

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА АЛЛИЛ- $\alpha$ -ЦИАНАКРИЛАТА, ПРОЦЕССА ЕГО  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА  
В ОБЛАСТИ 0 - 430 К**

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

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

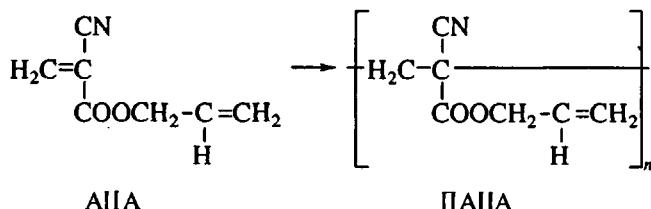
603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23, корп. 5

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

Поступила в редакцию 18.06.92 г.

Методами прецизионной адиабатической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства аллил- $\alpha$ -цианакрилата и полиаллил- $\alpha$ -цианакрилата: температурная зависимость теплоемкости мономера в области 14 - 330 К и полимера в области 5 - 430 К, термодинамические параметры плавления мономера, параметры стеклования и стеклообразного состояния полимера, энергии сгорания мономера и полимера. По полученным данным вычислены их термодинамические функции  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$ ,  $G^0(T) - H^0(0)$  для области 0 - (330 - 430) К, энタルпии сгорания  $\Delta H_c^0$  и термохимические параметры образования  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta S_f^0$ ,  $\Delta G_f^0$  при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа. Полученные результаты использованы для расчета энталпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации аллил- $\alpha$ -цианакрилата в массе в области 0 - 430 К и оценки верхней предельной температуры процесса его полимеризации.

Ранее нами опубликованы результаты калориметрических исследований термодинамики полимеризации нескольких цианакрилатов [1 - 3]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению термодинамических свойств аллил- $\alpha$ -цианакрилата (АЦА), полиаллил- $\alpha$ -цианакрилата (ПАЦА) и термодинамических параметров процесса



в области 0 - 430 К при стандартном давлении.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

*Изученные образцы*

Мономер синтезировали по методике [4]. Он имел следующие характеристики:  $T_{\text{пп}} = 351$  К при  $p = 133$  Па;  $n_D^{293} = 1.4595$ ;  $d_4^{293} = 1.062$ . Калориметрически по понижению температуры плавления найдено, что суммарное содержание примесей в нем составляло 0.50 мол. %.

Полимер получали анионной полимеризацией путем добавления мономера к избытку абсолютного этанола по методике [5], очищали переосаждением из ацетона и нитрометана и высушивали в вакууме до постоянной массы. Приведенная вязкость 1%-ного раствора полимера в бензоле при 393 К составляла 0.16 дL/g. Для ПАЦА найдено, %: С 60.64; Н 5.39; N 9.63; вычислено, %: С 61.31; Н 5.14; N 10.21. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3) изученный образец полимера полностью аморфный.

*Аппаратура и методики работы*

Для измерения теплоемкости  $C_p^0$  мономера в области 14 - 330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого, методика работы и результаты исследований подробно описаны в работе [6]. Показано, что калориметр и методика работы позволяют получать  $C_p^0$  веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью ~1% около 10 К, 0.5% – в интервале 10 - 30 К и 0.2% – в области 30 - 330 К.

Теплоемкость полимера в области 5 - 340 К измеряли в полностью автоматизированном адиабатическом вакуумном калориметре ТАУ-1. Устройство калориметра и методика работы на нем описаны в работах [7, 8]. Калориметр обеспечи-

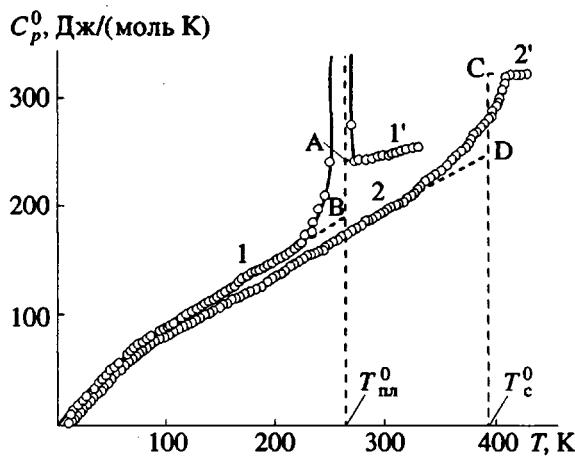


Рис. 1. Температурная зависимость АЦА (1, 1') и ПАЦА (2, 2'). 1 – кристаллический мономер, 1' – жидкий, 2 – стеклообразный полимер, 2' – высокоэластичный.

вает получение значений изобарной теплоемкости с погрешностью не более 2% при  $5 < T < 40$  К и в пределах 0.5% в области 40 - 340 К. Для изучения полимера в области 340 - 430 К применяли автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста [9]. Конструкция прибора и методики измерений описаны в работе [10]. Погрешность измерения теплоемкости 1 - 4%. Однако, поскольку области измерения  $C_p^0$  в этом калориметре и адиабатическом вакуумном калориметре перекрываются в интервале 200 - 340 К, условия измерений на дифференциальном сканирующем калориметре подбирали таким образом, чтобы значения теплоемкости, полученные на нем, совпадали с измеренными в адиабатическом вакуумном калориметре. При этом полагали, что теплоемкости, измеренные при температурах выше 340 К, имеют погрешность по крайней мере в пределах 0.5%.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U_b$  при сгорании АЦА и ПАЦА определяли в изотермическом калориметре в бомбе. Конструкция калориметра и методика измерения описаны в работе [11]. 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 измерен энергетический эквивалент калориметра  $W = 75898 \pm 2$  Дж/Ом – средний результат 10 определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). После каждого сжигания проводили анализ продуктов сгорания на  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Точность анализа на  $\text{CO}_2$  0.04%, чувствительность анализа на  $\text{CO}$  6 мг. Контрольное определение энергии сгорания эталонной янтарной кислоты, полученной из ВНИИ Метрологии

им. Д.И. Менделеева, показало, что измеренное нами значение совпадает с указанным в паспорте с точностью 0.017%.

### Теплоемкость

Теплоемкость мономера определяли в области 14 - 330 К, полимера – в области 5 - 430. Массы исследованных образцов составляли соответственно 3.6751 и 0.5405 г. Для мономера в 16 сериях измерений получено 122 экспериментальных значения  $C_p^0$ , для полимера в 12 сериях – 175. Разброс экспериментальных точек  $C_p^0$  около соответствующих усредняющих кривых  $C_p^0 = f(T)$  не превышал 0.3%.

Экспериментальные значения  $C_p^0$  и усредняющие кривые  $C_p^0 = f(T)$  мономера и полимера приведены на рис. 1. Видно, что теплоемкость кристаллического АЦА плавно увеличивается с ростом температуры. В интервале 225 - 270 К имеет место резкое увеличение теплоемкости и разрыв графика  $C_p^0 - T$ , что связано с плавлением кристаллов мономера.

Теплоемкость ПАЦА также плавно возрастает с повышением температуры. Сравнительно резкое увеличение  $C_p^0$  полимера в интервале 260 - 420 К связано с его расстеклованием. В остальном кривая  $C_p^0 = f(T)$  ПАЦА не имеет каких-либо особенностей.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Термодинамически равновесная температура плавления АЦА  $T_{пл}^0 = 265.34 \pm 0.02$  К определена по экспериментально измеренным термодинамически равновесным температурам тройных точек мономера  $T_F^s$  в зависимости от доли расплава  $F$  по графику  $T_F^s - F^{-1}$  [12]. Экспериментально были получены следующие значения  $T_F^s$  приолях расплава  $F$ .

$F$	0.1786	0.2222	0.3088	0.6260	0.8487
$T_F^s, \text{ К}$	264.51	264.63	264.86	265.11	265.15

Здесь и далее индекс “ $s$ ” при  $T$  означает, что измерения термодинамически равновесных температур тройных точек выполнены при давлении насыщенного пара мономера, находящегося в равновесии с жидкостью и кристаллами.

Для АЦА график  $T_F^s - F^{-1}$  – прямая, хорошо интерпретируемая уравнением

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

где  $T_1^s = 265.19$  К – температура тройной точки исследованного образца;  $T_0^s = 265.34$  К – температура тройной точки АЦА 100%-ной чистоты.  $T_0^s$  и  $T_1^s$  приняли за термодинамически равновесные температуры плавления АЦА 100%-ной чистоты  $T_0^0$  и изученного образца  $T_1^0$  соответственно.

Энталпию плавления  $\Delta H_{\text{пп.}}^0 = 19.43 \pm 0.11$  кДж/моль измеряли методом непрерывного ввода энергии в трех опытах (приведен среднеарифметический результат; в каждом опыте получены следующие значения  $\Delta H_{\text{пп.}}^0$ : 19.37; 19.59 и 19.31 кДж/моль). Энтропию плавления  $\Delta S_{\text{пп.}}^0 = -73.22 \pm 0.42$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  вычисляли по значениям  $\Delta H_{\text{пп.}}^0$  и  $T_{\text{пп.}}^0$ . Увеличение теплоемкости  $\Delta C_p^0 = 50.2$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  при плавлении получили графически (рис. 1, отрезок АВ).

Понижение температуры плавления  $\Delta T_{\text{пп.}}^0 = T_0^0 - T_1^0 = 0.15$  К обусловлено наличием примесей в исследованном образце АЦА. Суммарное содержание примесей  $X_2 = 0.50 \pm 0.03$  мол. % определяли по методу Россини [12] по уравнению

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

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

$$A = \frac{\Delta H_{\text{пп.}}^0}{R(T_{\text{пп.}}^0)^2} = 0.03319 \text{ K}^{-1}, \quad (3)$$

$$B = \frac{1}{T_{\text{пп.}}^0} \frac{1}{2} \frac{\Delta C_p^0(T_{\text{пп.}}^0)}{\Delta H_{\text{пп.}}^0} = 0.00248 \text{ K}^{-1}. \quad (4)$$

Содержание примесей в мономере оценено также по предплавлению методом Таммана [12, 13] по формуле

$$X_2 = \frac{[Q - \bar{C}_p^0(T_{\text{пп.}}^0 - T_{\text{пп.}}^0)m]M(T_{\text{пп.}}^0 - T_{\text{пп.}}^0)(T_{\text{пп.}}^0 - T_{\text{пп.}}^0)}{mRT_0^2(T_{\text{пп.}}^0 - T_{\text{пп.}}^0)}, \quad (5)$$

где  $Q$  – количество энергии, необходимое для нагревания массы  $m$  исследуемого вещества от начальной температуры  $T_{\text{пп.}}^0$  до конечной  $T_{\text{пп.}}^0$  в области предплавления;  $\bar{C}_p^0$  – среднее значение кажущейся теплоемкости в интервале от  $T_{\text{пп.}}^0$  до  $T_{\text{пп.}}^0$ . Получилось  $X_2 = 0.55 \pm 0.03$  мол. %. Видно, что количество примесей в образце мономера, найденное методами Россини и Таммана, совпадает в

пределах погрешностей определения и расчетов. Это означает, что примеси не образуют с основным веществом твердых растворов [12, 13].

Интервал стеклования ПАЦА 320 – 420 К (рис. 1). Температуру стеклования  $T_c^0 = 395 \pm 2$  К определяли по зависимости  $S^0(T) = f(T)$  методом [14]. Увеличение теплоемкости при расстекловании полимера  $\Delta C_p^0(T_c^0) = 74.6$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  получили графически (рис. 1, отрезок CD). Найденное значение  $\Delta C_p^0(T_c^0)$  хорошо согласуется с рассчитанным по правилу Вундерлиха [15]. Согласно правилу, соответствующее увеличение на “бусинку”  $11.5 \pm 1.7$  Дж/моль “бусинок” · К. Для ПАЦА  $\Delta C_p^0(T_c^0)$  получилось равным 10.7 Дж/моль “бусинок” · К. При расчете исходили из того, что мономерное звено состоит из семи “бусинок” – самостоятельно колеблющихся кинетических единиц, согласно Вундерлиху [15]. По формуле, предложенной в работе [16],  $S_k^0 = \Delta C_p^0 \ln(1.29 \pm 0.14)$  и значению  $\Delta C_p^0(T_c^0)$  полимера оценили его конфигурационную энтропию  $S_k^0 = 19 \pm 2$  Дж моль $^{-1}$  К $^{-1}$  – величину, близкую к энтропии стеклообразного полимера при  $T = 0$  К  $S^0(0)$  [17, 18]. Это в свою очередь дает возможность оценки абсолютной энтропии полимера в аморфном состоянии, необходимой для расчета энтропии процесса полимеризации АЦА.

### Термодинамические функции

При расчете термодинамических функций мономера и полимера (табл. 1 и 2) зависимости  $C_p^0 = f(T)$  для них экстраполировали от 13 К для АЦА и от 4 К для ПАЦА к 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (6)$$

где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая, а  $n$  и  $\theta_D$  – специально подобранные параметры: для мономера  $n = 4$ ,  $\theta_D = 90.93$  К; для полимера соответственно 3 и 87.18 К. Уравнение (6) с указанными параметрами описывает соответствующие экспериментальные значения  $C_p^0$  мономера в интервале 14 – 20 К с погрешностью  $\pm 1\%$ , а для полимера в интервале 8 – 18 К с погрешностью  $\pm 1.5\%$ . Принимали, что при температурах между 0 К и началом измерений  $C_p^0$  уравнение (6) воспроизводит теплоемкости АЦА и ПАЦА с той же точностью.

Расчет  $H^0(T) - H^0(0)$  и  $S^0(T)$  выполняли на ЭВМ 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

**Таблица 1.** Термодинамические функции аллил- $\alpha$ -цианакрилата ( $p = 101.325$  кПа, ММ повторяющегося звена 137.138)

$T, K$	$C_p^0$ , 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
Кристаллическое состояние				
5	0.4322	0.00044	0.0984	0.00005
10	3.292	0.0084	1.089	0.0025
15	8.649	0.0377	3.389	0.0131
20	14.15	0.0951	6.649	0.0379
25	20.66	0.1823	10.51	0.0806
30	27.55	0.3024	14.88	0.1438
40	40.53	0.6459	24.67	0.3408
50	52.02	1.110	34.97	0.6387
60	62.00	1.680	45.34	1.040
80	77.92	3.089	65.50	2.151
100	90.69	4.782	84.34	3.651
150	119.9	10.03	126.5	8.945
200	151.1	16.84	165.5	16.26
250	181.6	25.16	202.5	25.46
265.34	191.0	28.02	213.6	28.65
Жидкость				
265.34	241.2	47.44	286.8	28.65
298.15	248.2	55.46	315.3	38.54
300	248.7	55.92	316.8	39.12
330	256.2	63.50	340.9	48.99

Гиббса  $G^0(T) - H^0(0)$  вычисляли по значениям  $H^0(T) - H^0(0)$  и  $S^0(T)$ .

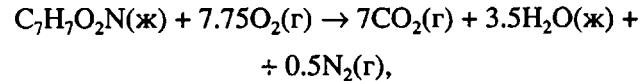
#### Энталпии сгорания и термохимические параметры образования

Энергия сгорания мономера измерена в семи опытах, полимера – в пяти опытах. Мономер сжигали в полиэтиленовых ампулах, полимер – в смеси с бензойной кислотой. Энергию сгорания ПЭ измеряли предварительно в 10 опытах  $\Delta U_b = -1303.8 \pm 0.3$  кДж/моль (в расчете на повторяющееся звено ПЭ –  $C_2H_4$ ). Массы образцов в каждом опыте составляли 0.3486 - 0.5168 для АЦА и 0.4897 - 0.4984 для ПАЦА; количество энергии, выделившейся в опытах по сжиганию, равно 9216.5 - 13662 Дж для АЦА и 12719 - 12956 Дж для ПАЦА. Отношение масс  $CO_2$ , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания АЦА и ПАЦА, составило соответственно 99.40 - 99.60% и 99.41 - 99.70%. На осно-

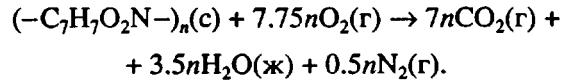
**Таблица 2.** Термодинамические функции полиаллил- $\alpha$ -цианакрилата ( $p = 101.325$  кПа, ММ повторяющееся звена 137.138)

$T, K$	$C_p^0$ , 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	0.3686	0.00045	19.11	0.0951
10	2.759	0.0072	19.95	0.1923
15	7.041	0.0314	21.85	0.2964
20	11.84	0.0781	24.50	0.4119
25	17.05	0.1501	27.69	0.5422
30	22.41	0.2488	31.28	0.6896
40	33.30	0.5272	39.21	1.041
50	43.46	0.9109	47.73	1.476
60	52.49	1.392	56.47	1.996
80	68.70	2.611	73.89	3.300
100	82.25	4.123	90.71	4.948
150	109.4	8.909	129.2	10.47
200	138.6	15.10	164.6	17.82
250	166.8	22.75	198.6	26.90
298.15	194.0	31.44	230.3	37.22
300	195.2	31.80	231.5	37.65
350	223.5	42.26	263.7	50.04
395	249.0	52.89	292.3	62.57
Высокоэластическое состояние				
395	323.6	52.89	292.3	62.57
400	323.6	54.51	296.3	64.01
430	323.8	64.22	319.7	73.25

вании полученных данных полагали, что сгорание было полным и соответствовало уравнениям для АЦА



для ПАЦА

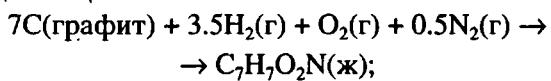


В скобках указаны физические состояния реагентов: ж – жидкое, г – газообразное, с – стеклообразное.

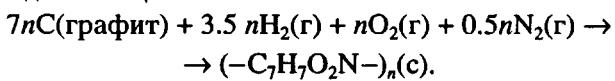
Среднее значение энергии сгорания  $\Delta U_b$  при  $3 \times 10^3$  кПа получилось равным  $-3623.6 \pm 2.3$  кДж/моль для АЦА и  $-3561.1 \pm 2.1$  кДж/моль для ПАЦА.

При вычислении энергии сгорания при стандартном давлении вносили поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, бензойной кислоты, ПЭ и образование раствора  $\text{HNO}_3$ . По данным о  $\Delta U_c^0$  АЦА и ПАЦА вычислили стандартные энталпии сгорания  $\Delta H_c^0$  мономера и полимера (табл. 3). При расчете учитывали обычные термохимические поправки [11]. Исходя из полученных значений  $\Delta H_c^0$  и данных табл. 1 и 2, рассчитали энталпии  $\Delta H_f^0$ , энтропии  $\Delta S_f^0$  и функцию Гиббса  $\Delta G_f^0$  образования АЦА и ПАЦА при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа. При этих условиях мономер жидкий (ж), полимер стеклообразный (с). Значения указанных величин (табл. 3) соответствуют следующим процессам при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа:

для АЦА



для ПАЦА



Значения энталпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также энтропий элементов С(графит),  $\text{H}_2(\text{г})$ ,  $\text{N}_2(\text{г})$  и  $\text{O}_2(\text{г})$ , необходимые для расчетов, взяты из работы [19].

#### 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 аллил- $\alpha$ -цианакрилата в массе при  $p = 101.325$  кПа. Энталпию процесса при 298.15 К вычисляли по энталпиям образования мономера и полимера, приведенным в табл. 3, при других температурах – по формуле Кирхгоффа. Энтропию процесса определяли по абсолютным значениям энтропий реагентов (табл. 1 и 2), функцию Гиббса  $\Delta G_n^0$  – по значениям  $\Delta H_n^0$  и  $\Delta S_n^0$ . Энталпию, энтропию и функцию Гиббса процесса для области 330 - 430 К следует считать оценкой, так как  $C_p^0 = f(T)$  жидкого мономера графически экстраполировали от 330 до 430 К. Полагаем, что погрешность оценки весьма мала.

Из полученных данных (табл. 4) следует, что самопроизвольная полимеризация АЦА в массе при стандартном давлении термодинамически разрешена во всей изученной области температуры ( $\Delta G_n^0 < 0$ ). Судя по знаку и абсолютной величине  $\Delta G_n^0$ , равновесие процесса АЦА  $\rightarrow$  ПАЦА

Таблица 3. Энталпии сгорания и термохимические параметры образования АЦА и ПАЦА при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  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
АЦА (ж)	$3621.3 \pm 2.3$	$133.7 \pm 2.3$	$482.5 \pm 1.3$	$10.2 \pm 2.7$
ПАЦА (с)	$3557.3 \pm 2.1$	$197.7 \pm 2.1$	$567.5 \pm 1.5$	$-28.5 \pm 2.5$

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

$T, \text{К}$	Физическое состояние мономера и полимера*	$-\Delta H_n^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_n^0$ , Дж/моль К	$-\Delta G_n^0$ , кДж/моль
0	к; с	40	-19	40
100	к; с	41	-6.4	41
200	к; с	42	0.9	42
265.34	к; с	43	23.8	36
265.34	ж; с	62	97.0	36
298.15	ж; с	64	85.0	39
400	ж; в. э	68	95.6	29
430	ж; в. э	66	92.4	27

\* к – кристаллический, с – стеклообразный, в.э – высокоэластический.

практически полностью смещено в сторону образования полимера. Энталпия процесса  $\Delta H_n^0$  также всюду отрицательна, причем абсолютное значение ее увеличивается в области от 0 до 395 К. Это связано с тем, что в указанной области теплопроводность мономера больше теплопроводности полимера. При температуре выше 400 К абсолютное значение  $\Delta H_n^0$  убывает, поскольку  $C_p^0$  полимера в высокоэластическом состоянии больше  $C_p^0$  жидкого мономера, т.е.  $\Delta C_p^0(T)$  в формуле Кирхгоффа – отрицательна.

Энтропия полимеризации в интервале 0 - 190 К положительна, мала по абсолютной величине и практически не влияет на значение  $\Delta G_n^0$ , так как энтропийный фактор  $(T\Delta S_n^0)$  мал. При  $T > 190$  К (мономер – жидкий, полимер – стеклообразный)  $\Delta S_n^0$  отрицательна и по абсолютной величине имеет значение, обычное для винильных мономе-

ров [18]. После перехода полимера в высокоэластическое состояние и смены знака  $\Delta C_p^0$  (разности теплоемкости полимера и мономера)  $\Delta S_n^0$  и  $\Delta H_n^0$  в соответствии с формулой Кирхгоффа убывает по абсолютной величине, оставаясь при этом отрицательными. По пересечению графиков  $\Delta H_n^0 - T$  и  $T\Delta S_n^0 - T$  найдена верхняя предельная температура полимеризации АЦА  $T_{\text{пред}}^0 \approx 580$  К.

В заключение авторы благодарят Т.Г. Кулагину и А.А. Черемухину за измерение теплоемкости мономера, а В.Г. Васильева за измерение теплоемкости полимера в области 340 - 430 К.

#### 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., Лебедев Б.В., Гусева Т.И., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2602.
3. Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Сенчина Н.Г., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 13.
4. Коршак В.В., Полякова А.М., Магер К.А., Семянцев В.Н. А. с. 696013 СССР // Б. И. 1979. № 41. С. 96.
5. Лаврухин Б.Д., Кандор И.И., Гусева Т.И., Сенчина Н.Г., Лопатина И.В., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 55.
6. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
7. Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Д. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 56.
8. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
9. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
10. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
11. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 63.
12. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
13. Tamman G. Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig, 1903.
14. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. N. 18. P. 4774.
15. Вундерлих Б., Баур Г. // Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
16. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N. 1. P. 139.
17. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N. 12. P. 3731.
18. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький, 1989.
19. Термические константы веществ / Под. ред. Глушко В.П., М., 1965 - 1972. Вып. 1 - 6.

## Thermodynamics of Polymerization and Thermodynamic Properties of Allyl- $\alpha$ -cyanacrylate and Poly(allyl- $\alpha$ -cyanacrylate) in the Temperature Range 0 - 430 K

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

\*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,  
Pr. Gagarina 23/5, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

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

**Abstract** – Thermodynamic properties of allyl- $\alpha$ -cyanacrylate and poly(allyl- $\alpha$ -cyanacrylate) were studied using high-precision adiabatic and isothermal calorimetry. The following characteristics of the compounds under investigation were obtained: temperature dependences of heat capacities of the monomer, in the temperature range 14 - 330 K, and of the polymer, in the temperature range 5 - 430 K; thermodynamic parameters of melting of the monomer; parameters of the glass transition and glassy state of the polymer; and heats of fusion of the monomer and of the polymer. Based on the obtained data, we calculated the thermodynamic functions of the compounds under investigation: enthalpy  $H^0(T) - H^0(0)$ , entropy  $S^0(T)$ , and Gibbs free energy  $G^0(T) - H^0(0)$  in the temperature ranges 0 - 330 K and 0 - 430 K for the monomer and the polymer, respectively. Also, at  $T = 298.15$  K and  $p = 101.325$  kPa, we calculated the combustion enthalpies  $\Delta H_c^0$  and thermochemical parameters of formation: formation enthalpy  $\Delta H_f^0$ , formation entropy  $\Delta S_f^0$ , and the change in the Gibbs free energy at formation  $\Delta G_f^0$ . The results obtained were used to calculate the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of bulk polymerization of allyl- $\alpha$ -cyanacrylate in the temperature range 0 - 430 K. The upper temperature limit of the polymerization process was determined.