

УДК 541.64:536.7.

**ТЕРМОДИНАМИКА *n*-ДЕЦИЛ- $\alpha$ -ЦИАНАКРИЛАТА, ПРОЦЕССА  
ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА  
В ОБЛАСТИ 10 - 430 К**

© 1993 г. Т. А. Быкова\*, Е. Г. Кипарисова\*, Б. В. Лебедев\*, Н. Г. Сенчена\*\*,  
К. А. Магер\*\*, Ю. Г. Гололобов\*\*

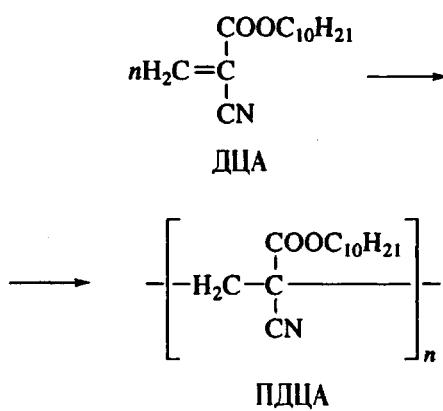
\* Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете  
им. Н.И. Лобачевского, 603600 Нижний Новгород, пл. Гагарина, 23

\*\* Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 10.04.92 г.

Методами адиабатической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства *n*-декил- $\alpha$ -цианакрилата и поли-*n*-декил- $\alpha$ -цианакрилата: изобарная теплоемкость  $C_p^0$  мономера в области 10 - 330 К и полимера в области 14 - 430 К, термодинамические параметры плавления мономера, параметры стеклования и стеклообразного состояния полимера, энергии сгорания мономера и полимера. По полученным экспериментальным данным вычислены термодинамические функции  $H^0(T)-H^0(0)$ ,  $S^0(T)$ ,  $G^0(T)-H^0(0)$ , для области 0 - (330 - 420) К и термохимические параметры образования  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta S_f^0$ ,  $\Delta G_f^0$  при 298.15 К и  $p = 101.325$  кПа. Полученные данные использованы для расчета энталпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации декил- $\alpha$ -цианакрилата в массе в области 0 - 430 К и оценки верхней предельной температуры полимеризации.

В работах [1, 2] опубликованы результаты проводимых нами калориметрических исследований цианакрилатов, процессов их полимеризации и образующихся полимеров. В настоящей работе представлены результаты калориметрических исследований термодинамических свойств *n*-декил- $\alpha$ -цианакрилата (ДЦА), поли-*n*-декил- $\alpha$ -цианакрилата (ПДЦА) и термодинамических параметров процесса для области 0 - 430 К.



**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

*Изученные образцы мономера и полимера*

Мономер синтезировали по методике [3]. Калориметрически по понижению термодинами-

чески равновесной температуры плавления мономера установили, что суммарное содержание примесей в нем составляло 0.46 мол. %. Полимер получали радикальной полимеризацией в массе в присутствии 0.5 мас. % перекиси бензоила при 353 К. Приведенная вязкость 1%-ного раствора полимера в бензоле при 293 К составляла 0.43 дL/g. Для ПДЦА найдено, %: C 71.19; H 9.35; N 5.57. Вычислено, %: C 70.85; H 9.76; N 5.90. В работе [4] показано, что полученный таким образом полимер имеет структуру типа "голова к хвосту" и является атактическим. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3), изученный образец полимера полностью аморфный.

*Аппаратура и методики работы*

Для измерения теплоемкости  $C_p^0$  мономера и полимера в области 10 - 330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого, методика работы и результаты проверок описаны в работе [5]. Показано, что калориметр и методика работы позволяют получать  $C_p^0$  веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью ~1% вблизи 10 К, 0.5% в интервале 10 - 30 К и 0.2% в области 30 - 330 К.

Для изучения полимера в области 330 - 430 К применяли автоматизированный термоаналити-

ческий комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста [6]. Конструкция прибора и методика измерений описаны в работе [7]. Скорость нагревания калориметра с веществом равна  $2.5 \times 10^{-2}$  град/с. Погрешность измерения теплоемкости 1 - 4%.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U_b$  при сгорании ДЦА и ПДЦА измеряли в изотермическом калориметре с бомбой. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [8]. Давление кислорода в бомбе  $3 \times 10^3$  кПа. Калибровку калориметра проводили по эталонной бензойной кислоте ( $\Delta U_b = -26443$  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  $\text{CO}_2$  и CO. Точность анализа на  $\text{CO}_2$  составляла 0.04%, чувствительность анализа на CO –  $6 \times 10^{-9}$  кг. Надежность работы калориметра проверена в опытах по определению энталпии сгорания эталонной янтарной кислоты, полученной из ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. Найденное значение  $\Delta H_c^0$  совпало с указанным в паспорте с точностью 0.017%.

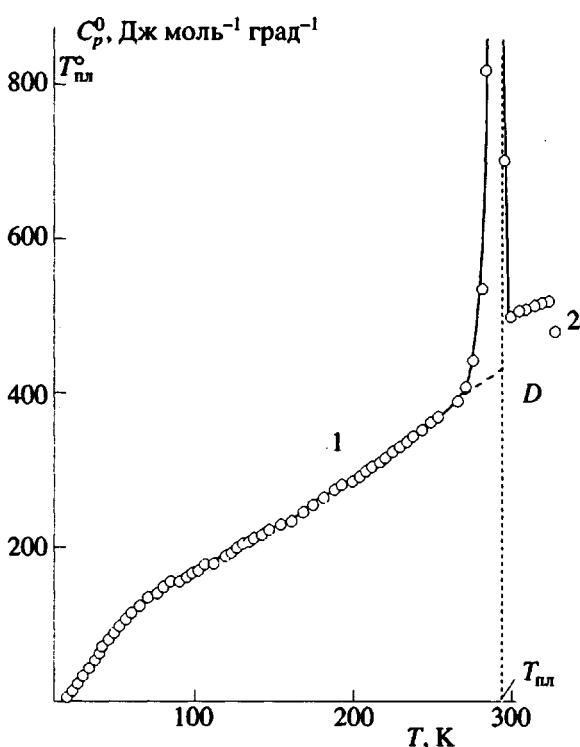


Рис. 1. Теплоемкость кристаллического (1) и жидкого ДЦА (2).

### Теплоемкость

Теплоемкость мономера изучена в области 10 - 330 К, полимера – в области 14 - 430 К. Массы исследованных образцов 1.8605 и 2.9249 г соответственно. Для мономера в 15 сериях измерений получено 108 экспериментальных значений  $C_p^0$ , для полимера в 17 сериях – 118. Разброс экспериментальных точек  $C_p^0$  около соответствующих усредняющих кривых  $C_p^0 = f(T)$  не превышает 0.3%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные значения теплоемкости и усредняющая кривая  $C_p^0 = f(T)$  ДЦА для различных его физических состояний. Видно, что теплоемкость кристаллического и жидкого ДЦА плавно увеличивается с ростом температуры. Резкое увеличение теплоемкости и разрыв графика  $C_p^0 - T$  в интервале 265 - 295 К связаны с плавлением кристаллов мономера.

Теплоемкость ПДЦА также плавно возрастает с повышением температуры (рис. 2). В интервале 180 - 210° наблюдается сравнительно резкий рост теплоемкости, обусловленный расстекловыванием полимера; далее теплоемкость снова плавно увеличивается. При температуре около 480 К начинается термическое разложение полимера, что, возможно, связано с его деполимеризацией, так как верхняя предельная температура процесса составляет 490 К.

### Термодинамические параметры плавления и калориметрическое определение чистоты мономера. Параметры стеклования и стеклообразного состояния полимера

Термодинамически равновесная температура плавления  $T_{пл} = 294.46 \pm 0.05$  К определена по экспериментально измеренным термодинамически равновесным температурам тройных точек ДЦА  $T_F^0$  в зависимости от доли расплава  $F$  по графику  $T_F^0 - F^{-1}$  по методу [9]. Для ДЦА график  $T_F^0 - F^{-1}$  – прямая, хорошо интерпретируемая уравнением

$$T_F^0 = T_0^0 - F^{-1} (T_0^0 - T_1^0), \quad (1)$$

где  $T_1^0 = 294.38$  К – температура тройной точки исследованного образца, а  $T_0^0 = 294.46$  К – температура тройной точки ДЦА 100%-ной чистоты. Приняли, что  $T_0^0$  равна термодинамически равновесной температуре плавления ДЦА

100%-ной чистоты, а  $T_1^0$  – температуре плавления изученного образца. Энталпию плавления  $\Delta H_{\text{пп}}^0 = -41.80 \pm 0.35$  кДж/моль определяли методом непрерывного ввода энергии [10] в трех опытах (приведен среднеарифметический результат). Энтропию плавления  $\Delta S_{\text{пп}}^0 = 142.0 \pm 1.2$  Дж моль $^{-1}$  град $^{-1}$  вычисляли по значениям  $\Delta H_{\text{пп}}$  и  $T_{\text{пп}}^0$ . Увеличение теплоемкости  $\Delta C_p^0 = 69.9$  Дж моль $^{-1}$  град $^{-1}$  при плавлении получали графически (рис. 1, отрезок  $CD$ ).

Понижение температуры плавления  $\Delta T_{\text{пп}}^0 = T_0^0 - T_1^0 = 0.08$  К обусловлено наличием примесей в исследованном образце ДЦА. Суммарное содержание примесей  $X_2 = 0.0646$  мол. доли рассчитывали по уравнению

$$-\ln(1 - X_2) = A \Delta T_{\text{пп}}^0 (1 + B \Delta T_{\text{пп}}^0 + \dots), \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  – первая и вторая криоскопические константы, вычисленные нами по полученным калориметрическим данным по уравнениям

$$A = \frac{\Delta H_{\text{пп}}^0}{R(T_{\text{пп}}^0)^2} = 0.05798 \text{ К}^{-1}, \quad (3)$$

$$B = \frac{1}{T_{\text{пп}}^0} - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_p^0(T_{\text{пп}}^0)}{\Delta H_{\text{пп}}^0} = 0.00256 \text{ К}^{-1}. \quad (4)$$

Интервал стеклования ПДЦА 180 - 220 К (рис. 2). Температуру стеклования  $T_c^0 = 192 \pm 1$  К определяли по зависимости  $S^0(T) = f(T)$  методом, описанным в работе [11]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании  $\Delta C_p^0(T_c^0) = 55.2$  Дж моль $^{-1}$  град $^{-1}$  (найдено из графика рис. 2, отрезок  $AB$ ). По формуле, предложенной в работе [12],  $S_k^0 = \Delta C_p^0 \ln(1.29 \pm 0.14)$  и значению  $\Delta C_p^0(T_c^0)$  полимера оценили его конфигурационную энтропию  $S_k^0 = 14$  Дж моль $^{-1}$  град $^{-1}$  – величину, близкую к нулевой энтропии полимера  $S^0(0)$  в стеклообразном состоянии – энтропии его при  $T = 0$  К [13, 14].

### Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций мономера и полимера (табл. 1 и 2) их зависимости  $C_p^0 = f(T)$  экстраполировали от 10 - 14 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T). \quad (5)$$

Здесь  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая;  $n$  и  $\theta_D$  – специально подобранные параметры: для мономера  $n = 6$ ,  $\theta_D = 83.1$  К; для полимера соот-

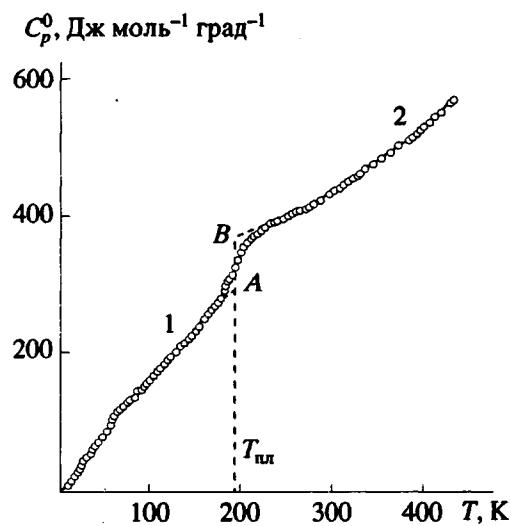
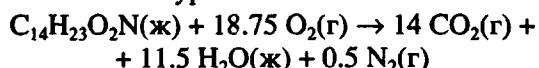


Рис. 2. Теплоемкость стеклообразного (1) и высокоэластичного ПДЦА (2).

ветственно 4 и 58.9 К. Уравнение (5) с указанными параметрами описывает соответствующие экспериментальные значения  $C_p^0$  в интервале (10 - 14) - 20 К с погрешностью около  $\pm 1\%$ . Принимали, что при  $T < 14$  К оно воспроизводит теплоемкость мономера и полимера с той же точностью. Расчет  $H^0(T) - H^0(0)$  и  $S^0(T)$  выполняли численным интегрированием зависимостей  $C_p^0 = f(T)$  и  $C_p^0 = f(\ln T)$  соответственно. При расчете энтропии аморфного полимера принимали  $S_k^0$  равной его нулевой энтропии  $S^0(0)$ . Функцию Гиббса  $G^0(T) - H^0(0)$  вычисляли по значениям  $H^0(T) - H^0(0)$  и  $S^0(T)$ .

### Энталпии сгорания и термохимические параметры образования

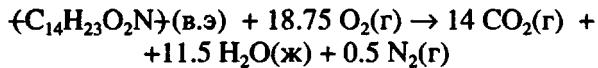
Энергия сгорания мономера измерена в 6 опытах, а полимера в 7 опытах. Мономер сжигали в полиэтиленовых ампулах, полимер – в смеси с бензойной кислотой. Энергию сгорания ПЭ предварительно измеряли в 10 опытах:  $\Delta U_b = -1303.8 \pm 0.3$  кДж/моль (в расчете на повторяющееся звено ПЭ –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). Масса образцов, сжигаемых в опытах, равна 0.3861 - 0.4629 г для ДЦА и 0.4090 - 0.5061 г для ПДЦА; количество энергии, выделившееся в опытах при сжигании, составило 30 079 - 31 118 Дж для ДЦА и 25 314 - 30 716 Дж для ПДЦА. Отношения масс CO<sub>2</sub>, найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания, составило 99.80 - 100.0% для ДЦА и 99.75 - 99.86% для ПДЦА. На основании полученных данных полагали, что сгорание было практически полным и соответствовало уравнениям



(для ДЦА),

Таблица 1. Термодинамические функции  $\eta$ -децил- $\alpha$ -цианакрилата ( $p = 101.325$  кПа,  $M = 237.34$ )

$T, K$	$C_p^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> град <sup>-1</sup>	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> град <sup>-1</sup>	$-(G^0(T) - H^0(0))$ , кДж/моль
Кристаллическое состояние				
5	0.8088	0.00095	0.2279	0.00017
10	5.961	0.0156	2.054	0.0049
15	14.61	0.0668	6.077	0.0244
20	25.46	0.1655	11.69	0.0681
25	35.41	0.3180	18.45	0.1432
30	48.07	0.5272	26.03	0.2538
40	73.96	1.136	43.35	0.5979
50	99.47	2.005	62.63	1.127
60	122.8	3.120	82.91	1.855
80	151.6	5.891	122.6	3.917
100	173.1	9.142	158.8	6.738
150	229.5	19.21	239.6	16.73
200	292.0	32.37	317.9	31.21
250	367.0	48.84	391.1	48.94
294.46	433.3	66.63	456.5	67.79
Жидкость				
294.46	503.2	108.4	598.5	67.79
298.15	505.2	110.3	604.8	70.02
300	506.4	111.2	607.9	71.15
330	524.5	126.7	657.0	90.13



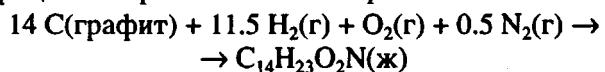
(для ПДЦА).

В скобках указаны физические состояния реагентов: л - жидкое, г - газообразное, в.э - высокоэластическое.

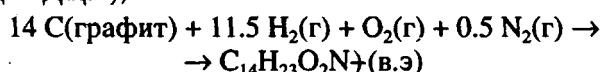
Среднее значение энергии сгорания  $\Delta U_b$  при  $3 \times 10^3$  кПа равно  $-8373.4 \pm 3.1$  кДж/моль для ДЦА и  $-8303.5 \pm 1.8$  кДж/моль для ПДЦА.

При вычислении энергии сгорания при стандартном давлении вносили обычные термохимические поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, бензойной кислоты, ПЭ и образование раствора  $HNO_3$ . По данным о  $\Delta U_b^0$  ДЦА и ПДЦА вычисляли стандартные энталпии сгорания мономера и полимера (табл. 3). При этом учитывали обычные термохимические поправки [8]. Исходя из полученных значений  $\Delta H_c^0$  и данных табл. 1 и 2, рассчитывали энталпии  $\Delta H_f^0$ , энтропии  $\Delta S_f^0$  и функции Гиббса  $\Delta G_f^0$  образования ДЦА и ПДЦА при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа. Они приведены в табл. 2. Значения

указанных величин соответствуют следующим процессам при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа:



(для ДЦА),



(для ПДЦА).

Необходимые для расчетов значения энталпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также энтропий элементов С(графит),  $H_2(g)$ ,  $N_2(g)$  и  $O_2(g)$  при указанных температуре и давлении взяты из работы [15].

#### Термодинамические параметры полимеризации

В табл. 4 приведены энталпия  $\Delta H_n^0$ , энтропия  $\Delta S_n^0$  и функция Гиббса  $\Delta G_n^0$  полимеризации ДЦА в массе при  $p = 101.325$  кПа.

Энталпию процесса при 298.15 К рассчитывали по энталпиям образования мономера и полимера, приведенным в табл. 3, при других температурах – по формуле Кирхгоффа. Энтропию процесса  $\Delta S_n^0$  вычисляли по абсолютным значениям энтропий реагентов (табл. 1 и 2). Функ-

Таблица 2. Термодинамические функции поли- $\eta$ -декил- $\alpha$ -цианакрилата ( $p = 101.325$  кПа,  $M = 237.34$ )

$T, K$	$C_p^0$ , Дж моль $^{-1}$ град $^{-1}$	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж моль $^{-1}$ град $^{-1}$	$[-G^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	1.493	0.0019	14.50	0.0706
10	8.685	0.0258	17.50	0.1490
15	16.22	0.0892	22.54	0.2489
20	23.03	0.1858	28.05	0.3752
25	32.36	0.3240	34.18	0.5305
30	42.38	0.5110	40.97	0.7181
40	62.54	1.037	55.94	1.201
50	81.67	1.758	71.96	1.840
60	100.8	2.672	88.57	2.642
80	131.6	5.009	122.0	4.751
100	158.6	7.914	154.3	7.516
150	226.3	17.57	231.7	17.19
Высокоэластическое состояние				
200	339.4	31.33	310.1	30.69
250	387.8	49.90	392.8	48.30
298.15	421.2	69.33	463.8	68.95
300	422.8	70.11	466.4	69.81
350	468.9	92.38	534.9	94.84
400	518.2	117.0	600.7	123.3
430	553.0	133.1	639.4	141.8

цию Гиббса  $\Delta G_n^0$  находили по значениям  $\Delta H_n^0$  и  $\Delta S_n^0$ . Для области 330 - 400 К значения энталпии, энтропии и функции Гиббса следует считать оценочными, поскольку  $C_p^0 = f(T)$  жидкого мономера получена графической экстраполяцией кривой 2 (рис. 1) до 400 К.

Как следует из табл. 3, самопроизвольная полимеризация ДЦА термодинамически разрешена во всей изученной области температур – функция Гиббса всюду отрицательна. Процесс имеет верхнюю предельную температуру, так как  $\Delta H_n^0$  и  $\Delta S_n^0$  – отрицательны. Оценка ее по методу Дейтона [16] приводит к значению  $T_{\text{предел}}^0 = 490$  К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 614.
- Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Гусева Т.И., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2602.
- Коршак В.В., Полякова А.М., Магер К.А., Семянцев В.Н. А. с. 696013 СССР // Б.И. 1979. № 4. С. 96.

Таблица 3. Энталпии сгорания и термохимические параметры образования ДЦА и ПДЦА при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа (для полимера в расчете на 1 моль повторяющегося звена)

Вещество (физическ. состояние)	$-\Delta H_c^0$ , кДж/моль	$-\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_f^0$ , Дж моль $^{-1}$ град $^{-1}$	$-\Delta G_f^0$ , кДж/моль
ДЦА (ж.)	$8380.6 \pm 3.1$	$415.6 \pm 3.1$	$1277.3 \pm 3.4$	$34.8 \pm 4.1$
ПДЦА (в.з.)	$8311.5 \pm 1.8$	$484.7 \pm 1.8$	$1418.3 \pm 3.1$	$61.8 \pm 2.7$

Таблица 4. Термодинамические параметры полимеризации ДЦА в массе при  $p = 101.325$  кПа

$T, K$	Физическое состояние мономера и полимера	$-\Delta H_n^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_n^0$ , Дж моль $^{-1}$ град $^{-1}$	$-\Delta G_n^0$ , кДж/моль
0	к; с	28	-14	28
100	к; с	29	4.5	29
200	к; (в.з.)	29	7.8	28
298.15	ж; (в.з.)	69	141.0	27
350	ж; (в.з.)	71	146.3	20
400	ж; (в.з.)	74	155.0	12

Примечание. к – кристаллический, с – стеклообразный, в.з – высокоэластический.

4. Лаврухин Б.Д., Кандор И.И., Гусева Т.И., Сенчения Н.Г., Лопатина И.В., Магер К.А., Гололов Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 55.
5. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976. Вып. 5. С. 89.
6. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
7. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Т. 2. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1966. С. 63.
9. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
10. Lebedev B.V., Yevstropov A.A. // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. P. 115.
11. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
12. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
13. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
14. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
15. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965 - 1972. Вып. 1 - 6.
16. Dianton F.S., Ivin K.J. // Quart. Revs. London Chem. Soc. 1958. V. 12. N 1. P. 61.

## Thermodynamic Properties of Poly(*n*-Decyl $\alpha$ -Cyanoacrylate), *n*-Decyl $\alpha$ -Cyanoacrylate, and the Process of Their Polymerization at 10 - 430 K.

T. A. Bykova\*, E. G. Kiparisova\*, B. V. Lebedev\*, N. G. Senchenya\*\*, K. A. Mager\*\*, and Yu. G. Gololobov\*\*

\*Scientific Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhnii Novgorod State University,  
Prospekt Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

\*\*Nesmeyanov Institute of Organo-Element Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova 28,  
Moscow, 117813 Russia

**Abstract** – The thermodynamic properties of *n*-decyl  $\alpha$ -cyanoacrylate (DCA) and poly(*n*-decyl  $\alpha$ -cyanoacrylate) (PDCA) were studied by adiabatic and isothermal calorimetry. Isobaric heat capacities  $C_p^0$  were measured at 10 - 330 K (DCA) and at 14 - 430 K (PDCA). The thermodynamic parameters of DCA melting, PDCA glass transition, and the heat of combustion of both compounds were determined. From the experimental data, the thermodynamic functions  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$ , and  $G^0(T) - H^0(0)$  at 0 – (330 - 420) K were calculated and the thermochemical parameters of formation  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta S_f^0$ , and  $\Delta G_f^0$  at 298.15 K and 101.325 kPa were evaluated. These data were used to calculate the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy for the bulk polymerization of *n*-decyl  $\alpha$ -cyanoacrylate at 0 - 430 K and to estimate the upper limiting temperature of the process.