

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
1,1,3-ТРИГИДРОТЕТРАФТОРПРОПИЛ- α -ЦИАНАКРИЛАТА
И ПОЛИ-1,1,3-ТРИГИДРОТЕТРАФТОРПРОПИЛ- α -ЦИАНАКРИЛАТА
В ОБЛАСТИ 0 - 530 К**

© 1995 г. Б. В. Лебедев*, Т. А. Быкова*, Н. В. Новоселова*, Н. Г. Сенчена**, К. А. Магер**

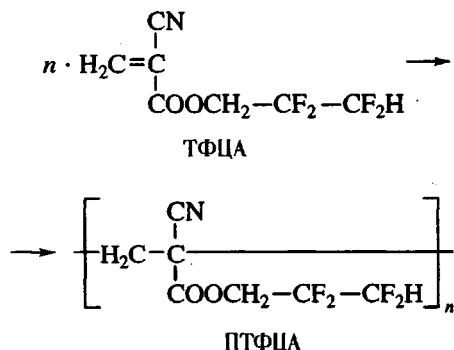
* Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

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

Поступила в редакцию 21.07.94 г.

Методами адиабатической, динамической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства 1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата и поли-1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата; температурная зависимость теплоемкости мономера в области 11 - 330 К и полимера в области 7 - 530 К, термодинамические параметры физических переходов для мономера и полимера. Аномальные зависимости теплоемкости мономера и полимера объяснены особенностями их состава и структуры. По полученным данным вычислены термодинамические функции: $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ для области температур от 0 до (330 - 530) К, а также параметры стеклования и стеклообразного состояния полимера. Прямым калориметрированием измерена энталпия полимеризации жидкого мономера в массе при 355 К. Результаты калориметрических измерений использованы для расчета энталпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации 1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата в массе в области 0 - 520 К и оценки верхней предельной температуры его полимеризации при стандартном давлении ($p = 101.325$ кПа).

α -Цианакрилаты используются в промышленности и медицине для приготовления kleевых композиций [1]. Ранее нами опубликованы результаты калориметрических исследований ряда α -цианакрилатов, процессов их полимеризации и соответствующих полимеров: этил- α -цианакрилата и полиэтил- α -цианакрилата [2], аллилоксиэтил- α -цианакрилата и полиаллилоксиэтил- α -цианакрилата [3], *n*-децил- α -цианакрилата и поли-*n*-децил- α -цианакрилата [4], аллил- α -цианакрилата и полиаллил- α -цианакрилата [5]. В настоящей работе представлены результаты калориметрических исследований термодинамических свойств 1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата (ТФЦА), поли-1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата (ПТФЦА) и термодинамических параметров процесса



в области 0 - 520 К. Выбор этой системы мономер-полимер в значительной мере обусловлен тем, что, как показано в работах [6, 7], фторсодержащие акриловые и метакриловые эфиры, содержащие в ω -положении бокового радикала группу CF_2H , имеют мезоморфную структуру, характеризующуюся наличием слоев, образованных антипараллельно расположенными боковыми звеньями в однослойной упаковке. При такой укладке фторсодержащие боковые радикалы прочно удерживаются друг около друга внутри углеводородных боковых цепей, при этом отмечалось, что такие взаимодействия исключительно сильны [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер получали по методике, подробно описанной в работе [8]; $T_{\text{кип}} = 355 - 356$ К/266 Па, $n_D^{293} = 1.3960$; $d_4^{293} = 1.3827$. Строение мономера подтверждено элементным анализом и методами ИК-спектроскопии (прибор UR-20) и ЯМР (прибор Bruker WR-200-SY). Калориметрически по понижению термодинамически равновесной температуры плавления определено суммарное содержание примесей в ТФЦА $X_2 = 0.017$ моля. Наличие их связано в основном с образованием

олигомерных и полимерных продуктов, образовавшихся самопроизвольно из-за его исключительно высокой способности к полимеризации под влиянием даже следов влаги [1]. Вычисленные поправки в теплоемкость и другие термодинамические свойства мономера, связанные с наличием в нем указанного количества примесей, оказались в пределах погрешностей измерений и расчетов.

Полимер получали полимеризацией мономера в массе под влиянием 1 мас. % ДАК при 350 К по методике работы [8]. ПТГФЦА дважды переосаждали из раствора нитрометана в 90%-ный этанол. Полимер отфильтровывали и высушивали в вакууме до постоянной массы. Найдено, %: С 39.31; Н 2.16; Н 6.80; F 35.47. Приведенная вязкость 1%-ного раствора полимера в ацетоне при 293 К $[\eta] = 0.43$ дL/g. По данным рентгеноструктурного анализа¹ (прибор ДРОН-3, излучение $\text{CuK}\alpha$) полимер аморфный (погрешность определений около 5%).

Для измерения теплоемкости C_p^0 , температур и энталпий физических превращений мономера в области 11 - 330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого, методика работы и результаты поверок подробно описаны в работе [9]. Показано, что калориметр и методики 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 7 - 340 К измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре ТАУ-1 [10]. Все измерения автоматизированы и управляются компьютерно-измерительной системой, включающей ЭВМ, аналого-цифровой и цифроаналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Калориметрическая ампула - тонкостенный цилиндрический сосуд из нержавеющей стали. Объем ампулы 1.5×10^{-6} м³, масса 2.06×10^{-3} кг. Температуру измеряли железородиевым термометром сопротивления ($R_0 = 100$ Ом). Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали четырехспайной медь-железохромелевой термопарой. Чувствительность термометрической схемы 1×10^{-3} К, аналого-цифрового преобразователя 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы - 10 измерений в секунду. Теплоемкость пустой калориметрической ампулы C_k изменялась от 0.0038 Дж/К при 5 К до 1.275 Дж/К при 340 К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_k от усредняющей кривой $C_k = f(T)$ в основном в пределах 0.16% и ниже. Надежность работы калориметра проверена из-

мерением теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического сапфира и бензойной кислоты марки К-2. Погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах не превышала 2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ К не превышала 0.2 - 0.5%.

Для изучения полимера в области 340 - 500 К использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста [11]. Конструкция калориметра и методика измерений теплоемкости, температур и энталпий физических превращений описаны в работе [12]. Надежность работы калориметра проверена измерениями теплоемкости эталонных образцов меди, синтетического сапфира, а также термодинамических характеристик плавления индия и олова. Так, C_p^0 меди, измеренная нами, не отличается от значений, приведенных в паспорте, более чем на 0.9% в области 280 - 650 К (в большинстве случаев оно около 0.5%); в той же области температур для эталонного корунда различия C_p^0 в пределах 2.5% (в большинстве случаев около 1.5%). Погрешности в определении температур плавления индия и олова составляли 0.05 К и 0.10 К соответственно, а энталпии плавления 0.8 и 0.6%. Использованный калориметр и методика измерений позволяют получать теплоемкости веществ в твердом и жидком состояниях с максимальной погрешностью в пределах $\pm 2.5\%$, температур физических превращений с погрешностью ± 0.1 К и энталпии превращений $\pm 1\%$.

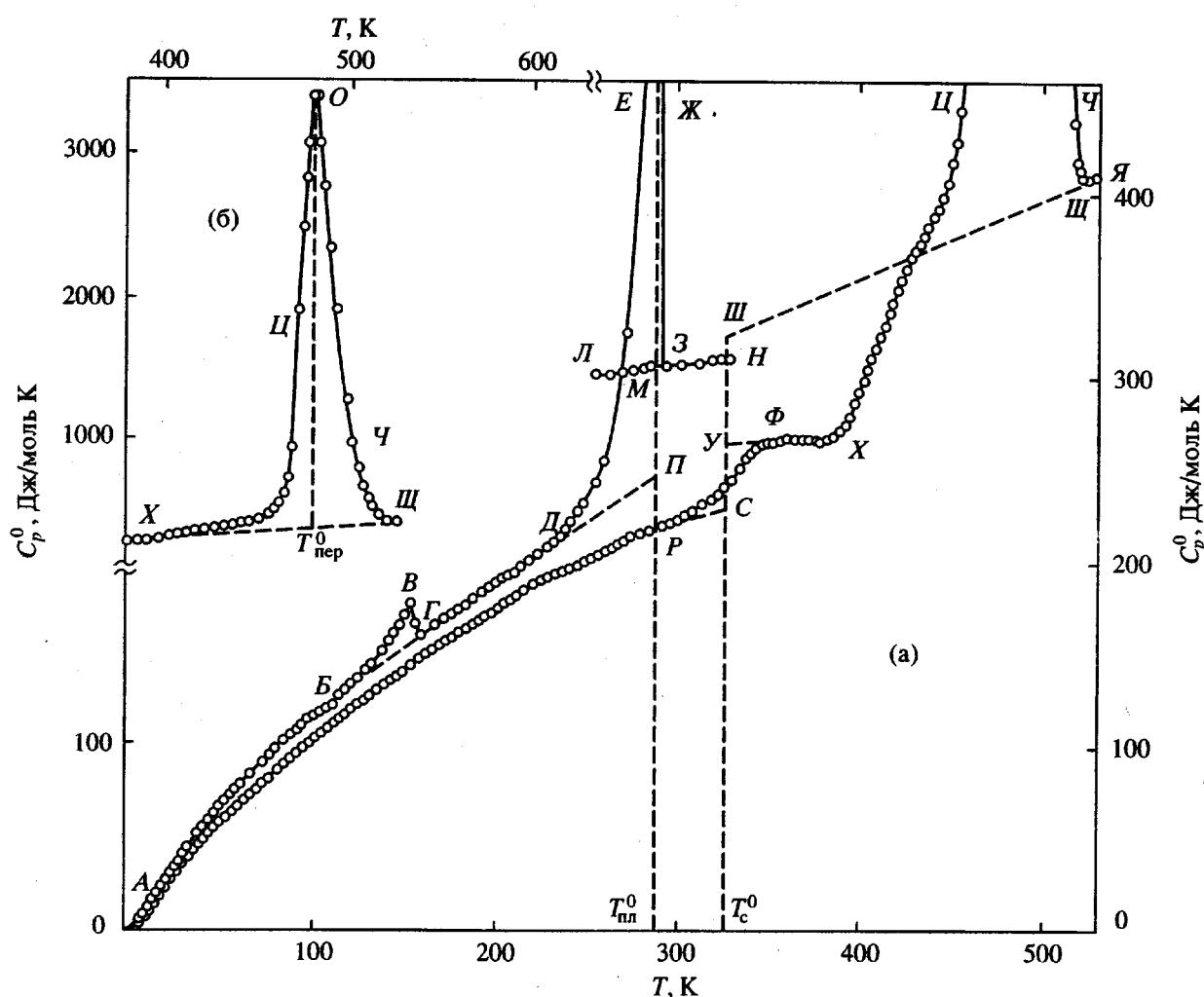
Для определения энталпии полимеризации ТФЦА использовали дифференциальный автоматический микрокалориметр ДАК-1-1А, разработанный и изготовленный в Центральном конструкторском бюро уникального приборостроения (Черноголовка). Устройство калориметра описано в работе [13]. Калориметр прокалиброван, как это принято [14], измерениями энталпий растворения химически чистого KCl в бидистиллированной воде. Погрешность определения среднего результата, выраженная доверительным интервалом с вероятностью 95%, не превышала 2%. Полученные данные совпадают с надежными результатами тех же измерений, опубликованными в работе [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость ТФЦА измеряли в области 11 - 330 К, ПТГФЦА - в области 7 - 530 К. Массы исследованных образцов мономера и полимера, помещенных в калориметр, составляли 4.3936×10^{-3} и 0.4320×10^{-3} кг соответственно. Для моно-

¹ Анализ выполнен Я.В. Гениным (ИНЭОС РАН).



Теплоемкость 1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата (1) и поли-1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата (2) (а), а также кажущаяся теплоемкость полимера в интервале перехода порядок \rightleftharpoons беспорядок (участок ХЦОЧШ) (б). АВГДП – кристаллический, БВГ – кажущаяся теплоемкость в интервале перехода, ДЕЖЗ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления, ЗН – жидкий, ЛМ – переохлажденный жидкий; АРС – стеклообразный, РФ – теплоемкость в интервале стеклования; ФХ – кажущаяся теплоемкость в интервале экзотермического процесса, вызванного, по-видимому, разупорядочиванием в расположении боковых радикалов; ХЦЧШ – кажущаяся теплоемкость в интервале перехода порядок \rightleftharpoons беспорядок, ШШЯ – высокоэластический; СШ – увеличение теплоемкости при расстекловании полимера.

мера в 10 сериях измерений, отражающих их последовательность, получено 107 экспериментальных значений C_p^0 , для полимера в 18 сериях – 198. Теплоемкость образца ТФЦА, помещенного в калориметр, составляла от 40 до 60% суммарной теплоемкости калориметра с веществом во всей области температуры измерений C_p^0 , для полимера от 30 до 50%. Усреднение экспериментальных значений C_p^0 проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение точек C_p^0 от усредняющих кривых $C_p^0 = f(T)$ составляло $\pm 0.15\%$ в интервале от 5 – 11 до 80 – 340 К.

Зависимости $C_p^0 = f(T)$ для мономера и полимера приведены на рисунке, а и б. Видно, что теплоемкость кристаллического ТФЦА в начале плавно увеличивается с ростом температуры (рисунок, а, участок кривой АБ), а далее в интервале температуры 110 – 160 К наблюдается аномалия его теплоемкости (участок кривой БВГ). После 160 К C_p^0 мономера вновь плавно возрастает с повышением температуры до 230 К, а затем вновь быстро увеличивается и график $C_p^0 - T$ претерпевает разрыв, связанный с плавлением кристаллов мономера. Теплоемкость жидкости (участок кривой МН) практически линейно изменяется с изменением температуры. При медленном охлаждении жидкости удалось измерить ее теп-

лоемкость от 255 К, что на целых 30 К ниже температуры плавления кристаллов. При попытке более глубокого переохлаждения мономера наступала его самопроизвольная, быстрая и полная кристаллизация.

Теплоемкость ПТФЦА в стеклообразном состоянии плавно увеличивается с ростом температуры (участок кривой AP), далее при $T = 298$ К она начинает сравнительно быстро увеличиваться, что обусловлено началом расстекловывания (участок кривой PF); расстекловывание не завершается – рост C_p^0 прекращается при 342 К, после чего теплоемкость не изменяется с повышением температуры вплоть до 384 К (участок кривой ΦX), что может быть связано с небольшим экзотермическим эффектом в этом интервале температур, который компенсирует дополнительные затраты введенной энергии в связи с увеличивающейся теплоемкостью полимера в продолжающемся процессе его расстекловывания. Далее происходит резкий рост теплоемкости из-за начинаяющегося мощного эндотермического превращения, происходящего в интервале 384 - 524 К (рисунок, а, участок кривой $X_1C_4\#$; рисунок, б, участок кривой $X_1O\#$). После превращения теплоемкость полимера практически линейно изменяется с изменением температуры (рисунок, а, участок кривой $\#Y$).

Термодинамические параметры физических превращений и определение суммарного содержания примесей в мономере

Неизотермическое превращение мономера в интервале 110 - 160 К по форме кривой кажущейся теплоемкости в интервале превращения $BV\Gamma$, напоминает переход, обнаруженный Чангом и Веструмом [16] в кристаллической тиомочевине, имеющей, как и в случае ТФЦА, продолжительный предпереходный подъем теплоемкости со стороны низких температур и затем резкое падение ее до нормальных значений, после достижения максимального значения $C_{p,\max}^0 = 176$ Дж/моль К при $T = 154$ К. Оба перехода имеют приблизительно один и тот же порядок численных значений энталпий и энтропий превращений. Энталпия перехода ТФЦА $\Delta H_{\text{пер}}^0 = 296 \pm 3$ Дж/моль и энтропия перехода $\Delta S_{\text{пер}}^0 = 2.04 \pm 0.02$ Дж/моль К вычислены графически как разности интегралов $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ по экспериментальной кривой теплоемкости $BV\Gamma$ и нормальной кривой $B\Gamma$ (штриховая линия) соответственно. Переход воспроизводился всякий раз при нагревании и охлаждении мономера. Интерпретируя природу перехода в тиомочевине, авторы работы [16] связывали его с небольшими поворотами молекул в

кристаллической решетке. По-видимому, то же самое можно принять и для рассматриваемого перехода в ТФЦА. Оценка числа статистической неупорядоченности N по формуле

$$\Delta S_{\text{пер}}^0 = R \ln N \quad (1)$$

(R – универсальная газовая постоянная) приводит к значению 1.3.

Плавление ТФЦА характеризуется сравнительно большим предплавлением, одной из причин которого является наличие в мономере примесей. Термодинамически равновесная температура плавления $T_{\text{пл}}^0 = 287.40 \pm 0.05$ К мономера 100%-ной чистоты определена по экспериментально измеренным термодинамически равновесным температурам тройных точек мономера T_F^s в зависимости от доли расплава F по графику $T_F^s - F^{-1}$ [17]. Экспериментально были получены следующие значения T_F^s при долях расплава F :

| | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| F | 0.2140 | 0.2901 | 0.3571 | 0.4670 |
| $T_F^s, \text{ К}$ | 284.73 | 285.36 | 285.80 | 286.23 |

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 ТФЦА зависимость T_F^s от F^{-1} линейна и хорошо описывается уравнением

$$T_F^s = T_0^s - F^{-1}(T_0^s - T_1^s), \quad (2)$$

где $T_F^s = 286.80$ К – температура тройной точки исследованного образца; $T_0^s = 287.40$ К – температура тройной точки ТФЦА 100%-ной чистоты. T_0^s и T_1^s принимали за термодинамически равновесные температуры плавления ТФЦА 100%-ной чистоты T_0^0 и изученного образца T_1^0 соответственно. Обоснование этого описано, например, в работе [18]. Энталпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 19.95 \pm 0.21$ кДж/моль измеряли методом непрерывного ввода энергии в трех опытах. Приведен среднеарифметический результат вместе с наибольшим отклонением энталпии плавления от ее среднего значения. Энтропию плавления $\Delta S_{\text{пл}}^0 = 69.41 \pm 0.72$ Дж/моль К вычисляли по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}^0$ по формуле $\Delta S_{\text{пл}}^0 = \Delta H_{\text{пл}}^0 / T_{\text{пл}}^0$. Увеличение теплоемкости $\Delta C_p^0 = 64.1$ Дж/моль К при плавлении получали графически (рисунок, а, отрезок PM).

Понижение температуры плавления $\Delta T_{\text{пл}}^0 = T_0^0 - T_1^0 = 0.60$ К вызвано наличием примесей в исследованном образце ТФЦА. Суммарное содержание примесей $X_2 = 0.017$ моля вычисляли по уравнению

$$-\ln(1 - X_2) = A\Delta T(1 + B\Delta T_{\text{пл}}^0 + \dots) \quad (3)$$

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

$$A = \Delta H_{\text{пл}}^0 / R(T_{\text{пл}}^0)^2 = 0.02905 \text{ K}^{-1} \quad (4)$$

$$B = 1/T_{\text{пл}}^0 - 1/2\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)/\Delta H_{\text{пл}}^0 = 0.00187 \text{ K}^{-1} \quad (5)$$

В принципе наличие примесей в образце мономера может оказывать некоторое влияние на его термодинамические свойства. В этой связи нами были сделаны оценки численных значений поправок в C_p^0 и $\Delta H_{\text{пл}}^0$ мономера. Для этого приняли, что примеси в количестве 0.017 моля представляют собой полимерные и олигомерные продукты полимеризации ТФЦА и их теплоемкость совпадает с теплоемкостью ПТФЦА. Однако, как показали расчеты, эти поправки пренебрежимо малы и для теплоемкости, например, они находятся в пределах погрешности ее измерений.

Интервал стеклования ПТФЦА 300 - 370 К. Температуру стеклования $T_c^0 = 327 \pm 1$ К определяли по зависимости $S^0(T) = f(T)$ методом, описанным в работе [19]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера $\Delta C_p^0(T_c^0) = 36$ Дж/моль К получили графически (рисунок, а, отрезок СУ). Однако, как уже отмечалось, это значение $\Delta C_p^0(T_c^0)$ является неполным. Полное увеличение теплоемкости при расстекловывании ПТФЦА представляет собой отрезок СШ, найденный также графически, экстраполяцией прямой ЩЯ до T_c^0 (рисунок, а). Расчет дает $\Delta C_p^0(T_c^0)_{\text{полн}} = 93$ Дж/моль К. Интересно, что если рассматривать повторяющееся мономерное звено полимера состоящим из 8 "бусинок", то, согласно правилу Вундерлиха [20], получается, что $\Delta C_p^0(T_c^0)_{\text{полн}} = 92$ Дж/моль К, что хорошо согласуется с экспериментально найденным значением. Полученное значение $\Delta C_p^0(T_c^0)_{\text{полн}}$ использовали для расчета конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}^0 = 24$ Дж/моль К ПТФЦА по формуле, предложенной в работе [21]

$$S_{\text{конф}}^0 = \Delta C_p^0(T_c^0)_{\text{полн}} \ln 1.29 \quad (6)$$

Важнейшее значение $S_{\text{конф}}^0$ для термодинамики полимеризации состоит в том, что она близка или

даже равна нулевой энтропии стеклообразного полимера $S_c^0(0)$. Это дает возможность, приняв $S_{\text{конф}}^0 = S_c^0(0)$, вычислить абсолютное значение энтропии аморфного полимера и использовать ее в расчетах изменения энтропии в процессе полимеризации мономера с образованием полимера в аморфном состоянии [22, 23]. Независимость C_p^0 от T в интервале 342 - 384 К (рисунок, а, плаго ФХ на кривой $C_p^0 = f(T)$ ПТФЦА) связана, по-видимому, с небольшим экзотермическим процессом, начинающимся при расстекловывании полимера. В работах [6, 7] показано, что боковые заместители полифторалкилметакрилатов (акрилатов) располагаются в определенном порядке, и принципиально важным для такого расположения их является взаимодействие атома водорода в ω -положении конечной группы одного заместителя с атомами кислорода другого по водородным связям типа $-\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{CF}_2-$. Показано, что взаимодействия боковых радикалов, образующих мезоморфную структуру, весьма сильны. Небольшой экзотермический эффект в рассматриваемом интервале температур может быть связан с некоторым доупорядочением структуры, ставшим возможным при расстекловывании полимера. Эндо-термическое превращение в интервале 384 - 525 К ПТФЦА характеризуется следующими параметрами: максимальное значение кажущейся теплоемкости $C_{p\text{max}}^0 = 3400$ Дж/моль К при температуре $T_{\text{пер}}^0 = 480$ К (рисунок, б); энталпия $\Delta H_{\text{пер}}^0 = 69$ кДж/моль и $\Delta S_{\text{пер}}^0 = 144$ Дж/моль К вычислены по кривым ХЦОЧЩ и ХЩ аналогично тому, как это сделано для перехода у мономера в интервале 110 - 160 К. По-видимому, этот переход можно отнести к превращениям типа порядок \rightleftharpoons беспорядок. Относительно его природы можно высказать предположение о разрушении мезоморфной структуры полимера – разрушении упорядочения боковых радикалов, находящихся в однослойной упаковке, образованной антипараллельно упакованными боковыми звеньями [6, 7].

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 1 и 2) зависимости $C_p^0 = f(T)$ для мономера и полимера экстраполировали от 11 и 7 К соответственно к 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (7)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры: для мономера $n = 6$, $\theta_D = 88.7$ К; для полимера соответственно 4 и 73.2 К. Уравнение (7) с указанными па-

Таблица 1. Термодинамические свойства 1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата

| 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 | 0.6972 | 0.0009 | 0.2086 | 0.00014 |
| 10 | 5.262 | 0.0137 | 1.802 | 0.0043 |
| 15 | 13.84 | 0.0608 | 5.500 | 0.0217 |
| 20 | 22.36 | 0.1515 | 10.66 | 0.0617 |
| 25 | 30.85 | 0.2847 | 16.57 | 0.1296 |
| 30 | 38.99 | 0.4597 | 22.93 | 0.2282 |
| 40 | 54.11 | 0.9270 | 36.27 | 0.5238 |
| 50 | 66.26 | 1.530 | 49.68 | 0.9540 |
| 60 | 77.60 | 2.250 | 62.77 | 1.516 |
| 80 | 98.57 | 4.016 | 88.03 | 3.026 |
| 100 | 114.4 | 6.145 | 111.7 | 5.025 |
| 150 | 170.9 | 13.10 | 167.4 | 12.01 |
| 200 | 188.0 | 21.71 | 216.7 | 21.63 |
| 250 | 219.0 | 31.89 | 262.0 | 33.61 |
| 287.40 | 241.6 | 40.52 | 294.1 | 44.00 |
| Жидкое состояние | | | | |
| 287.40 | 305.7 | 60.47 | 363.5 | 44.00 |
| 298.15 | 307.0 | 63.64 | 374.9 | 48.14 |
| 300 | 307.2 | 64.21 | 376.7 | 48.80 |
| 330 | 311.5 | 73.33 | 405.3 | 60.42 |

Таблица 2. Термодинамические функции поли-1,1,3-тригидротетрафторпропил- α -цианакрилата

| 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 | 0.8230 | 0.0010 | 24.2 | 0.120 |
| 10 | 5.712 | 0.0156 | 26.1 | 0.245 |
| 15 | 12.78 | 0.0618 | 29.7 | 0.384 |
| 20 | 20.12 | 0.1440 | 34.4 | 0.544 |
| 25 | 27.25 | 0.2624 | 39.6 | 0.728 |
| 30 | 33.95 | 0.4157 | 45.2 | 0.940 |
| 40 | 46.31 | 0.8183 | 56.7 | 1.45 |
| 50 | 55.95 | 1.331 | 68.1 | 2.07 |
| 60 | 65.41 | 1.937 | 79.1 | 2.81 |
| 80 | 84.42 | 3.440 | 101 | 4.64 |
| 100 | 101.6 | 5.304 | 121 | 6.80 |
| 150 | 140.2 | 11.37 | 170 | 14.1 |
| 200 | 173.2 | 19.24 | 215 | 23.8 |
| 250 | 200.2 | 28.57 | 257 | 35.7 |
| 298.15 | 221.0 | 38.75 | 294 | 48.9 |
| 300 | 222.0 | 39.16 | 295 | 49.3 |
| 327 | 230.0 | 45.26 | 315 | 57.7 |
| Высокоэластическое состояние | | | | |
| 327 | 266.0 | 45.26 | 315 | 57.7 |
| 350 | 266.0 | 51.38 | 333 | 65.2 |
| 380 | 266.0 | 59.36 | 355 | 75.5 |
| 520 | 405.0 | 128.4 | 499 | 131 |

Таблица 3. Термодинамические параметры полимеризации ТФЦА в массе при стандартном давлении

| T, K | Физическое состояние мономера и полимера* | $-\Delta H_{\text{пол}}^0$, кДж/моль | $-\Delta S_{\text{пол}}^0$, Дж/моль К | $-\Delta G_{\text{пол}}^0$, кДж/моль |
|--------|---|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| 0 | к; с | 32 | -24 | 32 |
| 100 | к; с | 33 | -10 | 34 |
| 200 | к; с | 35 | 2 | 35 |
| 287.4 | к; с | 36 | 8 | 34 |
| 287.4 | ж; с | 56 | 78 | 34 |
| 298.15 | ж; с | 57 | 81 | 33 |
| 350 | ж; в. э | 60 | 91 | 28 |
| 380 | ж; в. э | 62 | 95 | 26 |
| 520 | ж; в. э | 40 | 55 | 11 |

* к – кристаллический, с – стеклообразный, в. э – высокоэластичный, ж – жидкий.

метрами описывает соответствующие экспериментальные значения мономера в интервале 11 - 15 К и полимера в интервале 7 - 12 К с погрешностью около $\pm 1\%$. Принимали, что при температурах между 0 К и началом измерений C_p^0 уравнение (7) воспроизводит теплоемкости ТФЦА и ПТФЦА 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 $S_{\text{конф}}^0$ равной его нулевой энтропии $S_c^0(0) = 24$ Дж/моль К. Функцию Гиббса $G^0(T)-H^0(0)$ вычислили по значениям $H^0(T)-H^0(0)$ и $S^0(T)$.

Термодинамические параметры полимеризации

Энталпии $\Delta H_{\text{пол}}^0$, энтропии $\Delta S_{\text{пол}}^0$ и функции Гиббса $\Delta G_{\text{пол}}^0$ процесса ТФЦА \rightarrow ПТФЦА приведены в табл. 3. Энталпию полимеризации жидкого ТФЦА в массе с образованием ПТФЦА в высокоэластическом состоянии при $T = 355$ К и $p = 101.325$ кПа измеряли непосредственно в калориметре ДАК-1.1. Было проведено семь опытов. Масса мономера в опытах изменялась от 0.2652 до 0.3459 г. Количество инициатора в каждом опыте составляло ~ 1 мас. % от массы мономера. Количество энергии, выделяющейся в опытах, изменялось от -66.6 до -83.5 Дж. Степень превращения мономера в полимер в опытах изменилось от 49.7 до 52.7%. О завершении процесса полимеризации судили по прекращению тепловыделения, что в свою очередь вызывало прекра-

щение роста температуры калориметра с веществом. Степень превращения мономера в полимер определяли весовым методом. Для этого реакционную смесь растворяли в нитрометане и осаждали полимер избыtkом этанола. Осадок промывали этанолом и высушивали в вакууме до постоянной массы. По полученным данным вычисляли мольные энталпии полимеризации мономера при условии полного его превращения в полимер. Получили $-\Delta H_{\text{пол}}^0 = 60.0; 58.5; 60.0; 61.7; 60.8; 62.0; 61.3$ кДж/моль; средний результат 60.6 ± 1.8 кДж/моль. Для других температур $\Delta H_{\text{пол}}^0$ вычисляли по формуле Кирхгоффа

$$\Delta H_{\text{пол}}^0(T) = \Delta H_{\text{пол}}^0(355 \text{ K}) + \int_{355 \text{ K}}^T \Delta C_p^0(T) dT, \quad (8)$$

где $\Delta C_p^0(T)$ – температурная зависимость разности теплоемкости ПТФЦА и ТФЦА; при расчете, естественно, учитывали температуры и энталпии физических превращений в полимере и мономере. Энтропию полимеризации рассчитывали по абсолютным энтропиям реагентов при соответствующих температурах T

$$\Delta S_{\text{пол}}^0(T) = S_{\text{П}}^0(T) - S_{\text{М}}^0(T), \quad (9)$$

где $S_{\text{П}}^0(T)$ и $S_{\text{М}}^0(T)$ – энтропии полимера (П) и мономера (М) при температуре T (табл. 1, 2). Функцию Гиббса полимеризации вычисляли по энталпиям и энтропиям для процесса

$$\Delta G_{\text{пол}}^0(T) = \Delta H_{\text{пол}}^0(T) - T \Delta S_{\text{пол}}^0(T) \quad (10)$$

Температурную зависимость теплоемкости ТФЦА в интервале 340 - 530 К, необходимую для оценки термодинамических параметров его полимеризации, получали графической экстраполяцией $C_p^0 = f(T)$ жидкости (рисунок, а, кривая ЛМН) до 530 К.

Верхняя предельная температура процесса перехода от жидкого мономера к высокоэластическому полимеру ТФЦА (ж) \rightarrow ПТФЦА (в. э) $T_{\text{пред}}^0 = 730$ К оценена методом Дейнтона [24]

$$\Delta H_{\text{пол}}^0(520 \text{ K}) / \Delta S_{\text{пол}}^0(520 \text{ K}) \approx T_{\text{пред}}^0 \quad (11)$$

Как видно из табл. 3, $\Delta H_{\text{пол}}^0$ и $\Delta G_{\text{пол}}^0$ всюду отрицательны, а $\Delta S_{\text{пол}}^0$ в начале положительна, а затем отрицательна. Положительные значения $\Delta S_{\text{пол}}^0$ связаны с тем, что у ПТФЦА значение $S_c^0(0)$ сравнительно большая положительная величина, которая лишь постепенно при повышении температуры компенсируется убытъю энтропии при полимеризации ТФЦА. Энтропия полимеризации

становится отрицательной лишь при $T > 200$ К. Поскольку затем энтропийный фактор $T\Delta S_{\text{пол}}^0$ сравнительно быстро увеличивается с ростом температуры, это в свою очередь приводит к быстрому уменьшению абсолютной величины $\Delta G_{\text{пол}}^0$. При $T = 520$ К $\Delta G_{\text{пол}}^0 = -11$ кДж/моль. При этой температуре и стандартном давлении $[M]_e^0 = 0.1$ моля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 870.
2. Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 614.
3. 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.
4. Быкова Т.А., Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В., Сенченя Н.Г., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 13.
5. Кипарисова Е.Г., Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Гусева Т.И., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 615.
6. Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Оскар Л.Н., Лукавцов С.В., Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Наследов Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 561.
7. Будовская Л.Д., Боярчук Ю.М., Денисов В.М., Кольцов А.И., Иванова В.Н., Оскар Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 98.
8. Сенченя Н.Г., Сучкова М.Д., Магер К.А., Гусева Т.И., Гололобов Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 524.
9. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
10. Gorbuiova V.G., Medvedev V.A., Rybkin N.P., Sorkin E.L. // Inter. Symp. on Calorimetry and Chem. Thermodyn. Moscow, 1991. P. 226.
11. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
12. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermo-chim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
13. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 539.
14. Кальве Э., Пратт А. // Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Мищенко С.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976.
16. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1967.
17. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
18. Васильев В.Г., Быкова Т.А., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 51.
19. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
20. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
21. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
22. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
23. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький, 1989.
24. Dianton F.S., Ivin K.J. // Quart. Revs. London Chem. Soc. 1958. V. 12. № 1. P. 61.

Thermodynamic Properties of 1,1,3-Trihydrotetrafluoropropyl- α -cyanoacrylate and Poly(1,1,3-trihydrotetrafluoropropyl- α -cyanoacrylate) in the Temperature Interval 0 - 530 K

B. V. Lebedev*, T. A. Bykova*, N. V. Novoselova*, N. G. Senchenya**, and K. A. Mager**

* Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,

ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – The thermodynamic properties of 1,1,3-trihydrotetrafluoropropyl- α -cyanoacrylate and poly(1,1,3-trihydrotetrafluoropropyl- α -cyanoacrylate), the temperature dependence of the heat capacities of monomer and polymer in the temperature intervals 11 - 330 and 7 - 530 K, respectively, and the thermodynamic parameters of physical transitions in monomer and polymer were studied by adiabatic, dynamic, and isothermal calorimetric techniques. The anomalous variation of the heat capacities of monomer and polymer are related to the specific features of their structure and composition. Using the experimental calorimetric data, the thermodynamic functions $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ in the temperature interval from 0 to 330 - 350 K, the parameters of the glass transition and the properties of the glassy polymer were calculated. The enthalpy of polymerization for bulk polymerization of liquid monomer at 335 K was measured by direct calorimetric method. The calorimetric data are also employed in order to calculate the enthalpy, entropy, and the Gibbs function for bulk polymerization of 1,1,3-trihydrotetrafluoropropyl- α -cyanoacrylate at 0 - 520 K, and to estimate the upper critical temperature of polymerization at the standard pressure ($p = 101.325$ kPa).