

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ  
*n*-ОКТИЛМЕТАКРИЛАТА И Н-ВИНИЛКАРБАЗОЛА**

***Арбузова А. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С.,  
Привалко В. П., Пасько С. П., Федорова Л. Н.***

В диапазоне температур 325–455 К и давлений 15–210 МПа измерены значения удельного объема шести образцов статистических сополимеров *n*-октилметакрилата и N-винилкарбазола. Исходя из аномального характера зависимости абсолютных значений удельного объема, а также его производных по температуре и давлению от состава сополимера, сделана вывод об усилении степени «блочности» в образцах с повышенным содержанием винилкарбазола. Определены характеристические параметры приведения для модели Симхи – Сомсинского и сделан вывод о том, что количественное согласие между теорией и экспериментом объясняется усреднением реального невалентного взаимодействия между сегментами макромолекул в расплавах исследованных сополимеров, в результате которого эффективный потенциал взаимодействия приближается к сферически симметричному.

Измерения удельного объема в широком диапазоне температур и давлений позволяют определить параметры уравнения состояния и, таким образом, дать исчерпывающую термодинамическую характеристику исследуемого полимера [1–4]. К сожалению, большинство известных к настоящему времени измерений подобного рода ограничено гомополимерами [1–8]. Более того, в немногих работах по сополимерам (см., например, работы [9, 10]) объектами изучения служили лишь продукты статистической сополимеризации диенов с мономерами винилового ряда, тогда как данные по  $P$ – $V$ – $T$ -свойствам бинарных сополимеров на основе виниловых мономеров в литературе отсутствуют.

В данной работе обсуждаются результаты проведенного нами экспериментального исследования термодинамических характеристик статистических сополимеров *n*-октилметакрилата (ОМА) и N-винилкарбазола (ВК), гомополимеры которых резко различаются по значениям равновесной гибкости макромолекулы и температуры стеклования [11] при практически совпадающей массе повторяющихся элементов цепи (198 и 193 соответственно для ОМА и ВК).

Объектами исследования служили шесть сополимеров, для которых соотношение компонентов ОМА:ВК изменяли от 2:1 до 1:9. Синтезировали образцы в изопропиловом спирте при нормальных условиях по методу радикальной сополимеризации в присутствии ДАК в течение 2,5 ч. Очистку сополимеров проводили двойным перекристаллизацием из их растворов в бензоле метаполом. Состав определяли с помощью элементного анализа, предельное число вязкости  $[\eta]$  измеряли в бензоле при 298 К. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Измерения температурной зависимости гидростатического давления, действующего на расплав полимера в ходе его квазизохорного охлаждения, проводили по экспериментальной методике, детально описанной ранее [3, 4]. Суммарная погрешность измерений удельного объема расплава в диапазоне температур 325–455 К и давлений 15–210 МПа с учетом поправок на зависимость объема измерительной ячейки от температуры и давления в эксперименте не превышала  $5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/кг.

На рис. 1 в качестве примера показаны изохоры охлаждения образца С-1. Аналогичные графики были получены для всех остальных сополимеров. Первичную обработку экспериментальных данных для изотермического сечения трехмерной термодинамической поверхности состояния проводили с помощью уравнения Тэйта [1–3]

$$1 - v_p/v_0 = 0,0894 \ln \{[p + B(T)]/B(T)\}, \quad (1)$$

в котором  $v_p$  и  $v_0$  — значения удельного объема расплава полимера при давлении  $p$  и нормальном давлении соответственно,  $B(T)$  — эмпирический параметр, сохраняющий постоянное значение при температурах измерения  $T$ , достаточно удаленных от интервала стеклования. Значения  $v_0$  подбирали таким образом, чтобы обеспечить минимальную вариацию параметра  $B(T)$ , рассчитанного по уравнению (1), во всем исследованном диапазоне давлений. Погрешность найденных таким образом значений  $v_0$  (при средней вариации значений  $B(T)$  в пределах 5–8%) оценивается в  $10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Графики температурной зависимости  $v_0$  и  $\ln B(T)$  для исследованных систем показаны на рис. 2. Как и в случае расплавов других полимеров [1–10], наблюдаемые зависимости близки к линейным. Можно заметить,

Таблица 1  
Характеристики исследованных сополимеров

Образец	Соотношение ОМА : ВК	Элементный состав, %				Предельное число вязкости, $\eta \cdot 10^2$ , $\text{м}^3/\text{кг}$
		N	O	C	H	
C-1	2 : 1	2,39	9,33	77,41	10,86	—
C-2	1 : 1	3,58	8,18	79,75	8,44	3,65
C-3	1 : 2	4,79	5,48	82,19	7,53	3,80
C-4	1 : 3	4,12	5,40	83,40	7,08	—
C-5	1 : 4	5,77	3,30	84,12	6,81	2,98
C-6	1 : 9	6,51	1,65	85,50	6,25	—

что увеличение относительного содержания ВК в сополимере сопровождается закономерным возрастанием абсолютных значений  $B(T)$ , а также уменьшением  $v_0$ , температурного коэффициента удельного объема  $dv_0/dT$  и угла наклона прямых  $\ln B(T) = f(T)$ .

Как видно из рис. 3, в области повышенных содержаний ВК значения  $v_0$  для исследованных сополимеров при 298 К приблизительно совпадают с прямой аддитивной зависимости, соединяющей значения  $v_0 = 1,032 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$  для ОМА [12] и  $v_0 = 0,841 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$  для ВК [13], тогда как в области составов, соответствующих эквимольному соотношению компонентов, наблюдаются существенные отклонения от аддитивности. Значение  $v_0$  для гомополимера ВК при 443 К неизвестно, однако, судя по экспериментальным данным (рис. 3, кривая 2), зависимость  $v_0$  от состава для расплавов будет описываться выпуклой кривой с положительным отклонением от аддитивности.

Согласно существующим представлениям [12], относительное содержание незанятого («свободного») объема в расплаве полимера изменяется симбатно абсолютному значению удельного объема расплава. Поскольку косвенной мерой доли свободного объема в жидкости при нормальном давлении могут служить значения коэффициента объемного термического расширения  $\alpha_0 = d \ln v_0 / dT$  и коэффициента изотермической сжимаемости  $\beta_0 = -d \ln v_0 / dp = -0,0894/B(T)$ , следовало ожидать корреляции между значениями  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  и  $v_0$ . Как видно из рис. 4, построенного по данным рис. 2, для исследованных нами систем при 443 К такая корреляция действительно существует, однако зависимость  $\alpha_0$  от  $v_0$  является не линейной, как этого требовала бы пропорциональность обоих параметров величине «собственного» (ван-дер-ваальсова) объема повторяющегося элемента цепи [12], а проходит через максимум. Искомая корреляция между  $\beta_0$  и  $v_0$  также описывается кривой с максимумом, приходящимся на область составов, соответствующих образцу С-3.

Аномальный ход кривых зависимости  $\alpha_0 = f(v_0)$  и  $\beta_0 = f(v_0)$  в сочетании с данными рис. 3 позволяет предположить, что изменение соотношения ОМА : ВК сопровождается нарушением характера чередования разноименных мономерных единиц 1 и 2 в цепи сополимера. Принимая табличное значение  $r_1 = 2,0$  для относительной реакционной способности ВК в реак-

циях сополимеризации с алкилметакрилатами, из формулы [14]

$$1/P_{12} = 1 + r_1 w_1 / w_2,$$

где  $w_1/w_2$  — исходное соотношение мономеров 1 и 2 в реакционной смеси, находим, что вероятность  $P_{12}$  образования диад типа 12 в цепи сополимера уменьшается и соответственно возрастает вероятность образования однотипных диад типа 11 ( $P_{11}=1,0-P_{12}$ ) по мере возрастания  $w_1/w_2$ . Иначе говоря, увеличение относительного содержания ВК должно приводить к возрастанию степени его «блочности» (т. е. к увеличению длины непрерывных последовательностей мономерных единиц ВК) в цепи сополимера и к усилению тенденции к самоассоциации таких блоков в «кластеры» или

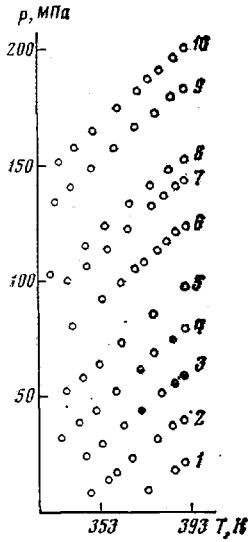


Рис. 1

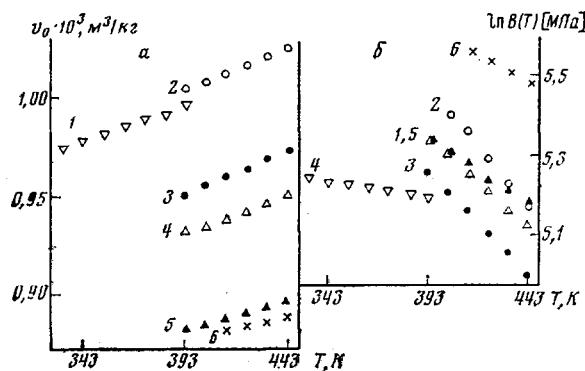


Рис. 2

Рис. 1. Изохоры охлаждения образца С-1 при удельном объеме расплава  $v \cdot 10^3 = 0,981$  (1); 0,975 (2); 0,966 (3); 0,958 (4); 0,951 (5); 0,943 (6); 0,938 (7); 0,935 (8); 0,928 (9) и 0,925 (10)

Рис. 2. Температурная зависимость  $v_0$  (а) и  $\ln B(T)$  (б) для образцов С-1 (1), С-2 (2), С-3 (3), С-4 (4), С-5 (5) и С-6 (6)

«домены». Это предположение также косвенно подтверждается тем, что значение  $v_0$  при 298 К для образца С-6 практически совпадает с аналогичным значением для гомополимера ВК (соответственно  $0,848 \cdot 10^{-3}$  и  $0,841 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ ).

Рассмотренные выше экспериментальные результаты содержат всю количественную информацию, необходимую для определения параметров уравнения состояния в рамках выбранной модели. Согласно одному из модифицированных вариантов «ячеистой» модели жидкостей [15, 16], расплав полимера моделируется гомогенной системой из  $N$  макромолекул, содержащих  $s$  сегментов массой  $m$ , каждый из которых находится в одном из  $N_0$  узлов квазирешетки с координационным числом  $z$ . Невалентное взаимодействие данного сегмента с ближайшими соседями описывается прямоугольным потенциалом с параметрами  $\epsilon^*$  (глубина потенциальной ямы) и  $v^*$  (собственный объем сегмента). Как обычно [2], предполагается, что на каждую макромолекулу приходится 3С «внешних» (межмолекулярных) степеней колебательной свободы, амплитуда которых (в отличие от амплитуды высокочастотных внутримолекулярных колебаний) достаточна для того, чтобы изменить расстояние между сегментами. Окончательное выражение для уравнения состояния в приведенных переменных имеет следующий вид [15, 16]:

$$\tilde{p}\tilde{V}/T = [1 - 2^{-1/z}y(y\tilde{V})^{-1/z}]^{-1} + (2y/T)(y\tilde{V})^{-2}[1,011(y\tilde{V})^{-2} - 1,2045] \quad (2)$$

В приведенном уравнении  $y = Ns/N_0 < 1$  — доля занятых мест квазирешетки,

$\bar{p}=p/p^*$  — приведенное давление,  $p^*=(z-2)\varepsilon^*/v^*$  — характеристическое давление,  $V=V/V^*$  — приведенный объем,  $V^*=N_A v^* = (N_A/m) v^*$  — характеристический объем,  $T=T/T^*$  — приведенная температура,  $T^*=(z-2)s\varepsilon^*/Ck$  — характеристическая температура,  $N_A$  — число Авогадро,  $k$  — константа Больцмана. Минимизация выражения для изохорно-изотермического потенциала системы в зависимости от  $y$  дает вспомогательное уравнение [15, 16]

$$(3C/s)^{-1}[1+y^{-1}\ln(1-y)] = (y/6T)(yV)^{-2}[2,409 - 3,033(yV)^{-2}] + \\ + [2^{-1/z}y(yV)^{-1/z-1/3}][1-2^{-1/z}y(yV)^{-1/z}]^{-1} \quad (3)$$

Параметры приведения  $T^*$ ,  $V^*$  и  $p^*$  находили следующим образом. Вначале путем подстановки значения  $\bar{p}=0$  в уравнение (2) и численного решения уравнения (3) определяли теоретическую кривую температурной

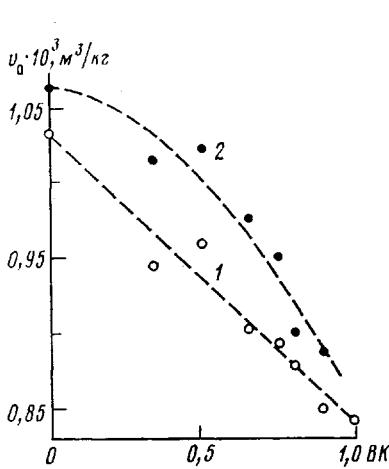


Рис. 3

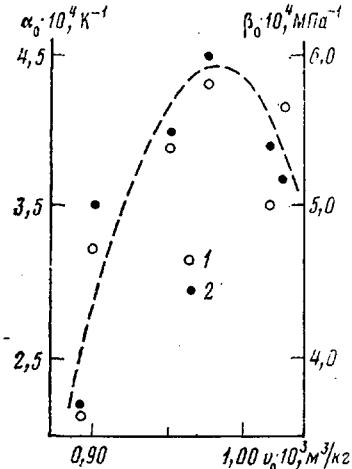


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $v_0$  от состава сополимера при 298 (1) и 443 К (2). Значения  $v_0=1,015 \cdot 10^{-3}$  для образца С-1 и  $1,063 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$  для гомополимера ОМА при 443 К были рассчитаны по уравнениям (2), (3) и по численным значениям параметров приведения  $T^*$  и  $V^*$  из табл. 2

Рис. 4. Зависимость  $\alpha_0$  (1) и  $\beta_0$  (2) от  $v_0$  для расплавов сополимеров при 443 К

зависимости удельного объема при нормальном давлении, из сопоставления которой с экспериментальными изобарами (рис. 5) находили значения  $T^*$  и  $V^*$ . Полученные таким образом значения  $T^*$  и  $V^*$  использовали затем для расчета по уравнениям (2) и (3) значений приведенного давления  $\bar{p}$  для каждой экспериментальной точки на изотерме и определяли  $p_i^*$  по теоретическим значениям  $\bar{p}$  и по экспериментальным значениям  $p$ . Как и для других систем [17, 18], «текущие» значения  $p_i^*$  проявляют тенденцию к возрастанию симбатно приложеному давлению  $p$ . Окончательное значение  $p^*$  для каждого сополимера находили усреднением 60–90 соответствующих «текущих» значений  $p_i^*$ .

Численные величины характеристических параметров приведения представлены в табл. 2, из которой видно, что значения  $p^*$  являются типичными для полимеров винилового ряда [16–19] и не проявляют систематической зависимости от состава сополимера, тогда как значения  $V^*$  закономерно поникаются, а  $T^*$  — возрастают при переходе от ОМА к ВК. Последнее обстоятельство, по-видимому, отражает увеличение вклада π-электронных взаимодействий между карбазольными радикалами в боковой цепи сополимера [13], которое является ответственным за систематическое повышение величины энергетического параметра межсегментного взаимодействия  $\varepsilon^*/k$  (табл. 2), рассчитанного из соответствующих значений  $T^*$  при  $z=12$  и  $3C/s=1$  [15–17].

В рамках использованной модели предположение о том, что число внешних степеней свободы в расчете на макромолекулу ЗС совпадает с «эффективным» числом сегментов  $s$ , эквивалентно по физическому смыслу замене реальной цепи с заторможенным внутренним вращением, состоящей из  $n$  повторяющихся мономерных единиц массой  $m_0$  каждая, модельной цепью из  $s$  сегментов массой  $m$  со свободным внутренним вращением. Нетрудно показать, что

$$p^*V^*/T^* = (R/m)(C/s) = R/3m, \quad (4)$$

где  $R$  – газовая постоянная, откуда можно определить  $m$  по значениям  $T^*$ ,  $V^*$  и  $p^*$  из табл. 2. Подставляя тождество  $nm_0=sm$  в уравнение (4), находим

$$3C/n = (p^*V^*/T^*)(3m_0/R) = m/m_0 \quad (5)$$

Рассчитанные по соотношениям (4) и (5) значения параметров  $m$  и  $3C/n$ , которые могут служить количественной мерой эффективной гибкости макромолекул в расплаве, также приведены в табл. 2. Как и следовало ожидать исходя из анализа численных значений параметра жесткости изолированной макромолекулы в невозмущенном состоянии  $\sigma$  (определяется как  $\sigma^2 = \langle h^2 \rangle_0 / \langle h^2 \rangle_s$ , где  $\langle h^2 \rangle_0$  и  $\langle h^2 \rangle_s$  – среднеквадратичные значения расстояния между концами реальной макромолекулы в идеальных условиях и модельной цепочки со свободным внутренним вращением соответственно), размер (т. е. эффективная масса  $m$ ) сегмента закономерно возрастает при переходе от ОМА ( $\sigma=2,19$  [20]) к ВК ( $\sigma=2,85$  [11]). Наблюдается уменьшение числа внешних степеней свободы повторяющегося звена цепи от  $3C/n=7,1$  для ОМА до  $3C/n \approx 3,0$  для ВК. Принимая во внимание, что на повторяющееся звено каждого из этих полимеров приходится лишь по два атома основной цепи макромолекулы, можно, исходя из полученных значений параметра  $3C/n$ , сделать вывод о довольно значительном вкладе собственной подвижности боковых групп в общую тепловую подвижность повторяющегося звена макромолекулы [21]. При этом величина вклада существенно выше для ОМА благодаря наличию гибкого бокового алкильного радикала. Очевидно, именно по этой причине найденные нами значения  $3C/n$  для ОМА и ВК не подчиняются эмпирической зависимости [22]

$$3C/n = 1/\sigma$$

Отметим также, что обнаруженные ранее для полимеров более простого молекулярного строения эмпирические корреляции [19]

$$(10^4 p^*V^*/T^*) = 1,319 - (3/2,01)(10^{-4} T^*) \quad (6)$$

$$10^{-4} T^* = \ln(mV^*/7,4)^{2,2/3} \quad (7)$$

количественно не выполняются для исследованных нами сополимеров (рис. 6), причем отклонение экспериментальных данных от кривых, рассчитанных по уравнениям (6) и (7), усиливается по мере возрастания параметра  $T^*$  при переходе от ОМА к ВК.

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют сделать следующие основные выводы. Удельный объем, а также коэффи-

Таблица 2

Характеристические параметры для исследованных образцов \*

Образец	$T^* \cdot 10^{-4}$ , К	$V^* \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$p^*$ , МПа	$\epsilon^*/k$ , К	$m$	$3C/n$
ОМА	0,977 **	1,006 **	–	325	27,8	7,10
C-1	1,439	0,993	835(5,3)	480	48,1	4,08
C-2	1,440	1,002	885(6,2)	480	44,9	4,55
C-3	1,397	0,946	775(10,6)	465	52,8	3,66
C-4	1,507	0,937	810(8,7)	500	55,0	3,55
C-5	1,675	0,901	770(5,0)	560	66,9	2,95
C-6	1,803	0,904	903(5,7)	600	61,1	3,21

\* В скобках приведены значения относительной погрешности в процентах.

\*\* По данным работы [16].

циенты объемного термического расширения и изотермической сжимаемости статистических сополимеров ОМА и ВК в расплаве понижаются при переходе от ОМА к ВК, причем характер зависимости этих характеристик от состава указывает на возрастание степени «блочности» сополимера. Значения удельного объема сополимеров в расплаве в широком диапазоне температур и давлений количественно описываются «ячеистой» моделью Симхи – Сомсинского, хотя соотношения между численными значениями характеристических параметров приведения не подчиняются эмпирическим корреляциям, предложенным ранее для полимеров более простого молекулярного строения. По нашему мнению, этот результат связан с проявлением

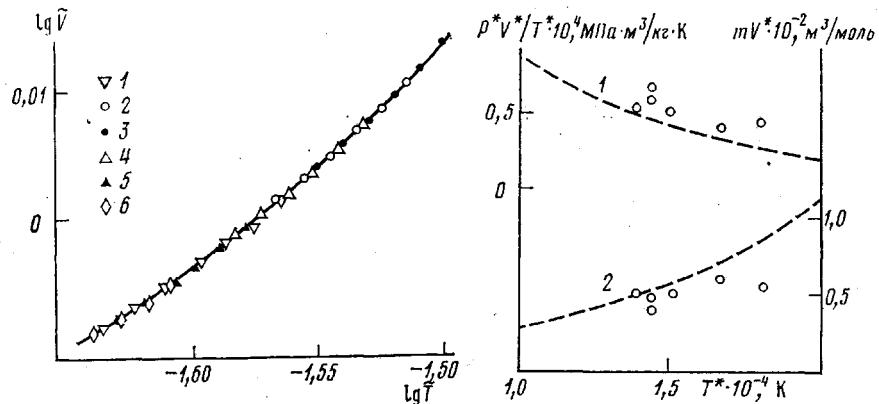


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость приведенного объема от приведенной температуры для расплавов сополимеров С-1 (1), С-2 (2), С-3 (3), С-4 (4), С-5 (5) и С-6 (6) при нормальном давлении. Сплошная линия построена согласно уравнениям (2) и (3)

Рис. 6. Зависимость параметра приведения энтропии  $p^*V^*/T^*$  (1) и характеристического мольного объема сополимера (2) от характеристической температуры  $T^*$ . Штриховые линии проведены согласно уравнениям (6) и (7) соответственно

фрагментами боковых цепей макромолекулы собственной тепловой подвижности, что не учитывается принятой теоретической моделью. Тем не менее обнаруженное нами количественное согласие между теорией и экспериментом подтверждает мнение об усреднении реального невалентного взаимодействия между сегментами макромолекул в расплавах полимеров, благодаря которому эффективный потенциал взаимодействия, ответственный за «избыточные» термодинамические свойства расплава, приближается к сферически симметричному (типа парного потенциала Леннарда – Джонса), принятому в теории [23].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Smith R. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1970, v. 8, № 10, p. 1337.
- Curro J. G. J. Macromolec. Sci. C, 1974, v. 11, № 2, p. 321.
- Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С., Демченко С. С., Хмеленко Г. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1744.
- Бесклубенко Ю. Д., Привалко В. П., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1309.
- Höcker H., Blake G. J., Flory P. J. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, № 8, p. 2251.
- Quach A., Simha R. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 12, p. 4592.
- Olabisi O., Simha R. Macromolecules, 1975, v. 8, № 2, p. 206.
- Oels H.-J., Rehage G. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 1036.
- Sasuga T., Takehisa M. J. Macromolec. Sci. B, 1977, v. 13, № 2, p. 215.
- Renuncio J. A. R., Prausnitz J. M. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 11, p. 2867.
- Privalko V. P., Lipatov Yu. S. J. Macromolec. Sci. B, 1974, v. 9, № 3, p. 551.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, 414 с.
- Penwell R. C., Ganguly B. V., Smith T. W. Macromolec. Revs., 1978, v. 13, № 1, p. 63.
- Johnston N. W. J. Macromolec. Sci. C, 1976, v. 14, № 2, p. 215.
- Simha R., Somcynsky T. Macromolecules, 1969, v. 2, № 4, p. 342.
- Simha R., Wilson P. S. Macromolecules, 1973, v. 6, № 6, p. 908.
- Simha R., Wilson P. S., Olabisi O. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1973, B. 251, № 6, S. 402.

18. Zoller P. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1978, v. 16, № 8, p. 1491.
19. Olabisi O., Simha R. *Macromolecules*, 1975, v. 8, № 2, p. 211.
20. Kurata M., Iwama M., Kamada K. In: *Polymer Handbook* / Ed. Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Interscience, 1966, p. IV-1-IV-72.
21. Привалко В. П., Липатов Ю. С. *Синтез и физикохимия полимеров*, 1973, вып. 11, с. 21.
22. Beret S., Prausnitz J. M. *Macromolecules*, 1974, v. 7, № 6, p. 536.
23. Сербин И. А., Сивоконь В. Е., Привалко В. П. Препринт / ФТИНТ АН УССР, № 32-80, Харьков, 1980. 35 с.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
10.VIII.1981

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

### THERMODYNAMICS OF RANDOM COPOLYMERS OF *n*-OCTYL METHACRYLATE AND N-VINYL CARBAZOL

*Arbuzova A. P., Besklubenko Yu. D., Lipatov Yu. S., Privalko V. P.,  
Pas'ko S. P., Fedorova L. N.*

#### Summary

The values of specific volume of six samples of random copolymers of *n*-octyl methacrylate and N-vinyl carbazol have been measured in the 325-455 K temperature range and 15-240 MPa pressure range. Basing on the anomalous character of the dependence of absolute values of specific volume and its derivatives with respect to temperature and pressure on the copolymer composition the increase of the degree of «blocking» in samples with higher content of vinyl carbazol is concluded. The characteristic parameters of reduction for the Simha-Solkinskii model are determined. The quantitative coincidence of the theory and experiment is explained by the averaging of the real non-valent interaction between segments of macromolecules in melts of copolymers resulting in the approximation of the effective potential of interaction to the spherically symmetric one.