

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛАКРИЛАТА

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

\*Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

Поступила в редакцию 01.12.92 г.

Изучены термодинамические параметры растворения в воде сополимеров акриловой кислоты и метилакрилата разного состава, находящихся в исходном состоянии (Н-форме) и ионизированной Na-форме. Показано, что с увеличением содержания акриловой кислоты в молекулах сополимеров возрастают экзотермические эффекты процесса растворения и абсолютные значения энергий Гиббса. Нейтрализация карбоксильных групп сополимеров раствором NaOH приводит к увеличению на порядок энталпий их смешения с водой и к возрастанию термодинамической устойчивости образующихся растворов. При этом энтропии смешения с водой ионизированных сополимеров практически равны нулю, т.е. упорядоченность образующихся в растворе структур мало отличается от структуры исходных компонентов.

Полиакриловая кислота (ПАК) любой молекулярной массы, находящаяся в Н-форме, растворяется в воде. Низкомолекулярные образцы растворяются эндотермически; с увеличением ММ наблюдается экзотермическое растворение, и отрицательные значения энталпии смешения закономерно возрастают по мере роста ММ. При этом во всех случаях на кривых концентрационной зависимости  $\Delta h_m = f(\omega_2)$  обнаружена аномалия, состоящая в дополнительных максимумах и минимумах, которые никогда не наблюдали ранее при растворении полимеров различной химической природы [1]. Поскольку дополнительные экстремумы у всех образцов независимо от ММ наблюдаются в одной и той же области концентраций ( $\omega_2 \approx 0.7$ ), мы склонны считать, что это связано с кооперативным конформационным переходом в ПАК.

Сополимеры акриловой кислоты с алкилакрилатами различного химического строения, находящиеся в Н-форме, при комнатной температуре в воде не растворяются, а только ограниченно набухают, причем и для них обнаружены дополнительные экстремумы на кривых  $\Delta h_m = f(\omega_2)$ . Одновременно с этим на изотермах сорбции воды на сополимерах в Н-форме наблюдаются горизонтальные участки, которые, по-видимому, также связаны с конформационным переходом достаточно длинных отрезков ПАК [2].

С повышением степени ионизации ПАК резко увеличивается ее термодинамическое сродство к воде, обусловленное резким возрастанием отрицательных значений энталпий смешения, что свидетельствует об образовании в растворе комплексов ПАК-вода [3]. Это должно сказываться и на растворимости сополимеров акриловой ки-

слоты (АК) с алкилакрилатами, находящимися в Na-форме. Настоящая работа посвящена определению термодинамических параметров взаимодействия с водой сополимеров метилакрилата (МА) и АК, находящихся в ионизированной Na-форме.

Сополимеры получали радикальной полимеризацией в растворе изопропилового спирта при 343 К в присутствии перекиси бензоила. Состав сополимеров варьировали, изменяя соотношение мономеров в реакционной смеси, и оценивали по значению кислотного числа [2]. Карбоксильные группы исходных сополимеров, находящихся в Н-форме, нейтрализовали обработкой раствором NaOH до образования полной солевой формы полимера (Na-форма).

На всех образцах была изучена последовательная изотермическая сорбция паров воды. Использовали весовой вариант метода сорбции с высокочувствительными кварцевыми спиралями. Изотермы сорбции выражали в координатах  $x/m = f(p/p_s)$ , где  $x$  – количество паров воды, поглощенных навеской сополимера  $m(r)$ , и  $p/p_s$  – относительное давление паров воды. Энталпию разбавления определяли калориметрически. На основании этих данных рассчитывали средние энергии смешения Гиббса  $\Delta g_m$  и средние энталпии смешения  $\Delta h_m$ . Подробно методики расчета изложены в работах [1 – 4].

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды на образцах сополимеров АК-МА разного состава, находящихся в Na-форме. Они имеют вид вогнутых к оси  $x/m$  кривых, и для них не наблюдается никаких аномалий, обнаруженных для этих же сополимеров в исходной Н-форме [2]. При увеличении  $p/p_s$  значения  $x/m$  резко

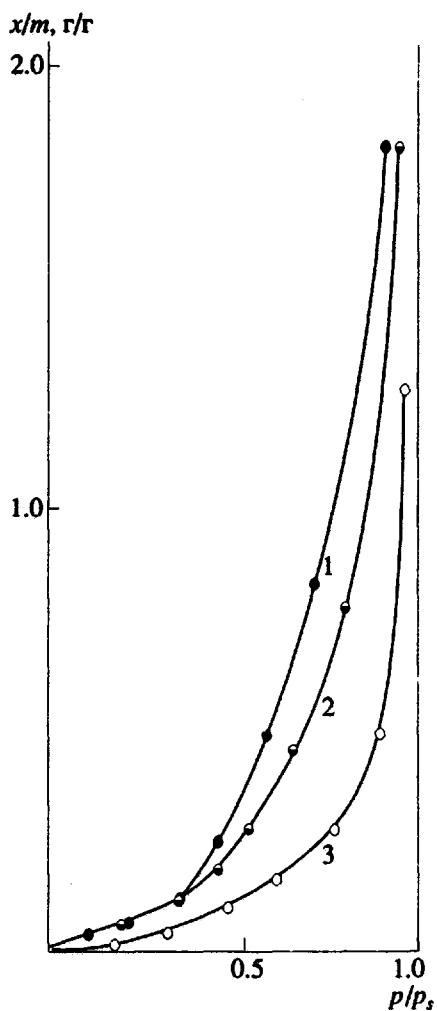


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды образцами сополимеров АК : МА в Na-форме состава 80 : 20 (1), 50 : 50 (2) и 20 : 80 (3).

возрастают, и изотермы асимптотически стремятся к бесконечности, т.е. наблюдается полная взаимная смешиваемость сополимеров с водой.

На рис. 2а представлена концентрационная зависимость  $\Delta g_m = f(\omega_2)$  для образцов ионизированных сополимеров. Для них во всей области концентраций  $\Delta g_m < 0$  и зависимость ее от  $\omega_2$  выражаетя вогнутыми кривыми, т.е.  $\frac{\partial^2 g}{\partial \omega_2^2} > 0$ . Это означает, что все системы термодинамически устойчивы.

Для сравнения на рис. 2б приведены зависимости  $\Delta g_m = f(\omega_2)$  для этих же сополимеров, находящихся в Н-форме. Системы устойчивы только до массовой доли, отвечающей равновесному набуханию. По мере увеличения содержания АК в сополимере область устойчивости расширяется, и значения  $\Delta g_m$  становятся более отрицательными. Однако даже у образца, содержащего 80% АК,  $\Delta g_m$  достигает значения ~12 Дж/г,

в то время как растворение в воде этого же сополимера в Na-форме сопровождается изменением энергии Гиббса, достигающим значения ~65 Дж/г.

Водный раствор сополимера, содержащего 80% АК и находящегося в Н-форме, устойчив при  $\omega_2 > 0.5$ . Это отвечает его фазовой диаграмме, представленной на рис. 3, которая получена методом точек помутнения. Пограничная кривая является бинодалью с верхней критической температурой растворения (ВКТР). Из положения бинодали следует, что при 298 К в области составов  $\omega_2 > 0.15$  образуется однофазный гомогенный термодинамически устойчивый раствор, который, однако, менее устойчив, чем раствор аналогичного сополимера в Na-форме.

На рис. 2в и 2г представлена концентрационная зависимость средних энталпий смешения с водой сополимеров АК-МА трех составов. Сополимеры в Н-форме, содержащие 20 и 50% АК, ограниченно набухают в воде. Первый из них набухает эндотермически, второй – экзотермически. Сополимер, содержащий 80% АК, в воде растворяется при 298 К также экзотермически в более широкой области составов, и для него наблюдается вогнутая кривая зависимости  $\Delta h_m = f(\omega_2)$ ,

т.е.  $\frac{\partial^2 h}{\partial \omega_2^2} < 0$ . Это характерно, согласно Пригожину, для систем с ВКТР [5], и было ранее обнаружено для растворов полимеров, обладающих ВКТР [6].

Все сополимеры в Na-форме полностью растворяются в воде со значительно большим экзотермическим эффектом, который заметно возрастает по мере увеличения содержания звеньев АК. Такие большие экзотермические эффекты были обнаружены только для растворов, в которых образуются комплексы между молекулами полимера и растворителя. Это было показано для растворов поливинилазолов в донорных и акцепторных растворителях [7], для водных растворов поливинилацолов и поливинилкапролактама [8, 9]. В данном случае комплексы образуются, по-видимому, между отрицательно заряженными ионами сополимеров и молекулами воды.

Все это свидетельствует о том, что слабо диссоциирующие карбоксильные группы, содержащиеся в сополимерах в Н-форме, не могут обеспечить растворимость последних в воде. При обработке сополимеров водным раствором NaOH появляются хорошо диссоциирующие группы, способные к образованию сильных водородных связей с водой. Очень интересным представляется тот факт, что для всех ионизированных сополимеров двумя независимыми методами получены значения  $\Delta g_m$  и  $\Delta h_m$ , практически совпадающие друг с другом (рис. 2а и 2в). Из близости значений  $\Delta g_m$  и  $\Delta h_m$  следует, что

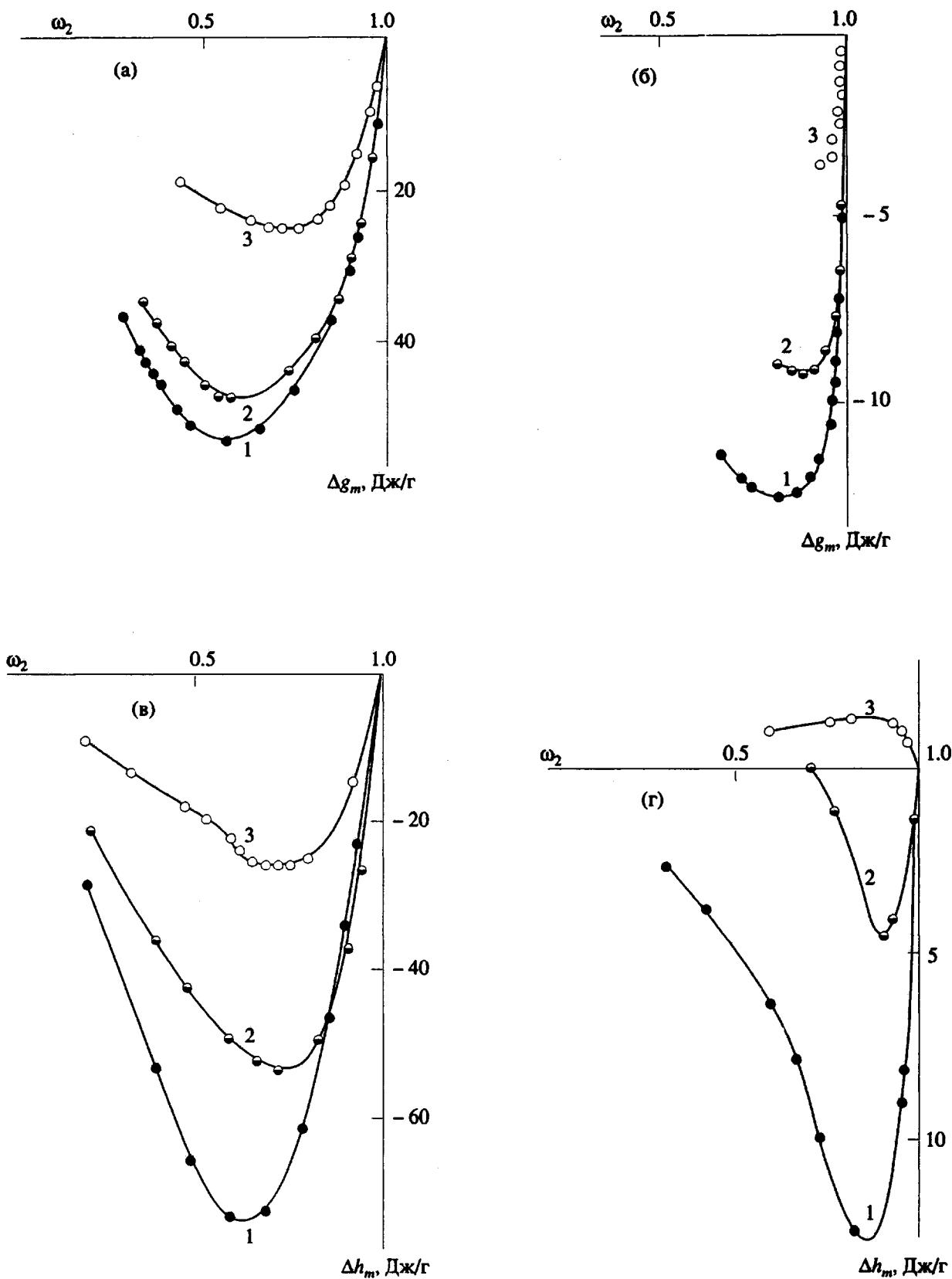


Рис. 2. Концентрационная зависимость средних энергий смешения Гиббса  $\Delta g_m$  (а, б) и средних энталпий смешения  $\Delta h_m$  (в, г) для систем вода–сополимер АК : МА состава 80 : 20 (1), 50 : 50 (2) и 20 : 80 (3). а, в – Na-форма, б, г – H-форма сополимеров.

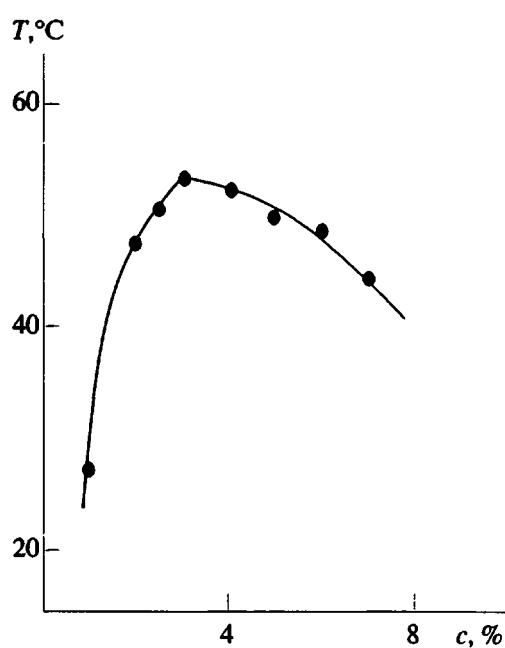


Рис. 3. Диаграмма состояния системы сополимер АК : МА (80 : 20)-вода.

величины  $T\Delta S_m$ , рассчитанные по уравнению  $\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta S_m$ , близки к нулю. Отсутствие изменения энтропии при комплексообразовании наблюдается достаточно часто [10], и это не означает, что структура компонентов не изменяется. Несомненно, структура воды и сополимеров разрушается и в растворе образуется новая струк-

тура, которая по степени упорядоченности мало отличается от структуры исходных компонентов, но она значительно более прочная, что подтверждают большие значения экзотермических эффектов растворения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сафонов А.П., Тагер А.А., Клюжин Е.С., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 700.
- Адамова Л.В., Клюжин Е.С., Сафонов А.П., Неруш Н.Т., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7.
- Тагер А.А., Адамова Л.В., Сафонов А.П., Клюжин Е.С., Жигалова Е.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 10.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978.
- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
- Сафонов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
- Тагер А.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 67.
- Сафонов А.П., Тагер А.А., Шарина С.В., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
- Тагер А.А., Сафонов А.П., Шарина С.В., Галаев И.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 529.
- Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.

## The Water Dissolution Thermodynamic Parameters of Acrylic Acid–Methylacrylate Copolymers

A. A. Tager\*, E. S. Klyuzhin\*\*, L. V. Adamova\*, and A. P. Safronov\*

\*Ural State University, Lenin Pr., 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

\*\*Kargin Research Institute for Chemistry and Technology of Polymers, Dzerzhinsk, 606006 Russia

**Abstract** – The water dissolution thermodynamic parameters have been determined for the acrylic acid–methylacrylate copolymers of different composition, in both the original (H-) and ionized (Na-) form. An increase in the acrylic acid content of copolymer molecules is shown to enhance the exothermic effects of the dissolution process and to increase the absolute Gibbs energies. The NaOH neutralization of the copolymer carboxyl groups causes their water mixing enthalpies to rise by an order of magnitude and increases the thermodynamic stability of the resulting solution. Meanwhile, the water mixing entropies of the ionized copolymers are virtually nil, i.e. the degree of ordering in the structures formed in the solution is little different from that of the starting components.