

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ  
И МЕТИЛИЗОБУТИРАТЕ**

***Иканина Т. В., Оконинников Г. Б., Тагер А. А.,  
Штаркман Б. П.***

Для разработки рациональных режимов промышленного проведения процессов полимеризации метилметакрилата (ММА) и получения органического стекла нужного качества важно знать давление пара мономера над полимеризующейся массой в области температур, при которых идет процесс. Однако изучение системы полимер — мономер при высоких температурах является сложной задачей, поскольку мономер в этих условиях может полимеризоваться. Поэтому такого рода данные в литературе отсутствуют. Имеются данные по давлению пара MMA над растворами ПММА только при 30° [1]. В этой связи представляло интерес проведение таких измерений и сопоставление термодинамического поведения растворов ПММА в собственном мономере и в гидрованном мономере — метиловом эфире изомасляной кислоты (МИБ).

Использовали ПММА марки ЛСО-М с молекулярной массой 91 600. MMA подвергали фракционированной перегонке, собирали фракцию с температурой кипения 101° при 760 *tor*; МИБ сушили над  $\text{CaCl}_2$  и подвергали фракционированной перегонке. Собирали фракцию, кипящую при 91,5° при 760 *tor*. Растворы ПММА в MMA и МИБ готовили по точным навескам полимера и растворителя. MMA и растворы в нем ПММА ингибиравали гидрохиноном.

Давление пара измеряли на установке, основным узлом которой является барокамера, состоящая из двух частей (рис. 1). Первая часть (рабочий объем), в которую в стакане 12 помещается исследуемое вещество, образована корпусом камеры 8, сменной оправкой 6 с мембранный 7 и съемным дном 13. Вторая часть камеры (объем сравнения) образована сменной оправкой 6 с мембранный 7 и крышкой камеры 1. Камера изготовлена из нержавеющей стали, что обеспечивает необходимую прочность и стойкость узлов конструкции. Мембрана, отделяющая рабочий объем от объема сравнения, имеет толщину 0,1 *мм* и диаметр 50 *мм*. Равновесное положение мембранны фиксируется штоком 5, который может перемещаться вдоль оси камеры. Сигнал об изменении положения мембранны подается при замыкании или размыкании цепи мембрана — шток. Крышка, оправка и корпус стянуты шестью шпильками 3, которые служат одновременно для крепления камеры на рабочей панели. Уплотнения в корпусе выполнены по типу паз — нож с медными прокладками. Уплотнения и изоляция штока, тefлоновые шайбы, расположены в головке камеры, вынесенной из горячей зоны. Здесь же расположен входной патрубок 2. Отверстие для контрольной термопары, необходимой в процессе испытания камеры, закрыто болтом.

Камеру нагревают при помощи двух электропечей, намотанных на отдельных каркасах 9, 10. Жесткость каркаса обеспечивается тонкостенная труба из нержавеющей стали, а выравнивание температуры происходит в наружном медном цилиндре, на который намотана спираль из никрома.

Исследуемые растворители и растворы перед измерениями дегазировали много-кратным последовательным их замораживанием при вакуумировании и размораживанием. Охлаждение камеры и замораживание вещества осуществляли при помощи жидкого азота, который заливали в сквозные каналы 4, имеющиеся в дне и стенках камеры. Рабочий объем откачивали форвакуумным насосом через кран 11, основание которого приварено к корпусу барокамеры.

Каждый раз проводили нагревание до заданной температуры и давления. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой при помощи потенциометра Р-348. Давление измеряли статическим методом с мембранным пуль-манометром [2], суть которого заключается в измерении при помощи образцовых манометров внешнего по отношению к мемbrane давления газа (давления газа в объеме сравнения), равного давлению пара исследуемого вещества, находящегося в рабочем объеме.

Установка позволяет определять давление пара от 1 до 60 *атм* при температуре от 20 до 300°. Точность измерения давления определяется чувствительностью мембранны и составляет 0,05 *атм*. Максимальная ошибка опыта в определении давления не превышала 5%, в определении температуры — 1%.

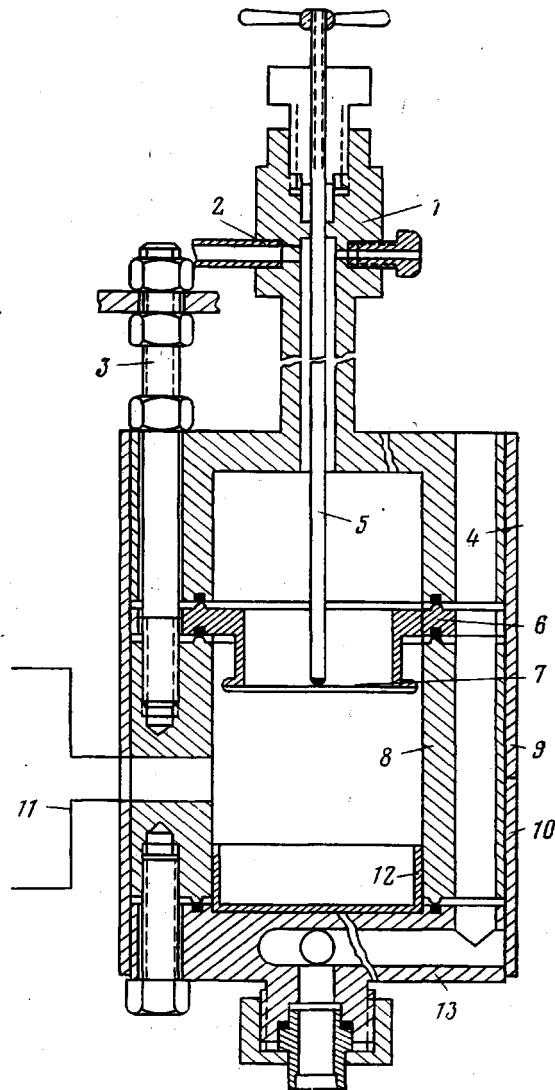


Рис. 1. Схема барокамеры:

1 — крышка камеры, 2 — входной патрубок, 3 — шпильки, 4 — сквозные каналы, 5 — шток, 6 — сменная оправка, 7 — мембрана, 8 — корпус камеры, 9, 10 — каркасы электропечей, 11 — кран, через который проводится вакуумирование камеры, 12 — стакан с исследуемым веществом, 13 — дно камеры

На рис. 2 представлена температурная зависимость давления пара ММА, ингибираванного различными количествами гидрохинона. Видно, что введение последнего практически не оказывает влияния на величину давления пара. Поэтому во всех последующих опытах весовая доля гидрохинона была 0,01. При этом давление пара ММА над растворами при 160° в течение 4 час (время проведения опыта) практически не изменилось.

На рис. 3 представлена температурная зависимость давления пара ММА и МИБ над растворами в них ПММА. Видно, что по мере повышения температуры и увеличения разбавления (увеличение весовой доли низкомолекулярного компонента) давление его пара возрастает.

Для системы ПММА — МИБ удается наблюдать непрерывное возрастание давления пара МИБ с концентрацией вплоть до  $p$ , чистого МИБ.

Для системы ПММА – ММА экспериментальные точки для ряда разбавленных растворов ложатся на кривую давления пара самого ММА (рис. 3, а). Поэтому зависимость  $p=f(\omega_1)$  выражается кривой с насыщением (рис. 4, а). Такие кривые обычно наблюдаются для ограниченно смешивающихся систем. Однако ПММА в ММА растворяется при всех температурах неограниченно. Такая зависимость является следствием недостаточной чувствительности примененной установки, которая позволяет измерять очень большие величины давления пара и не чувствует различий в значениях давлений, меньших 40 тор.

На основании данных рис. 3 и 4 были рассчитаны разности удельных химических потенциалов растворителей  $\Delta\mu_1$ , ПММА  $\Delta\mu_2$  и средние удельные свободные энергии смешения  $\Delta g^m$ . Расчет проводили по уравнениям

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{p}{p_s} \quad (1)$$

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d(\Delta\mu_1) \quad (2)$$

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2, \quad (3)$$

где  $M_1$  – молекулярная масса растворителя,  $p$  – давление пара растворителя над раствором,  $p_s$  – давление насыщенного пара растворителя,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  – весовые доли растворителя и полимера соответственно.

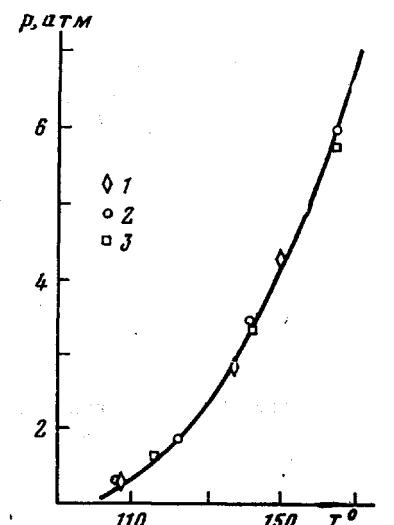


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара ММА от температуры при весовой доле ингибитора гидрохинона: 1 – 0,006, 2 – 0,010, 3 – 0,030

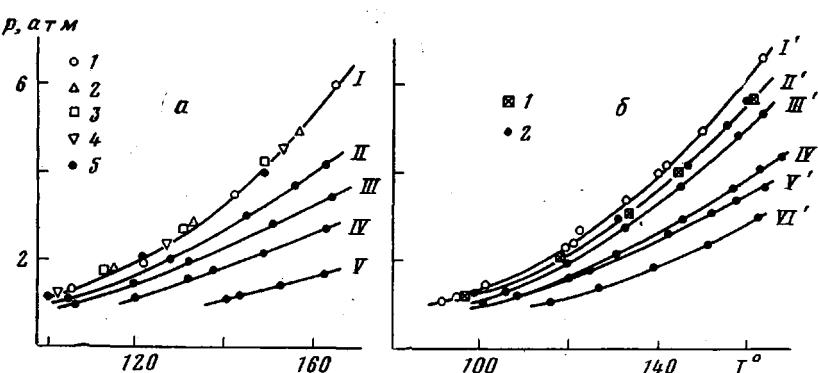


Рис. 3. Зависимость давления пара ММА (а) и МИБ (б) от температуры для растворов ПММА с весовой долей растворителей  $\omega_1$ :

I (1 – 1,00; 2 – 0,850; 3 – 0,695; 4 – 0,596; 5 – 0,460); II – 0,396; III – 0,295; IV – 0,395; V – 0,095; I' – 1,00; II' – (1 – 0,744; 2 – 0,528); III' – 0,291; IV' – 0,285; V' – 0,230; VI' – 0,142

На рис. 5 видно, что для обеих систем кривые зависимости  $\Delta g^m = f(\omega_1)$  лежат в отрицательной области и выпуклы книзу. Следовательно,  $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$ . Это означает, что обе системы в исследуемой области температур являются термодинамически устойчивыми [3]. Термодинамическая устойчивость обеих систем с ростом температуры увеличивается. На рис. 6 вид-

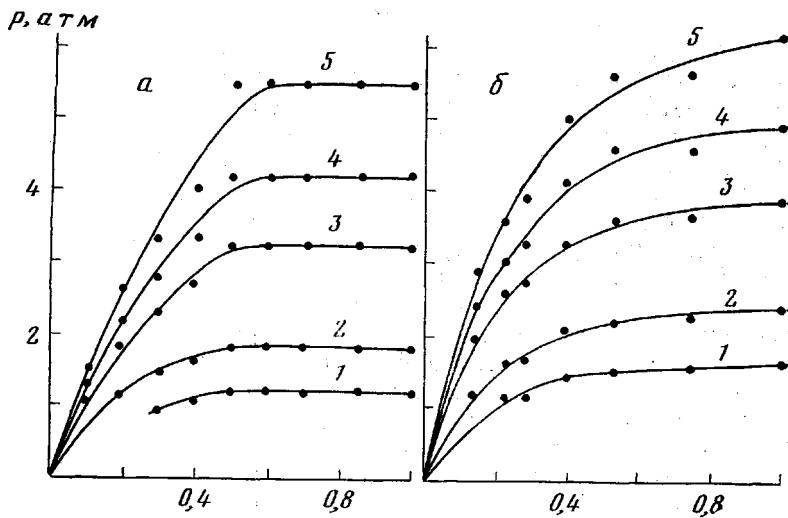


Рис. 4. Зависимость давления пара  $p$  ММА (а) и МИБ (б) над растворами ПММА от весовой доли растворителей при температурах 105 (1), 120 (2), 140 (3), 150 (4) и 160° (5)

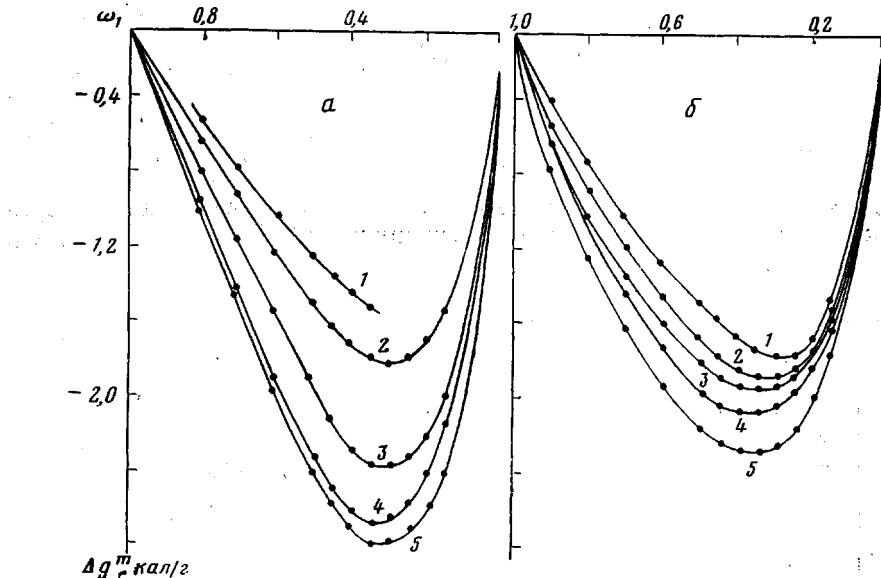


Рис. 5

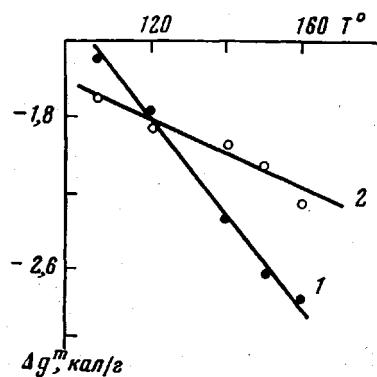


Рис. 5. Зависимость средней удельной свободной энергии смешения  $\Delta g^m$  от весовой доли мономера  $\omega_1$  для растворов ПММА в ММА (а) и МИБ (б) при температурах 105 (1), 120 (2), 140 (3), 150 (4), 160° (5)

Рис. 6  
626

Рис. 6. Зависимость средней удельной свободной энергии смешения  $\Delta g^m$  от температуры для растворов ПММА в ММА (1) и МИБ (2) с весовой долей растворителей  $\omega_1 = 0.35$

но, что величины  $\Delta g^m$  для растворов ПММА в ММА и МИБ с концентрацией  $\omega_1=0,35$  с ростом температуры становятся более отрицательными.

Однако по абсолютным значениям величин  $\Delta g^m$  системы различаются.

При температурах до  $120^\circ$  более хорошим в термодинамическом смысле растворителем ПММА является МИБ, а при более высоких температурах — ММА.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
13 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett, C. H. M. Jacques, J. Appl. Polimer Sci., 19, 2485, 1975.
2. А. В. Суворов, Термодинамическая химия парообразного состояния, «Химия», 1970, стр. 207.
3. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966, стр. 509.

УДК 541.64:547.1'128

### ИЗОБУТИЛМЕТИЛДИМЕТИЛПОЛИСИЛОКСАНЫ

Жданов А. А., Игнатьева Г. М., Одинец В. А.

Известно, что благодаря большой гибкости силоксановых цепей и слабому межмолекулярному взаимодействию, полидиметилсилоксановые эластомеры имеют самую низкую температуру стеклования  $-123\text{--}125^\circ$  [1, 2]. Однако низкотемпературные свойства полимеров зависят не только от температуры стеклования эластомера, но и от температуры, скорости и глубины его кристаллизации.

Полидиметилсилоксан, имеющий регулярное, упорядоченное строение, кристаллизуется при  $-60^\circ$ , поэтому при понижении температуры до  $-50\text{--}55^\circ$  он становится жестким задолго до перехода в стеклообразное состояние.

Известно, что замена части метильных групп в полидиметилсилоксане на этильные, фенильные, хлорметильные группы нарушает упорядоченное строение полимера, затрудняет его кристаллизацию и тем самым приводит к улучшению морозостойкости, даже в тех случаях, когда температура стеклования практически не меняется или даже немножко повышается.

В настоящей работе получены высокомолекулярные соединения, содержащие в полимерной цепи наряду с диметилсилокси- также и изобутилметилсилоксигруппы.

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания изобутилметилсилоксигрупп в реакционной смеси выход сополимера уменьшается. Так, например, при сополимеризации ди-(изобутил)гексаметилциклотетрасилоксана (II) с октаметилциклотетрасилоксаном (ОМЦТС) при переходе от соотношения 1 : 1 к 1 : 3 выход сополимера за одно и тоже время увеличивается на 10%. Полученные полимеры очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора метанолом, сушили до постоянного веса при  $60^\circ/5 \text{ tor}$ , анализировали и определяли характеристическую вязкость. Так как содержание изобутильных групп не превышало 12,5 мол. %, а известно, что замена 10 мол. % диметилсилоксигрупп на метилфенилсилоксигруппы заметно не сказывается на гибкости цепи [3, 4], мы сочли возможным при расчете молекулярной массы по формуле Барри  $[\eta] = KM^\alpha$  использовать численные значения  $K$  и  $\alpha$ , найденные для полидиметилсилоксана.