

УДК 541.64:547.583:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА *n*-МЕТАКРИЛОИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ, ПРОЦЕССА ЕЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПОЛИ-*n*-МЕТАКРИЛОИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В ОБЛАСТИ 0—500 К

Лебедев Б. В., Лебедев Н. К., Кипарисова Е. Г., Есаян К. А., Голова Л. К., Америк Ю. Б.

Калориметрически изучены термодинамические свойства *n*-метакрилооксибензойной кислоты и поли-*n*-метакрилооксибензойной кислоты в области 0—500 К. Измерена теплоемкость C_p° , температуры и энталпии физических переходов, определены энталпии сгорания и полимеризации *n*-метакрилооксибензойной кислоты. По полученным данным вычислены функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ мономера и полимера для области 0—330 К, а также ΔH_c° , ΔH_f° , ΔS_f° и ΔG_f° этих веществ при стандартных T и p . Для области 0—500 К рассчитаны энталпия, энтропия и энергия Гиббса полимеризации *n*-метакрилооксибензойной кислоты в массе при $p = 101,325$ кПа для различных физических состояний мономера и полимера. Оценена верхняя предельная температура процесса.

В работах [1, 2] опубликованы результаты кинетических исследований полимеризации *n*-метакрилооксибензойной кислоты (МАОБК). Термодинамические параметры этого процесса, свойства мономера и образующейся поли-*n*-метакрилооксибензойной кислоты (ПМАОБК) — гребнеобразного полимера [3] не изучены. Цель данной работы — калориметрическое изучение термодинамических свойств МАОБК, ПМАОБК и термодинамических параметров процесса полимеризации МАОБМ → ПМАОБК в широкой области температуры при нормальном давлении.

МАОБК готовили по методике, описанной в работе [1]. По данным ГЖХ, применявшихся в образце МАОБК не обнаружено. Часть полученной МАОБК использовали для синтеза ПМАОБК. Полимеризацию МАОБК проводили в диоксане в присутствии перекиси бензоила. ПМАОБК дважды переосаждали из растворов в диоксане дистилловым эфиром и высушивали до постоянной массы; $M_v = 3 \cdot 10^5$ (растворителем служил диоксан, вязкость растворов измеряли при 293 К).

Найдено (вес.%) для МАОБК: С 63,95; Н 5,24; О 30,81; для ПМАОБК: С 62,41; Н 5,23; О 32,23; вычислено для мономера и полимера: С 64,07; Н 4,89; О 31,04.

По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-2,0; режим: 36 кВ; 20 мА; Си K_α), полимер аморфный.

Для измерения теплоемкости C_p° в области 10—350 К использовали адиабатический вакуумный калориметр [4]. Использованные аппаратура и методика позволяют получать значения C_p° веществ в твердом и жидким состояниях с точностью 0,5% в интервале 10—30 К и 0,3% в области 30—350 К, измерять температуры физических переходов с погрешностью 0,01 К, энталпии переходов — до 0,3%.

Для изучения термического поведения мономера и полимера в области 330—500 К и измерения температур и энталпий физических превращений применяли микрокалориметр ДСМ-2 (масса образцов исследуемых веществ $5 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость сканирования $\sim 0,1$ К·с $^{-1}$, эталон — бензойная кислота марки К-2). Конструкция ДСМ-2 и методика исследования описаны в работе [5].

Энталпию полимеризации МАОБК измеряли непосредственно в изотермическом калориметре кипения [6]. В специальных опытах установлено, что погрешность измерения энталпий процессов полимеризации в этом калориметре составляет обычно $\pm 1\%$.

Изменение внутренней энергии ΔU_v при сгорании мономера измеряли в изотермическом калориметре с бомбой [7]. Калибровку калориметра проводили по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_v = -26\,443$ Дж·г $^{-1}$), полученной из ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Энергетический эквивалент калориметра $W = (75\,797 \pm 12)$ Дж· \cdot Ом $^{-1}$ — средний результат 10 определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). После каждого сжигания проводили анализ продуктов сгорания на CO₂ и CO. Точность анализа на CO₂ 0,05%, чувствительность анализа на CO $6 \cdot 10^{-9}$ кг.

Теплоемкость. Теплоемкость C_p° МАОБК и ПМАОБК измеряли в области 10–350 К. Масса изученного образца мономера $4,2351 \cdot 10^{-3}$ кг, полимера $3,8978 \cdot 10^{-3}$ кг. Теплоемкость их всюду составляет $\sim 55\%$ от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В семи сериях измерений для МАОБК получено 94 значения C_p° , в 19 сериях для ПМАОБК – 89 значений C_p° . Разброс точек C_p° около соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ при $T < 50$ К в пределах 0,5%, при $T > 50$ К не превышает в основном 0,2%. Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рис. 1. Видно, что $C_p^\circ = f(T)$ мономера и полимера плавно увеличиваются с ростом температуры. Кривые $C_p^\circ = f(T)$ пересекаются при 17 и 280 К, причем в области

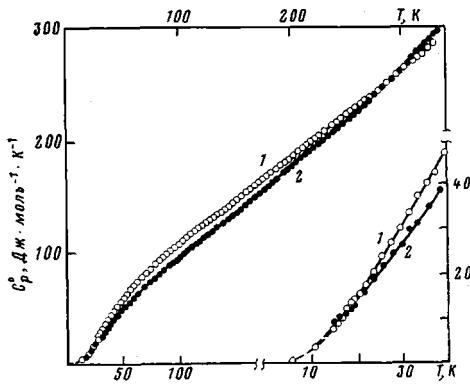


Рис. 1

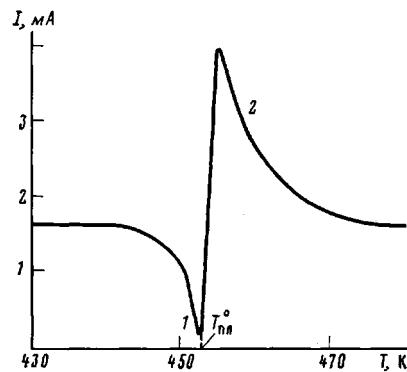


Рис. 2

Рис. 1. Теплоемкость кристаллической МАОБК (1) и стеклообразной ПМАОБК (2)
Рис. 2. Термограмма МАОБК, показывающая эндотермический (плавление) (1) и экзотермический пики (полимеризация МАОБК) (2)

17–280 К C_p° мономера больше, чем у полимера, а при $T < 17$ и $T > 280$ К, наоборот, C_p° полимера больше, чем у мономера. В остальном C_p° МАОБК и ПМАОБК не имеют каких-либо особенностей.

Температуры и энталпии физических переходов. При нагревании МАОБК от 350 до 500 К в процессе изучения ее на ДСМ-2 в интервале 440–470 К наблюдали одновременно протекающие процессы плавления и полимеризации мономера, которым на термограмме (рис. 2) соответствует эндотермический и экзотермический эффекты. Видно, что конец плавления и начало полимеризации разделить невозможно. При охлаждении и повторном нагревании образца в той же области температуры на термограмме отсутствовали эндо- и экзоэффекты. Это связано, очевидно, с полной или практически полной полимеризацией МАОБК в процессе первого нагрева. Опыты с тремя образцами МАОБК дали одинаковые результаты. По данным трех термограмм, тепловой эффект Q , представляющий собой сумму энталпий плавления $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ и полимеризации $\Delta H_\text{п}^\circ$ МАОБК, найден равным $-(22,73 \pm 0,01)$ кДж·моль $^{-1}$. По нашим калориметрическим данным, $\Delta H_\text{п}^\circ$ МАОБК в массе с образованием аморфной ПМАОБК получена равной $-(56,7 \pm 1,4)$ кДж·моль $^{-1}$. Подстановкой численных значений Q и $\Delta H_\text{п}^\circ$ в уравнение $Q = \Delta H_\text{п}^\circ + \Delta H_{\text{пл}}^\circ$ нашли $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = -(34 \pm 1,4)$ кДж·моль $^{-1}$. Температуру плавления МАОБК приняли равной (455 ± 1) К (рис. 2). Энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}^\circ = (75 \pm 3)$ Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ вычислена по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ и $T_{\text{пл}}^\circ$.

При нагревании образца ПМАОБК от 350 до 500 К в процессе изучения его на ДСМ-2 в интервале 440–460 К наблюдали эндотермический эффект. При последующих охлаждениях и нагреваниях этот эффект отсутствовал. По-видимому, указанный эффект был обусловлен наличием кристаллов, образовавшихся при частичной кристаллизации боковых

Таблица 1

Термодинамические функции МАОБК
($M=206,20$)

| T, K | C_p° , Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж·моль $^{-1}$ | $S^{\circ}(T)$, Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $-\frac{[G^{\circ}(T)]}{[H^{\circ}(0)]}$ | T, K | C_p° , Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж·моль $^{-1}$ | $S^{\circ}(T)$, Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $-\frac{[G^{\circ}(T)]}{[H^{\circ}(0)]}$ |
|------|---|---|--|--|------|---|---|--|--|
| | | | | | | | | | |
| 5 | 0,5 | 0,0006 | 0,1551 | 0,0002 | 100 | 109,0 | 5,638 | 98,60 | 4,222 |
| 10 | 3,6 | 0,0093 | 1,235 | 0,00305 | 120 | 124,3 | 7,97 | 119,8 | 6,408 |
| 15 | 9,3 | 0,0408 | 3,712 | 0,01482 | 140 | 139,1 | 10,61 | 140,1 | 9,009 |
| 20 | 15,8 | 0,1026 | 7,219 | 0,04177 | 160 | 153,6 | 13,54 | 159,7 | 12,01 |
| 25 | 24,1 | 0,2022 | 11,63 | 0,08850 | 180 | 168,5 | 16,76 | 178,6 | 15,39 |
| 30 | 32,0 | 0,3423 | 16,71 | 0,1591 | 200 | 183,5 | 20,28 | 197,1 | 19,15 |
| 40 | 47,3 | 0,7393 | 28,03 | 0,3819 | 250 | 220,8 | 30,39 | 242,1 | 30,14 |
| 50 | 60,9 | 1,283 | 40,10 | 0,7223 | 298 | 257,9 | 41,90 | 284,1 | 42,81 |
| 60 | 73,3 | 1,956 | 52,34 | 1,184 | 300 | 259,5 | 42,38 | 285,7 | 43,34 |
| 80 | 92,5 | 3,622 | 76,17 | 2,472 | 330 | 284,8 | 50,55 | 311,7 | 52,30 |

Таблица 2

Термодинамические функции ПМАОБК в стеклообразном состоянии *

| T, K | C_p° , Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж·моль $^{-1}$ | $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $-\frac{[G^{\circ}(T)]}{[H^{\circ}(0)]}$ | T, K | C_p° , Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж·моль $^{-1}$ | $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, Дж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ | $-\frac{[G^{\circ}(T)]}{[H^{\circ}(0)]}$ |
|------|---|---|---|--|--------|---|---|---|--|
| | | | | | | | | | |
| 5 | 0,4812 | 0,0006 | 0,1601 | 0,0002 | 100 | 96,50 | 4,846 | 85,48 | 3,702 |
| 10 | 3,800 | 0,0097 | 1,284 | 0,00314 | 120 | 112,0 | 6,932 | 104,5 | 5,602 |
| 15 | 9,330 | 0,0419 | 3,813 | 0,01533 | 140 | 126,9 | 9,315 | 122,8 | 7,876 |
| 20 | 15,15 | 0,1029 | 7,286 | 0,04278 | 160 | 142,9 | 12,01 | 140,8 | 10,51 |
| 25 | 21,70 | 0,1951 | 11,37 | 0,08917 | 200 | 175,5 | 18,37 | 176,1 | 16,85 |
| 30 | 27,63 | 0,3184 | 15,85 | 0,1571 | 250 | 216,5 | 28,16 | 219,6 | 26,75 |
| 40 | 40,05 | 0,6565 | 25,49 | 0,3631 | 298,15 | 258,9 | 39,60 | 261,5 | 38,33 |
| 50 | 49,95 | 1,107 | 35,49 | 0,6681 | 300 | 260,6 | 40,08 | 263,0 | 38,81 |
| 60 | 60,87 | 1,661 | 45,57 | 1,073 | 330 | 293,4 | 48,38 | 289,3 | 47,10 |
| 80 | 79,93 | 3,076 | 65,80 | 2,188 | | | | | |

* В расчете на 1 моль повторяющихся звеньев ($M=206,20$).

групп полимера $\text{---C---O---}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---COOH}$, имевшей место при осаждении

его из раствора в диоксане. Это предположение согласуется, например, с наблюдениями авторов работы [8]. Отсутствие эффекта при последующих нагреваниях образца указывает на то, что, по-видимому, кристаллизации упомянутых боковых групп в блоке ПМАОБК не происходит.

Во всех опытах при нагревании полимера наблюдали его расстеклование, которое происходило в очень широком интервале температур 280–410 К. Температура стеклования $T_c^{\circ}=316$ К найдена по графику зависимости энтропии полимера от температуры. По данным, приведенным в работе [3], $T_c^{\circ}=383$ К. Расхождение в значениях T_c° связано, по-видимому, с различием способов определения их температур стеклования.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 1 и 2) C_p° МАОБК и ПМАОБК экстраполировали от 10 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^{\circ}=nD(\theta/T)$, где D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и θ – специально подобранные параметры. Для МАОБК $n=4$, $\theta=88,4$ К, а для ПМАОБК – 6 и 90 соответственно. С этими параметрами уравнение описывает экспериментальные значения C_p° мономера с точностью ~1% в интервале 10–20 К. При расчете функций принимали, что оно воспроизводит C_p° МАОБК и ПМАОБК при $T < 10$ К с той же точностью. Методика расчета функций аналогична описанной в работе [9].

Таблица 3

Термохимические параметры кристаллической МАОБК и стеклообразной ПМАОБК при 298,15 К и $p=101,325$ кПа

| Вещество | $-\Delta H_c^\circ$ | $-\Delta H_f^\circ$ | $-G_f^\circ$ | ΔS_f° Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ |
|----------|---------------------|---------------------|--------------|--|
| | кДж·моль $^{-1}$ | | | |
| МАОБК | 4960,6 \pm 1,7 | 798 \pm 2 | 610 \pm 3 | 628 \pm 2 |
| ПМАОБК | 5017,3 \pm 3,1 | 854 \pm 3 | 660 \pm 3 | 651 \pm 2 |

Энталпия полимеризации. Полимеризацию МАОБК проводили в за- паянных ампулах в растворе 1,4-диоксана при 350 К. Инициатором слу- жила перекись бензоила. Было проведено пять опытов. Количество мономера в опытах изменили от $0,2923 \cdot 10^{-3}$ до $0,4585 \cdot 10^{-3}$ кг; мономер растворяли в ~ 5 мл растворителя; количество инициатора варьировали от $0,0008 \cdot 10^{-3}$ до $0,0070 \cdot 10^{-3}$ кг; количество образовавшегося полимера со- ставляло от $0,2311 \cdot 10^{-3}$ до $0,4300 \cdot 10^{-3}$ кг; степень превращения мономера в полимер α определяли весовым методом [6] (она изменялась от 93,8 до 98,4%). При определении α полимер осаждали из реакционной смеси диэтиловым спиртом, подкисленным HCl. В результате получили $\Delta H_a^\circ = -(56,7 \pm 1,4)$ кДж·моль $^{-1}$ (указано среднее отклонение по данным пяти определений); мономер и полимер находились в растворе в 1,4-диоксане. Для определения ΔH_a° МАОБК в массе в том же калориметре измерили энталпии растворения кристаллической МАОБК и стеклообразной ПМАОБК при 350 К. Проводили по три опыта для мономера и полимера. В каждом опыте растворяли $\sim 0,2 \cdot 10^{-3}$ кг вещества в 5 мл растворителя. В результате во всех опытах тепловые эффекты были в пределах 3 Дж. С учетом этого для процесса МАОБК (к) \rightarrow ПМАОБК (с) при 350 К ΔH_a° (к, с) $= -(56,7 \pm 1,4)$ кДж·моль $^{-1}$.

Энталпия сгорания и термохимические параметры образования. МАОБК сжигали в смеси с бензойной кислотой марки К-2. Выполнили шесть определений. Массы МАОБК и бензойной кислоты в опытах изме- нялись от $0,4443_2 \cdot 10^{-3}$ до $0,4817_5 \cdot 10^{-3}$ кг и от $0,4381 \cdot 10^{-3}$ до $0,5123 \cdot 10^{-3}$ кг соответственно. Изменение показаний платинового термометра сопротив- ления составляло от 0,32847 до 0,34886 Ом, количество выделившейся энергии в опытах было (24007,4–26485,1) Дж. Поправки на сгорание бен- зойной кислоты составляли (12636,8–15156,1) Дж; на сгорание хлопчато- бумажной нити, используемой для поджигания вещества, – (33,9–46,9) Дж; на образование раствора азотной кислоты в продуктах сгорания – (4,6–17,2) Дж. Анализ газообразных продуктов сгорания на CO₂ прово- дили после каждого опыта. Отношение масс CO₂ в продуктах сгорания, найденных экспериментально и вычисленных по уравнению реакции сго- рания МАОБК, составляло (99,86–99,22) %. В результате для реакции сго- рания кристаллической МАОБК при 298,15 К и $p=3 \cdot 10^3$ кПа изменение внутренней энергии составило $\bar{\Delta U}_v = -(24051,5 \pm 8,4)$ Дж·г $^{-1}$; указано уд- военное среднеквадратичное отклонение. Полученное значение $\bar{\Delta U}_v$ ис- пользовали для расчета энталпии сгорания ΔH_c° при стандартных T и p по обычной методике [10]. Значение ΔH_c° для стеклообразной ПМАОБК рассчитали по ΔH_c° и ΔH_a° (к, с) МАОБК, используя закон Гесса для процесса МАОБК \rightarrow ПМАОБК при 298,15 К и $p=101,325$ кПа.

По энталпиям сгорания мономера и полимера и абсолютным значени- ям их энтропий вычислили энталпии, энтропии и энергии Гиббса обра- зования указанных соединений при стандартных T и p (табл. 3). Энтро- пия МАОБК при 298,15 К взята из табл. 1; абсолютное значение энтропии ПМАОБК оценено по значениям $S^\circ(298,15) - S^\circ(0)$ (табл. 2) и нулевой энтропии $S_c^\circ(0) = 15$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, принятой равной конфигурационной энтропии S_k° стеклообразного полимера. В свою очередь величина S_k° оце-

¹ к – кристаллический, с – стеклообразный.

Таблица 4

Термодинамические параметры полимеризации МАОБК в массе при $p = 101,325$ кПа

| T, K | Физическое состояние мономера и полимера * | $-\Delta H_p^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | $-\Delta S_p^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ | $-\Delta G_p^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ |
|--------|--|---|--|---|
| 0 | к, с | 55 | -15 | 55 |
| 100 | к, с | 55 | -2 | 55 |
| 200 | к, с | 56 | 5 | 54 |
| 298,15 | к, с | 59 | 8 | 56 |
| 500 | ж, ж | 90 | 85 | 34 |

* ж — жидккий.

нена по значению $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 60 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ — увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера — по уравнению $S_k^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \cdot \ln 1,29$, взятому из работы [11]. Значение $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ найдено графически по результатам изучения ПМАОБК на ДСМ-2. Необходимые для расчетов термохимические константы углерода в форме графита, газообразного кислорода и жидкой воды взяты из работы [12].

Термодинамические параметры полимеризации. По полученным данным вычислены энталпия ΔH_p° , энтропия ΔS_p° и энергия Гиббса ΔG_p° полимеризации МАОБК в массе (табл. 4). Энтропия вычислена по абсолютным значениям энтропий. Значения ΔH_p° при 350 К измерено экспериментально. Для ряда других температур энталпия полимеризации вычислена по формуле Кирхгоффа по данным о ΔH_p° при 350 К и $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ мономера и полимера (табл. 1 и 2). Энергия Гиббса процесса рассчитана по значениям ΔH_p° и ΔS_p° по уравнению Гиббса — Гельмгольца. При 350 К термодинамические параметры полимеризации вычислены по данным оценки термодинамических свойств МАОБК и ПМАОБК по результатам исследований указанных соединений на калориметре ДСМ-2. Как следует из данных табл. 4, ΔG_p° всюду отрицательна. Это означает, что процесс полимеризации МАОБК в массе в исследованной области температуры всюду термодинамически разрешен, а образующийся полимер термодинамически устойчив в отношении деполимеризации. Принимая во внимание численные значения ΔG_p° , можно сделать вывод о практически полном смещении полимерно-деполимерационного равновесия в сторону образования полимера. Основной вклад в ΔG_p° вносит энталпийный фактор, энтропийный фактор $T \Delta S_p^\circ$ всюду мал и лишь для процесса МАОБК (ж) → ПМАОБК (ж) он составляет 36 Дж·моль $^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Небольшие изменения энтропии при превращении кристаллической МАОБК в стеклообразную ПМАОБК обусловлены тем, что энтропии мономера и полимера в указанных физических состояниях близки. Это означает, что макромолекулы ПМАОБК в массе стеклообразного полимера сильно упорядочены, и согласуется с результатами исследования структуры ПМАОБК, опубликованными в работах [3, 8, 13].

Оценка верхней предельной температуры полимеризации МАОБК в жидкоком состоянии с образованием жидкой ПМАОБК методом Дейнтона [14] по значениям ΔH_p° и ΔS_p° при 500 К и $p = 101,325$ кПа приводит к значению $T_b^\circ = 1060$ К. Эта температура, конечно, много выше температуры начала термической деструкции мономера и полимера.

В работе [1] по данным о равновесных концентрациях МАОБК при полимеризации ее в растворе диметилформамида получены значения $\Delta H_p^\circ = -54,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta S_p^\circ = -115 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, средние для области (363–403) К.

Различия энталпий и энтропий процесса, полученных нами и авторами работы [1], связаны только с влиянием физических условий проведения реакции полимеризации на значения указанных величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Америк Ю. Б., Константинов И. И., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2236.
2. Golova L. K., Amerik Yu. B. Makromolek. Chem., 1981, v. 182, p. 1889.
3. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 233.
4. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений: Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
5. Новые научные приборы ДСМ-2. Вестник АН СССР, 1974, № 7, с. 141.
6. Цветкова Л. Я., Лебедев Б. В., Лебедев Н. К. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 3, с. 798.
7. Тельной В. И., Рабинович И. Б., Леонов М. Р., Соловьева Н. В., Грамотеева Н. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 6, с. 1430.
8. Blumstein A., Clough S. B., Patel L., Blumstein R. B., Hsu E. S. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 243.
9. Lebedev B. V., Yevstropov A. A., Kiparisova Ye. G. J. Chem. Thermodynamics, 1981, v. 13, p. 1185.
10. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966, ч. 2, с. 13.
11. Adam G., Gibbs J. U. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
12. Термические константы веществ/Под ред. Глушко Б. П. М.: ВИНИТИ, вып. 1, ч. 1.
13. Blumstein A., Blumstein R. B., Clough S. B., Hsu E. C. Macromolecules, 1975, V. 8, № 1, S. 73.
14. Dainton F. S., Ivin K. J. Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1958, v. 12, № 1, p. 61.

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

Поступила в редакцию
15.VIII.1982

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

THERMODYNAMICS OF *n*-METHACRYLOYLOXYBENZOIC ACID, OF THE PROCESS OF ITS POLYMERIZATION AND OF FORMED POLY-*n*-METHACRYLOYLOXYBENZOIC ACID IN THE 0-500 K RANGE

*Lebedev B. V., Lebedev N. K., Kiparisova Ye. G.,
Yesayan K. A., Golova L. K., Amerik Yu. B.*

Summary

The thermodynamic properties of *n*-methacryloyloxybenzoic acid (MAOBA) and poly-*n*-methacryloyloxybenzoic acid have been studied by calorimetry in the 0-500 K range. The heat capacity C_p° , temperatures and enthalpies of physical transitions were measured; the enthalpies of combustion and polymerization of MAOBA were determined. From these data the functions $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ of the monomer and polymer in the 0-330 K range were calculated as well as ΔH_c° , ΔH_f° , ΔS_f° and ΔG_f° of these compounds for standard T and p . For the 0-500 K range the enthalpy, entropy and Gibbs energy of polymerization of MAOBA in bulk at $p=101.325$ kPa were calculated for various physical states of the monomer and polymer. The upper limit temperature of the process was evaluated.