

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ 3-ИОД-9-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА И *n*-ОКТИЛМЕТАКРИЛАТА

Привалко В. П., Арбузова А. П., Загданская Н. Е.,  
Пасько С. П., Федорова Л. Н.

Исследована теплоемкость в интервале 130–480 К и удельный объем в интервале температур 313–493 К и давлений 15–210 МПа статистических сополимеров 3-иод-9-N-винилкарбазола и *n*-октилметакрилата. На основании анализа зависимости температур стеклования, скачков теплоемкости при стекловании и параметров уравнения состояния Симхи – Сомчинского сделан вывод о том, что замещение протона карбазольного ядра атомом иода приводит к некоторому ослаблению межмолекулярного взаимодействия, однако существенно не сказывается на характере тепловой подвижности макромолекул в расплаве.

В рамках модели ячеек Пригожина, а также сходных моделей Флори, Симхи – Сомчинского и др. цепное строение молекул полимеров учитывается феноменологическим параметром *C* (т. е. количеством «внешних» степеней свободы), который имеет смысл меры понижения кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы молекулы, при переходе от мономерных жидкостей (*C*=1) к полимерным (*C*<1) [1]. Следовательно, параметр *C* тем меньше по величине, чем большее число мономерных звеньев потеряет трансляционную подвижность в составе полимерной цепочки (иначе говоря, чем большей будет величина параметра заторможенности внутреннего вращения  $\sigma$ ). Это предположение качественно согласуется с обратной пропорциональностью зависимости между *C* и  $\sigma$  для полимеров сравнительно простого молекулярного строения [2], тогда как для полимеров с громоздкими боковыми группами типа статистических сополимеров 9-N-винилкарбазола (ВК) и *n*-октилметакрилата (ОМА) оно не выполняется [3]. Причина этого несоответствия состоит в том, что величина параметра *C* зависит не только от термодинамической жесткости макромолекулы, выражаемой параметром  $\sigma$ , но и от собственной тепловой подвижности боковых групп [3, 4]. Представляло интерес проверить применимость данного вывода к статистическим сополимерам *n*-октилметакрилата и 3-иод-9-N-винилкарбазола (ИВК), для которых замещение протона карбазольной группы массивным атомом иода должно увеличить объем последней, и, следовательно, значение параметра  $\sigma$ .

Синтез объектов исследования проводили по следующей методике. Исходный ВК иодировали с помощью окислительно-восстановительной системы  $KIO_3$  – KI в уксусно-кислом растворе [5]. ИВК синтезировали путем непосредственного винилирования карбазольного ядра винилбутиловым эфирем в присутствии катализатора – трифторацетата ртути [6]. Сополимеризацию проводили по радикальному механизму в изопропиловом спирте в присутствии инициатора (ДАК) при 355 К в течение 1–2 ч. Полученные сополимеры очищали двукратным переосаждением из бензола в метанол и сушили в вакууме при 313–323 К до постоянного веса. Мольное содержание ИВК в сополимерах  $W_1$  определяли с помощью элементного анализа. Как видно из рис. 1, *a*, зависимость между мольным содержанием ИВК в исходной реакционной системе  $w_1$  и в цепи сополимера  $W_1$  удовлетворительно описывается стандартным соотношением [7]

$$f = (Fr_1 + 1) / [(r_2/F) + 1],$$

(где  $f$  – мольное отношение звеньев 1 и 2 в сополимере;  $F$  – мольное отношение мономеров 1 и 2 в исходной смеси;  $r_1$  и  $r_2$  – константы сополимеризации мономеров 1 и 2) при  $r_1=1,70\pm0,05$  для ИВК и  $r_2=0,50\pm0,05$  для *n*-октилметакрилата. Для срав-

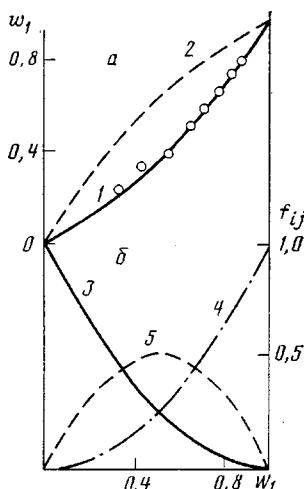


Рис. 1

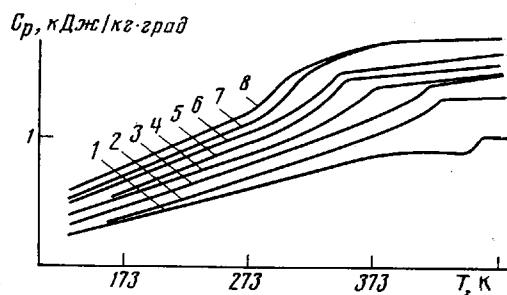


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости мольного содержания ИВК (1) и ВК (2) в исходной смеси мономеров (а) и мольного содержания диад 2-2 (3), 1-1 (4) и 1-2 (5) в сополимере от мольного содержания ИВК в сополимере (б)

Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости образцов с мольным содержанием ИВК 1,0 (1); 0,88 (2); 0,85 (3); 0,72 (4); 0,65 (5); 0,55 (6); 0,45 (7) и 0,34 (8)

нения на этом же рисунке показана аналогичная зависимость для системы ВК —  $n$ -октилметакрилат, построенная по  $r_1=0,28\pm 0,02$  для ВК и  $r_2=1,73\pm 0,04$  для  $n$ -октилметакрилата [8]. Содержание одноименных ( $f_{11}$ ,  $f_{22}$ ) и разноименных ( $f_{12}=f_{21}$ ) диад в сополимерах находили по формулам [7] (рис. 1, б):  $f_{11}=r_1F/K$ ;  $f_{12}=f_{21}=1/K$ ;  $f_{22}=r_2FK$ , где  $K=r_1F+2+r_2/F$ .

Теплоемкость  $C_p$  в интервале 130–480 К измеряли с помощью дифференциального калориметра на диатермической оболочке при скорости нагревания ~2 град/мин [9]; погрешность измерений не превышала 3%. Удельный объем  $v$  в интервале температур 313–493 К и давлений 15–210 МПа определяли в режиме изохорного охлаждения расплава с погрешностью  $5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/кг, изотермические сечения трехмерной поверхности  $T-v-P$  обрабатывали с помощью уравнения Тайта по обычной методике [3, 4].

Температурные зависимости теплоемкости исследованных образцов представлены на рис. 2. Как и в случае ПВК [10], теплоемкость ПИВК после начального линейного подъема в температурном интервале стеклообразного состояния (130–300 К) проходит через широкий максимум в области 360–400 К и затем скачкообразно повышается при температуре стеклования  $T_{c1}=470\pm 2$  К. Судя по результатам исследования диэлектрической релаксации ПВК и его производных [11], эндотермическая релаксация при  $T_a=360$ –400 К связана с размораживанием мелкомасштабной тепловой подвижности макромолекул ВК и ИВК (типа веерных колебаний карбазольного ядра и качаний сопряженного с ним фрагмента главной цепи). При переходе к сополимерам закономерно смещается область стеклования в сторону низких температур, причем для образцов с минимальным  $W_1$  наблюдается более или менее резко выраженные изломы в интервале стеклования, свидетельствующие о ступенчатом размораживании тепловой подвижности боковых групп и основной цепи [4].

Зависимость экспериментальных значений некоторого свойства  $Z$  от состава сополимера будем анализировать в рамках очевидного соотношения

$$Z = Z_{11}f_{11} + 2Z_{12}f_{12} + Z_{22}f_{22}, \quad (1)$$

в котором  $Z_{11}$ ,  $Z_{22}$  и  $Z_{12}$  — «парциальные» значения данного свойства для соответствующих диад. Как видно из рис. 3, в области стеклообразного состояния теплоемкость линейно возрастает по мере уменьшения  $W_1$  (прямые 1–3). Экспериментальные данные о теплоемкости ПОМА отсутствуют, однако значения теплоемкости, найденные путем линейной экстраполяции прямых 1–3 до  $W_1=0$ , в пределах 3–5% совпадают с расчетными

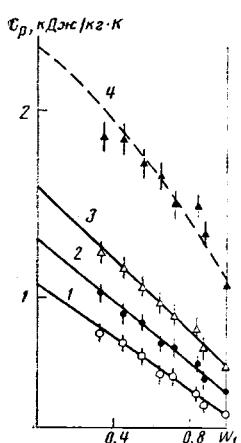


Рис. 3

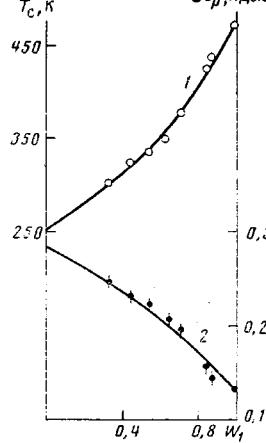


Рис. 4

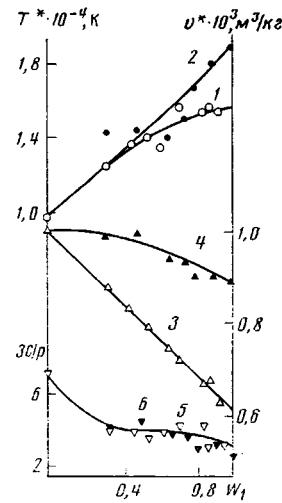


Рис. 5

Рис. 3. Зависимости теплоемкости от мольного содержания ИВК при 173 (1), 223 (2), 273 (3) и 473 К (4)

Рис. 4. Зависимости температуры стеклования (1) и скачка теплоемкости при стекловании (2) от мольного содержания ИВК

Рис. 5. Зависимости параметров  $T^*$  (1, 2),  $v^*$  (3, 4) и  $3C/p$  (5, 6) от мольного содержания ИВК (1, 3, 5) и ВК (2, 4, 6)

значениями, полученными в рамках аддитивной схемы по табулированным инкрементам [12]. Согласно выражению (1), этот результат означает, что парциальная теплоемкость гетеродиады 1–2 представляет собой среднеарифметическое теплоемкостей гомодиад 1–1 и 2–2. Иначе говоря, в стеклообразном состоянии теплоемкость сводится лишь к тепловым колебаниям элементарных осцилляторов относительно положений равновесия в жесткой квазирешетке, поэтому величина теплоемкости будет определяться номинальным составом осцилляторов (т. е.  $W_1$ ), а не характером их распределения вдоль цепи. В то же время очевидно, что энергия поворотной изомерии в гетеродиаде 1–2 в общем случае должна отличаться от аддитивной суммы энергий изомерии в гомодиадах 1–1 и 2–2. Именно появление этого сверхаддитивного вклада следует считать причиной нелинейного характера зависимости теплоемкости расплава от состава сополимера (рис. 3, кривая 4), поскольку внутреннее вращение в цепи становится возможным лишь в области  $T > T_c$  (т. е. в расплаве).

Графики зависимости  $T_c$  и соответствующих скачков теплоемкости  $\Delta C_p$  от состава сополимера  $W_1$  показаны на рис. 4. При построении этих графиков были использованы данные рис. 2, а также результаты исследования теплоемкости этих образцов в интервале стеклования методом ДСК (прибор DSC-2 фирмы «Перкин – Эльмер», США). Как видно из рис. 4, значения  $\Delta C_p$  для сополимеров удовлетворительно описываются уравнением (1) при  $Z_{11} = \Delta C_{p,11} = 0,135 \pm 0,02$  кДж/кг·град для ПИВК,  $Z_{22} = \Delta C_{p,22} = -0,280 \pm 0,02$  кДж/кг·град для ПОМА и  $Z_{12} = \Delta C_{p,12} = 0,230$  кДж/кг·град для гетеродиады 1–2. Превышение найденного значения  $\Delta C_{p,12}$  над среднеарифметическим  $\Delta C_{p,11}$  и  $\Delta C_{p,22}$  подтверждает сделанный ранее вывод об энергетической нетождественности поворотной изомерии в диаде 1–2, с одной стороны, и в диадах 1–1 и 2–2, с другой.

Предварительные оценки показали, что большинство известных соотношений для  $T_c$  сополимеров, основанных на представлении об аддитивности свободных объемов или энергий когезии компонентов [13], неприменимо для количественного описания наших экспериментальных данных. В то же время зависимость  $T_c$  исследованных систем от состава подчиняется следующему уравнению, выведенному в предположении аддитивно-

**Параметры приведения уравнения Симхи — Сомчинского**

$W_1$	$T^* \cdot 10^{-4}$ , К	$v^* \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$P^*$ , МПа	$3C/p_{\pm} \pm 10\%$	$W_1$	$T^* \cdot 10^{-4}$ , К	$v^* \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$P^*$ , МПа	$3C/p_{\pm} \pm 10\%$
0,34	1,245	0,8855	665±30	3,95	0,72	1,578	0,7228	927±76	4,20
0,45	1,374	0,8337	731±25	3,87	0,85	1,549	0,6714	914±43	4,18
0,55	1,396	0,7907	679±25	3,51	0,88	1,574	0,6804	703±63	3,01
0,65	1,349	0,7430	761±45	3,97	0,94	1,535	0,6276	704±35	3,22

сти избыточных энтропий при стекловании [4]:

$$\ln T_c = (f_{11}\Delta C_{p,11} \ln T_{c,1} + 2f_{12}\Delta C_{p,12} \ln T_{c,12} + f_{22}\Delta C_{p,22} \ln T_{c,2}) / (f_{11}\Delta C_{p,11} + 2f_{12}\Delta C_{p,12} + f_{22}\Delta C_{p,22}) \quad (2)$$

при  $T_{c,12}=390$  К,  $T_{c,1}=470$  К для ПИВК и  $T_{c,2}=250$  К для ПОМА.

Характеристические параметры приведения по температуре  $T^*$ , давлению  $P^*$  и объему  $v^*$ , найденные путем обработки первичных экспериментальных данных по уравнению состояния Симхи — Сомчинского согласно описанной ранее методике [3, 4], приведены в таблице. Как и для других систем [3, 4], значения  $P^*$  не проявляют систематической зависимости от состава, тогда как  $T^*$  закономерно повышается с  $W_1$  (рис. 5, кривая 1). В рамках стандартного определения [1]  $T^*=(z-2)\varepsilon^*/Ck$  такой характер изменения параметра  $T^*$  с составом (при постоянном координационном числе квазирешетки  $z$ ) можно объяснить ростом энергии контактного взаимодействия  $\varepsilon^*$  или понижением числа внешних степеней свободы  $C$ . Последнее предположение качественно согласуется с характером зависимости от  $W_1$  значений числа внешних степеней свободы в расчете на повторяющееся звено макромолекулы, найденных из соотношения [3, 4]  $3C/p=(P^*v^*/T^*)(3m_0/R)$ , где  $p$  — число повторяющихся звеньев массой  $m_0$  каждое,  $R$  — газовая постоянная (рис. 5).

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: если зависимость от  $W_1$  параметра  $3C/p$  описывается одной и той же кривой для систем ИВК — ОМА (рис. 5, кривая 5) и ВК — ОМА [3] (рис. 5, кривая 6), то аналогичные зависимости параметра  $T^*$  для обеих этих систем носят различный характер (на рис. 5, кривые 1 и 2). Формально этот результат означает, что замещение протона карбазольного ядра атомом иода приводит к понижению энергетического параметра потенциала парного взаимодействия  $\varepsilon^*$ .

В рамках соотношения (3) линейное понижение характеристического объема  $v^*$  по мере роста  $W_1$  для системы ИВК — ОМА означает, что характеристический объем гетеродиады 1—2 совпадает со среднеарифметическим значением характеристических объемов гомодиад 1—1 и 2—2. В то же время нелинейный характер зависимости  $v^*$  от состава для системы ВК — ОМА (кривая 4) описывается уравнением (1) при  $Z_{12}=v_{12}=1,010 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг. Из этих данных вытекает, что эффективность молекулярной упаковки в гетеродиадах 1—2 системы ВК — ОМА ухудшена по сравнению с упаковкой в гомодиадах 1—1 или 2—2.

Выше уже отмечалось, что зависимость параметра  $3C/p$  от состава сополимера в целом одинакова для систем ВК — ОМА и ИВК — ОМА (рис. 5). Это означает, что характер тепловой подвижности макромолекул в расплаве существенно не изменяется при замещении протона карбазольного радикала атомом иода, поскольку в результате такого замещения изменяется лишь масса единичного осциллятора (а также, возможно, стерический коэффициент  $\sigma$ ), тогда как общее количество  $n_f$  «гибких» связей, допускающих внутреннее вращение, остается неизменным. Полученный результат подтверждает высказанное ранее в работе [4] мнение о корреляции между параметрами  $3C/p$  и  $n_f$ . К сожалению, мы не располагаем всем набором экспериментальных данных, необходимых для расчета  $n_f$  по методу Ди Марцио [14], однако приближенные оценки показали, что значения  $n_f$  для ПВК и ПИВК (соответственно  $3,5 \pm 0,8$  и  $1,9 \pm 1,0$ ) близки по

величине (в расчетах использовали  $\Delta C_p = 0,280 \pm 0,020$  кДж/кг·К,  $C_c = -1,65$  кДж/кг·град,  $n_b = 11,1$  для ПВК [10],  $\Delta C_p = 0,135 \pm 0,020$  кДж/кг·град,  $C_c = 0,95$  кДж/кг·град,  $n_b = 12,2$  для ПИВК, а также  $T_c \Delta \alpha = 0,08$  для обоих полимеров).

Таким образом, на основании полученных в данной работе результатов можно сделать общий вывод о том, что замещение протона карбазольного ядра атомом иода приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия, однако существенно не сказывается на характере тепловой подвижности макромолекул статистических сополимеров ОМА с ИВК и ВК в расплаве.

Авторы выражают искреннюю признательность Л. А. Бакало за помощь в определении состава сополимеров и М. Ш. Ягфарову за проведение экспериментов на приборе DSC-2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Curro J. G. // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromolec. Chem. 1974. V. 11. № 2. P. 321.
2. Beret S., Prausnitz J. M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 4. P. 536.
3. Арбузова А. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С., Привалко В. П., Пас'ко С. П., Федорова Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 914.
4. Привалко В. П., Арбузова А. П., Пас'ко С. П., Березина Н. А., Липатов Ю. С. // Докл. АН УССР. Б. 1985. № 3. С. 50.
5. Инами А., Минобэ А., Моримото К. Пат. 7591 Япония.
6. Филимонов В. Д. // Журн. орган. химии. 1979. Р. 5. № 1. С. 174.
7. Веселовская Е. В., Северова Н. Н., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карасев А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.
8. Загданская Н. Е., Федорова Л. Н., Кузьмин Р. Н., Починок В. Я., Бутмерчук Т. Д. // Вестн. Киев. ун-та. Химия. 1985. № 26. С. 30.
9. Привалко В. П., Титов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 348.
10. Привалко В. П., Арбузова А. П., Кошелев К. К. // Журн. науч. и прикл. фототехнической кинематографии. 1986. № 10. С. 52.
11. Pochan J. M., Hinman D. F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2285.
12. Привалко В. П. Свойства полимеров в блочном состоянии/Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.
13. Shen M. C., Eisenberg A. // Rubber and Chem. Technol. 1970. V. 43. № 1. P. 95.
14. DiMarzio E. A., Dowell F. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 10. P. 6061.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
26.III.1986

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко

#### THERMODYNAMICS OF RANDOM COPOLYMERS OF 3-IODINE-9-N-VINYLCARBAZOL AND *n*-OCTYL METHACRYLATE

Privalko V. P., Arbuzova A. P., Zagdanskaya N. Ye.,  
Pas'ko S. P., Fedorova L. N.

#### Summary

The heat capacity in the 130-480 K temperature range and specific volume in the 313-493 K temperature range and 15-210 mPa pressure range of random copolymers of 3-iodine-9-N-vinylicarbazol and *n*-octyl methacrylate have been studied. The dependences of  $T_g$ , heat capacity jumps at glass transition and parameters of the equation of state of Simha-Somchinskii have been analysed. The substitution of the carbazol nucleus proton with iodine atom is concluded to result in some moderation of intermolecular interaction, but does not affect essentially the character of heat mobility of macromolecules in melt.