

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1968

УДК 678.744-13:678.01:53

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

И. Б. Рабинович, Л. И. Павлинов

Несмотря на широкое применение сополимеров метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК), до сих пор нет точных данных об их термодинамических свойствах в зависимости от состава и температуры. В связи с этим в данной работе измерена теплоемкость указанных сополимеров в области температур 80—300° К, определены их теплоты сгорания, вычислены термодинамические функции и изменения этих функций в процессах сополимеризации.

Экспериментальная часть

Использовали адиабатический вакуумный калориметр, подобный описанному ранее [1]. Температуру измеряли при помощи платинового термометра сопротивления, проградуированного сравнением с эталонным платиновым термометром, выверенным во ВНИИМ. Посредством включенных в мостовую схему двух других платиновых термометров сопротивления в опыте фиксировали разность температур калориметрической ампулы и адиабатной оболочки с точностью $\pm 0,0002^\circ$. Сопротивление термометров, силу тока в нагревателе калориметра и напряжение в нем измеряли при помощи потенциометрических схем. Время протекания тока определяли печатающим хронографом с точностью $\pm 0,005$ сек. Во всех расчетах принято, что 1 калория равна 4,184 кал./дж.

Перед запайанием калориметра образец сополимера в нем вакуумировали для удаления воздуха и влаги. Затем калориметр заполняли гелием и запаивали сплавом Вуда. Во время проведения опыта в пространстве между калориметрической ампулой и адиабатной оболочкой поддерживали вакуум порядка 10^{-5} мм. Термоемкость измеряли в интервале 80—300° К, через каждые 5—6°, причем подъем температуры в отдельном опыте составлял 1—2°. Скорость подъема температуры в опыте изменяли от 0,2 до 0,5° в мин. в зависимости от температуры. По окончании главного периода опыта температуру регистрировали в течение 20 мин. после включения нагревателя. За это время в калориметре достигалось тепловое равновесие. Тепловое значение пустого калориметра было определено в отдельной серии опытов. Оно составляло около 30% от теплоемкости калориметра с веществом. Суммарная ошибка измерений теплоемкости составляла 0,5%. Это было подтверждено измерением теплоемкости хлористого калия, для которого в литературе имеются достаточно точные данные ряда авторов [2—4]. Для определения теплоты сгорания использовали изотермический калориметр с бомбой. Давление кислорода в бомбе составляло 30 атм. В изотермической оболочке калориметра поддерживали температуру $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Подъем температуры в опыте составлял 2—2,5°, точность измерения температуры — 0,001°. Навеска вещества в опытах $\sim 0,5$ г. Зажигание образцов в бомбе производили хлопчатобумажной нитью от раскаленной электрическим током платиновой проволоки. Условия поджигания (напряжение, сила тока) во всех опытах были одинаковыми. Теплота сгорания нити 4010 кал./г. Образцы полимеров сжигали в виде порошка в платиновом тигле. Мономеры сжигали в запаянных стеклянных ампулах. Вместе с образцом в бомбу вводили 10 мл воды.

Тепловое значение калориметра определяли по эталонной бензойной кислоте (теплота сгорания 6319 кал./г при взвешивании в пустоте), которая составляла $1486,1 \pm 0,8$ кал./град (среднее квадратичное отклонение). При подсчете результатов вводили поправки на теплообмен по формуле Реньо — Пфаундлера [5], на теплоту образования азотной кислоты, теплоту сгорания нити и на выступающий столбик ртути. Результаты приведены к давлению 1 атм. Средняя квадратичная ошибка определения теплоты сгорания данного образца мономера или полимера составляла около 0,05%.

Образцы мономеров МАК и MMA содержали 99,9% основного продукта и несколько сотых процента гидрохинона для предотвращения полимеризации. Мономеры сушили хлористым кальцием и гидридом кальция, затем перегоняли в вакууме.

Образцы полимеров и сополимеров MMA и МАК получали полимеризацией мономеров в ампулах при $50 \pm 0,1^\circ$ в присутствии 0,1 вес.-% перекиси бензоила. Перед измерениями теплоемкости и теплот сгорания образцы полимеров и сополимеров измельчали в порошок и освобождали от влаги и небольших остатков мономеров путем длительного вакуумирования при 50° . Изменения в весе образцов после такой обработки находились в пределах одного процента.

Все изученные в данной работе свойства сополимеров ММА с МАК отнесены к «условной повторяющейся группе» (ПГ)*, молекулярный вес которой вычисляли по формуле: $M_{\text{пр}} = M_1 \cdot N_1 + M_2 \cdot (1 - N_1)$, из которой следует: $M_{\text{пр}} = \frac{100}{X/M_1 + (100-X)/M_2}$,

где M_1 и X — молекулярный вес ММА и его вес. % в сополимере соответственно, M_2 и $(100-X)$ — то же для МАК; N_1 — мольная доля МАК.

Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты по определению теплоемкости сополимеров ММА с МАК с содержанием 10, 20, 50 и 77,5 вес. % МАК в области 80—300° К приведены на рис. 1. Средние отклонения экспериментальных точек от усредняющих кривых не превышали 0,4—0,5% во всей исследованной области температур. На том же рисунке для сравнения представлены кривые температурной зависимости теплоемкости для гомополимеров ПММА и ПМАК в области 80—300° К по данным [6], а также для ПММА, ПМАК и сополимеров с 10, 20 и 50 вес. % МАК в области 330—370° К по данным [7]. Из рис. 1 видно, что кривые температурной зависимости теплоемкости в области низких температур для ПММА, ПМАК и сополимеров хорошо согласуются с соответствующими кривыми для температур выше 300° К, полученными ранее в [7].

Во всей изученной области температур происходит заметное уменьшение теплоемкости сополимера с увеличением содержания МАК. Около 265° К для ПММА и сополимеров ММА с небольшим содержанием МАК (10—20 вес. %) наблюдается отчетливо выраженное увеличение наклона кривых $C_p = f(T)$ по отношению к оси абсцисс, связанное, вероятно, с возбуждением в этой области температур деформационных колебаний групп СО и СН₂. Подобный излом, наблюдающийся на кривой теплоемкости высококристаллического полиэтилена в области 250° К, был объяснен Вундерлихом [8] возбуждением деформационных колебаний групп СН₂. В случае ПММА вклад в теплоемкость деформационных колебаний групп СО несколько больше, чем групп СН₂, так как частота первых меньше [9]. По мере роста в сополимере содержания МАК излом на кривых около 265° К становится менее выраженным и исчезает. Это, по-видимому, связано с тем, что при образовании водородных связей в сополимере частоты деформационных колебаний групп СО сдвигаются в область более высоких значений [10] и, следовательно, их вклад в теплоемкость уменьшается.

По полученным значениям теплоемкости путем графического интегрирования зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$ были рассчитаны термодинамические функции сополимеров $H_T^0 - H_0^e$, S_T^0 и $G_T^0 - G_0^e$ в зависимости от температуры. Эти величины, а также значения теплоемкостей приведены в табл. 1. Значения теплоемкости в области температур 0—80° К, необходимые для расчетов, были получены экстраполяцией при помощи функций Дебая [11] для моделей с восемью степенями свободы и средними характеристическими температурами: 219° К — для сополимеров с 10 вес. % МАК, 222° К — с 15 вес. % МАК, 227° К — с 20 вес. % МАК, 270° К — с 50 вес. % МАК и 271° К — с 77,5 вес. % МАК. Эти функции описывают экспериментальные значения теплоемкости в интервале 80—100° К с точностью около 1%. В расчете энтропии сополимеров не учитывали величину S_0^e . Согласно теоретическим представлениям Гутцова [12], подтвержденным экспериментально рядом других авторов [13—15], остаточная энтропия при 0° К весьма мала даже для аморфных полимеров, и пренебрежение ею может внести ошибку в энтропию полимеров, вероятно, не большую, чем несколько десятых долей кал/моль·град. Точность расчета функций S_T^0 , $H_T^0 - H_0^e$ и $G_T^0 - G_0^e$ сополимеров для температур около 300° К составляет соответственно: ±0,5 кал/град·условные группы, ±0,05 и ±0,2 ккал/условные группы.

* Понятие «условная повторяющаяся группа» для сополимеров эквивалентно понятию «повторяющаяся группа» для полимеров, а также аналогично понятию «условный (средний) молекулярный вес» смеси низкомолекулярных веществ.

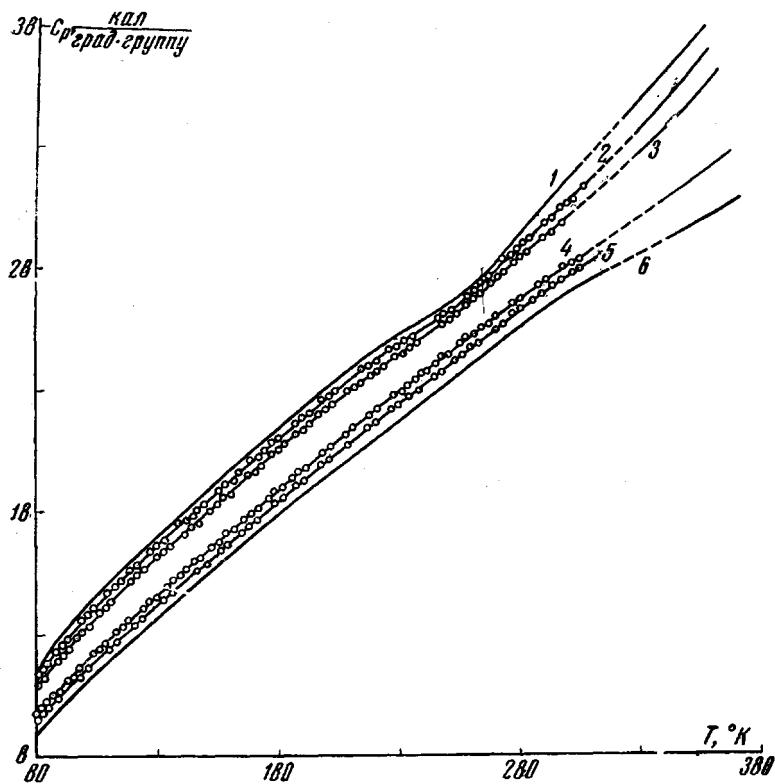


Рис. 1. Теплоемкость сополимеров MMA с MAK:

1 — ПММА [6]; 2—5 — сополимеры с содержанием MAK 11,4; 22,5; 53,7 и 80,0 мол.% соответственно; 6 — ПМАК [6]. Пунктирные линии обозначают экстраполяцию кривых к данным работы [7]

Изменение энталпии системы в процессе сополимеризации находили по аддитивным значениям теплот сгорания жидких смесей мономеров MMA и MAK и соответствующих сополимеров (табл. 2). При этом не учитывали теплоту смешения жидкых мономеров, так как она мала по сравнению с теплотой сополимеризации.

Как видно из табл. 2, теплота сополимеризации увеличивается с увеличением содержания MAK в сополимере. Найденные нами значения теплот полимеризации MMA ($-13,1 \pm 0,7$ ккал) и MAK ($-15,4 \pm 0,6$ ккал) достаточно близки к надежным данным [16, 17] для MMA (соответственно $-13,0 \pm 0,2$; $-13,9 \pm 0,3$ ккал) и для MAK ($-15,8 \pm 0,2$ ккал) [18].

Из полученных значений абсолютных энтропий сополимеров (табл. 1), их теплоемкостей, теплот сополимеризации MMA с MAK при 298°K (табл. 2) и литературных данных о теплоемкости и термодинамических функциях мономеров MMA и MAK [6] в области 60—300°K были рассчитаны изменения энтропии и изобарного потенциала при сополимеризации MMA с MAK (табл. 3). В этом расчете не учитывали теплоту и энтропию смешения мономеров. Однако, как показал Айвин с сотрудниками [19] на примере сополимеризации жидких олефинов с SC_2 , учет этих данных, вероятно, внес бы в расчет пренебрежимо малые изменения.

Из табл. 3 видно, что чем больше содержание MAK в сополимерах, тем большее теплота полимеризации и уменьшение свободной энергии системы при этом процессе. Эти результаты соответствуют большей термодинамической устойчивости сополимеров по сравнению с гомополимером MMA. Так, с увеличением содержания MAK в системе от 10 до 50 мол.% константа равновесия полимеризации при 300°K увеличивается с $4 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^4$. Предельные температуры полимеризации систем с содержанием от

Таблица 1
Теплоемкость и термодинамические функции сополимеров MMA с МАК

T, °K	МАК, мол. %									
	11,4	17,0	22,5	53,7	80,0	11,4	17,0	22,5	53,7	80,0
80	11,0	10,9	10,8	9,54	9,51	0,404	0,398	0,387	0,305	0,305
100	13,6	13,4	13,2	11,5	11,5	0,650	0,640	0,626	0,516	0,515
120	15,4	15,3	15,2	13,4	13,2	0,940	0,928	0,912	0,765	0,762
140	17,3	17,2	17,1	15,2	14,9	1,27	1,25	1,23	1,05	1,04
160	19,2	19,0	18,9	16,8	16,7	1,63	1,62	1,59	1,37	1,36
180	20,8	20,6	20,5	18,5	18,4	2,03	2,01	1,99	1,72	1,71
200	22,4	22,2	22,0	20,2	20,0	2,46	2,44	2,41	2,11	2,10
220	23,9	23,7	23,5	21,8	21,5	2,92	2,90	2,87	2,53	2,51
240	25,3	25,1	25,0	23,3	23,0	3,42	3,39	3,36	2,98	2,96
260	26,8	26,8	26,6	24,9	24,4	3,94	3,91	3,87	3,46	3,43
280	28,6	28,4	28,3	26,4	25,9	4,49	4,46	4,42	3,98	3,94
298,15	30,4	29,9	29,8	27,9	27,4	5,08	5,04	5,00	4,52	4,47
S_T^0 , кал/град·условные группы										
$-G_T^0 - G_0^0$, ккал/условные группы										
80	7,79	7,64	7,39	5,61	5,61	0,219	0,213	0,205	0,144	0,144
100	10,5	10,3	10,0	7,95	7,95	0,401	0,393	0,379	0,280	0,280
120	13,2	13,0	12,6	10,2	10,2	0,638	0,626	0,606	0,461	0,462
140	15,7	15,5	15,1	12,4	12,4	0,928	0,910	0,884	0,688	0,689
160	18,1	17,9	17,5	14,6	14,5	1,27	1,24	1,21	0,957	0,957
180	20,5	20,2	19,8	16,6	16,6	1,65	1,62	1,58	1,27	1,27
200	22,7	22,5	22,1	18,6	18,6	2,08	2,05	2,00	1,62	1,62
220	24,9	24,6	24,3	20,7	20,6	2,56	2,52	2,47	2,01	2,01
240	27,1	26,8	26,4	22,6	22,5	3,08	3,04	2,97	2,44	2,44
260	29,2	28,8	28,4	24,5	24,4	3,64	3,59	3,52	2,91	2,91
280	31,2	30,9	30,5	26,4	26,2	4,25	4,19	4,11	3,42	3,41
298,15	33,2	32,9	32,5	28,3	28,1	4,89	4,83	4,74	3,97	3,96

Таблица 2
Теплоты сополимеризации MMA с МАК при 25°

Содержание МАК	Мол. вес (условные повторные группы)	$-\Delta H_{cp}$ смеси мономеров	$-\Delta H_{cp}$ сополимера		$-\Delta H_{pol}$
			ккал/моль	ккал/условные группы	
0	0	100,11	650,8 ± 0,4	637,7 ± 0,3	13,1 ± 0,7
5	5,77	99,30	640,8 ± 0,4	627,6 ± 0,3	13,2 ± 0,7
10	11,44	98,50	630,9 ± 0,4	617,5 ± 0,2	13,4 ± 0,6
15	17,02	97,70	621,3 ± 0,4	607,7 ± 0,3	13,6 ± 0,7
20	22,52	96,96	611,8 ± 0,4	597,9 ± 0,3	13,9 ± 0,6
30	33,26	95,40	593,1 ± 0,3	578,8 ± 0,3	14,3 ± 0,6
50	53,77	92,58	557,7 ± 0,3	542,7 ± 0,4	15,0 ± 0,7
100	100	86,09	477,6 ± 0,2	462,2 ± 0,4	15,4 ± 0,6

10 до 50% МАК относятся к области 500—600° К. Как видно из рис. 2, изотермы термодинамическое свойство — состав изученных сополимеров значительно отклоняются от соответствующих аддитивных прямых (пунктирные линии на рисунке). Наибольшие отклонения относятся к сополимерам, которым отвечают соотношения MMA и МАК, близкие 1 : 1.

Указанные отклонения термодинамических функций направлены в сторону уменьшения теплоемкости, энталпии, энтропии и изобарного потенциала (свободной энергии) сополимеров по сравнению с соответствующими аддитивными значениями, рассчитанными из свойств гомополимеров. Это можно объяснить как значительным сшиванием цепей между собой посредством водородных связей, так, вероятно, и образованием таких связей внутри цепей при сополимеризации MMA с МАК. Ясно, что выявлен-

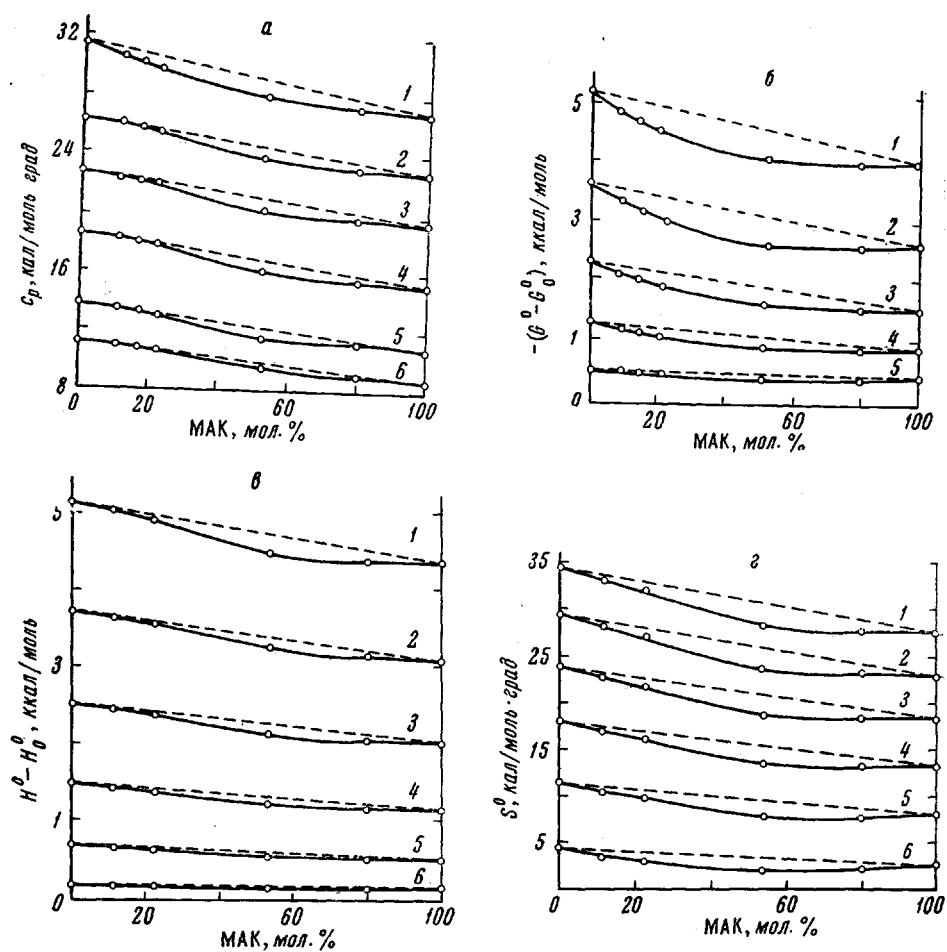


Рис. 2. Изотермы термодинамическое свойство — состав сополимеров MMA с MAK для различных температур:

1 — 300; 2 — 250; 3 — 200; 4 — 150; 5 — 100 и 6 — 80° К;
а — теплоемкость; б — свободная энергия; в — энталпия; г — энтропия

Таблица 3

Изменение термодинамических функций при сополимеризации MMA с MAK при 25° С

T, °	МАК, мол. %											
	11,4	17,0	22,5	53,7	11,4	17,0	22,5	53,7	11,4	17,0	22,5	53,7
20	8,2	8,5	8,9	10,5	1,2	1,2	1,2	1,3	8,2	8,5	8,9	10,5
50	8,3	8,6	9,1	10,7	3,5	3,5	3,6	4,5	8,1	8,4	8,9	10,4
100	8,4	8,8	9,2	10,9	5,8	5,9	6,1	7,5	7,8	8,2	8,6	10,1
150	8,5	9,0	9,5	11,1	7,7	7,7	7,9	9,6	7,4	7,9	8,3	9,7
200	9,0	9,3	9,7	11,4	9,5	9,4	9,5	11,3	7,1	7,4	7,8	9,2
250	12,5	12,6	12,8	13,4	25,1	24,2	23,3	20,1	6,2	6,6	7,0	8,4
298,15 для	13,4	13,6	13,9	15,0	28,3	27,6	27,0	25,6	4,9	5,3	5,8	7,3
298,15	±0,6	±0,7	±0,6	±0,7	±0,8	±0,8	±0,8	±0,9	±0,8	±0,9	±0,9	±0,9

ные отклонения термодинамических свойств сополимеров по своему направлению соответствуют увеличению их термодинамической устойчивости.

Выводы

1. Измерена теплоемкость сополимеров метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК), содержащих 10, 15, 20, 50 и 77,5 вес.% МАК, в области температур 80—300° К.
2. Определены теплоты сгорания указанных сополимеров и мономеров MMA и МАК.
3. Вычислены термодинамические функции $H_T^0 - H_0^0$, S_T^0 , $G_T^0 - G_0^0$ изученных сополимеров при температурах от 80 до 300° К.
4. Рассчитаны теплоты, а также изменения энтропии и свободной энергии системы в процессах сополимеризации MMA с МАК.
5. Найден порядок констант равновесия и предельных температур сополимеризации.
6. Увеличение содержания МАК в ее сополимерах с MMA вызывает уменьшение их теплоемкости, энталпии, энтропии и свободной энергии, увеличение константы равновесия и предельной температуры сополимеризации, что соответствует повышению термодинамической устойчивости сополимеров.

7. Указанные изменения термодинамических функций сополимеров с изменением содержания МАК значительно больше, чем можно было ожидать, исходя из аддитивности свойств сополимеров относительно соответствующих гомополимеров, что объясняется увеличением межцепного взаимодействия посредством водородных связей в сополимерах с увеличением содержания МАК.

Увеличение межцепного взаимодействия сильно, чем следует из аддитивности, вследствие образования водородных связей между карбоксильными и эфирными группами разных макромолекул.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
25 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
2. И. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская, Ж. физ. химии, 28, 645, 1954.
3. Н. Н. Феодосьев, Ж. физ. химии, 12, 291, 1938.
4. K. Clusius, J. Goldmann, A. Perlik, Z. Naturforsch., A4, 424, 1949.
5. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, ч. 1, Изд-во МГУ, 1964, стр. 238.
6. Б. В. Лебедев, Диссертация, 1967.
7. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладнов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., A9, 483, 1967.
8. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 37, 1203, 1962.
9. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, J. Polymer Sci., 22, 227, 1956.
10. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman and Co, San Francisco a. London, 1960.
11. P. Debye, Ann. Physik, 39, 789, 1912.
12. J. Gutzow, Z. Phys. Chem., 221, 153, 1962.
13. R. W. Wilkinson, M. Dole, J. Polymer Sci., 58, 1089, 1962.
14. E. Passaglia, H. Kevorkian, J. Appl. Phys., 34, 90, 1963.
15. W. Bekkendahl, H. Matheson, J. Research Natl. Bur. Stand., 15, 503, 1935.
16. L. K. J. Tong, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1287, 1945.
17. S. Ekegren, O. Ohrn, K. Granath, P. Kinell, Acta chem. scand., 4, 126, 1950.
18. A. G. Evans, E. Tyrroal, J. Polymer Sci., 2, 387, 1947.
19. K. I. Ivin, W. A. Keith, H. Mackle, Trans. Faraday Soc., 55, 262, 1959.

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF COPOLYMERS OF METHYLMETHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID

I. B. Rabinovich, L. I. Pavlinov

Summary

Heat capacity of copolymers of methylmethacrylate (MMA) with methacrylic acid (MAA) with 10, 15, 20, 50 and 77,5 weight % of the latter have been measured at 80—300° K. Heats of combustion of the copolymers and of the monomers have been determined. On the basis of these data $H_T^0 - H_0^0$, S_T^0 and $G_T^0 - G_0^0$ of the copolymers and the changes of these functions at copolymerization have been calculated. Growth of MAA content in the copolymers causes much bigger decrease of thermodynamic functions than can be predicted from additivity scheme. It can be explained with increase of interchain interaction through hydrogen bonds.