

УДК 541.64:536.7:547.391

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАТОВ С ВОДОЙ

© 1993 г. Л. В. Адамова*, Е. С. Клюжин**, А. П. Сафонов*, Н. Т. Неруш*, А. А. Тагер*

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького

620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

**Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина
606006 Дзержинск Нижегородской обл.

Поступила в редакцию 26.10.92 г.

Изучена термодинамика набухания в воде сополимеров акриловой кислоты и акрилатов различной химической природы. Результаты изучения кинетики и равновесной сорбции паров воды, значения фактора недоступности полярных групп сополимеров для молекул воды, рассчитанные по методу групповых вкладов, свидетельствуют об уплотнении структуры сополимера в процессе сорбции. Вследствие гидрофобности сополимера вода сорбируется ими в виде кластеров. Для сополимеров акриловая кислота-метилметакрилат и акриловая кислота-метилакрилат термодинамическая устойчивость водных растворов возрастает по мере повышения содержания в них акриловой кислоты, что сопровождается увеличением отрицательных значений энталпии Δh_m . При этом для сополимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, $\Delta s_m > 0$, для стеклообразных сополимеров $\Delta s_m < 0$. С увеличением размера алкильного радикала в акрилатах значения Δh_m и Δs_m изменяются по кривым с максимумом, а величина Δg_m резко уменьшается. При этом все термодинамические параметры стремятся к нулю.

Недавно нами были обнаружены уникальные термодинамические свойства водных растворов полиакриловой кислоты (ПАК), выражающиеся в аномальных кривых концентрационной зависимости теплот разбавления и энталпий смешения, на которых наблюдается не один, а два максимума или минимума [1]. Было высказано предположение, что дополнительные экстремумы связаны с конформационными превращениями ПАК. Настоящая работа посвящена термодинамике взаимодействия с водой сополимеров акриловой кислоты (АК) и акрилатов разной химической природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры получали радикальной полимеризацией сомономеров в растворе изопропилового спирта при 343 К в присутствии перекиси бензоила [2]. Их состав варьировали путем изменения соотношения мономеров в реакционной смеси и оценивали по значению кислотного числа. Характеристики исследованных сополимеров приведены в табл. 1. Все сополимеры при 298 К в воде не растворялись, а ограниченно набухали. При нагревании было обнаружено неограниченное растворение в воде только для сополимера АК и метилакрилата (МА) состава 0.8 : 0.2. Для его растворов методом точек помутнения получена фазовая диаграмма с ВКТР, равной 328 К. При 298 К сополимеры АК и ММА всех составов находились в стеклообразном состоянии, сополи-

меры АК и МА, содержащие 20% АК, при этих условиях были в высокоэластическом состоянии; сополимеры, содержащие большие количества АК, – в стеклообразном.

Изучали изотермическую последовательную сорбцию паров воды на образцах различных сополимеров при 298 К и рассчитывали энергии Гиббса их смешения с водой Δg_m ; калориметри-

Таблица 1. Характеристика сополимеров алкилакрилатов и АК

Сополимер	Состав мономерной смеси, мол. %	Кислотное число	Состав сополимера, мол. %
МА-АК	20 : 80	513.6	30.11 : 69.89
	50 : 50	308.7	56.00 : 44.00
	80 : 20	118.5	82.30 : 17.70
ММА-АК	20 : 80	487.0	30.03 : 69.97
	50 : 50	273.0	57.11 : 42.89
	80 : 20	97.1	83.46 : 16.54
Бутилакрилат-АК	50 : 50	–	–
Гексилакрилат-АК	50 : 50	–	–
Нонилакрилат-АК	50 : 50	–	–
Додецилакрилат-АК	50 : 50	–	–

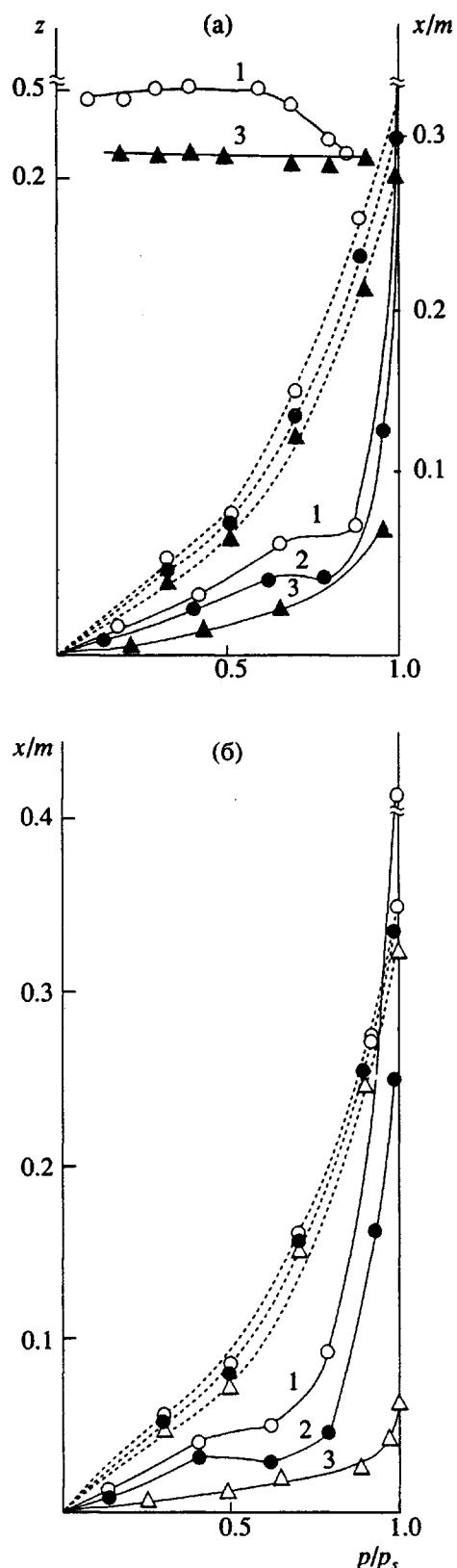


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды x/m и значения фактора недоступности z для сополимеров АК-МА (а), АК-ММА (б) состава 80 : 20 (1), 50 : 50 (2) и 20 : 80 (3). Штриховыми линиями показаны изотермы, рассчитанные по методу [3].

чески измеряли энталпии смешения Δh_m и рассчитывали энтропийную составляющую смешения $T\Delta s_m$. Подробно методики эксперимента и расчета изложены в работе [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды сополимерами АК-МА и АК-ММА разного состава. Из рис. 1 можно сделать следующие выводы.

1. Экспериментальные изотермы сорбции расположены для всех систем ниже теоретически рассчитанных на основании инкрементов поглощения воды функциональными группами полимеров при условии их полной доступности по методу [3]. Это означает, что у реальных сополимеров большое число полярных групп недоступно для молекул воды. Нами был рассчитан фактор недоступности z , представляющий собой отношение количества воды, поглощенной фактически сополимером, к количеству воды, рассчитанному по инкрементам отдельных полярных групп [4]. Величина z во всей области относительного давления пара воды p/p_s , значительно <1 . Для сополимера АК-МА, содержащего 20% АК, z с давлением пара не изменяется, а для сополимера, содержащего 80% АК, в определенной области p/p_s , величина z с давлением пара уменьшается. Это указывает на уплотнение структуры сополимера при сорбции воды и уменьшение вследствие этого числа доступных полярных групп.

2. Все изотермы упираются в ось ординат, что характерно для ограниченно набухающих полимеров. Количество воды, поглощенной 1 г полимера при $p/p_s = 1$, отвечает максимальной степени набухания образцов при 298 К.

3. Изотермы сорбции воды некоторыми сополимерами имеют необычную форму. Так, для образцов, содержащих 20% АК, изотермы сорбции имеют форму S-образных кривых, наблюдающихся при сорбции паров неинертных растворителей полимерами [5]. При увеличении содержания АК в сополимере изотермы приобретают ступенчатый вид. Это было показано в работе [6]. Аналогичный вид имеют изотермы сорбции воды на образцах, представляющих композиции на основе ПАК и мочевино-формальдегидного полимера [7]. Такой ступенчатый вид изотерм сорбции с горизонтальным участком, по-видимому, обязан присутствию в системе ПАК, которая в процессе сорбции изменяет конформацию. Это прежде всего сказывается на кинетике сорбции паров воды (рис. 2).

Как правило, количество сорбированной воды во времени постепенно увеличивается и достигает постоянного равновесного значения (кривая 1). Это отвечает S-образным изотермам. Кривая кинетики сорбции, соответствующая горизонтальным участкам изотерм (кривая 2), имеет совер-

шенно другую форму: вначале сорбция резко возрастает во времени, а затем происходит самопропризвольная десорбция и равновесное количество сорбированной воды отвечает точкам на горизонтальном участке изотерм. Такой тип кинетических кривых сорбции наблюдали ранее [8]. Их связывают с уплотнением структуры полимера, происходящим под влиянием сорбированного вещества, которое, пластифицируя полимер, переводит его в высокоэластическое состояние и облегчает объемную усадку [9]. По-видимому, вода пластифицирует сополимеры, содержащие большое количество АК, и вызывает уплотнение их структуры. Интересно, что при сорбции воды на образцах самой ПАК на изотермах отсутствуют горизонтальные участки [1].

Специфика АК проявляется в характере концентрационной зависимости теплоты разбавления, которая для сополимеров, содержащих большие количества АК, выражается кривой с двумя максимумами.

Было показано, что для ПАК, находящейся в Н-форме, превалирует гидрофобная гидратация [1]. Гидрофобность еще в большей степени выражена у сополимеров АК и акрилатов, в результате молекулы воды сильнее взаимодействуют друг с другом, в связи с чем вода сорбируется не в виде отдельных молекул, а в виде кластеров. Об этом свидетельствует рассчитанная нами по методике [10] функция кластеризации для сополимера МА-АК. Размер кластеров воды закономерно возрастает по мере увеличения содержания МА в сополимере.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости энергии Гиббса, энталпии и энтропии взаимодействия сopolимеров МА-АК и MMA-АК с водой. Поскольку все сополимеры набухают в воде ограниченно, все параметры определены в области составов, с весовой долей полимера $\omega_2 > 0.7$. Для всех систем наблюдается единичная закономерность. Кривые концентрационной зависимости Δg_m лежат в отрицательной области и вторая производная $\frac{\partial^2 g}{\partial \omega_2^2} > 0$, т.е. системы термодинамически устойчивы [11] и их устойчивость уменьшается по мере увеличения содержания МА или MMA в сополимере. Для всех сополимеров АК-ММА Δh_m во всей области составов отрицательна, и по мере повышения содержания АК значения Δh_m уменьшаются. Для сополимера АК-МА при содержании МА 80% $\Delta h_m > 0$.

Особый интерес представляют изменения энтропии. Для сополимеров МА и АК, которые при 298 К находятся в высокоэластическом состоянии, $\Delta s_m > 0$, т.е. процесс взаимодействия с водой сопровождается разрушением структуры поли-

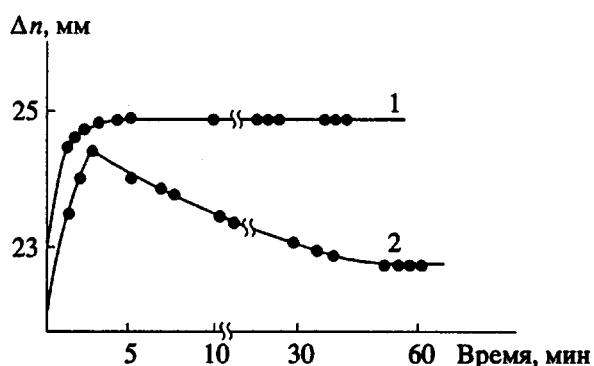


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции паров воды сополимером АК-МА состава 50 : 50 при $p/p_s < 0.4$ (1) и $0.4 < p/p_s < 0.8$ (2). Δn – удлинение спирали.

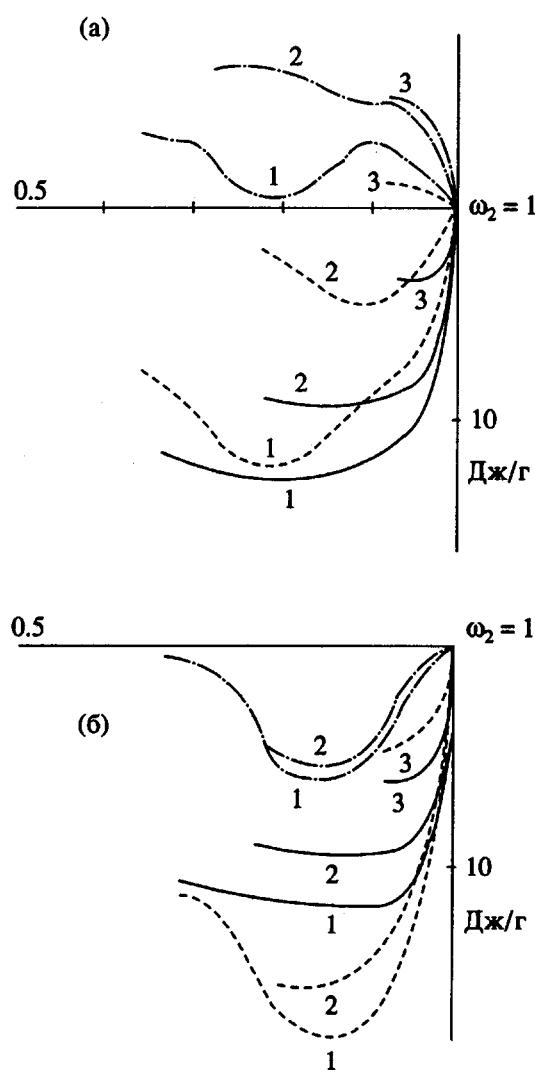


Рис. 3. Термодинамические параметры смешения с водой сополимеров АК-МА (а) и АК-MMA (б) состава 80 : 20 (1), 50 : 50 (2) и 20 : 80 (3). Сплошные кривые – Δg_m , штриховые – Δh_m и штрихпунктирные – $T\Delta s_m$.

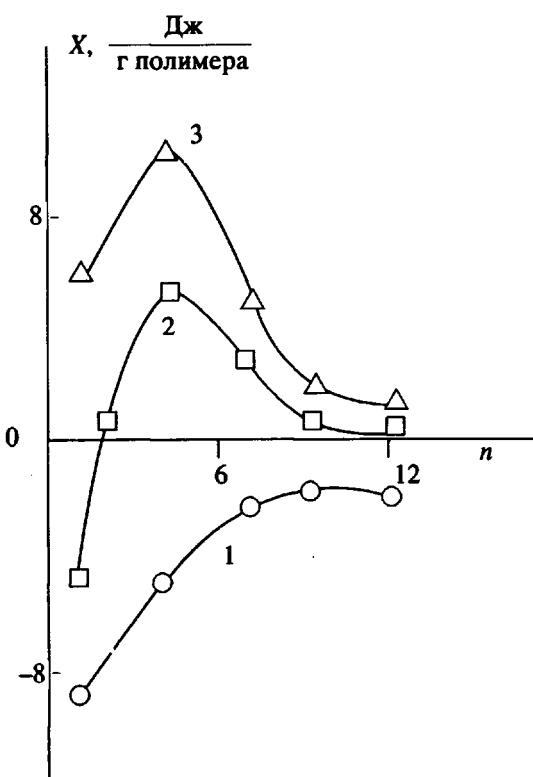


Рис. 4. Зависимость термодинамических параметров смешения Δg_m (1), Δh_m (2) и $T\Delta s_m$ (3) сополимера с водой от числа групп CH_2 в молекуле алкилакрилата.

мера. Для сополимеров АК и ММА, находящихся при 298 К в стеклообразном состоянии, $\Delta s_m < 0$, что обычно связано с рыхлой упаковкой полимерных стекол [9]. Эти результаты указывают на то, что процесс набухания в воде сополимеров, содержащих небольшие по размерам углеводородные заместители, происходит за счет энергетических взаимодействий, т.е. при отрицательной энталпии смешения. Для сополимеров АК и МА, находящихся в условиях опыта в высокоэластическом состоянии, $\Delta s_m > 0$, что также способствует отрицательным значениям Δg_m . Для сополимеров АК и ММА, находящихся в стеклообразном состоянии, отрицательные значения Δs_m не благоприятствуют взаимодействию с водой.

С увеличением размера алкильного радикала в акрилатах взаимодействие сополимеров с водой резко уменьшается. Они сорбируют пары воды в количестве, на порядок меньшем, чем аналогичные по составу сополимеры АК с МА или с MMA. Небольшое термодинамическое средство этих сополимеров к воде проявляется в неболь-

ших абсолютных величинах Δg_m , которые, как видно из рис. 4, закономерно уменьшаются с ростом числа групп $-\text{CH}_2-$ в радикале алкилакрилата и стремятся к нулю. Энталпия и энтропия взаимодействия с водой с увеличением числа групп $-\text{CH}_2-$ изменяются по кривым с максимумом, что свидетельствует об одновременном влиянии двух факторов: увеличение числа групп $-\text{CH}_2-$ приводит к возрастанию энергии, необходимой для раздвижения алкильных радикалов, что сопровождается ростом положительных значений Δh_m и Δs_m ; увеличение алкильного радикала способствует росту гидрофобной гидратации, что должно сопровождаться повышением отрицательного вклада в Δh_m и Δs_m , поэтому их положительные значения уменьшаются и, как Δg_m , стремятся к нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сафонов А.П., Тагер А.А., Клюжин Е.С., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 700.
- Клюжин Е.С., Куликова А.Е., Лисовцев В.В., Валежная Т.А., Курилова В.А., Потапов В.Н. // Пласт. массы. 1985. № 5. С. 10.
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Мир, 1976.
- Белокурова А.П., Чалых А.Е., Комарова Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1071.
- Тагер А.А., Цилипогтина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
- Адамова Л.В., Тагер А.А., Клюжин Е.С., Куликова А.Е. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Водорасстворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 108.
- Литманович А.А., Паписов И.М., Баличевская Л.К. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Водорасстворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 167.
- Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978.
- Zimm B., Lundberg I. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. No. 4. P. 425.
- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

Thermodynamics of Interaction Between Water and Copolymers of Acrylate and Acrylic Acid

L. V. Adamova*, E. S. Klyuzhin**, A. P. Safronov*, N. T. Nerush*, A. A. Tager*

*Gor'kii State University, Ural, Pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

**Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology, Dzerzhinsk, Nizhnii Novgorod Region, 606006 Russia

Abstract – The thermodynamics of swelling of acrylate-acrylic acid copolymers in water has been studied for acrylates of different chemical nature. Kinetic and equilibrium properties of water vapor sorption, as well as the values of factor of inaccessibility of copolymer polar groups for water molecules calculated by the method of group contributions, testify that the polymer structure becomes more close during the sorption. Because copolymers are hydrophobic, they absorb water in cluster form. For acrylic acid–methyl methacrylate and acrylic acid–methacrylate copolymers the thermodynamic stability of aqueous solutions rises with increasing acrylic acid content, which is accompanied by the increase in negative enthalpy Δh_m values. For copolymers in a high-elasticity state $\Delta s_m > 0$, while for glassy copolymers $\Delta s_m < 0$. The dependences of Δh_m and Δs_m on the alkyl radical size have maximum, Δg_m falls sharply with the increase in number of methylene groups, while all thermodynamic parameters tend zero.