принимает следующий вид:

$$K = \frac{N_A \cdot (n_1 \cdot \sum \Delta V_1 + n_2 \cdot \sum \Delta V_2 + \dots + n_j \cdot \sum \Delta V_j)}{M_w \cdot \rho^{-1}}. \quad (3)$$

Для расчета по предложенной формуле были использованы инкременты атомов и атомных групп, представленные в работе [3].

Объектами для проведения расчетов являлись олигомеры диенового ряда (табл. 1), отличающиеся молекулярной массой (M_w), типом и содержанием кислородсодержащих функциональных групп ($C_{\text{функц.гр.}}$).

Олигомеры с техническим наименованием СКД-0, СКД-ГТРА и СКД-КТР, синтезируемые радикальной полимеризацией, своей основой имеют повторяющееся звено диенового характера (идентичное высокомолекулярному каучуку СКД) и принципиально отличаются строением концевых групп [4].

Тип функциональной группы олигодиенов обеспечивается применением соответствующих азодинитрильных инициаторов полимеризации и обозначается соответствующими буквами [5]. Применение в качестве инициатора 4,4'-азо-бис-(4-цианопентанола) обуславливает образование концевой гидроксильной группы в олигомере СКД-ГТРА. Использование 2,2'-азо-

Таблица 1. Характеристика функциональных олигодиенов

Показатели	Тип функционального олигодиена			
	СКД-0	СКД-ГТРА	СКД-КТР	СКД-9
Среднемассовая молекулярная масса M_w	3000	1700	1100	2500
Молекулярно-массовое распределение $\frac{M_w}{M_n}$	2,1	1,6	1,5	2,2
Массовая доля кислородсодержащих групп, мас. %	-	1,6	3,0	9,2
Микроструктура, %				
1,2	18,62	19,39	21,63	3,40
1,4- <i>цис</i>	74,55	76,31	69,42	87,26
1,4- <i>транс</i>	6,83	4,30	8,95	9,34
Распределение по типам функциональности, % (мол)				
- нефункциональные молекулы	100	-	-	-
- монофункциональные молекулы	-	3-5	3-5	-
- бифункциональные молекулы	-	92-95	92-95	-
- три- и более функциональные молекулы	-	2-3	2-3	100

бис-(4-карбокси-2- метилбутиронитрила) обеспечивает образование карбоксильных групп в олигодиене СКД-КТР. 2,2-Азо-бис-(изобутиронитрил), не имеющий кислородсодержащей группы, применяется при синтезе нефункционального олигомера СКД-0.

Увеличение полярности концевых групп и снижение молекулярной массы в ряду



приводит к увеличению коэффициента упаковки молекул (табл. 2).

Олигомер СКД-9 (поликетон) синтезируют обработкой бутадиенового каучука СКД азотом (так называемая реакция карбоксидирования или кетонизации), которая приводит к образованию карбонильных групп в цепи полимера и одновременному уменьшению его молекулярной массы [6]. Статистически распределенные карбонильные функциональные группы в молекулах СКД-9 формируют неоднородность матрицы и увеличивают гибкость цепи. Это обусловлено нерегулярным чередованием звеньев с разным объемом [$V(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)$ = 82,6 Å³; $V(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-)$ = 63,6 Å³].

Если рассматривать представленные олигомеры как пластификаторы полимерных материалов, то, исходя из полученных результатов, олигомер СКД-9 должен в большей степени по сравнению с другими изученными олигомерами изменять реологические свойства композиционных материалов.

Для подтверждения высказанного предположения были изучены реологические характеристики модельных систем – растворов смесей полимер-олигомер с разным соотношением высоко- и низкомолекулярной составляющей.

Применение в качестве высокомолекулярной составляющей 1,4-*цис*-полибутадиенового каучука СКД, имеющего близкий параметр растворимости δ относительно использован-

Таблица 2. Расчет плотности упаковки олигомеров

Формула	Условное (техническое) название	ρ , г/см ³ (294,15 К)	$V_{\text{молекулы}}$, Å ³	K
$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}}\sim(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n\sim\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	СКД-0	0,899	4538,3	0,818
$\text{OH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}}\sim(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n\sim\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	СКД-КТР	0,921	1545,9	0,88
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}}\sim(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n\sim\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{C}}}\sim(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	СКД-ГТРА	0,932	2492,6	0,822
$\text{CH}_2=\text{CH}\sim(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n\sim(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2)_m\sim\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	поликетон СКД-9	0,947	3514,9	0,802

ных олигомеров, не позволяет выявить четких зависимостей влияния плотности упаковки молекул на реологические свойства растворов (рис. 1а). Аморфная структура полибутадиена нивелирует отличия олигомеров по плотности упаковки и не позволяет информативно прогнозировать их пластифицирующее действие. Поэтому в данной работе использовался 1,4-*цис*-полиизопреновый каучук СКИ-5, обладающий повышенной степенью регулярности и незначительным количеством низкомолекулярной части [7]. Эти свойства обеспечивают возможность оценки степени разрыхляющего действия олигомеров в высокоупорядоченной матрице.

Обладая наиболее близким значением δ по отношению к каучуку СКИ-5, олигомер СКД-0 значительно меньше изменяет реологические характеристики системы (рис. 1б, кривая 1). Остальные олигомеры примерно одинаково изменяют вязкость системы, а наблюдаемые отличия, вероятно, обусловлены разными молекулярными характеристиками, в том числе гибкостью молекул. Олигомер СКД-9, как и предполагалось, в наибольшей степени изменяет вязкость системы (рис. 1б, кривая 2).

Для исследованных олигомеров с кислородсодержащими функциональными группами вязкость системы убывает в ряду



что сопоставимо с понижением гибкости олигомерных молекул, коррелирующей с коэффициентом упаковки (за исключением СКД-0).

Таким образом, модифицирование метода расчета упаковки макромолекул позволяет рассчитать аналогичные параметры для функциональных олигомерных соединений. Учитывая, что гибкость молекул определяется коэффициентом их упаковки, предлагаем обоснование изменения вязкости модельных систем полимер-олигомер-растворитель. Полученные результа-

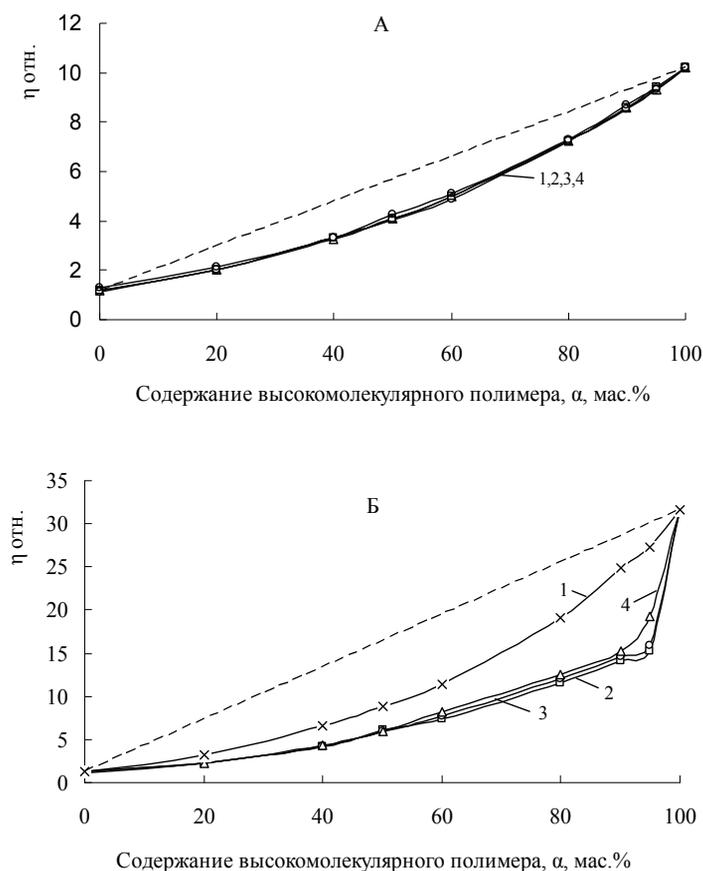


Рис. 1. Относительная вязкость растворов смесей СКД+олигомер (а) и SKI-5+олигомер (б) ($C_{\text{смеси}} = 0,013$ г/мл; $T=298,15$ К). Олигомеры: 1 – СКД-0; 2 – СКД-9; 3 – СКД-ГТРА; 4 – СКД-КТР

ты могут быть использованы при моделировании процессов технического синтеза полимерных материалов и прогнозировании их свойств.

Авторы выражают глубокую благодарность канд. техн. наук И.А. Ильину за ценные суждения и замечания при оценке полученных результатов.

Список литературы

1. Клименков В.С., Кагин В.А., Китайгородский А.И. О плотности упаковок высокополимерных соединений // Журнал физической химии. 1953. Т. 27. № 8. С. 1217-1227.
2. Аскадский А.А., Слонимский Г.Д., Китайгородский А.И. // Высокомолекулярные соединения. 1974. Т. 16 (А). № 2. С.424-430.
3. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Китайгородский А.И. Об упаковке макромолекул в полимерах // Высокомолекулярные соединения. 1970. Т. 12 (А). № 3. С. 494-512.
4. Гусев Ю.К., Глуховской В.С., Юдин В.П., Швецова Е.А. Низкомолекулярные полидиены. Синтез, свойства, модификация, применение // Каучук и резина. 2009. № 2. С. 15-17.
5. Могилевич М.М. и др. Жидкие углеводородные каучуки. М. : Химия, 1983. 199 с.

6. Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Babushkin. D.E. et al. New reaction for the preparation of liquid rubber // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 2510-2520.

7. Ахметов И.Г. и др. Получение цис-1,4-полиизопрена на модифицированных неодимсодержащих каталитических системах // Тез. докл. II Всерос. науч.-техн. конф. «Каучук и резина-2010». М., 2010. С. 123.

About Density of Packing of Oligomer Connections

**Vasilii D. Voronchikhin^a,
Natalia A. Shabunina^a, Konstantin A. Dubkov^b,
Dmitry P. Ivanov^b and Sergey V. Semikolenov^b**

^a*Siberian State Technological University
82 Mira, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

^b*Catalysis Institute of Boreskov SB RAS
5 Lavrentyev, Novosibirsk, 630090, Russia*

In work it is presented modified theoretical calculation of density of packing of functional oligomer connections. Influence of molecular structure of oligomer on coefficient of packing of molecules and its influence on rheological characteristics of model system (a mix polymer-oligomer-solvent) is shown.

Keywords: oligomer, macromolecules, packing density.
