

УДК 541.64:536.7:547.391

ТЕРМОДИНАМИКА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПРОЦЕССА ЕЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ОБЛАСТИ 0–350 К

© 1999 г. Т. Г. Кулагина, В. В. Веридусова, Б. В. Лебедев

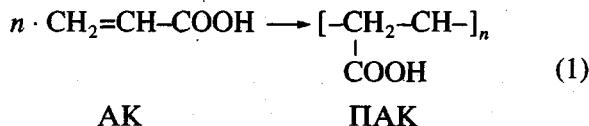
*Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

Поступила в редакцию 07.12.98 г.
Принята в печать 02.03.99 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучены термодинамические свойства акриловой и полиакриловой кислот: температурная зависимость теплоемкости мономера в области 5–330 К и полимера в области 5–300 К, термодинамические параметры плавления мономера. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–(300–330) К. Для мономера и полимера вычислены стандартные термохимические параметры образования ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° при 298.15 К. Результаты расчетов использованы для вычисления энталпии, энтропии, функции Гиббса полимеризации акриловой кислоты в массе в области 0–350 К и для оценки верхней предельной температуры процесса полимеризации этого мономера.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое применение акриловой кислоты (АК) для получения полимеров и сополимеров [1], ее термодинамические свойства и свойства полиакриловой кислоты (ПАК) практически не изучены. Однако знание их необходимо для оптимизации процессов получения АК, ее полимеризации и сополимеризации, а также для различных термодинамических и теплофизических расчетов характеристик процессов с участием кислоты и поликислоты. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению термодинамических свойств АК, ПАК и термодинамических характеристик процесса



в области 0–330 К. Ранее в работах [2, 3] по калориметрическим данным получены энталпии образования мономера и полимера, а Joshi [4] измерил энталпию полимеризации АК в массе при 347.6 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

Мономер готовили из промышленного продукта, основные характеристики которого опубликованы в работе [1]. Его дополнительно очищали вакуумной ректификацией. В результате получили образец АК, в котором по нашим калориметрическим данным суммарное содержание примесей составляло (0.0011 ± 0.0002) моля (примеси не идентифицированы). ПАК получали полимеризацией АК в диоксане при 333 К под влиянием персульфата аммония при его концентрации 5×10^{-3} моль/л. ПАК очищали трехкратным переосаждением в ацетон из раствора в диоксане и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. $[M]_n$ ПАК, равную 2.3×10^5 , определяли по методике [5].

Аппаратура и методика работы

Для измерения теплоемкости C_p° мономера и полимера в области 5–330 К использовали автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр ТАУ-1. Устройство калориметра и методика работы описаны ранее [6, 7]. Надежность

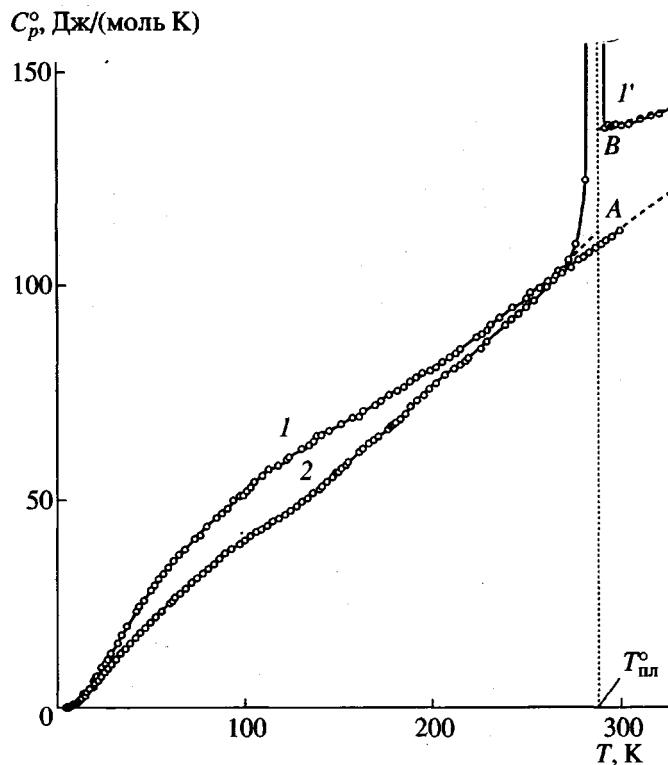


Рис. 1. Теплоемкость кристаллической (I) и жидкой АК (I'), а также стеклообразной ПАК (2). Пояснения в тексте.

калориметра проверена измерениями C_p^o эталонных бензойной кислоты и корунда. В результате установлено, что используемые аппаратура и методика позволяют получать C_p^o веществ в конденсированном состоянии с погрешностью не более 2% при $T = 5-10$ К, 0.5% – в интервале 10–40 К и в пределах 0.2% – в области 40–330 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость мономера измеряли в области 5–330 К, полимера – в интервале 5–300 К. Масса исследованных образцов составляла соответственно 0.7815 и 0.1950 г. Для мономера в 10 сериях измерений получено 105 экспериментальных значений C_p^o , для полимера в 9 сериях – 111. Разброс экспериментальных точек C_p^o около усредняющих кривых $C_p^o = f(T)$ для мономера не превышал 0.42% в интервале 5–80 К, 0.35% – в области 80–250 К и 0.11% – в диапазоне 250–330 К; для полимера он не превышал 0.5% в интервале 5–70 К, 0.38% – в области 70–240 К и 0.15% – в диапазоне 240–300 К.

Экспериментальные значения C_p^o и усредняющие кривые $C_p^o = f(T)$ мономера и полимера приведены на рис. 1. В исследованной области температуры АК существует в кристаллическом и жидком состояниях. Разрыв графика $C_p^o = f(T)$ обусловлен плавлением кристаллов АК. В остальном температурная зависимость теплоемкости не имеет никаких особенностей: она плавно возрастает с повышением температуры. Теплоемкость ПАК также плавно увеличивается с ростом температуры.

Термодинамические параметры плавления и калориметрическое определение чистоты мономера

Термодинамически равновесная температура плавления АК 100%-ной чистоты определена по экспериментально измеренным термодинамическим равновесным температурам тройных точек мономера T_F^s в зависимости от доли расплава F по графику $T_F^s - F^{-1}$. Методика эксперимента аналогична описанной в работе [8]. Эксперименталь-

но были получены следующие значения T_F^s при долях расплава F :

| | | | | | |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| F | 0.1883 | 0.3282 | 0.4122 | 0.5318 | 0.6921 |
| T_F^s, K | 286.40 | 286.53 | 286.56 | 286.59 | 286.62 |

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.

График $T_F^s - F^{-1}$ – прямая, хорошо интерпретируемая уравнением

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

где $T_1^s = 286.65$ К – температура тройной точки исследованного образца, $T_0^s = 286.71$ К – температура тройной точки АК 100%-ной чистоты; они получены из графика $T_F^s - F^{-1}$ при $F^{-1} = 1$ и $F^{-1} = 0$. T_0^s и T_1^s приняли за термодинамически равновесные температуры плавления АК 100%-ной чистоты T_0^o и изученного образца T_1^o соответственно. Далее T_0^o обозначили как T_{pl}^o .

Энтальпию плавления $\Delta H_{pl}^o = 12.550 \pm 0.037$ кДж/моль измеряли методом непрерывного ввода энергии в трех опытах (приведен среднеарифметический результат; в каждом опыте получены значения $\Delta H_{pl}^o = 12.559, 12.596, 12.494$ кДж/моль). Энтропию плавления $\Delta S_{pl}^o = 43.77 \pm 0.02$ Дж/моль К вычисляли по значениям ΔH_{pl}^o и T_{pl}^o . Увеличение теплоемкости $\Delta C_p^o = 30.00$ Дж/моль К при плавлении получали графически (рис. 1, отрезок AB). Суммарное содержание примесей x_2 в образце АК рассчитывали по уравнению (3) методом Россини [9]. Расчет x_2 выполняли по уравнению

$$-\ln(1 - x_2) = A\Delta T_{pl}^o(1 + B\Delta T_{pl}^o) \quad (3)$$

Здесь первая и вторая криоскопические константы соответственно $A = \Delta H_{pl}^o/R(T_{pl}^o)^2 = (0.01836 \pm 2 \times 10^{-5}) \text{ К}^{-1}$ и $B = ((T_{pl}^o)^{-1} - \Delta C_p^o(T_{pl}^o)/2\Delta H_{pl}^o) = (0.00229 \pm 1 \times 10^{-5}) \text{ К}^{-1}$, понижение температуры плавления АК 100%-ной чистоты из-за наличия в

исследованном образце примесей $\Delta T_{pl} = T_0^o - T_1^o = 0.06$ К. Подставив в уравнение (3) значения соответствующих величин, получим $x_2 = 0.0011 \pm 0.0002$ моль.

Содержание примесей в мономере оценивали также по предплавлению методом Таммана [10] по формуле

$$x_2 = \left\{ Q - \langle C_p^o \rangle (T_k^o - T_n^o) \right\} \times \times M(T_{pl}^o - T_n^o)(T_{pl}^o - T_k^o)/(mR(T_{pl}^o)^2 (T_k^o - T_n^o)), \quad (4)$$

где Q – количество энергии, необходимое для нагревания массы m исследуемого вещества от начальной температуры T_n^o до конечной T_k^o в области предплавления; $\langle C_p^o \rangle$ – среднее значение кажущейся теплоемкости в интервале от T_n^o до T_k^o ; M – молекулярная масса АК; R – универсальная газовая постоянная. Подставив в уравнение (4) $T_n^o = 275$ К, $T_k^o = 276$ К, $Q = 123$ Дж, $\langle C_p^o \rangle = 106.3$ Дж/К моль, $T_{pl}^o = 286.71$ К и $R = 8.314$ Дж/К моль, получили $x_2 = 0.00116 \pm 0.00020$ моль. Оказалось, что количество примесей в образце мономера, найденное методами Россини и Таммана, совпадает в пределах погрешностей измерений и расчетов. Это означает, согласно работе [9], что примеси не образуют с основным веществом твердых растворов.

Термодинамические функции

При расчете термодинамических функций мономера и полимера (табл. 1 и 2) зависимости $C_p^o = f(T)$ для них экстраполировали от 5 К для АК и от 6 К для ПАК до 0 К по функции теплоемкости Дебая

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

Здесь D – символ функции теплоемкости Дебая; n и θ_D – специально подобранные параметры. Для мономера $n = 6$, $\theta_D = 165.94$ К, для полимера $n = 1$, $\theta_D = 74.41$ К. Уравнение (5) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p^o мономера в интервале 5–18 К с погрешностью $\pm 0.19\%$, а для полимера в интервале 6–11 К – с погрешностью $\pm 1.62\%$. При расчете функций принимали, что при температурах между 0 К и темпе-

Таблица 1. Термодинамические функции акриловой кислоты ($p = 101.325$ кПа)

| T, K | $C_p^\circ(T),$ Дж/моль К | $H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль | $S^\circ(T),$ Дж/моль К | $G^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль |
|---------------------------|------------------------------|--|----------------------------|--|
| Кристаллическое состояние | | | | |
| 5 | 0.2332 | 0.0003 | 0.0912 | 0.0001 |
| 10 | 1.373 | 0.0038 | 0.5364 | 0.0015 |
| 15 | 3.670 | 0.0161 | 1.496 | 0.0063 |
| 20 | 6.850 | 0.0422 | 2.974 | 0.0173 |
| 25 | 10.40 | 0.0849 | 4.868 | 0.0368 |
| 30 | 14.09 | 0.1467 | 7.112 | 0.0666 |
| 40 | 21.35 | 0.3242 | 12.16 | 0.1624 |
| 50 | 27.85 | 0.5713 | 17.65 | 0.3113 |
| 60 | 33.60 | 0.8839 | 23.33 | 0.5162 |
| 80 | 42.40 | 1.648 | 34.26 | 1.093 |
| 100 | 50.08 | 2.578 | 44.61 | 1.883 |
| 150 | 67.50 | 5.563 | 68.59 | 4.724 |
| 200 | 80.70 | 9.259 | 89.75 | 8.692 |
| 250 | 96.50 | 13.68 | 109.4 | 13.67 |
| 286.71 | 108.2 | 17.44 | 123.4 | 17.95 |
| Жидкость | | | | |
| 286.71 | 136.8 | 29.99 | 167.2 | 17.95 |
| 298.15 | 138.0 | 31.57 | 172.6 | 19.89 |
| 300 | 138.2 | 31.82 | 173.4 | 20.21 |
| 330 | 141.5 | 30.02 | 186.8 | 25.62 |

ратурой начала измерений теплоемкости уравнение (5) воспроизводит значения C_p° АК и ПАК приблизительно с той же погрешностью.

Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполняли на ЭВМ численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Для оценки нулевой энтропии $S(0)$ ПАК, необходимой для расчета абсолютных значений ее энтропии, мы воспользовались выводами, сделанными Лебедевым и Рабиновичем в работе [11] о том, что для большинства полимеров в стеклообразном состоянии она со-

Таблица 2. Термодинамические функции полиакриловой кислоты в расчете на моль повторяющегося мономерного звена ($M = 72.062$ г/моль)

| T, K | $C_p^\circ(T),$ Дж/моль К | $H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль | $S^\circ(T),$ Дж/моль К | $G^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль |
|--------------------------|------------------------------|--|----------------------------|--|
| Стеклообразное состояние | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 11 |
| 5 | 0.227 | 0.000246 | 11.07 | 0.05508 |
| 10 | 1.350 | 0.003721 | 11.50 | 0.11113 |
| 15 | 3.350 | 0.01515 | 12.40 | 0.1709 |
| 20 | 5.800 | 0.03786 | 13.69 | 0.2359 |
| 25 | 8.600 | 0.07381 | 15.28 | 0.3082 |
| 30 | 11.27 | 0.1235 | 17.09 | 0.3892 |
| 40 | 15.96 | 0.2603 | 20.99 | 0.5793 |
| 50 | 20.45 | 0.4422 | 25.03 | 0.8093 |
| 60 | 24.98 | 0.6695 | 29.16 | 1.080 |
| 80 | 32.72 | 1.249 | 37.44 | 1.746 |
| 100 | 40.65 | 1.983 | 45.60 | 2.577 |
| 150 | 56.98 | 4.400 | 64.99 | 5.349 |
| 200 | 76.70 | 7.730 | 84.01 | 9.072 |
| 250 | 95.40 | 12.02 | 103.1 | 13.76 |
| 298.15 | 113.0 | 17.06 | 121.5 | 19.17 |
| 300 | 113.6 | 17.27 | 122.2 | 19.39 |

ставляет ~10% от значения энтропии полимера при 298.15 К, для ПАК оно равно 11 Дж/К моль.

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

Энтальпии сгорания и термохимические параметры образования

Термохимические параметры образования АК приведены в табл. 3. Энтальпия сгорания ΔH_c° АК вычислена по энтальпии образования ΔH_f° АК, которая в свою очередь была рассчитана авторами работы [2] по данным об энтальпии сгорания

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

| Соединение | Физическое состояние реагентов | $-\Delta H_c^\circ$ | $-\Delta H_f^\circ$ | $-\Delta S_f^\circ$, Дж/моль К | $-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль | $\ln K_f$ |
|------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| | | кДж/моль | | | | |
| АК | Жидкое | 1368.3 | 383.9 [2] | 310.7 | 291.3 | 118 |
| ПАК | Стеклообразное | 1303.5 | 448.7 | 362.2 | 370.7 | 137 |

жидкой пропионовой кислоты и калориметрических измерений энталпии гидрирования жидкой АК до жидкой пропионовой кислоты. Используя данные об энтропии АК (табл. 1) и литературные данные об энтропиях образования жидкой воды и газообразной двуокиси углерода, а также углерода в форме графита, приведенные в работе [12], мы рассчитали энтропию образования АК (ΔS_f°). Функцию Гиббса образования АК вычислили по значениям ΔH_f° и ΔS_f° для нее.

Энталпии сгорания и образования для полимера опубликованы в работе [3]. Авторы этой работы проводили соответствующие измерения при 293 К, и значения ΔH_c° и ΔH_f° приведены для этой температуры. Пересчет их к $T = 298.15$ К по формуле Кирхгоффа [13] показал, что различие значений ΔH_c° и ΔH_f° при 293 и 298.15 К на ~1 порядок меньше погрешностей экспериментальных измерений, приведенных в работе [3]. По этой причине приняли $\Delta H_c^\circ(293) = \Delta H_c^\circ(298.15)$.

К сожалению, из-за ограниченности приведенных в работе [3] данных, характеризующих сжигаемый образец ПАК, а также качества проведенных экспериментов, невозможно сделать обоснованный вывод о надежности опубликованных значений ΔH_f° и ΔH_c° . Использование этих значений в расчетах энталпии полимеризации АК (ΔH_n°) в массе по энталпиям сгорания реагентов с привлечением надежных данных о ΔH_c° и ΔH_f° АК [2] приводят к ошибочному значению величины $\Delta H_n^\circ = 21$ кДж/моль. На самом деле ΔH_n° АК в массе, измеренная прямым калориметрированием с использованием прецизионного калориметра [4] при $T = 347.6$ К и пересчитанная нами по формуле Кирхгоффа к $T = 298.15$ К, имеет

значение -64.6 кДж/моль. Это может означать только то, что ΔH_c° и ΔH_f° , опубликованные в работе [3], ошибочны. В табл. 3 мы приводим исправленные значения этих величин, полученные из уравнений

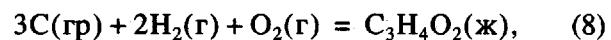
$$\Delta H_n^\circ = \Delta H_c^\circ(\text{АК}) - \Delta H_c^\circ(\text{ПАК}) \quad (6)$$

$$\Delta H_n^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{ПАК}) - \Delta H_f^\circ(\text{АК}), \quad (7)$$

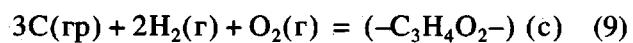
где $\Delta H_n^\circ = -64.6$ кДж/моль, а $\Delta H_c^\circ(\text{АК})$ и $\Delta H_f^\circ(\text{АК})$ – данные работы [2].

Значения всех величин, представленных в табл. 3, соответствуют следующим процессам при $T = 298.15$ К и при $p = 101.325$ кПа:

для АК



для ПАК (в расчете на повторяющееся мономерное звено)



(в круглых скобках приведены физические состояния реагентов: с – стеклообразный, гр – графит, ж – жидкий, г – газообразный).

Термодинамические характеристики реакции полимеризации АК

В табл. 4 представлены энталпия ΔH_n° , энтропия ΔS_n° и функция Гиббса ΔG_n° полимеризации АК в массе при $p = 101.325$ кПа. Используя значение энталпии полимеризации при 347.65 К, взятой в работе [4], по формуле Кирхгоффа рассчитали ΔH_n° при других температурах. Температурные зависимости теплоемкости для АК в интервале 300–350 К и ПАК в области 330–350 К,

Таблица 4. Термодинамические характеристики реакции полимеризации акриловой кислоты в массе при $p = 101.325$ кПа

| T, K | Физическое состояние мономера и полимера* | $-\Delta H_n^\circ$, кДж/моль | $-\Delta S_n^\circ$, Дж/моль К | $-\Delta G_n^\circ$, кДж/моль |
|--------|---|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 0 | к; с | 50.1 | -11 | 50.1 |
| 100 | к; с | 50.7 | -1.0 | 50.8 |
| 200 | к; с | 51.6 | 5.7 | 50.4 |
| 286.71 | к; с | 51.4 | 7.3 | 50.0 |
| 286.71 | ж; с | 64.4 | 50.1 | 50.0 |
| 298.15 | ж; с | 64.6 | 51.2 | 49.3 |
| 350 | ж; с | 67.0 | 54.0 | 48.1 |

* к – кристаллический, с – стеклообразный, ж – жидкий.

необходимые для расчета ΔH_n° по формуле Кирхгоффа, получили линейной экстраполяцией соответствующих экспериментально полученных зависимостей (на рис. 1 эти экстраполяции представлены штрихованными линиями). ΔH_n° всюду отрицательна, причем ее абсолютное значение увеличивается с ростом температуры. Это связано, конечно, с тем, что в изученной области температуры теплоемкость полимера меньше теплоемкости мономера.

Энтропию полимеризации вычислили по абсолютным значениям энтропий реагентов (табл. 1 и 2). Видно, что ΔS_n° положительна в интервале температуры 0–106 К, а при $T > 106$ К она отрицательна.

Величину ΔG_n° рассчитали по значениям ΔH_n° и ΔS_n° по формуле

$$\Delta G_n^\circ = \Delta H_n^\circ - T\Delta S_n^\circ \quad (10)$$

Из полученных данных следует, что самопроизвольная полимеризация АК в массе при стандартном давлении термодинамически разрешена во всей изученной области температур ($\Delta G_n^\circ < 0$). Судя по знаку и абсолютной величине ΔG_n° , равновесие процесса АК → ПАК практически полностью смещено в сторону образования полимера.

Энталпию, энтропию и функцию Гиббса процесса в интервале 300–350 К следует считать оценкой, так как $G_p^\circ(T)$ мономера и полимера в этом интервале получены графической экстраполяцией.

Верхняя предельная температура полимеризации АК $T_{\text{пред}}^\circ = 1240$ К найдена по пересечению графиков $\Delta H_n^\circ - T$ и $T\Delta S_n^\circ - T$ (метод определения подробно описан в работе [14]). Ясно, что значение ее существенно выше температуры начала термической деструкции реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1.
- Skinner H.A., Snelson A. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 404.
- Girdhard H.L., Peerzada G.M., Handoo D. // Fuel. 1985. V. 64. № 7. P. 1011.
- Joshi R.M. // Macromol. Chem. 1962. V. 56. S. 313.
- Каргина О.В., Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Бадина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1408.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
- Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 195.
- Lebedev B.V., Kulagina T.G. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 1097.
- Александров Ю.А. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975.
- Tamman G. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig: J.A. Barth Verlag, 1903.
- Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
- Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.
- Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1996. Т. 2. С. 356.
- Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1989.

Thermodynamics of Acrylic Acid, the Process of its Polymerization, and the Poly(acrylic acid) in the Range 0–350 K

T. G. Kulagina, V. V. Veridusova, and B. V. Lebedev

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—The thermodynamic properties of acrylic acid and poly(acrylic acid), namely, the temperature dependences of the heat capacities of the monomer in the range 5–330 K and the polymer in the range 5–300 K and the thermodynamic parameters of the monomer melting were studied by adiabatic vacuum calorimetry. On the basis of the experimental data, the thermodynamic functions $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ in the range 0–(300–330) K were calculated. For the monomer and the polymer, the standard thermochemical parameters of formation ΔH_f° , ΔS_f° , and G_f° at 298.15 K were determined. The obtained data were used to calculate enthalpy $H_p(T)$, entropy $S_p(T)$, and the Gibbs function $G_p(T)$ for the bulk polymerization of acrylic acid in the temperature range from 0 to 350 K and to estimate the upper ceiling temperature for the polymerization of this monomer.