

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ  
N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА И АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ**

Арбузова А. П., Липатов Ю. С., Пасько С. П.,  
Привалко В. П.

Исследована теплоемкость при нормальном давлении в температурном интервале 163–493 К и удельный объем в диапазоне температур 325–455 К и давлений 15–210 МПа эквимольных статистических сополимеров N-винилкарбазола и ряда алкилметакрилатов (от метил- до лаурилметакрилата). Определены характеристические параметры уравнения состояния Симхи – Сомсинского для области расплава, а также вклады в величину скачка теплоемкости при стекловании по методу Ди-Марцио. Впервые показано, что число внешних степеней свободы повторяющегося элемента цепи в расплаве совпадает с числом «гибких» связей, допускающих внутреннее вращение.

Согласно результатам анализа термодинамических свойств статистических сополимеров N-винилкарбазола и *n*-октилметакрилата в рамках уравнения состояния Симхи – Сомсинского [1], собственная тепловая подвижность боковых радикалов повторяющегося элемента цепи вносит вклад в эффективную гибкость макромолекулы сополимера в расплаве. Представляло интерес исследовать тепловую подвижность в расплаве и в области стеклования статистических сополимеров N-винилкарбазола и ряда алкилметакрилатов, в котором систематически изменяется длина бокового алкильного радикала.

Объектами исследования служили эквимольные статистические сополимеры N-винилкарбазола (ВК) и метил-, бутил-, изобутил-, гексил-, октил-, нонил- и лаурилметакрилатов (соответственно ВК/ММА, ВК/БМА, ВК/ИБМА, ВК/ГМА, ВК/ОМА, ВК/НМА, ВК/ЛМА). Синтез, очистку и химический анализ образцов проводили по методике [1].

Удельную теплоемкость в температурном интервале 163–493 К определяли при скорости нагревания ~2 град/мин с помощью дифференциального калориметра на диатермической оболочке [2, 3]; погрешность измерений 3–4%. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Удельный объем  $V_p$  в диапазоне температур 325–455 К и давлений 15–210 МПа измеряли с погрешностью порядка  $5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/кг в режиме изохорного охлаждения расплава по методике, описанной ранее [1, 4]. Значения удельного объема при нормальном давлении  $V_0$  находили путем обработки первичных экспериментальных данных с помощью уравнения Тэйта

$$1 - V_p/V_0 = 0,0894 \ln(1 + p/B)$$

из условия минимальной вариации «материальной» константы  $B$  во всем исследованном диапазоне давлений. Найденные таким образом значения  $V_0$  и  $B$  показаны на рис. 2. Значения коэффициента объемного термического расширения  $\alpha_0 = -d \ln V_0/dT$  и коэффициента изотермической сжимаемости  $\beta_0 = -d \ln V_0/dp$  определяли соответственно по наклону изобары при нормальном давлении и по формуле  $\beta_0 = 0,0894/B$ .

В области температуры стеклования  $T_c$  (на рис. 1 и 2 обозначена стрелками) наблюдаются характерные эндотермические скачки теплоемкости  $\Delta C_p$ , а также скачкообразное изменение  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ . При нормальном давлении зависимость  $T_c$  сополимеров от температуры стеклования гомополимера соответствующего алкилметакрилата  $T_{c,0}$  описывается двумя линейными участками (рис. 3). Судя по закономерному понижению  $T_c$ , звенья алкилметакрилатов играют роль «внутренних пластификаторов» ВК, причем эффективность такой пластификации резко возрастает при

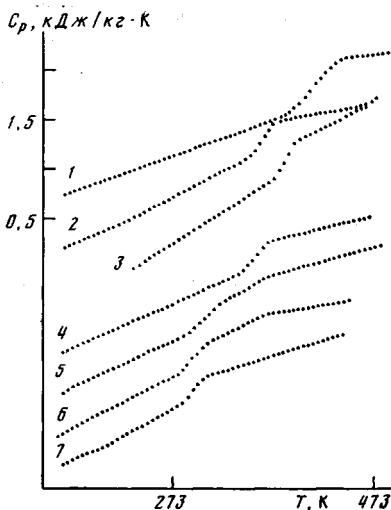


Рис. 1

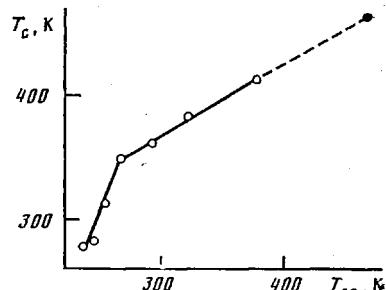


Рис. 3

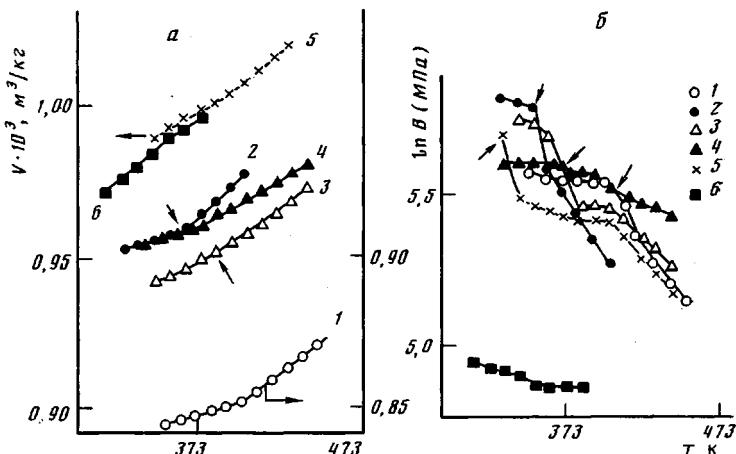


Рис. 2

Рис. 1. Теплоемкость ВК/ММА (1), ВК/БМА (2), ВК/ИБМА (3), ВК/ГМА (4), ВК/ОМА (5), ВК/НМА (6) и ВК/ЛМА (7). Кривые 2–7 смещены относительно предыдущих вниз по оси ординат на 0,5 кДж/кг·К

Рис. 2. Температурная зависимость удельного объема (а) и  $\ln B$  (б). Здесь и на рис. 3 и 4: 1 – ВК/ММА, 2 – ВК/БМА, 3 – ВК/ИБМА, 4 – ВК/ГМА, 5 – ВК/ОМА, 6 – ВК/ЛМА

Рис. 3. Зависимость  $T_c$  сополимера от  $T_c$  гомополимера соответствующего алкилметакрилата. Темная точка –  $T_c$  поли-*N*-винилкарбазола

переходе от ГМА к ОМА и ЛМА. Примечательно, что на кривых теплоемкости образцов ВК/ОМА, ВК/НМА и ВК/ЛМА в интервале стеклования наблюдаются изломы, указывающие на ступенчатый характер размораживания тепловой подвижности макромолекул при переходе сополимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние (расплав). Качественно аналогичное явление было обнаружено при калориметрическом исследовании стеклования полиалкилитаонатов, боковые радикалы которых содержали не менее семи углеродных атомов [5]. В пользу представления о ступенчатом характере проявления тепловой подвижности ВК/ОМА, ВК/НМА и ВК/ЛМА свидетельствуют также аномалии на кривых температурной зависимости  $V_0$  и  $B$  (рис. 2).

Для первых четырех членов исследованного ряда сополимеров значения  $T_c$ , найденные по изломам на изохорах охлаждения расплава, возрас-

Таблица 1

## Параметры стеклования при повышенных давлениях

Полимер	$T_c$ , К	$V_g \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$dT_c/dp$ , К/МПа	$\Delta\alpha_0 \cdot 10^4$ , К <sup>-1</sup>	$\Delta C_p$ , кДж/кг·К	$\Delta\beta_0 \cdot 10^4$ , МПа <sup>-1</sup>	$\Delta\beta_0/\Delta\alpha_0$ , К/МПа	$T_c \cdot V_g \Delta\alpha_0 / \Delta C_p$ , К/МПа
ПММА [12]	378	0,862	0,24	2,3	0,30	1,18	0,56	0,26
ПБМА [12]	293	0,944	0,2	1,7	0,15	0,40	0,24	0,31
ВК/ММА	411	0,852	0,11+0,01	2,5+0,03	0,36+0,01	0,40+0,05	0,16+0,04	0,29+0,02
ВК/БМА	359	0,908	0,10+0,01	3,32+0,05	0,29+0,01	0,60+0,04	0,18+0,04	0,39+0,01
ВК/ИБМА	375	0,900	0,17+0,01	1,30+0,03	0,29+0,01	0,50+0,03	0,39+0,03	0,16+0,01
К/ГМА	360	0,908	0,21+0,02	2,05+0,03	0,27+0,01	—	—	0,27+0,01

Таблица 2

## Параметры модели ячеек

Полимер	$T^* \cdot 10^{-4}$ , К	$V^* \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$p^*$ , МПа	$3C/n$ ( $\pm 10\%$ )
Полиэтилен [12]	0,977	1,142	765	0,88
Полипропилен [12]	1,116	1,195	545	0,86
Полибутен-1 [12]	1,081	1,164	623	1,33
Полиизобутилен [12]	1,122	1,090	735	1,5
Поливинилацетат [12]	0,941	0,814	941	2,5
Полистирол [12]	1,128	0,962	765	2,1
Полиметилметакрилат [12]	1,190	0,837	915	2,3
ВК/ММА	1,429	0,844	878	2,8
ВК/БМА	1,328	0,906	940	3,9
ВК/ИБМА	1,560	0,912	840	3,0
ВК/ГМА	1,820	0,943	813	2,8
ВК/ОМА	1,440	1,002	885	4,6
ВК/ЛМА	1,334	0,991	525	3,2

тают пропорционально приложенному давлению. В табл. 1 приведены экспериментальные значения производной  $dT_c/dp$ , а также скачков теплоемкости, коэффициента термического расширения и коэффициента сжимаемости при нормальном давлении. Нетрудно видеть, что вытекающее из модели свободного объема представление об универсальных для всех полимеров значениях произведений  $\Delta\alpha_0 T_c$  или  $\Delta C_p T_c$  [6, 7] не выполняется для исследованных нами систем. Экспериментальные значения  $dT_c(dp)$  также в большинстве случаев отличаются от теоретических, рассчитанных по одному из уравнений Эренфеста

$$dT_c/dp = \begin{cases} \Delta\beta_0/\Delta\alpha_0 \\ T_c V_g \Delta\alpha_0 / \Delta C_p \end{cases}$$

Не исключено, что причина обнаруженных отклонений заключается в наличии неучтенных релаксационных переходов в области стеклообразного и (или) высокоэластического состояния.

Равновесные значения удельного объема расплава в исследованном диапазоне температур и давлений анализировали в рамках уравнения состояния Симхи – Сомсинского [8]

$$\begin{aligned} \bar{P}\bar{V}/\bar{T} &= [1 - 2^{-1/s}y(\bar{y}\bar{V})^{-1/s}]^{-1} + (2y/\bar{T})(\bar{y}\bar{V})^{-2}[1,011(\bar{y}\bar{V})^{-2} - 1,2045] \\ (3C/s)^{-1}[1+y^{-1}\ln(1-y)] &= (y/6\bar{T})(\bar{y}\bar{V})^{-2}[2,409 - 3,033(\bar{y}\bar{V})^{-2}] + \\ &+ [2^{-1/s}y(\bar{y}\bar{V})^{-1/s}] \cdot [1 - 2^{-1/s}y(\bar{y}\bar{V})^{-1/s}]^{-1}, \end{aligned}$$

где  $y$  – доля занятых мест квазирешетки,  $\bar{P}=p/p^*$  – приведенное давление,  $\bar{V}=V/V^*$  – приведенный объем,  $\bar{T}=T/T^*$  – приведенная температура,  $3C$  – число внешних степеней свободы,  $s$  – число сегментов массой  $m$ , входящих в состав макромолекулы.

В табл. 2 представлены численные значения характеристических параметров приведения  $p^*$ ,  $V^*$  и  $T^*$ , которые были определены по методике, детально описанной в работе [1]. Как и для системы ВК/ОМА, для исследо-

## данных сополимеров эмпирические корреляции

$$(p^*V^* \cdot 10^4 / T^*) = 1,319 - (3/2,01) (T^* \cdot 10^{-4}), \quad T^* \cdot 10^{-4} = \ln (mV^*/7,4)^{2,2/3}$$

не выполняются.

В табл. 2 также приведены расчетные значения числа внешних степеней свободы  $3C/n = (p^*V^*/T^*) (3m_0/R)$ , которое обычно считается мерой эффективной гибкости макромолекул полимера в расплаве [1, 8]. Принимая во внимание, что гибкость макромолекул карбоцепных полимеров реализуется по механизму поворотной изомерии, можно было ожидать корреляции между параметром  $3C/n$  и числом гибких (т. е. допускающих внутреннее вращение) связей в повторяющемся элементе цепи  $n_f$ , которое можно определить, исходя из анализа вкладов в величину  $\Delta C_p$  по методу Ди-Марцио [9].

Таблица 3

Вклады в скачок теплоемкости при стекловании \*

Полимер	$T_c, K$	$n_b$	$\Delta C_p$	$\Delta C_h$	$\Delta C_{vib}$	$\Delta C_f$	$n_f, (\pm 15\%)$
Полиэтилен [9]	160	1,1	0,600	0,143	0,002	0,455	1,1
Полипропилен [9]	265	3,3	0,480	0,156	0,075	0,250	1,7
Полизобутилен [9]	200	4,6	0,400	0,163	0,050	0,187	1,7
Поливинилацетат [9]	303	4,6	0,410	0,107	0,110	0,193	1,9
Полистирол [9]	365	6,1	0,340	0,118	0,078	0,144	2,4
Полиметилметакрилат [9]	378	5,9	0,300	0,099	0,074	0,127	2,0
ВК/ММА	412	9,2	0,360	0,126	0,100	0,180	4,2
ВК/БМА	364	9,6	0,290	0,114	0,090	0,086	2,3
ВК/ИБМА	384	10,6	0,290	0,115	0,050	0,125	3,5
ВК/ГМА	352	10,8	0,270	0,120	0,030	0,120	3,6
ВК/ОМА	310	12,3	0,220	0,126	0,024	0,070	2,2
ВК/ЛМА	285	14,0	0,210	0,126	0,024	0,060	2,1

\* Размерность теплоемкости кДж/кг·К.

Согласно молекулярной модели [9], экспериментальное значение  $\Delta C_p$  для аморфного полимера представляет собой аддитивную сумму следующих вкладов:

$$\Delta C_p = \Delta C_h + \Delta C_{vib} + \Delta C_f,$$

где  $C_h = 4RT\Delta\alpha$  ( $1-4,17T_c\Delta\alpha$ ) – «дырочный» вклад, обусловленный изменением равновесного содержания дырок при  $T_c$ ,  $\Delta C_{vib}=0,5T_c\Delta\alpha$ ;  $C_g$  – колебательный вклад, связанный с изменением силовой константы внутримолекулярных тепловых колебаний цепи при  $T_c$ ,  $\Delta C_g=R(\Delta\epsilon/RT_c)^2 f (1-f)$  – «конформационный» вклад, отражающий размораживание поворотных изомеров цепи при  $T_c$ ;  $C_g$  – теплоемкость стеклообразного образца при  $T_c$ ,  $\Delta\epsilon$  – разность энергий между поворотными изомерами,  $f = n_f/n$  – доля гибких связей  $n_f$  в повторяющемся элементе цепи, состоящем из  $n$ -связей.

Искомое значение  $n_f$  находили следующим образом. Вначале рассчитывали вклады  $\Delta C_h$  и  $\Delta C_{vib}$  по экспериментально измеренным значениям  $T_c$ ,  $\Delta\alpha$  и  $C_g$  для первых четырех членов ряда, а для образцов ВК/ОМА, ВК/НМА и ВК/ЛМА эти вклады оценивали по «универсальным» значениям  $\Delta C_h=2,0$  Дж/К·моль и  $\Delta C_{vib}=-1,25$  Дж/К·моль (в расчете на элементарную «бусинку» цепи). Число бусинок  $n_b=\langle M \rangle/m_b$  определяли по эффективной массе повторяющегося элемента цепи и массе бусинки  $m_b=\langle M \rangle V^*/V_0^*$  (где  $V_0^*=15,8 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль – характеристический объем полиэтилена [10]). Вычтя затем из  $\Delta C_p$  вклады  $\Delta C_h$  и  $\Delta C_{vib}$ , находили эффективную массу «гибкого сегмента» по универсальному значению  $\Delta C_f=6,2$  Дж/К·моль гибких сегментов и экспериментальному значению  $\Delta C_f$  (т. е.  $m_f=6,2/\Delta C_f$ ) и получали окончательно  $n_f=\langle M \rangle/m_f$ .

В табл. 3 приведены найденные описанным способом значения  $n_f$ , которые для полимеров сравнительно простого молекулярного строения совпадают с числом единичных связей главной цепи, допускающих внутреннее вращение. В то же время переход к полимерам, содержащим громоздкие боковые группы, сопровождается возрастанием  $n_f$  до значений

$n_f > 2$ . Качественно аналогичный характер носит и изменение числа внешних степеней свободы  $3C/n$  (табл. 2). Это означает, что боковые группы могут проявлять собственную тепловую подвижность по механизму вращения вокруг соответствующих гибких связей. Для всех исследованных систем (за исключением сополимеров ВК/ОМА, ВК/НМА, ВК/ЛМА) наблюдается удовлетворительная корреляция между значениями  $3C/n$  и  $n_f$  (рис. 4). Аномально низкие значения параметра  $n_f$  для трех последних членов ряда сополимеров, очевидно, можно связать с отмеченным выше ступенчатым характером размораживания тепловой подвижности макромолекул при стеклования.

Иначе говоря, из полученных данных вытекает, что на начальной стадии процесса стеклования (первичный скачок  $\Delta C_p$ ) приобретают подвижность гибкие связи боковых радикалов алкилметакрилатных фрагментов, тогда как вращательная подвижность основной цепи достигается, по-видимому, лишь на заключительной стадии стеклования в области 360–380 К (рис. 1 и 2). Это предположение подтверждается, в частности, тем, что значения  $n_f$  для этих сополимеров, рассчитанные по скорректированным значениям  $\Delta C_p$  и  $\Delta C_f$  (т. е. в предположении, что процесс стеклования заканчивается в области 360–380 К), оказались равными 4,5–5,5 (т. е. близкими значениям  $3C/n$  из табл. 2).

Из полученных результатов также следует, что охлаждение равновесного расплава к  $T_c$  приводит к синхронному размораживанию тепловой подвижности не только основной цепи, но и боковых групп [9]. Этот результат не согласуется с расчетами, учитывающими изменение конформационной энергии макромолекулы благодаря поворотной изомерии боковых групп [11], однако он не противоречит представлению о том, что прекращение подвижности боковых групп является следствием размораживания сегментальной подвижности основной цепи полимера.

Таким образом, на основании анализа совокупности результатов экспериментального исследования термодинамических свойств сополимеров N-винилкарбазола и алкилметакрилатов в расплаве и в интервале стеклования можно впервые сделать вывод о том, что число внешних степеней свободы повторяющегося элемента цепи в расплаве совпадает с числом гибких связей, допускающих внутреннее вращение. Несовпадение этих параметров для высших алкилметакрилатов (начиная с октилметакрилата) связано со ступенчатым характером процесса стеклования, в ходе которого последовательно размораживается тепловая подвижность боковых радикалов и основной цепи макромолекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузова А. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С., Привалко В. П., Пасько С. П., Федорова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 914.
2. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
3. Привалко В. П., Титов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 348.
4. Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С., Демченко С. С., Хмеленко Г. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1744.
5. Cowie J. M. G., McEwen I. J., Pedram M. Y. Macromolecules, 1983, v. 16, № 7, p. 1151.
6. Simha R., Boyer R. F. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 3, p. 1003.
7. Boyer R. F. J. Macromolec. Sci. B, 1973, v. 7, № 3, p. 487.
8. Simha R., Somcynsky T. Macromolecules, 1969, v. 2, № 4, p. 342.
9. DiMarzio E. A., Dowell F. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 10, p. 6061.

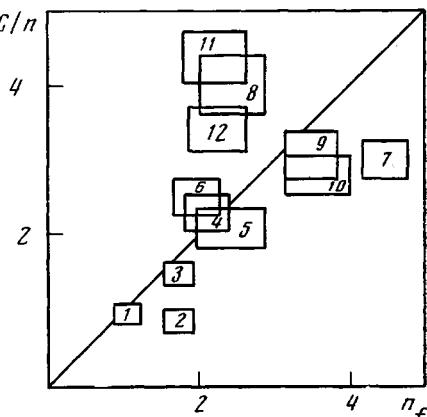


Рис. 4. Зависимость между параметрами  $3C/n$  (табл. 2) и  $n_f$  (табл. 3)

10. Olabisi O., Simha R. Macromolecules, 1975, v. 8, № 2, p. 241.
11. Roe R.-J., Tonelli A. E. Macromolecules, 1979, v. 12, № 5, p. 878.
12. Привалко В. П. Свойства полимеров в блочном состоянии: Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1984, т. 2. 330 с.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
6.III.1985

**THERMODYNAMICS OF RANDOM COPOLYMERS OF N-VINYLCARBAZOL  
AND ALKYL METHACRYLATES**

**Arbuzova A. P., Lipatov Yu. S., Pas'ko S. P., Privalko V. P.**

**S u m m a r y**

Heat capacity under normal pressure in the 163-493 K temperature range and specific volume in the 325-455 K temperature range and 15-210 MPa pressure range of equimolar random copolymers of N-vinylcarbazol and some alkyl methacrylates (from methyl to lauryl methacrylate) have been studied. The characteristic parameters of the Simha-Somsinskii equation of state for the melt region and contributions into the value of the heat capacity jump during glass transition following DiMarcio method were determined. The number of external degrees of freedom of the repeating element of the chain in the melt was shown to coincide with the number of «flexible» bonds permitting the internal rotation.