

УДК 678-1:563.7:547(32+39)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ
АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ, ВИНИЛХЛОРИДА
С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ВИНИЛХЛОРИДА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ

М. С. Шейман, И. Б. Рабинович, Ю. В. Овчинников

Свойства сополимеров зависят от химической природы, количественного соотношения и распределения в цепи сополимерных звеньев. Влияние этих факторов на различные физические и механические свойства таких систем изучено в ряде работ [1—3]. Однако имеется всего лишь несколько работ по экспериментальному изучению их термодинамических характеристик. Измерена теплоемкость C_p сополимеров этилена с пропиленом [4—6], метакриловой кислоты с метилметакрилатом [7] и бутадиена со стиролом [8]. В то же время известно, что температурная зависимость теплоемкости отражает плавление и стеклование, дает ценную информацию относительно возбуждений в полимерах, а также позволяет вычислить их энталпию и энтропию (за вычетом нулевых значений).

В данной работе изучена C_p трех систем статистических сополимеров: акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА), винилхлорида (ВХ) с винилацетатом (ВА) и ВХ с МА.

В области 80—300° К теплоемкость измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре, конструкция и методика работы с которым описаны ранее [9, 10]. Перед каждым измерением калориметр с веществом выдерживали при постоянной температуре в течение 30 мин. В области 300—380° К теплоемкость измеряли в калориметре с непрерывным вводом теплоты [11]. Разброс экспериментальных точек около усредняющих кривых не превышал 0,4% в области 80—300° К и 0,7% в области 300—380° К.

Для получения сополимеров использовали мономеры, имевшие следующие значения плотности и показателя преломления: АН — $\rho_4^{20} = 0,8060 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} 1,3914$; МА — $\rho_4^{20} = 0,9543 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} 1,4010$; ВА — $\rho_4^{20} = 0,9325 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} 1,3955$.

ВХ имел чистоту 99,9%. Сополимеры АН с МА и ВХ с МА получены эмульсионным методом при 45—50°. Инициатором был персульфат аммония, эмульгатором — смесь алкилсульфонатов. Продукты сополимеризации отмывали до отсутствия ионов SO_4^{2-} и эмульгатора, остаточное содержание которых в образцах не превышало 0,05%. Содержание АН в сополимерах определяли по нитрильному азоту. Сополимеры ВХ с ВА получали сусpenзионным методом при 70°, причем применяли эмульгатор «стиромаль», а инициатором была перекись бензоила. Состав сополимеров, содержащих ВХ, определяли по хлору. Из всех полимерных образцов перед измерением теплоемкости откачивали возможные примеси мономеров.

Теплоемкость и термодинамические функции рассчитывали на условную повторяющуюся группу сополимера (усл. группа), «мольную» массу которой вычисляли по формуле

$$M \text{ (усл. группа)} = X \cdot M(A) + (1 - X) \cdot M(B),$$

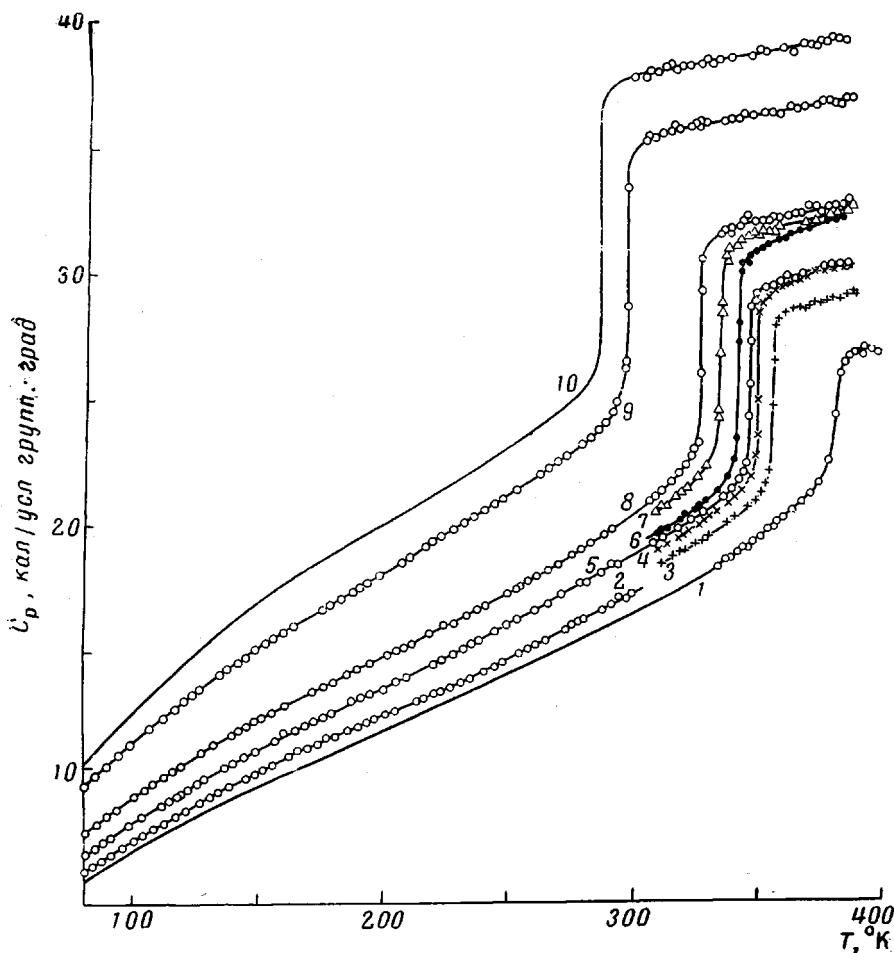


Рис. 1. Температурная зависимость C_p сополимеров АН с МА:
 1 — 0; 2 — 6,4; 3 — 13,5; 4 — 17; 5 — 19; 6 — 25; 7 — 34,2; 8 — 37,2; 9 — 76,4; 10 — 100 мол.%
 МА

где $M(A)$ и $M(B)$ — мольная масса мономеров А и В соответственно, X — мольная доля звеньев вида А в сополимере.

На рис. 1—3 приведены экспериментальные значения теплоемкости сополимеров, определенные при скорости нагревания 0,2 град/мин. В предварительных опытах было установлено, что при больших скоростях нагревания на кривых температурной зависимости теплоемкости около температуры стеклования T_c вместо обычного «скачка» наблюдается максимум, высота которого уменьшается с понижением скорости нагревания. При скорости нагревания 0,2 град/мин максимум исчезает. Наличие таких пиков, связанных с релаксационным характером стеклования, было ранее обнаружено и объяснено в [12, 13.]

Как видно из рис. 1—3, температурная зависимость теплоемкости изученных сополимеров является типичной для аморфных гомополимеров [14]. Резкий подъем теплоемкости, заметный на всех кривых $C_p = f(T)$, связан с переходом сополимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Средняя температура интервала, в котором происходит этот подъем, принята за T_c сополимера. Кривые зависимости T_c от состава для сополимеров во всей области концентраций имеют отрицательное отклонение от соответствующих аддитивных прямых (рис. 4). Это, по-видимому,

означает, что внедрение звеньев типа А между звеньями В и появление взаимодействий А—В в изученных сополимерах приводит к уменьшению средней энергии взаимодействия звеньев по сравнению со средней энергией взаимодействий А—А и В—В.

Для всех изученных систем, кроме сополимеров АН—МА с содержанием АН больше 90 мол. %, теплоемкость в пределах точности измерений является линейной функцией состава в области 80—380° К, за исключением интервала между T_c соответствующих гомополимеров. В указанном интервале изотермы теплоемкость — состав имеют S-образный вид. Это связано с тем, что при температурах, лежащих между T_c гомополимеров, часть сополимеров данной системы находится в стеклообразном состоянии, а другая часть — в высокоэластичном в зависимости от состава. Отклонение от аддитивности теплоемкости системы АН—МА при содержании более 90 % АН наблюдается также при температурах выше T_c полиакрилонитрила. Возможно, что это связано с протеканием в некоторой мере внутримолекулярной циклизации, межмолекулярного сплавления или частичной кристаллизации выше T_c [15]. Для некоторых других винильных сополимеров аддитивность теплоемкости наблюдалась в работах [4—6, 8].

По-видимому, это является общим для статистических винильных сополимеров в случаях отсутствия специфических взаимодействий между звеньями разного вида. Как известно, теплоемкость полимеров определяется энергией всего набора скелетных и атомных движений. Вероятно, изменение картины скелетных колебаний при сополимеризации (выше 80° К и исключая температурную область стеклования) незначительно сказывается на суммарной энергии указанных движений. Вклад атомных колебаний в теплоемкость сополимеров, конечно, аддитивен относительно таких вкладов в теплоемкость соответствующих гомополимеров.

Для определения C_p в области от 0 до 80° К была проведена экстраполяция экспериментальной температурной зависимости теплоемкости к

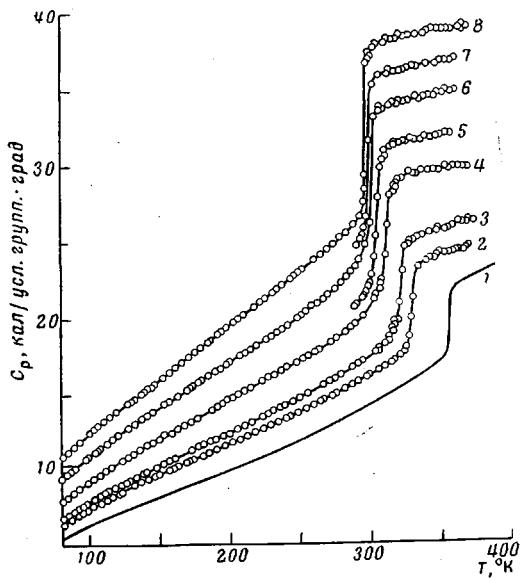


Рис. 2. Температурная зависимость C_p сополимеров BX с BA:

1—0; 2—12,3; 3—23,8; 4—47,3; 5—56,3; 6—74,8; 7—87; 8—100 мол. % BA

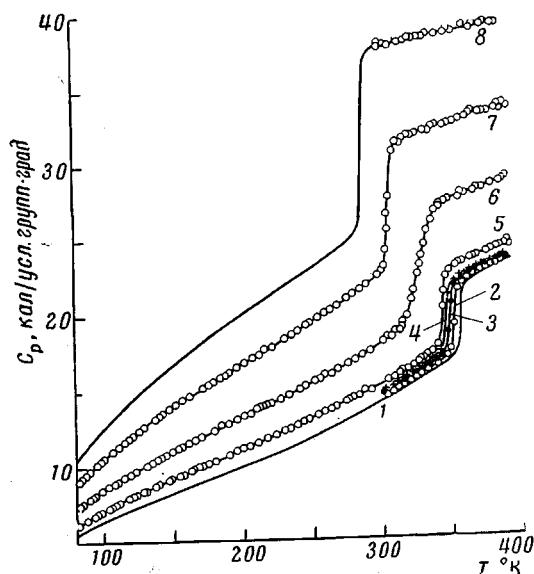


Рис. 3. Температурная зависимость C_p сополимеров BX с MA:

1—0; 2—2,2; 3—5,2; 4—8; 5—11,5; 6—34; 7—69,5; 8—100 мол. % MA

Таблица 1
Параметры a и k уравнений типа $x = a + ky$

Сополимер	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{ ккал/усл. групп. град}$		$H_T^\circ - H_O^\circ, \text{ ккал/усл. групп.}$		$T_S^\circ, \text{ ккал/усл. групп. град}$		$-(G_T^\circ - H_O^\circ), \text{ ккал/усл. групп.}$	
		a	k	a	k	a	k	a	k
AH — MA	80	5,80	4,60	0,1977	0,1684	3,801	3,920	0,1060	0,1456
	100	7,13	5,43	0,3209	0,2750	5,28	5,00	0,1971	0,2350
	150	9,71	7,14	0,761	0,575	8,75	7,48	0,550	0,577
	200	11,72	8,21	1,290	0,974	11,78	9,73	1,066	0,962
	250	14,10	8,88	1,936	1,400	14,76	11,76	1,525	1,519
BX — BA	80	5,580	5,250	0,1975	0,2248	3,990	4,951	0,1145	0,1715
	100	6,44	6,11	0,3177	0,3364	5,239	6,200	0,2062	0,2839
	150	8,32	7,30	0,688	0,669	8,22	8,89	0,544	0,664
	200	10,08	9,32	1,148	1,094	10,84	11,45	1,021	1,213
	250	11,91	10,95	1,697	1,601	13,28	13,80	1,622	1,850
BX — MA	80	5,80	4,820	0,1975	0,1686	3,900	3,821	0,1445	0,1071
	100	6,44	6,12	0,3177	0,2782	5,24	5,04	0,2062	0,2259
	150	8,32	8,53	0,688	0,649	8,22	8,01	0,545	0,552
	200	10,08	0,85	1,148	1,116	10,84	10,67	1,021	1,007
	250	11,91	11,07	1,697	1,639	13,28	13,00	1,622	1,612

0°K с помощью двухпараметрового уравнения Тарасова [16] для структур с взаимодействующими цепями

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

где D_1 и D_3 — символы функций Тарасова и Дебая соответственно, θ_1 и θ_3 — параметры, подобранные для каждого образца так, чтобы уравнение (1)

описывало экспериментальные значения теплоемкости в области 80 — 100°K с точностью $0,2\%$. Путем графического интегрирования кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ рассчитаны абсолютная энтропия, энтальпия и свободная энтальпия (за вычетом их нулевых значений) изученных сополимеров. На основании данных [17] мы нулевым значением энтропии пренебрегли.

Во всей изученной области температур, за исключением интервала между T_c соответствующих гомополимеров, зависимость указанных термодинамических функций и теплоемкости от состава может быть выражена линейным уравнением вида

$$x = a + ky, \quad (2)$$

где x — термодинамическое свойство, y — мольная доля MA в сополимерах AH с MA и BX с MA, или BA в сополимерах BX с BA, a и k — параметры. Значения параметров a и k приведены в табл. 1.

Рис. 4. Температуры стеклования сополимеров AH с MA (1), BX

с BA (2) и BX с MA (3)

Значения термодинамических функций изученных сополимеров при 300 и 350°K (в интервале между T_c соответствующих гомополимеров) представлены в табл. 2. По табличным данным могут быть рассчитаны термодинамические функции тех же сополимеров любого состава.

С аддитивностью термодинамических функций сополимеров связана и аддитивность изменений энтропии, энтальпии и свободной энтальпии при

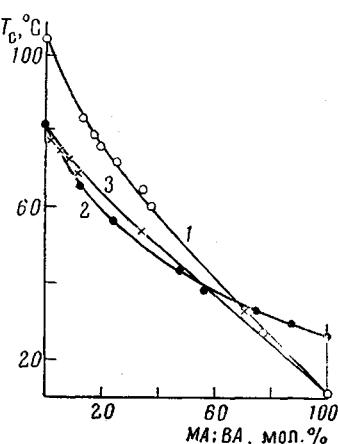


Таблица 2
Термодинамические функции изученных сополимеров в температурной
области отклонения их от аддитивности

Сополимер	MA; BA, моль. %	C_p , ккал/усл. групп·град	$H_T^\circ - H_O^\circ$, ккал/усл.групп	S_T° , ккал/усл. групп·град	$-(G_T^\circ - H_O^\circ)$, ккал/усл.групп				
		$T, ^\circ K$							
		300	350	300	350	300	350		
AH — MA	0	16,40	19,31	2,696	3,580	17,41	20,13	2,553	3,465
	6,4	17,15	—	2,971	—	18,07	—	2,560	—
	19,0	18,70	24,50	3,081	4,098	20,06	23,18	2,936	4,016
	37,2	20,36	31,88	3,382	4,764	22,44	26,35	3,247	4,459
	76,4	27,81	36,10	4,159	—	27,43	—	4,069	—
	100	37,72*	38,57	4,712*	6,619	31,22*	37,09	4,654	6,362
BX — BA	0	14,25*	16,91*	2,349*	3,127*	15,65*	18,05*	2,345	3,190*
	12,3	16,10	23,85	2,700	3,682	18,09	21,10	2,725	3,701
	23,8	17,31	25,60	2,881	3,983	20,05	22,85	2,942	4,014
	47,3	20,56	29,45	3,391	4,741	23,00	27,14	3,509	4,758
	74,8	25,50	34,56	3,975	5,647	27,37	32,56	4,235	5,747
	100	32,00	38,53	4,542	6,433	31,97	37,84	5,049	6,811
BX — MA	11,5	15,34	22,73	2,591	3,461	17,45	20,13	2,646	3,580
	34,0	17,95	27,65	3,082	4,207	20,76	24,25	3,157	4,279
	69,5	22,48	32,70	3,855	5,387	25,92	30,61	3,920	5,328

* Данные работы [19].

Таблица 3
Изменение термодинамических функций при сополимеризации AH с MA,
BX с BA и BX с MA

Сополимер	MA; BA, моль. %	$-\Delta H_{\text{соп}}^\circ$, ккал/усл.групп	$-\Delta S_{\text{соп}}^\circ$, ккал/усл.групп·град	$-\Delta G_{\text{соп}}^\circ$, ккал/усл.групп			
		$T, ^\circ K$					
		250	300	250	300		
AH — MA	0	20,7	21,2	24,4	26,4	14,6	13,3
	6,4	20,6	21,1	24,3	26,5	14,4	13,2
	19,0	20,3	20,8	24,6	26,3	14,2	12,8
	37,2	20,1	20,5	23,3	26,4	14,0	12,6
	76,4	18,7	19,3	24,85	26,6	12,6	11,3
	100	18,4	18,5	24,8	26,0	12,3	11,1
BX — BA	0	25,6	26,0	25,6	27,0	19,2	17,9
	12,3	25,0	25,4	24,9	26,4	18,8	17,5
	23,9	24,9	25,3	25,1	26,7	18,6	17,3
	47,3	23,4	23,9	24,8	26,6	17,2	15,9
	74,8	22,4	22,6	24,2	26,2	16,4	14,7
	100	20,9	21,4	23,4	25,3	15,0	13,8
BX — MA	11,5	24,4	24,8	25,4	26,9	18,0	16,7
	34,0	23,4	23,9	25,1	26,8	17,1	15,9
	69,5	20,3	20,8	24,9	26,9	14,1	12,7

сополимеризации мономеров относительно изменений тех же величин в соответствующих процессах гомополимеризации.

В табл. 3 приведены изменения термодинамических функций при сополимеризации AH с MA, BX с BA и BX с MA при 250 и 300° К. При их расчете использовали данные [18] о теплотах сополимеризации и значения термодинамических функций мономеров, приведенные в [19].

Выводы

1. Измерена теплоемкость сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом винилхлорида с винилацетатом и винилхлорида с метилакрилатом в области 80—380° К в зависимости от состава. Рассчитаны термодинамические функции указанных сополимеров.

2. Показано, что термодинамические функции сополимеров являются аддитивными величинами относительно тех же функций соответствующих гомополимеров во всей изученной области температур, за исключением интервала между температурами стеклования указанных гомополимеров. Аддитивны также изменения термодинамических функций при сополимеризации.

3. По температурной зависимости теплоемкости сополимеров определены их температуры стеклования. Все они ниже соответствующих аддитивных значений, рассчитанных по температурам стеклования гомополимеров.

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

Поступила в редакцию
13 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Illers, Ber. der Bunsen Gesellschaft für Phys. Chem., **70**, 353, 1966.
2. L. E. Nilsen, J. Polymer Sci., **42**, 357, 1960.
3. H. J. Nagwood, Angew. Chemie, **77**, 405, 1965.
4. T. P. Melia, G. A. Glegg, A. Tyson, Makromolek. Chem., **112**, 24, 1968.
5. G. A. Glegg, D. R. Gee, T. P. Melia, Makromolek. Chem., **116**, 130, 1968.
6. T. P. Melia, G. A. Glegg, D. R. Gee, Makromolek. Chem., **119**, 184, 1968.
7. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладнов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., **A9**, 483, 1967.
8. B. Wunderlich, Polymer Preprints, **9**, 1206, 1968.
9. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, **26**, 2385, 1956.
10. П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химич. технологии, Горький, вып. 2, 1966, 332.
11. М. М. Попов, Г. П. Гальченко, Ж. общ. химии, **21**, 2220, 1951.
12. М. В. Волькенштейн, Ю. А. Шаронов, Высокомолек. соед., **3**, 1740, 1961.
13. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Докл. АН СССР, **67**, 89, 1949.
14. H. Wilski, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, **210**, 37, 1966.
15. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, **190**, 16, 1963.
16. В. Тарасов, Г. А. Юницкий, Ж. физ. химии, **39**, 2077, 1965.
17. K. Gutzow, Z. phys. Chem., **221**, 153, 1962.
18. И. Б. Рабинович, М. С. Шейман, В. Д. Селиванов, Высокомолек. соед., **B14**, 24, 1971.
19. Б. В. Лебедев, Диссертация, 1967.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE ACRYLONITRILE-METHYL ACRYLATE, VINYL CHLORIDE-VINYL ACETATE AND VINYL CHLORIDE-METHYL ACRYLATE COPOLYMERS

M. S. Sheiman, I. B. Rabinovitch, Yu. V. Ovchinnikov

Summary

The temperature dependence of heat capacity has been studied and the thermodynamic functions of the acrylonitrile-methyl acrylate, vinyl chloride-vinyl acetate and vinyl chloride-methyl acrylate copolymers have been calculated in the temperature range 80—380° K. The thermodynamic functions of the copolymers are additive with respect to the thermodynamic functions of corresponding homopolymers.