

УДК 678.744:678.01:53

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ  
МЕТАКРИЛОВОЙ, ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ И ИЗОМАСЛЯНОЙ  
КИСЛОТ \***

***И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев, Т. И. Мелентьева***

Измерение теплоемкости полимеров в области низких температур с целью расчета важных термодинамических характеристик этих систем уже применено в ряде работ (см., например, [1—3]). Тем же методом авторами ранее [4, 5] изучены некоторые полимеры винилового ряда параллельно с соответствующими мономерами, что позволило рассчитать изменение термодинамических функций при полимеризации в зависимости от температуры.

Однако изменение термодинамических функций при процессе мономер  $\rightarrow$  полимер определяется двумя факторами: заменой двойной связи между атомами (в случаях мономеров винилового ряда) двумя одинарными связями между ними и «существенно полимеризацией» — объединением молекул мономера в цепь с очень большим числом атомов. Последнее явление связано с изменением ван-дер-ваальсового взаимодействия (и обычно агрегатного состояния), а в случаях полимеризации кислот — и с изменением ассоциации посредством водородных связей. Вместе с тем образование цепей существенно изменяет частоты колебаний и либраций звеньев цепи, по сравнению с соответствующими движениями молекул в твердом мономере. Все это делает весьма существенным вклад «существенно полимеризации» в изменение термодинамических функций при процессе мономер  $\rightarrow$  полимер. Для оценки этого вклада интересно сопоставить изменение указанных функций при полимеризации с их изменениями при гидрировании соответствующего мономера (с получением продукта того же агрегатного состояния, что и мономер). Хотя при гидрировании связь  $C=C$  заменяется одинарными связями  $C-C$  и  $2C-H$ , а не двумя связями  $C-C$ , как при полимеризации, вносимое этим различие в теплоты сравниваемых процессов легко оценить по средним энергиям указанных связей.

Ввиду изложенного в данной работе измерены теплоемкости в области 60—300° К метакриловой (МАК), полиметакриловой (ПМАК) и изомасляной (ИМК) кислот, рассчитаны функции  $H^0 - H_0^0$ ,  $S^0$ ,  $G^0 - G_0^0$  этих веществ и изменения энталпии, энтропии и изобарного потенциала для процессов  $MAK \rightarrow PMAK$  и  $MAK + H_2 \rightarrow IMK$ .

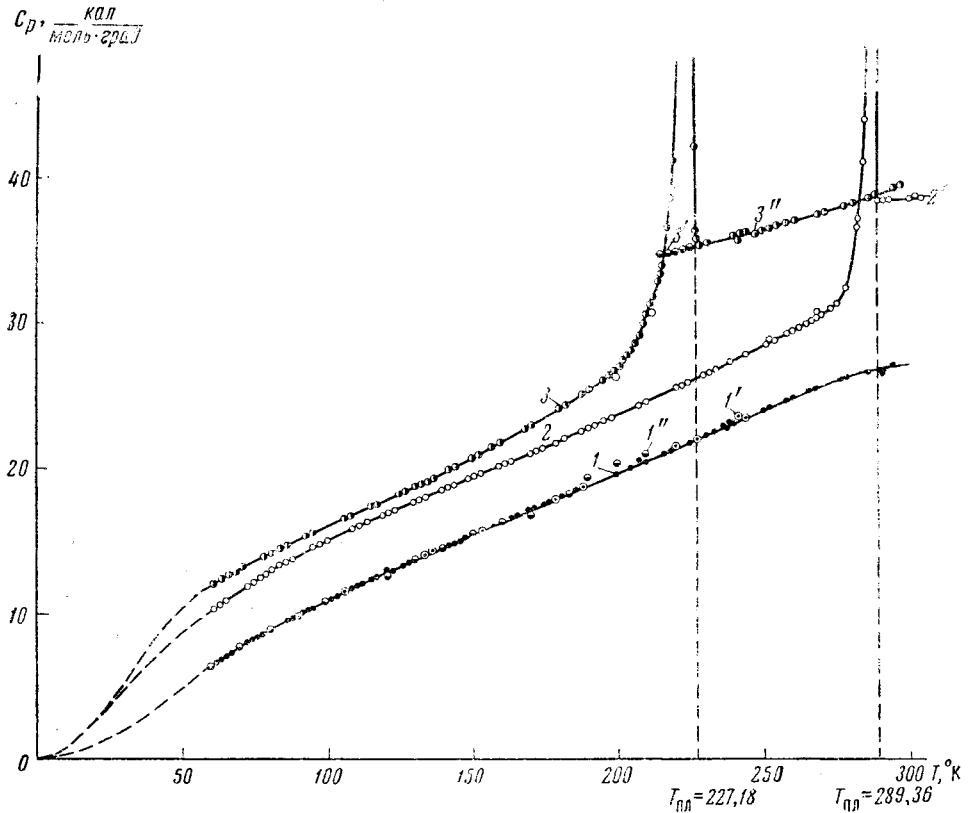
#### Экспериментальная часть

Для измерения теплоемкости использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого, а также методика измерений описаны в работах [6, 7]. Изучавшийся образец МАК приготавливали из промышленного продукта высушиванием и разгонкой в вакууме. Использовали фрак-

\* 3-е сообщение из серии «Термодинамика мономеров и полимеров винилового ряда».

цию с  $n_D^{20}$  1,4315 и  $\rho^{20}$  1,0155  $g/cm^3$ . Калориметрическое определение чистоты по депрессии точки плавления показало наличие в образце 0,08 мол. % примесей, не образующих с МАК твердого раствора. (Температура плавления образца 289,36° К, депрессия — 0,01°.)

Часть очищенной МАК была заполимеризована в блоке при 35° С, причем в качестве инициатора использовали перекись бензоила — 0,05 %. Молекулярный вес ПМАК, определенный вискозиметрическим методом, со-



Зависимость теплоемкости от температуры для:

1, 1', 1'' — ПМАК, предварительно охлажденной со скоростью 0,2 град/мин (1), то же, со скоростью 2 град/мин (1'); и по данным [8] (1''); 2 и 2'' — кристаллической и жидкой метакриловой кислоты, соответственно; 3, 3' и 3'' — кристаллической (3), переохлажденной (3') и жидкой (3'') изомасляной кислоты

ставлял 560 000. Рентгенографическим путем установлено, что полученный образец ПМАК полностью аморфный.

Образец ИМК получен из препарата марки «чистый» высушиванием и разгонкой в колонке. Отбирали фракцию ИМК с  $n_D^{20}$  1,3940 и  $\rho^{20}$  0,9485  $g/cm^3$ . Как было найдено калориметрически, образец содержал 0,57 мол. % примесей (температура плавления образца 227,18° К, депрессия точки плавления 0,33°).

Навеска изучавшегося вещества всегда составляла около 25 г. Тепловое значение калориметра не превышало 30% суммарной теплоемкости системы (калориметра с веществом).

Охлаждение калориметра с ПМАК и ИМК до 58—60° К производили с двумя скоростями 0,2 и 2 град/мин, МАК — со скоростью 2 град/мин. Теплоемкость измеряли сериями по 2—3 точки примерно через градус, с интервалами между сериями 5—7°. Около температур фазовых переходов теплоемкость измеряли через 1—2°. Для каждого образца получено 75—80 экспериментальных точек теплоемкости.

Для ПМАК отклонение экспериментальных значений теплоемкости от усредняющей кривой, как правило, 0,3% (рисунок, кривые 1, 1'), для МАК и ИМК — не более 0,5% (кривые 2, 2' и 3, 3', 3'').

### Результаты и обсуждение

Результаты измерения теплоемкости ПМАК в интервале 60—300° К приведены на рисунке, а графически усредненные данные — в табл. 1. В области 60—210° К теплоемкость ПМАК была изучена ранее Сочавой и Трапезниковой [8]. Между 60 и 170° результаты авторов и работы [8] сов-

Таблица 1

Теплоемкость и энталпия нагревания изомасляной (ИМК), метакриловой (МАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот

T, °К	$C_p$ , $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$			$H^0 - H_0^0$ , $\text{ккал}/\text{моль}$		
	ИМК	МАК	ПМАК	ИМК	МАК	ПМАК
25	3,41	3,28	1,12	0,0189	0,0175	0,0124
50	10,4	8,76	5,02	0,202	0,191	0,0838
100	15,8	14,8	10,8	0,874	0,794	0,490
150	20,7	19,4	15,3	1,79	1,65	1,14
200	26,7	23,7	19,6	2,96	2,72	2,01
227,18	70,2	—	—	3,76	—	—
227,18	34,8	—	—	5,57	—	—
250	35,5	27,6	23,1	6,37	4,00	3,07
289,36	—	32,0	—	—	5,18	—
289,36	—	38,2	—	—	7,13	—
300	39,5	38,5	27,0	8,24	7,53	4,33

падают в пределах ошибок измерений, но в области 170—210° значения  $C_p$ , полученные авторами, на 2—3% меньше соответствующих данных [8].

Изученный в этой работе образец ПМАК, предварительно охлажденный до 60° К с разной скоростью, практически имел одинаковую теплоемкость. Следовательно, изменение скорости охлаждения от 0,2 до 2° в мин. в области ниже температуры стеклования не отражается на тепловом движении ПМАК в последующем процессе нагревания при измерении теплоемкости. (Скорость нагревания всегда составляла 0,1 град/мин.)

Из рисунка видно, что теплоемкость ПМАК плавно возрастает с повышением температуры, причем между 100 и 250° К график является прямолинейным с точностью не менее 1%.

Для экстраполяции кривой теплоемкости ПМАК от 60 до 0° К использовали двухпараметровое уравнение, предложенное [9] для цепных структур в случаях учета межцепного взаимодействия:

$$C_{1,3} = \frac{5}{2} \left\{ D_1 \left( \frac{\theta_1}{T} \right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[ D_1 \left( \frac{\theta_1}{T} \right) - D_3 \left( \frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $D_1$  и  $D_3$  — символы функций Таракова и Дебая соответственно. Для ПМАК подобраны значения  $\theta_1 = 357$  и  $\theta_3 = 214$ . С этими параметрами уравнение (1) описывает экспериментальные значения теплоемкости ПМАК в интервале 60—90° К с точностью 0,3%. Путем графического интегрирования по кривым  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\lg T)$  рассчитаны функции  $H^0 - H_0^0$ ,  $S^0$ ,  $G^0 - G_0^0$  (табл. 1 и 2).

Вид функции  $C_p / T = f(T)$  ПМАК типичен для линейных полимеров [10]. От 0° К функция быстро возрастает, проходит через максимум при 70° К, затем плавно убывает вплоть до 300° К.

При расчете энтропии ПМАК было допущено, что нулевая энтропия ( $S_0^0$ ) равна нулю. Исходя из теоретических соображений [11], а также из экспериментальных данных [12—14] для некоторых полимеров, можно

считать, что указанное допущение занижает рассчитанные значения для ПМАК только на несколько десятых кал/моль·град.

Экспериментальные данные для МАК представлены на рисунке (кривые 2 и 2'). Как видно, теплоемкость МАК плавно возрастает от 62 до 275° К; с 275° К наблюдается сравнительно быстрый рост теплоемкости, обусловленный, по-видимому, предплавлением. Плавление происходит при  $289,36 \pm 0,05$ ° К. Теплота плавления  $\Delta H_{\text{пл}} = 1950 \pm 20$  кал/моль (средний результат четырех определений методом непрерывного ввода тепла). Теплоемкость жидкой МАК измерена в интервале 289,5—304° К.

Таблица 2  
Энтропия и изобарный потенциал нагревания изомасляной (МК), метакриловой (МАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот

T, °К	$S^{\circ}$ , кал/моль·град			$-(G^0 - G_0^0)$ , ккал/мол		
	ИМК	МК	ПМК	ИМК	МК	ПМК
25	1,26	1,16	0,939	0,0127	0,0105	0,0111
50	6,17	5,37	2,68	0,106	0,0770	0,0503
100	15,3	13,5	8,08	0,653	0,556	0,319
150	22,6	20,4	13,3	1,61	1,41	0,855
200	29,4	26,5	18,3	2,91	2,58	1,64
227,18	33,0	—	—	3,73	4,05	—
227,18	40,9	—	—	3,73	—	—
250	44,3	32,2	23,0	4,71	—	2,68
289,36	—	36,6	—	—	5,38	—
289,36	—	43,3	—	—	5,38	—
300	51,1	44,5	27,6	7,10	5,82	3,94

Кривая теплоемкости МАК экстраполирована к 0° К по уравнению (2), представляющему собой линейную комбинацию функции Дебая (D) и Эйнштейна (E),

$$C_p = 6D\left(\frac{135}{T}\right) + 3E\left(\frac{352}{T}\right) + 10E\left(\frac{376}{T}\right). \quad (2)$$

Последнее описывает экспериментальные значения теплоемкости МАК в интервале 60—90° К с точностью не хуже 0,5%.

Путем интегрирования по кривым  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\lg T)$  вычислены функции  $H^0 - H_0^0$ ,  $S^0$  и  $G^0 - G_0^0$ , значения которых приведены в табл. 1 и 2.

Изменения термодинамических функций  $\Delta H_{\text{поп}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{пол}}^0$  и  $\Delta G_{\text{пол}}^0$  для процесса МАК  $\rightarrow$  ПМАК приведены в табл. 3. В расчете этих величин, кроме данных авторов, использовано значение теплоты полимеризации МАК при 298° К  $\Delta H_{\text{поп}}^0 = -15,8$  ккал/моль, приведенное в [15].

При 298° К константа полимерационно-деполимеризационного равновесия [16] процесса МК  $\rightleftharpoons$  ПМАК составляет  $3,59 \cdot 10^7$ , концентрация мономера  $[M] = 2,78 \cdot 10^{-8}$  моля.

Как видно из рисунка, теплоемкость ИМК плавно возрастает в области 61—210° К, затем следует относительно быстрый рост ее из-за начидающегося плавления и наблюдается разрыв кривой при  $T_{\text{пл}} = 227,18$ ° К. Теплота плавления  $\Delta H_{\text{пл}} = 1810 \pm 20$  кал/моль (средний результат четырех определений методом непрерывного ввода тепла). При медленном охлаждении ИМК заметна ее способность переохлаждаться на 10—12° ниже  $T_{\text{пл}}$  (кривая 3').

Теплоемкость ИМК экстраполирована к 0° К по функции Дебая с девятью степенями свободы и средней характеристической температурой  $\bar{\theta}_D = 177$ °. Эта функция описывает экспериментальные значения теплоемкости ИМК в области 60—90° К с точностью около 0,5%. Интегрированием по кривым  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\lg T)$  рассчитаны функции  $H^0 - H_0^0$ ,  $S^0$ ,  $G^0 - G_0^0$ , значения которых приведены в табл. 1 и 2.

По полученным данным  $H^0 - H_0^0$ ,  $S^0$ ,  $G^0 - G_0^0$  для МАК и ИМК, значениям тех же функций для водорода [17] и известной величине теплоты гидрирования жидкой МАК при  $355^\circ\text{K}$  [18] рассчитаны  $\Delta H_{\text{гидр}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{гидр}}^0$  и  $\Delta G_{\text{гидр}}$  в зависимости от температуры (табл. 3).

Как видно из табл. 1 и рисунка, у ИМК теплоемкость твердой фазы на  $1-2 \text{ ккал}/\text{моль}\cdot\text{град}$  ( $7-15\%$ ) больше, температура плавления на  $62^\circ$  ниже, теплота плавления на  $140 \text{ кал}/\text{моль}$  меньше, чем у МАК. Ясно, что эти эффекты, относящиеся к температурам до  $T_{\text{пл}}$  ИМК  $227^\circ\text{K}$ , не могут быть обусловлены различием высокочастотных атомных колебаний. Указанные

Таблица 3

Изменение термодинамических функций при полимеризации и гидрировании метакриловой кислоты

T, °К	Полимеризация			Гидрирование		
	$-\Delta H^0_{\text{пол.}}$ ккал моль	$-\Delta S^0_{\text{пол.}}$ кал моль/град	$-\Delta G^0_{\text{пол.}}$ ккал моль	$-\Delta H^0_{\text{гидр.}}$ ккал моль	$-\Delta S^0_{\text{гидр.}}$ кал моль/град	$-\Delta G^0_{\text{гидр.}}$ ккал моль
0	12,6	0	12,6	26,9	0.	26,9
50	12,7	3,60	12,4	27,4	20,0	26,4
100	12,9	6,41	12,3	27,6	22,6	25,3
150	13,1	8,10	11,9	27,8	24,5	23,6
200	13,3	9,26	11,5	28,0	25,6	22,4
250	13,5	10,2	10,9	26,2	18,1	21,7
300	15,8	17,9	10,4	28,2	24,7	20,8

различия определяются, по-видимому, более сильным ван-дер-ваальсовым взаимодействием в МАК вследствие наличия  $\pi$ -электронной плотности и возможным сверхсопряжением [19] двойной связи с метильной группой у МАК по сравнению с ИМК.

При полимеризации МАК теплоемкость изменяется в противоположном направлении, по сравнению с изменением ее при гидрировании, причем значительно сильнее — примерно на  $4 \text{ ккал}/\text{моль}\cdot\text{град}$ , что составляет при  $50^\circ\text{K}$  около 45%, а при  $100^\circ$  — около 30%  $C_p$  МАК. Ясно, что это в основном обусловлено увеличением частот колебаний и либраций звеньев цепи полимера по сравнению с такими движениями молекул в мономере и заменой, обычно, двух степеней свободы движения молекул в мономере двумя атомными колебаниями в полимере. В соответствии с описанной трактовкой различие теплоемкости ИМК и ПМАК обусловлено главным образом процессом «собственно полимеризации».

Из табл. 2 видны различия термодинамических функций (за вычетом их значений при  $T = 0$ ) ИМК, МАК и ПМАК. Они определяются теми же факторами, что и различие теплоемкости. Для примера отметим, что при  $150^\circ\text{K}$  энтропия у МАК меньше примерно на  $2 \text{ кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$ , а у ПМАК на  $9 \text{ кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$  (соответственно, примерно на 10 и 35%) по сравнению с ИМК.

По средним значениям энергии связей  $E(\text{C}-\text{C})_{\text{алиф}} = 82,6 \text{ ккал}$ ,  $E(\text{C}-\text{H})_{\text{алиф}} = 98,7 \text{ ккал}$ ,  $E(\text{C}=\text{C}) = 146,2 \text{ ккал}$  в  $\alpha$ -олефинах нормального строения [20, 21], разрывающихся и образующихся при гидрировании и полимеризации, можно приближенно рассчитать теплоты соответствующих процессов (второго — мыслимого) в газовой фазе. Для первого из них получается  $30,5 \text{ ккал}/\text{моль}$ , а для второго —  $19 \text{ ккал}/\text{моль}$  (оба процесса экзотермичны). По экспериментальным данным значения теплот гидрирования газообразных пропилена, бутена-1 [22], гептена-1 [23], а также жидкой акриловой кислоты [23] действительно находятся между 30,1 и  $30,3 \text{ ккал}/\text{моль}$ . По данным табл. 3, теплота гидрирования твердой и жидкой МАК около  $28 \text{ ккал}/\text{моль}$ . По-видимому, это следует объяснить в основном тем, что в МАК двойная связь несколько усиlena вследствие сверх-

сопряжения с метильной группой, что уже упоминалось выше, и в меньшей мере — различием ван-дер-ваальсового взаимодействия в твердых или жидкких МАК и ИМК.

Ясно, что возможным сверхсопряжением двойной связи с метильной группой нельзя объяснить уменьшение экспериментальной теплоты полимеризации МАК ( $-\Delta H_{\text{пол.}} = 13 \text{ ккал/моль}$ ) на 6  $\text{kкал/моль}$  по сравнению с упомянутым выше значением, рассчитанным по средним энергиям связей, к которому близка экспериментальная величина теплоты полимеризации метилакрилата ( $-\Delta H_{\text{л.}} = 18,7 \text{ ккал/моль}$ ) [24]. По всей вероятности, большая часть указанной разности экспериментальной и рассчитанной теплот полимеризации МАК обусловлена различием энергии ассоциации посредством водородных связей в МАК (димеры, по одной водородной связи на каждую молекулу) и ПМАК (межцепная ассоциация, меньше одной водородной связи на повторяющуюся группу) \*.

### Выводы

1. В вакуумном адиабатическом калориметре измерена теплоемкость метакриловой (МАК), полиметакриловой (ПМАК) и изомасляной (ИМК) кислот в области 60—300° К с точностью около 0,5%.
2. Определены температуры и теплоты плавления МАК и ИМК.
3. Рассчитаны  $H^0 - H_0^0$ ,  $S^0$ ,  $G^0 - G_0^0$  изученных веществ и изменения термодинамических функций при полимеризации и гидрировании МАК.
4. Обсуждено различие изученных термодинамических характеристик ИМК, МАК и ПМАК.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
9 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. T. Furukawa, M. L. Reilly, J. Res. Natl. Bur. Standards, **56**, 285, 1956.
2. Е. И. Пауков, В. П. Колесов, С. М. Скуратов, Докл. АН СССР, **126**, 352, 1959.
3. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., **37**, 1203, 1962.
4. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. А. Бударина. Высокомолек. соед., **A9**, 488, 1967.
5. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, Высокомолек. соед., **A9**, 1640, 1967.
6. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, **26**, 2365, 1956.
7. П. Н. Николаев и Б. В. Лебедев, Тр. по химии и химич. технологиям, вып. 1, г. Горький, 1966, стр. 332.
8. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестник ЛГУ, 1965, № 22, 71.
9. В. Б. Тарасов, Ж. физ. химии, **24**, 111, 1950.
10. M. Dole, Kolloid-Z., **40**, 165, 1959.
11. J. Gutzow, Z. Phys. Chem., **221**, 153, 1962.
12. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Phys., **34**, 90, 1963.
13. N. Beckendahl, H. Matheson, J. Res. Natl. Bur. Standards, **15**, 503, 1935.
14. G. N. Lewis, G. E. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 1529, 1920.
15. A. G. Evans, E. Tyrral, J. Polymer Sci., **2**, 387, 1947.
16. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Quart. Revs., **12**, 61, 1958.
17. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химич. реакций, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 551.
18. H. A. Skinner, A. Snelson, Trans. Faraday Soc., **55**, 404, 1959.
19. R. S. Mulliken, C. Rieke, W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 41, 1941.
20. T. L. Cottrel, The Strengths of Chemical Bonds, Butterworths Scientific Publications, London, 1958.
21. Т. И. Леви, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, № 2, стр. 157.

\* Энергия водородной связи в карбоновых кислотах около 7  $\text{kкал}$ .

22. G. B. Kistiakowsky, I. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 57, 876, 1935.
  23. G. F. Kistiakowsky, I. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 58, 137, 1936.
  24. L. K. Tong, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2245, 1947.
- 

## HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF METHACRYLIC, POLYMETHACRYLIC AND ISOBUTYRIC ACIDS

*I. B. Rabinovich, B. V. Lebedev, T. I. Melent'eva*

### Summary

Heat capacities of methacrylic (MAA), polymethacrylic (PMAA) and isobutyric (IBA) acids in the region of 60–300°K with the accuracy 0,5% have been measured in vacuum adiabatic calorimeter. Temperatures and heats of melting of MAA and IBA has been measured. The functions  $H^o - H_0^o$ ,  $S^o$ ,  $G^o - G_0^o$  for the compounds, the change of thermodynamic functions at MAA polymerization and hydrogenation have been calculated and discussed.