44. *Lauffer M. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 7, p. 1188.
45. *Boedtker H., Simmons N. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 10, p. 2550.
46. *Schick A. F., Singer S. J.* J. Phys. Chem., 1950, v. 54, № 3, p. 1028.
47. *Newman S., Eirich F.* J. Colloid. Sci., 1950, v. 5, № 6, p. 541.
48. *Сказка В. С., Тарасова Г. В., Ямщиков В. М.* Вестн. ЛГУ. Сер. физ., хим., 1973, № 16, с. 59.
49. *Eriksson A. F. V.* Acta Chem. Scand., 1953, v. 7, № 5, p. 623.
50. *Schulz G. V., Cantow H. J., Meyerhoff G.* J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 69, p. 72.
51. *Jerome R., Desreux V.* Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 2, p. 411.
52. *Сказка В. С., Фомин Г. А., Тарасова Г. В., Кириллова И. Г., Ямщиков В. М., Грищенко А. Е., Шефер И. А., Алексеева И. С.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2561.
53. *Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Отоупалова Я., Корнеева Е. В., Полоцкий А. Е.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1522.
54. *Ямщиков В. М., Фомин Г. А., Сказка В. С., Захарова Э. Н., Кириллова И. Г., Тарасова Г. В., Будовская Л. Д., Ростовский Е. Н., Иванова В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2713.
55. *Mandelkern L., Krigbaum W. R., Scheraga H. A., Flory P. J.* J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 5, p. 1392.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном университете
им. А. А. Жданова

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17.VI.1985

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПОСОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Лебедев Н. К., Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н., Васильев В. Г., Козырева Н. М., Скубина С. Б., Коршак В. В.

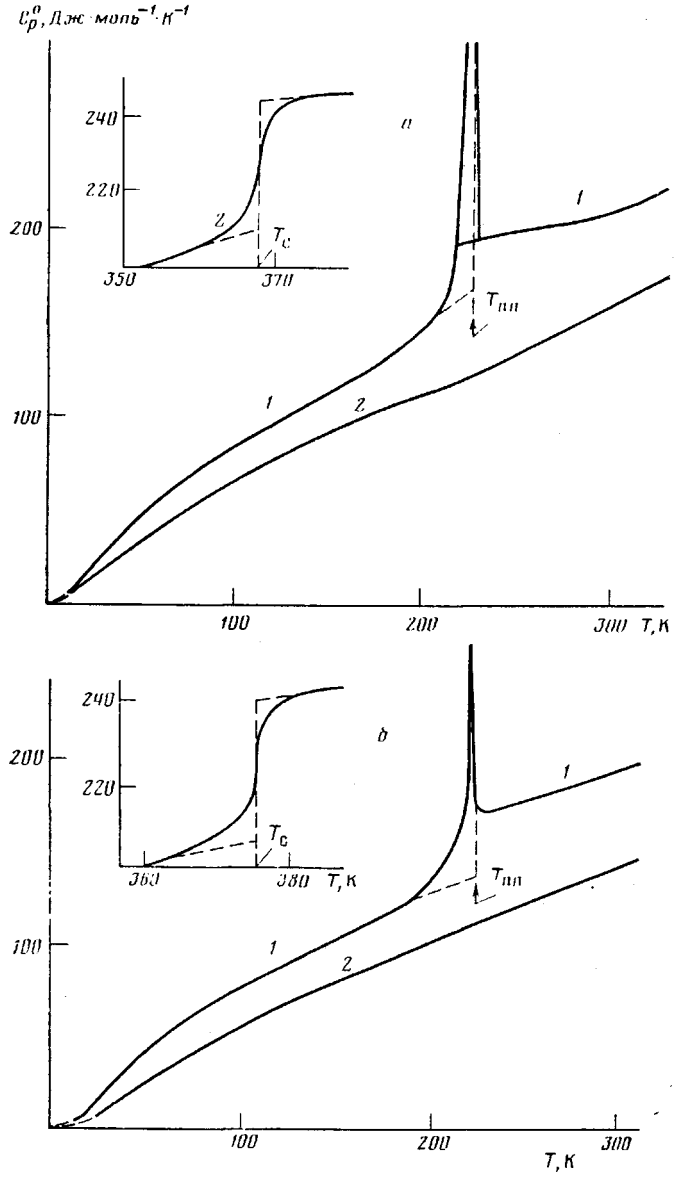
В работах [1—4] рассмотрено влияние изотопии на термодинамические параметры полимеризации и физико-химические свойства ПС, поли-α-метилстирола, ПЭ и ПВС.

Настоящая работа посвящена изучению влияния замещения водорода дейтерием на термодинамические свойства ММА и ПММА.

Из сопоставления температурной зависимости теплоемкости мономеров и полимеров (рисунок) видно, что характер и особенности кривых одинаковы, что обусловлено идентичностью структуры молекул этих соединений и их физических состояний. Однако замещение водорода на дейтерий вызывает увеличение теплоемкости ММА в кристаллическом и жидком состояниях от 8 до 20% и от 12 до 20% в стеклообразном ПММА. Такое увеличение теплоемкости можно объяснить тем, что в D-соединениях как акустические, так и оптические колебания возбуждаются при меньших температурах, чем в их H-аналогах. Поэтому при одной и той же температуре колебательный вклад в теплоемкость дейтерированных соединений больше. Разрыв кривой $C_p^0=f(T)$ обусловленный плавлением образцов, наблюдается для ДММА и ММА при 226,47 и 225,59 К соответственно.

Температуру плавления $T_{пл}$ определяли по данным калориметрических измерений равновесных температур плавления в зависимости от доли расплава. Энтальпию плавления $\Delta H_{пл}^0$ измеряли методом непрерывного ввода энергии в трех опытах. Энтропию плавления $\Delta S_{пл}^0$ находили по зна-

чениям $\Delta H_{пл}^0$ и $T_{пл}$ образца. Термодинамические параметры плавления приведены в табл. 1, из которой видно, что $T_{пл}$ ДММА больше на 0,9 К, чем у ММА, $\Delta H_{пл}^0$ и $\Delta S_{пл}^0$ меньше на 0,18 кДж·моль$^{-1}$ и на 1,01 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$ соответственно, а ΔC_p^0 меньше на 3 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$. Аномальное изменение теплоемкости ПДММА в области 360—375 К и 370—



Теплоемкость дейтерированных (*а*) и водородсодержащих (*б*) образцов ММА (*1*) и ПММА (*2*)

385 К для ПММА связано с расстеклованием. Температура стеклования ПДММА ниже, чем у ПММА на 9 К. (T_c ПДММА=366 К, T_c ПММА=375 К).

Для расчета термодинамических функций кривые $C_p^0=f(T)$ были экстраполированы к 0 К по функции теплоемкости Дебая. Сглаженные значения C_p^0 и термодинамические функции приведены в табл. 2, 3, из которых следует, что различия в термодинамических свойствах, обусловленные заменой водорода дейтерием, весьма существенны. Так, при

Таблица 1

Термодинамические параметры плавления мономеров

Мономер	$T_{пл}$, К	$\Delta H^{\circ}_{пл}$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta S^{\circ}_{пл}$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	ΔC°_{p}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
ДММА	226,47	14,26±0,01	62,98±0,04	29
ММА	225,59	14,44±0,01	63,99±0,04	32

Примечание. Здесь и в табл. 2—6 все данные приведены для давления 101,325 кПа.

Таблица 2

Теплоемкость и термодинамические функции дейтерированных соединений

T, К	C°_{p}, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$, кДж·моль$^{-1}$	$S^{\circ}(T)$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$, кДж·моль$^{-1}$
Дейтерометилметакрилат				
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
10	1,961	0,00477	0,6079	0,00131
20	12,280	0,06949	4,6890	0,02429
30	25,150	0,25440	12,0200	0,10610
50	46,700	0,98730	30,2700	0,52600
100	84,350	4,34600	75,3500	3,18900
150	113,600	9,31900	115,3000	7,97100
200	147,700	15,79000	152,2000	14,67000
226	164,700	19,96000	171,7000	18,97000
Жидкое состояние				
226	193,700	34,22000	234,6000	18,97000
250	198,800	38,79000	253,8000	24,66000
298	209,500	48,61000	289,7000	37,76000
330	222,200	55,48000	311,6000	47,34000
350	230,200	60,00000	—	—
Полидейтерометилметакрилат				
Стеклообразное состояние				
0	0	0	11,1000	0
10	1,381	0,00337	11,5300	0,11190
20	9,475	0,05142	14,5500	0,23960
30	17,380	0,18930	20,0300	0,41160
50	32,240	0,68320	32,3200	0,93280
100	65,300	3,17200	65,5100	3,37900
150	91,400	7,12200	97,1700	7,45300
200	111,700	12,23000	126,4000	13,05000
250	134,300	18,36000	153,7000	20,07000
298	157,800	25,38000	179,3000	28,08000
330	177,900	30,72000	196,3000	34,06000
350	190,500	34,40000	—	—

298 К энтальпия и энтропия увеличиваются на 9% у мономера и на 13 и 12% у полимера соответственно.

Энтальпию полимеризации $\Delta H_{п}^{\circ}$ ДММА и ММА определяли в изотермическом калориметре с кипящей жидкостью. Конверсию находили весовым методом по массе образовавшегося полимера. Данные опытов приведены в табл. 4, 5. Перерасчет $\Delta H_{п}^{\circ}$ к другим температурам проводили по формуле Кирхгоффа. Энтропии процессов при разных температурах рассчитаны по энтропиям реагентов. Чтобы получить абсолютные значения энтропий, была рассчитана конфигурационная энтропия ($S^{0}_{конф} \simeq \simeq S^{\circ}(0)$) при использовании параметров стеклования. Функции Гиббса

Таблица 3

Теплоемкость и термодинамические функции водородсодержащих соединений

T, К	C_p^0, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	$H^0(T)-H^0(0)$, кДж·моль$^{-1}$	$S^0(T)$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	$-[G^0(T)-H^0(0)]$, кДж·моль$^{-1}$
Метилметакрилат				
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
5	0,25	0,00013	0,027	0,000017
10	1,59	0,00379	0,487	0,001070
20	10,91	0,05939	3,977	0,020150
25	17,16	0,13030	7,098	0,047880
30	23,15	0,23040	10,750	0,091970
40	33,74	0,51720	18,920	0,239800
50	42,85	0,90050	27,440	0,471500
100	75,62	3,97400	68,700	2,896000
150	102,20	8,38600	104,100	7,230000
200	125,20	14,10000	136,800	13,260000
225	134,90	17,42000	152,400	16,970000
Жидкое состояние				
225	166,90	31,86000	216,400	16,970000
250	170,40	35,98000	233,700	22,450000
298	191,30	44,59000	265,200	34,470000
Полиметилметакрилат				
Стеклообразное состояние				
0	0	0	11,100	0
10	1,67	0,0041	11,937	0,004100
20	7,95	0,0627	14,871	0,012900
30	14,65	0,1673	19,068	0,071100
40	21,40	0,3476	24,410	0,188700
50	27,23	0,5907	29,950	0,351800
100	57,30	2,7620	59,100	2,038000
150	80,44	6,2280	86,880	5,140000
200	99,70	10,7500	112,700	9,583000
250	119,50	16,2200	137,100	15,280000
298	139,40	22,4500	159,800	21,900000
320	148,60	25,6000	170,000	25,250000

Таблица 4

Определение энтальпии полимеризации ДММА в массе при 350 К

Масса мономера, г	Q, Дж	α, %	$-\Delta H_п^0$, кДж·моль$^{-1}$
0,5935	255,15	81,58	57,0
0,8151	409,22	95,11	57,1
0,5050	237,55	89,27	57,0
0,5766	289,02	94,30	57,5
0,5138	247,35	91,22	57,1
9,6555	313,08	90,81	56,9

$\Delta H_п^0 = -57{,}1 \pm 0{,}1$ кДж·моль$^{-1}$

$\Delta G_п^0(T)$ получены по значениям $\Delta H_п^0$ и $\Delta S_п^0$. Их величины для ряда температур приведены в табл. 6. Как видно, различия в термодинамических параметрах полимеризации также имеются, хотя меньшие, чем в теплоемкости и термодинамических функциях мономеров и полимеров. Таким образом, изотопное замещение в рассматриваемых соединениях оказывает влияние на такие свойства, как температуры плавления, стеклования и термодинамические характеристики.

Таблица 5

Определение энтальпии полимеризации ММА в массе при 350 К

Масса мономера, г	Q, Дж	α, %	$-\Delta H_п^0$, кДж·моль$^{-1}$
2,4117	1226,8	91,6	55,6
2,1141	1197,7	98,3	57,7
2,4354	1344,2	98,5	56,1
2,1098	1110,2	98,3	53,6
2,1465	1199,5	98,2	56,5
2,0635	1001,2	93,9	56,9
1,9331	1075,6	98,6	56,5
2,2938	1226,4	98,4	54,4
1,9953	1087,2	98,0	55,6
1,6977	895,2	98,5	53,6

$\Delta H_п^0 = -55{,}6 \pm 0{,}1$ кДж·моль$^{-1}$

Таблица 6

Термодинамические параметры процесса полимеризации мономеров в массе

T, К	$-\Delta H_п^0$, кДж·моль$^{-1}$	$-\Delta S_п^0$, кДж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$	$-\Delta G_п^0$, кДж·моль$^{-1}$
0 (к)	32,9/31,5	−11,1/−11,1	32,9/31,5
50 (к)	33,2/31,8	−2,05/−2,1	33,3/31,9
100 (к)	34,1/32,7	8,8/9,8	32,2/31,7
150 (к)	35,0/33,7	17,2/18,1	33,2/31,0
200 (к)	36,2/35,1	24,1/25,8	31,4/29,9
250 (ж)	52,6/51,9	96,6/100,1	25,7/26,9
298 (ж)	55,0/54,7	105,4/110,5	23,6/21,8
350 (ж)	55,6/57,1	115,0/118,2	15,3/15,7

Примечание. к и ж — кристаллическое или жидкое состояние мономера; полимер всегда находится в стеклообразном состоянии. В числителе — данные для ММА, в знаменателе — для ДММА.

Мономеры очищали от ингибитора по известной методике [5]. По паспортным данным, степень дейтерирования ДММА составляет 98 атом. %, весовая доля основного вещества 99,4% (примеси: 0,2% воды, 0,1% диэтилового эфира и 0,1% ацетона). По данным калориметрических исследований, содержание основного вещества в ММА 99,7%. Калориметрическая аппаратура и методики измерений $C_p^\circ = f(T)$, энтальпий и температур физических переходов описаны в работе [6]. Параметры стеклования изучены на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2 [7]. Полимеризацию мономеров проводили в запаянных ампулах в присутствии 0,2% перекиси бензоила в изотермическом калориметре кипения [8]. Полимеры переосаждали из раствора ацетона этиловым спиртом и высушивали в вакууме при 360–370 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н., Лебедев Н. К., Козырева Н. М., Кирилин А. И., Коршак В. В.* Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 1, с. 129.
2. *Коршак В. В., Козырева Н. М., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С.* Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 372.
3. *Рабинович И. Б., Павлинов Л. И., Крылова Г. П.* Журн. физ. химии, 1967, т. 41, № 9, с. 2044.
4. *Fetters Lewis J., Puttmer Waller J., Wall Leon A.* J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 12, p. 3003.
5. *Григорьев А. П., Федотова О. Я.* Практикум по технологии пластических масс. М.: Высш. шк., 1977, с. 175.
6. *Лебедев Б. В., Литягов В. Я.* Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
7. Редакционная статья. Вестник АН СССР, 1974, № 7, с. 141.
8. *Цветкова Л. Я., Лебедев Б. В., Лебедев Н. К.* Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 3, с. 798.

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

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
27.VI.1985