

УДК 541.64:536.7

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
НА ТЕПЛОТУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Карапетян З. А., Атовмян Е. Г., Рощупкин В. П.,
Смирнов Б. Р.*

Определены теплоты полимеризации метилметакрилата в массе и в различных растворителях сочетанием методов калориметрии и озонолиза, исследованы структурные особенности полученных полимеров методом ИК-спектроскопии. Найдено, что теплоты полимеризации в растворах выше, чем в массе, и меняются в зависимости от природы растворителя. Показано, что избыточное тепловыделение обусловлено как специфическим взаимодействием между компонентами раствора, так и агрегацией макромолекул за счет связывания групп $C=O$ в прочные ассоциаты. О существовании таких ассоциатов свидетельствует расщепление полосы валентного колебания связи $C=O$ в ИК-спектрах ПММА. Для изучения кинетики полимеризации в растворе применение стандартной теплоты полимеризации метилметакрилата в блоке некорректно, необходимо ее определение для каждой конкретной системы.

Величина теплоты полимеризации Q метилметакрилата (ММА) в массе, определенная рядом исследователей, лежит в интервале 54–58,6 кДж/моль [1]. Поскольку точность отдельных измерений Q существенно выше, чем указанный интервал, различие в величинах Q в этих работах естественно связать с различиями в условиях полимеризации (температура, глубина превращения). Систематических данных о значениях Q MMA в растворителях нет. Между тем ясно, что применение растворителя изменит тепловой эффект по сравнению с полимеризацией в массе, причем влияние растворителя может складываться из нескольких составляющих: изменение микротактичности цепи [2] и соответственно Q , так как разница в теплотах изо- и синдиоприсоединения метакрильных групп составляет ~ 8 кДж/моль [1]; нарушение сопряжения в молекуле MMA вследствие образования водородной связи с протонодонорным растворителем, что приведет к ослаблению связи $C=C$ и к увеличению Q ; различие в энергии взаимодействия растворителя с мономером и полимером; тепловыделение за счет ассоциации карбонильных групп [3] при полимеризации в «плохих» для ПММА растворителях.

Хотя перечисленные эффекты растворителя составляют величину 4–8 кДж/моль, т. е. $\sim 10\%$ от брутто-величины Q , пренебрегать ими при решении ряда задач, например при определении предельной глубины превращения, некорректно.

Обнаружить малые тепловые эффекты, связанные с влиянием растворителя на фоне теплоты полимеризации, можно лишь при использовании прецизионных методов определения тепловых эффектов и глубины превращения. Для оценки влияния структурных факторов (микротактичности и ассоциации полимерных цепей) необходимо применение дополнительных методов. В данной работе предпринято комплексное исследование теплоты полимеризации MMA в массе и в растворителях с использованием микрокалориметрии, метода озонолиза для определения глубины полимеризации и ИК-спектрального метода для структурных исследований. Выбор растворителей был ограничен их химической инертностью к озону и низким парциальным давлением паров, что необходимо при использовании метода озонолиза [4], а также относительной химической инертностью к радикальной полимеризации MMA [5].

В пределах этих ограничений мы выбрали ряд растворителей, которые можно разделить на две группы: 1) четыреххлористый углерод, 1,2-ди-

хлорэтан и смесь равных объемов циклогексана с дихлорэтаном, которая является осадителем для ПММА; 2) хлороформ и уксусная кислота — протонодонорные растворители, способные к образованию водородной связи с ММА и его полимером.

ММА очищали по методике [6], обеспечивающей высокую воспроизводимость калориметрических измерений [7], растворители — по общепринятым методикам [8]. Инициатор очищали двукратной перекристаллизацией из насыщенного раствора в этаноле.

Тепловые эффекты определяли на микрокалориметре ДАК-1-1, калибровку которого осуществляли с помощью встроенных нагревателей, но в процессе калибровки дополнительно контролировали напряжение и силу тока с помощью цифрового вольтметра. Постоянную времени калориметра определяли с использованием внешнего нагревателя, имитирующего реакционный сосуд. Реакционную смесь заливали в стеклянные ампулы, периодически замораживая в жидком азоте и размораживая, вакуумировали на вакуумной установке до 10^{-1} Па, затем ампулы отпаивали и в запаянном виде помещали в ячейку калориметра. Полимеризацию проводили при 333 К. При полимеризации в массе концентрация ДАК составляла 0,023 моль/л, диаметр ампул — 0,7–1,0 мм, в растворителе соответственно — 0,077 моль/л и 4 мм. Предварительные опыты показали, что выбранные диаметры реакционных сосудов обеспечивают хороший теплообмен с ячейкой калориметра и позволяют избежать адабатического разогревания реакционной массы при полимеризации.

Глубину полимеризации рассчитывали по разности ненасыщенности исходного мономера и полученного полимерного субстрата. Ненасыщенность определяли методом озонолиза двойных связей на приборе АДС-2 [9]. Для этого после завершения полимеризации содержимое ампулы полностью растворяли в 5–6 мл дихлорэтана. В реактор АДС-2, охлаждаемый водой со льдом, на $\frac{2}{3}$ объема наливали дихлорэтан, устанавливали стабильный поток озона и вводили определенный объем исследуемого раствора, выбранный путем предварительных опытов таким образом, чтобы обеспечить время озонирования 5–7 мин. После завершения реакции в тот же объем вводили раствор ММА в дихлорэтане. Глубину полимеризации в процентах рассчитывали по уравнению

$$\Gamma = \left(1 - \frac{s_n m_m}{s_m m_n} \right) \cdot 100, \quad (1)$$

где m_n и m_m — массы полимеризата и мономера, введенных в реактор, г/мл; s_n и s_m — соответствующие относительные количества поглощенного озона по интегральной шкале прибора АДС-2. Погрешность измерений остаточной ненасыщенности $\pm 5\%$, что при 90%-ной конверсии дает точность ее определения $\pm 0,5\%$.

В табл. 1 приведены глубины и мольные теплоты полимеризации ММА в массе и с добавлением 50 об.% растворителей. Данные таблицы показывают, что совокупность описанных выше процедур обеспечивает точность определения мольной теплоты полимеризации $\pm 1,5\%$.

Для исследования микроструктуры цепи ПММА и взаимодействия карбонильных групп использовали метод ИК-спектрометрии. Спектры полимеров снимали на приборе UR-20 на подложке КВг. Оценкой стереорегулярности цепей ПММА служил параметр I , определяемый из оптических плотностей D полос поглощения при 968, 1060, 1388 и 1483 cm^{-1} по формуле [10]

$$I = (I_1 + I_2) / 2,$$

где $I_1 = 179(D_{1160}/D_{968}) + 27$ и $81,4(D_{1483}/D_{1383}) - 43$. Значения I приведены в табл. 1.

Для получения информации о взаимодействии групп $C=O$ исследовали ИК-спектры образцов ПММА в области 1730 cm^{-1} [3]. При этом с целью устранения наложения спектров растворителей на спектр ПММА исследовали образцы полимера после удаления растворителей, в которых проводилась полимеризация. Выводы о межмолекулярном взаимодействии и надмолекулярной структуре ПММА, полученные при этом, могут быть экстраполированы (по крайней мере, качественно) и на полимеризаты, поскольку известно, что «заготовки» основных элементов надмолекулярной организации макромолекул образуются уже в растворах.

Из данных табл. 1 следует, что теплота полимеризации ММА в растворителях на 2,1–5 кДж/моль больше, чем в массе при средней погрешности измерений 0,8 кДж/моль. Как было отмечено выше, наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены различными причинами.

Влияние растворителя на микроструктуру образующейся цепи. Все полученные значения параметра стереорегулярности I лежат в интервале 94–109, что соответствует типичному случаю синдиотактического присоединения. При переходе от синдиотактического присоединения к изотактическому параметр I изменяется от 100–110 до 15–30 [11] с потерей в значении $Q \sim 8$ кДж/моль [1]. Малые изменения параметра I в нашем случае свидетельствуют о слабом влиянии растворителей на микроструктуру цепи и не могут объяснить различия в величинах Q .

Таблица 1

Зависимость глубины и теплоты полимеризации ММА и стереорегулярности ПММА от условий полимеризации

Условия полимеризации *	Число опытов	Средняя глубина полимеризации, Дж/г	Среднее тепловыделение, Дж/г	Средняя теплота полимеризации	Дополнительное тепловыделение	Параметр стереорегулярности
				кДж/моль		
В массе	8	93,33±0,6	548,5±8,4	58,82±0,67	0	100
В четыреххлористом углероде	3	99,68±0,11	602,8±6,6	60,54±0,88	1,72±0,78	102
В дихлорэтане	7	99,61±0,05	613,3±7,2	61,63±0,71	2,81±0,69	98
В хлороформе	7	99,74±0,06	615,3±8,8	61,76±0,88	2,94±0,78	109
В уксусной кислоте	6	99,90±0,01	625,5±18,0	62,68±0,96	3,86±0,82	100
В смеси циклогексан – дихлорэтан (1 : 1)	3	99,53±0,2	636,2±6,6	63,98±0,67	5,16±0,67	94

* Концентрация растворителей 50 об.%; 333 К.

Таблица 2

Энергетические параметры взаимодействия растворителей с полимерами и их мономерами

Система	B_H , Дж·см ³ /г ²		$\Delta\bar{H}_1$, Дж/моль		$\Delta(\Delta H)$, кДж/моль
	мономер	полимер	мономер	полимер	
Полистирол – циклогексан	-75,4	-8,4	1436,1	184,2	-1,51
Полистирол – бензол	-6,7	+1,3	118,1	-26,0	-0,21
Поливинилкарбазол – бензол	-15,5	-1,7	322,8	39,4	-0,71
ПММ – ацетон	7,5	-1,0	101,3	13,8	-0,13

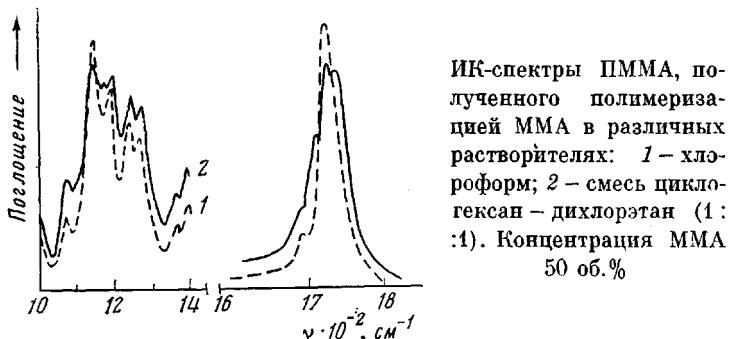
Влияние водородных связей. Наблюдаемое увеличение Q в протонодонорных растворителях, хлороформе и уксусной кислоте соответствует теоретическим представлениям о влиянии на теплоту полимеризации водородных связей, образующихся между мономером и растворителем. Кроме того, в случае уксусной кислоты дополнительный тепловой эффект может возникать за счет восстановления Н-связей в ее ассоциатах, разрушенных при специфической сольватации двойной связи MMA молекулой кислоты.

Различие в энергии взаимодействия растворителя с мономером и полимером. В нашем распоряжении нет данных об энергетических параметрах взаимодействия изученных нами растворителей с MMA и ПММА, необходимых для расчета величины дополнительного теплового эффекта, связанного с различием в энергии взаимодействия растворителя с полимером и его мономером. Тем не менее на основании данных для других виниловых мономеров и растворителей мы оценили возможную величину этого дополнительного теплового эффекта при полимеризации в 50%-ных растворах. В табл. 2 приведены величины энталпийной составляющей второго осмотического вириального коэффициента B_H для ряда систем, взятые из работы [11], где даны ссылки на оригинальные работы по определению B_H . При оценке мы полагали, что уравнение $\Delta\bar{H}_1 = -B_H \bar{V}_1 c_2^2$ [11] ($\Delta\bar{H}_1$ – парциальная мольная теплота смешения растворителя с полимером или его мономером, \bar{V}_1 – парциальный мольный объем растворителя, который мы принимаем равным его мольному объему, c_2 – весовая концентрация полимера или мономера в растворе) справедливо для указанных систем вплоть до 50%-ной концентрации. Дополнительная теплота $\Delta(\Delta H) = \Delta(\Delta\bar{H}_1) \bar{V}_2 / \bar{V}_1$ (в расчете на 1 моль мономера), где \bar{V}_2 – парциальный мольный объем мономера, равный его мольному объему. Полученные значения $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta(\Delta H)$ также приведены в табл. 2.

Рассмотренные системы не совпадают с изученными нами, но проведенная оценка показывает, что полимеризация виниловых мономеров в растворе (протонодонорные растворители не рассматриваются) должна сопровождаться выделением тепла за счет менее эндотермического взаимодействия растворителя с полимером, чем с мономером, причем наименьший эффект будет наблюдаться в случае близкого химического строения мономерного звена и молекулы растворителя, как, например, в системе полистирол — бензол или ПММА — ацетон.

В изученных нами системах растворители группы 1 по своей природе существенно отличаются от ММА, и мы вправе предположить, что наблюдаемый дополнительный тепловой эффект связан именно с различием во взаимодействии растворителя с мономером и полимером.

Влияние ассоциации полярных групп $C=O$ в ПММА. Метод ИК-спектроскопии позволил обнаружить, что в зависимости от растворителя в



ПММА возможны два существенно различающихся взаимодействия карбонильных групп. Для первого типа характерно наличие одиночной полосы валентного колебания связи $C=O$ ($\nu_{\max} = 1730 \text{ см}^{-1}$), а для второго — появление рядом с этой полосой двух новых с $\nu_{\max} = 1715$ и 1740 см^{-1} (рисунок). Одиночная полоса поглощения наблюдается в полимере, полученном полимеризацией ММА в массе и в хлороформе, а расщепление полосы на три компонента наблюдается в остальных растворителях, включая осадитель.

Появление дополнительных полос поглощения свидетельствует об образовании прочных ассоциатов групп $C=O$ с антипараллельным расположением диполей $C=O$ [3] за счет сильных диполь-дипольных взаимодействий.

Необходимым условием антипараллельной ориентации диполей связей $C=O$ в ассоциатах является достаточная подвижность боковых сложноэфирных групп. И действительно, наряду с расщеплением полосы 1730 см^{-1} в области 1100 — 1200 см^{-1} имеет место перераспределение интенсивности полос, относящихся к колебаниям различных конформаций сложноэфирных групп в образцах, полученных в разных условиях (рисунок), что свидетельствует об изменении относительного содержания поворотных изомеров сложноэфирной группы.

Обнаружение ассоциатов групп $C=O$ показывает, что некоторые растворители могут стимулировать их образование в макромолекулах ПММА, способствуя выводу групп $C=O$ из сферы взаимодействия с растворителем¹. Возможно, что в отсутствие специфических взаимодействий между полимером и растворителем ассоциация сегментов макромолекулярной цепи является причиной наблюдаемого различия в энергии взаимодействия растворителя с полимером и его мономером, поскольку при оценке энергетического параметра взаимодействия считается, что число контактов растворителя с мономером и мономерным звеном полимера одинаково.

Связывание групп $C=O$ в растворах должно сопровождаться агрегацией макромолекул с соответствующим выделением тепла и уменьшением

¹ Растворители, не препятствующие ассоциации сложноэфирных групп в цепях ПММА, очевидно, следует отнести к «плохим».

энтропии смешения в системе полимер – растворитель. В пределе это может приводить к распаду системы на отдельные фазы. Действительно, при полимеризации ММА в смеси циклогексан – дихлорэтан, сопровождающейся наибольшим дополнительным тепловыделением и, следовательно, наибольшей ассоциацией сложноэфирных групп, наблюдается выпадение надмолекулярных частиц образующегося полимера из раствора.

Таким образом, процессы формирования надмолекулярной структуры образующегося полимера могут давать определенный вклад в теплоту полимеризации ММА за счет диполь-дипольных взаимодействий карбонильных групп и изменения относительного содержания энергетических не эквивалентных конформаций этих групп.

Явление агрегации макромолекул за счет ассоциации боковых функциональных групп и зависимость ее степени от природы растворителей известны в системах, где возможно образование сильных водородных связей, например в растворах сополимеров метакриловой кислоты или в водных растворах полимеров, содержащих гидрофобные группы [12]. Полученные нами результаты позволили показать роль растворителя в агрегации макромолекул за счет диполь-дипольных взаимодействий групп C=O, энергетически более слабых, чем H-связи.

О применении калориметрии в кинетических исследованиях. В настоящее время метод калориметрии широко применяется в исследовании кинетики полимеризации. Предполагается, что скорость полимеризации ($d[M]/dt$) линейно связана со скоростью тепловыделения (dQ/dt) зависимостью

$$d[M]/dt = (1/qV) dQ/dt, \quad (2)$$

где q – мольная теплота полимеризации; V – объем мономера в калориметрической ячейке. Очевидно, что при использовании прецизионной калориметрии мольная теплота полимеризации, определенная с точностью $\pm 2-3\%$, лимитирует точность кинетических измерений.

Величину q измеряют при стандартных состояниях исходного и конечного продуктов (например, жидкий мономер и стеклообразный полимер). В процессе полимеризации на малых глубинах превращения образуется полимер, сольватированный мономером (нестандартное состояние конечного продукта), а на глубинах, близких к предельным, мономер находится в массе стеклообразного полимера (нестандартное состояние исходного продукта). Если за стандартное состояние принять жидкий мономер и стеклообразный полимер, то стандартная мольная теплота полимеризации q_{ct} будет определяться соотношением

$$q_{ct} = q_x + q_{np} - q_{mm},$$

где q_x – мольная теплота образования химической связи в акте полимеризации; q_{mm} и q_{np} – теплоты взаимодействия мономер – мономер и полимер – полимер. Очевидно, что максимальная ошибка измерения возможна на начальной стадии, где теплота полимеризации q_0 равна

$$q_0 = q_x + q_{np} - q_{mm}$$

(q_{mm} – теплота взаимодействия мономер – полимер), и на конечных стадиях, где мономер полностью сольватирован полимером, и теплота полимеризации q_∞ равна

$$q_\infty = q_x + q_{np} - q_{mm}$$

Ошибка Δ соответственно будет равна

$$\Delta_0 = q_{ct} - q_0 = q_{np} - q_{mm}, \quad (3)$$

$$\Delta_\infty = q_{ct} - q_\infty = q_{mm} - q_{np} \quad (4)$$

Если мономер является «хорошим» растворителем, то применение уравнения (2) приводит к завышению скорости полимеризации на начальных и занижению на конечных стадиях полимеризации.

В случае же полимеризации в растворе картина усложняется взаимодействием растворителя с мономером и полимером. Количественная оцен-

ка энергетического вклада перечисленных взаимодействий в кинетику тепловыделения выходит из рамки настоящей работы. Очевидно, что при прецизионных калориметрических исследованиях полимеризации в растворе нельзя пользоваться стандартной теплотой полимеризации в массе. Однако если калориметрический метод применяется для тривиальных исследований кинетики полимеризации, то использование уравнения (2) допустимо в случае небольших ошибок ($\pm 10\%$) при расчете по уравнениям (3) и (4). Эта точность достаточна для большинства кинетических исследований, но при изучении влияния тех или иных факторов на предельную конверсию (если сравниваются малые разности конверсий) либо в случае прецизионных кинетических измерений применение уравнения (2) может привести к значительным ошибкам. Тепловые эффекты сольватации и упаковки могут быть соизмеримы с тепловым эффектом химического процесса. В этом случае метод калориметрии следует использовать в сочетании с другими методами определения глубины полимеризации и физико-химических свойств тройной системы мономер — полимер — растворитель, тогда он становится эффективным методом изучения кинетики и механизма полимеризации.

Авторы благодарят Г. В. Королева за участие в обсуждении отдельных разделов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеризация виниловых мономеров/Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973, с. 250.
2. Вильшанский В. А., Гербер Ф. П., Кириченко И. Н. В кн.: Вопросы стереохимии. Изд-во Одесского гос. ун-та, 1977, № 6, с. 67.
3. Рошупкин В. П., Гончаров Т. К., Карапетян З. А., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А., Королев Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 7, с. 484.
4. Mitchell I., Kolthoff J. M., Proskauer E. S., Weissberger A. Organic Analyses. N. Y.: Intersc. Publ., 1956, p. 276.
5. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Л.: Химия, 1965, т. 1, с. 230.
6. Bamford C. H., Morris P. R. Makromolek. Chem., 1965, B, 87, S. 73.
7. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975; т. 17, № 9, с. 1969.
8. Вайсбергер А., Проксгаузэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностран. лит., 1958.
9. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 154.
10. Декант Н. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 266.
11. Sotobayashi H. Makromolek. Chem., 1969, B, 123, S. 157.
12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 330.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.VIII.1981

INFLUENCE OF CONDITIONS OF SYNTHESIS OF POLYMETHYL METHACRYLATE ON THE HEAT OF POLYMERIZATION

*Karapetyan Z. A., Atovmyan Ye. G., Roshchupkin V. P.,
Smirnov B. R.*

Summary

The heats of polymerization of MMA in bulk and in various solvents have been determined by the combination of calorimetry and ozonolysis methods, and the structural features of polymer products have been studied by IR-spectroscopy method. The heats of polymerization were found to be higher in solution, than in bulk, and to change depending on the solvent nature. The excess heat release was shown to be a result of both specific interaction between components of solution and aggregation of macromolecules due to the binding of C=O groups into stable associates. The existence of such associates was proved by the splitting of the band of valent vibration of C=O bond in IR-spectra of PMMA. The usage of the standard heat of polymerization of MMA for the study of kinetics of polymerization in solution was concluded to be incorrect. It is necessary to determine this value for each particular system.