

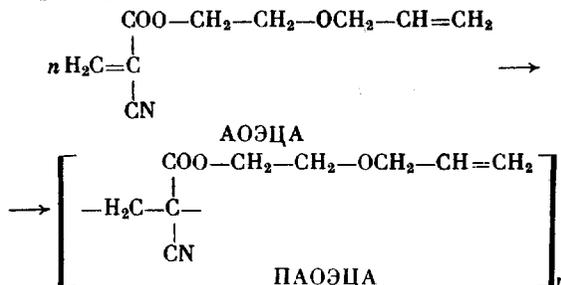
УДК 541.64:536.7

© 1991 г. Т. А. Быкова, Е. Г. Кипарисова, Б. В. Лебедев,
Т. И. Гусева, К. А. Магер, Ю. Г. Гололобов

**ТЕРМОДИНАМИКА АЛЛИЛОКСИЭТИЛ- α -ЦИАНАКРИЛАТА,
ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛУЧАЕМОГО
ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ 0–330 К**

Методами адиабатической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства аллилоксиэтил- α -цианакрилата и полиаллилоксиэтил- α -цианакрилата: изобарная теплоемкость мономера и полимера в области 11–330 К, параметры стеклования и стеклообразного состояния мономера, энергии сгорания мономера и полимера. По полученным экспериментальным данным вычислены термодинамические функции: $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ для области 0–330 К, энтальпия сгорания и термохимические параметры образования ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° . Эти результаты использованы для расчета энтальпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации аллилоксиэтил- α -цианакрилата в массе в области 0–330 К и оценки верхней предельной температуры полимеризации.

Эта работа является продолжением систематических калориметрических исследований цианакрилатов, процессов их полимеризации и образующихся полимеров, первые результаты которых опубликованы в работах [1, 2]. В данной публикации приведены результаты калориметрических исследований термодинамических свойств аллилоксиэтил- α -цианакрилата (АОЭЦА), полиаллилоксиэтил- α -цианакрилата (ПАОЭЦА) и термодинамических параметров процесса



для области 0–330 К.

Мономер получали по методике [3]. Содержание примесей 1,0 мол.% определяли методом ГЖХ (хроматограф «Хром-5Д»; колонка из нержавеющей стали длиной 2 м, диаметром 3 мм; носитель марки X-1150; мономер вводили в виде 10%-ного раствора в хлористом метиле). Строение мономера подтверждено методами ИК- (прибор «UR-20») и ЯМР-спектроскопии (прибор «Bruker WR-200-SY»). Полимер получали анионной полимеризацией мономера по методике [4], очищали переосаждением из ацетона и нитрометана в этанол, после чего сушили в вакууме до постоянного веса. Приведенная вязкость 1%-ного раствора полимера в ацетоне при 293 К 0,24 дл/г. Для ПАОЭЦА найдено (мас.%): С 60,09; Н 5,91; N 7,78; вычислено: С 59,66; Н 6,12, N 7,73. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3,0), изученный образец полимера полностью аморфный.

Для измерения теплоемкости C_p° мономера и полимера в области 11–330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого, методика работы и результаты проверок описаны в работе [5]. Показано, что калориметр и методики работы позволяют получать C_p° веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью ~1% вблизи 10 К, 0,5% в интервале 10–30 К и 0,2% в области 30–330 К.

Изменение внутренней энергии ΔU_v при сгорании АОЭЦА и ПАОЭЦА измеряли в изотермическом калориметре с бомбой. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [6]. Давление кислорода в бомбе $3 \cdot 10^3$ кПа. Калибровку калориметра проводили по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_v = -26\,443$ Дж/г), полученной из ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. В результате установлен энергетический эквивалент калориметра $W = 76\,195 \pm 2$ Дж/Ом — средний результат 10 определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). После каждого сжигания проводили анализ продуктов сгорания на CO_2 и CO . Точность анализа на CO_2 0,04%, чувствительность анализа на CO 6 мг. Надежность работы калориметра проверяли в опытах по определению энтальпии сгорания эталонной янтарной кислоты, полученной из ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Значение ΔH_c° совпало с указанным в паспорте с точностью 0,017%.

Теплоемкость мономера и полимера. Теплоемкость мономера измеряли в области 19–330 К, полимера — в области 11–330 К. Массы исследованных образцов 3,7093 и 2,7474 г соответственно. В 12 сериях измерений для АОЭЦА получили 105 экспериментальных значений C_p° , для ПАОЭЦА в 15 сериях — 115. Разброс экспериментальных точек C_p° около соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ для мономера и полимера $\leq 0,3\%$. Теплоемкость образцов во всей исследованной области температуры составляла не менее 50% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Выявлено, что в изученной области температуры мономер существует в стеклообразном и жидком состояниях, полимер — в стеклообразном. Для использованной аппаратуры обычные приемы кристаллизации жидкостей не привели к кристаллизации АОЭЦА. Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые приведены на рисунке. Видно, что в интервале 160–200 К имеет место расстеклование мономера, а в остальном кривая $C_p^\circ = f(T)$ не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры. Так же увеличивается и теплоемкость полимера.

Параметры стеклообразного состояния мономера. Расстеклование мономера происходило в интервале 40 К. Температуру стеклования $T_c^\circ = 179 \pm \pm 1$ К определяли по зависимости $S^\circ = f(T)$ методом [7]. Увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 80$ Дж/моль·К найдено графически (рисунок, отрезок AB). Полученное значение $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ использовали для оценки конфигурационной энтропии стекла S_k° по формуле Гиббса — Адама [8]

$$S_k^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln(1,29 \pm 0,14) \quad (1)$$

Отсюда $S_k^\circ = 20$ Дж/моль·К. Как показано в работах [9, 10], значение S_k° обычно близко к значению нулевой энтропии стекла $S_c^\circ(0)$ и его можно использовать при оценке абсолютных значений энтропии веществ в стеклообразном состоянии при любых температурах [9].

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций АОЭЦА $C_p^\circ = f(T)$ экстраполировали от 19 до 0 К по методу Келли — Паркса — Хоффмана [11] по уравнению

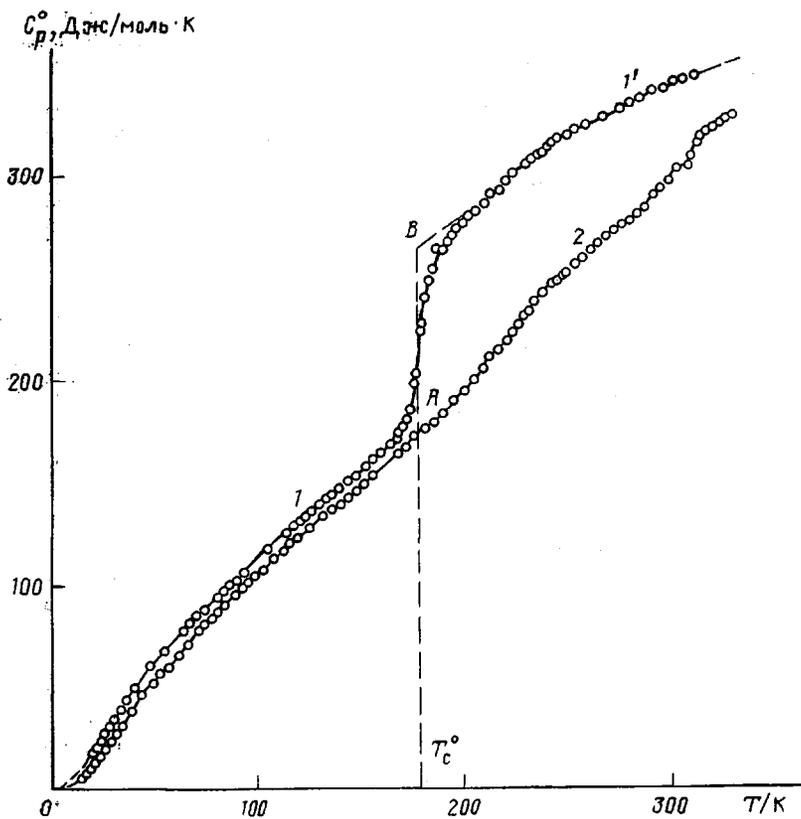
$$C_p^\circ = (aT + b) \cdot C_{p\text{ баз}}^\circ \quad (2)$$

В уравнении (2) C_p° — теплоемкость АОЭЦА; $C_{p\text{ баз}}^\circ$ — базовая теплоемкость (в качестве $C_{p\text{ баз}}^\circ$ использовали экспериментальные данные о теплоемкости этил- α -цианакрилата [1, 2]); T — температура; $a = -0,01007$ и $b = 1,68050$ — подобранные коэффициенты.

При расчете термодинамических функций ПАОЭЦА зависимость $C_p^\circ = f(T)$ для него экстраполировали от 11 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (3)$$

где D — символ функции теплоемкости Дебая; $n = 4$ и $\theta_D = 90,37$ — подобранные параметры. Уравнение (3) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p° полимера в интервале 11–20 К с погрешностью $\pm 1\%$. Принимали, что при $T < 11$ К оно воспроизводит C_p° ПАОЭЦА с той же точностью. Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполнен численным интегрированием зависимости $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ на ЭВМ;



Теплоемкость АОЭЦА (1, 1') и ПАОЭЦА (2). 1, 2 — стеклообразный, 1' — жидкий

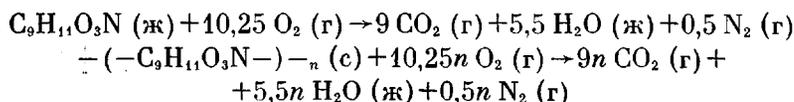
$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ — по значениям $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$. При расчете энтропии стеклообразного мономера принимали S_{κ}° равной его нулевой энтропии. Для полимера значение нулевой энтропии принимали равным нулевой энтропии полиэтил- α -цианакрилата [1, 2]: $S^{\circ}(0) = 16$ Дж/моль·К.

Результаты расчетов термодинамических функций приведены в табл. 1 и 2.

Энтальпии сгорания и термохимические параметры образования. Проведено семь опытов для мономера и восемь для полимера. Мономер сжигали в ПЭ-ампулах, полимер — в смеси с бензойной кислотой в отношении 1:1,3. Энергия сгорания ПЭ измерена в 10 опытах $\Delta U_{\text{в}} = -1303,8 \pm \pm 0,3$ кДж/моль (в расчете на повторяющееся звено ПЭ $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$). Массы образцов составляли 0,3774–0,4827 г для АОЭЦА и 0,5016–0,6725 г для ПАОЭЦА; количество энергии, выделившейся в опытах при сжигании, 10 078–13 214 Дж для АОЭЦА и 12 948–13 125 Дж для ПАОЭЦА.

Отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания АОЭЦА и ПАОЭЦА, составило 99,00–99,20.

Из анализа газообразных продуктов сгорания следует, что сгорание было полным и соответствовало уравнениям для АОЭЦА и ПАОЭЦА соответственно



В скобках указаны физические состояния реагентов: ж — жидкое, с — стеклообразное, г — газообразное.

Среднее значение энергии сгорания $\Delta U_{\text{в}}$ при $3 \cdot 10^3$ кПа для АОЭЦА составило $-4744,2 \pm 2,3$ кДж/моль, для ПАОЭЦА $-4694,9 \pm 0,8$ кДж/моль.

Термодинамические функции аллилксиэтил- α -цианакрилата
($M = 181,191$)

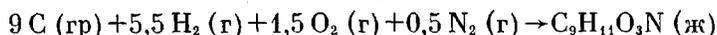
T, K	C_p^0 , Дж/моль·К	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T)$, Дж/моль·К	$-[G^0(T) - H^0(0)]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0,4848	0,00049	20,11	0,1001
10	3,704	0,0094	21,22	0,2028
15	10,68	0,0442	23,94	0,3149
20	19,26	0,1185	28,15	0,4445
25	28,05	0,2370	33,40	0,5980
30	36,10	0,3975	39,23	0,7794
40	50,67	0,8334	51,67	1,233
50	62,92	1,402	64,30	1,813
60	74,35	2,090	76,81	2,518
80	82,87	3,762	100,7	4,294
100	110,7	5,801	123,4	6,539
150	152,4	12,41	176,1	14,01
Жидкость				
200	273,4	22,70	234,3	24,16
250	313,6	37,45	299,9	37,52
298,15	337,6	53,12	357,2	53,38
300	338,6	53,74	359,3	54,05
330	354,4	64,14	392,3	65,31

Таблица 2

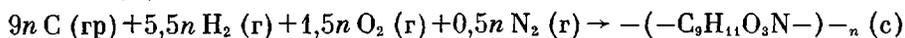
Термодинамические функции стеклообразного
полиаллилксиэтил- α -цианакрилата ($M = 181,191$)

T, K	C_p^0 , Дж/моль·К	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T)$, Дж/моль·К	$-[G^0(T) - H^0(0)]$, кДж/моль
5	0,4400	0,00044	16,10	0,0801
10	3,342	0,0086	17,11	0,1625
15	8,763	0,0384	19,45	0,2534
20	14,87	0,0969	22,77	0,3585
25	21,30	0,1873	26,78	0,4822
30	27,95	0,3099	31,23	0,6270
40	43,10	0,6665	41,38	0,9887
50	55,50	1,161	51,36	1,407
60	66,57	1,771	63,46	2,037
80	87,15	3,315	85,53	3,527
100	104,6	5,235	106,9	5,455
150	146,5	11,51	157,2	12,07
200	191,4	19,96	205,5	21,14
250	248,2	30,95	254,3	32,62
298,15	291,4	43,90	301,5	45,99
300	291,7	44,44	303,4	46,58
330	323,7	53,69	332,7	56,10

При вычислении изменения ΔU_v^0 вносили обычные термодинамические поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, бензойной кислоты, полиэтилена и образование раствора HNO_3 . По значениям ΔU_v^0 АОЭЦА и ПАОЭЦА определяли стандартные энтальпии сгорания мономера и полимера (табл. 3). При расчете учитывали обычные термодинамические поправки [6]. Исходя из полученных значений ΔH_c^0 и данных табл. 1 и 2, рассчитывали энтальпии ΔH_f^0 , энтропии ΔS_f^0 и функции Гиббса образования ΔG_f^0 АОЭЦА и ПАОЭЦА при 298,15 К и $p = 101,325$ кПа. Значения указанных в табл. 3 величин соответствуют следующим процессам при 298,15 К и $p = 101,325$ кПа:



(для АОЭЦА)



(для ПАОЭЦА)

Энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования
АОЭЦА и ПАОЭЦА при 298,15 К и 101,325 кПа
(для полимера в расчете на 1 моль повторяющегося звена)

Вещество (физическое состояние)	$-\Delta H_c^0$, кДж/моль	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	$-\Delta S_f^0$, Дж/моль·К	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
АОЭЦА (ж)	4746,1±2,3	367,8±2,3	815,5±1,4	124,7±2,7
ПАОЭЦА (с)	4696,5±0,8	417,1±0,8	871,2±1,3	157,4±1,2

Таблица 4

Термодинамические параметры полимеризации АОЭЦА в массе;
 $p = 101,325$ кПа

T, К	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H_p^0$, кДж/моль	$-\Delta S_p^0$, Дж/моль·К	$-\Delta G_p^0$, кДж/моль
0	с; с	40,4	4	40,4
100	с; с	40,9	16,5	39,3
200	ж; с	43,1	28,8	37,3
298,15	ж; с	49,6	55,7	33,0
330	ж; с	50,9	59,6	31,2

Необходимые для расчетов значения энтальпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также энтропий элементов С (гр), Н₂ (г), О₂ (г), N₂ (г) при указанных температуре и давлении взяты из работы [12].

Термодинамические параметры полимеризации. В табл. 4 приведены энтальпия ΔH_p^0 , энтропия ΔS_p^0 и функция Гиббса ΔG_p^0 полимеризации АОЭЦА в массе при $p = 101,325$ кПа.

Энтальпию процесса при 298,15 К рассчитывали по энтальпиям образования мономера и полимера, приведенным в табл. 3, при других температурах — по формуле Кирхгоффа. Энтропию процесса вычисляли по абсолютным значениям энтропий реагентов (табл. 1 и 2), функцию Гиббса полимеризации ΔG_p^0 — по значениям ΔH_p^0 и ΔS_p^0 . Функция Гиббса полимеризации АОЭЦА отрицательна по всей изученной области температуры, т. е. процесс термодинамически разрешен. Так как ΔH_p^0 и ΔS_p^0 отрицательны, процесс полимеризации имеет верхнюю предельную температуру. Оценка ее по значениям ΔH_p^0 и ΔS_p^0 при 298,15 К по методу Дейнтонна [13] приводит к $T_{\text{пред}}^0 \approx 880$ К. При $T = 298,15$ К и $p = 101,325$ кПа мономер при полимеризации в массе полностью превращается в полимер $\ln [M]_p = -12,5$, где $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера в реакционной смеси при указанных физических условиях.

Авторы выражают благодарность А. А. Черемухиной, принимавшей участие в определении энтальпии сгорания АОЭЦА и ПАОЭЦА, и Ю. Л. Захаровой, участвовавшей в измерении теплоемкости АОЭЦА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быкова Т. А., Кипарисова Е. Г., Лебедев Б. В., Магер К. А., Гололобов Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 614.
2. Быкова Т. А., Кипарисова Е. Г., Черемухина А. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Термодинамика органических соединений». Минск, 1990. С. 79.
3. Коршак В. В., Полякова А. М., Магер К. А., Семянец В. Н. А. с. 696013 СССР // Б. И. 1979. № 41. С. 96.
4. Лаврухин Б. Д., Кандрор И. И., Гусева Т. И., Сенченя Н. Г., Лопатина И. В., Магер К. А., Гололобов Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 55.
5. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
6. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. Т. 2. М., 1966. С. 63.
7. Alford S., Dole M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
8. Adam G., Gibbs J. U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
9. Bestul A. B., Chang S. S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.

10. Лебедев Б. В. Термодинамика полимеров. Горький, 1989. 112 с.
11. Kelley K. K., Parks G. S., Haffman H. M. // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. P. 1802.
12. Термические константы веществ / Под ред. Глупко В. П. М., 1965-1972. Вып. 1-6.
13. Dainton F. S., Ivin K. J. // Quart. Revs. London. Chem. Soc. 1958. V. 12. № 1. P. 61.

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

Поступила в редакцию
20.02.91

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

**T. A. Bykova, Ye. G. Kiparisova, B. V. Lebedev, T. I. Guseva,
K. A. Mager, Yu. G. Gololobov**

**THERMODYNAMICS OF ALLYLOXYETHYL- α -CYANACRYLATE,
ITS SYNTHESIS AND OBTAINED POLYMER
IN THE 0-330 K RANGE**

S u m m a r y

Thermodynamic properties (isobaric heat capacity in the 11-330 K range, parameters of glass transition and glassy state, energies of combustion) of allyloxyethyl- α -cyanacrylate and polyallyloxyethylcyanacrylate have been studied by precise adiabatic and isothermal calorimetry methods. From obtained experimental data thermodynamic functions: $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ for the 0-330 K range, enthalpy of combustion and thermochemical parameters of formation ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° are calculated. These results are used to calculate enthalpies, entropies and Gibbs functions for polymerization of allyloxyethyl- α -cyanacrylate in bulk in the 0-330 K range and to evaluate the upper limit temperature of polymerization.