

УДК 541.64:536.4:547.257.3

## ТЕРМОДИНАМИКА МОНОГИДРАТА АКРИЛАТА КОБАЛЬТА, ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 350 К<sup>1</sup>

© 2003 г. Т. А. Быкова\*, [Б. В. Лебедев, В. Н. Ларина\*,  
Л. Я. Цветкова\*, Г. И. Джардимиева\*\*, А. С. Розенберг\*\*, А. Д. Помогайло\*\*

\*Научно-исследовательский институт химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 11.11.2002 г.  
Принята в печать 14.01.2003 г.

Методами вакуумной адиабатической и изотермической калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости моногидрата акрилата кобальта и соответствующего металлокомплексного полимера в области (7–8)–348 К, определены их энергии сгорания. По полученным данным вычислены термодинамические функции  $C_p^{\circ}(T)$ ,  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ ,  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ ,  $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  металлокомплексного мономера и полимера для области 0–350 К, их стандартные энталпии сгорания  $\Delta H_c^{\circ}$  и термодинамические параметры образования из простых веществ при 298.15 К. Результаты использованы для вычисления энталпии  $\Delta H_{pol}^{\circ}$ , энтропии  $\Delta S_{pol}^{\circ}$  и функции Гиббса  $\Delta G_{pol}^{\circ}$  полимеризации моногидрата акрилата кобальта в массе для области 0–350 К. При  $T = 298.15$  К и стандартном давлении они имеют следующие значения: –37, –35 и –27 кДж/моль соответственно.

### ВВЕДЕНИЕ

Металлокомплексные мономеры и полимеры на их основе находят в последние годы широкое применение, в частности в качестве металлокомплексных катализаторов многочисленных процессов, ингредиентов полимерных композиций, для модификации свойств полимерных материалов [1, 2]. Наиболее распространенную группу сравнительно хорошо полимеризующихся металлокомплексных мономеров составляют соли непредельных кислот, к которым относится моногидрат акрилата кобальта ( $\text{CoAcr}_2$ ). Несмотря на интенсивное развитие работ по синтезу, исследованию свойств и поис-

ку путей практического использования  $\text{CoAcr}_2$  и образующегося при его полимеризации моногидрата полиакрилата кобальта ( $\text{CoPAcr}$ ), в литературе отсутствуют какие-либо сведения о термодинамических свойствах и термодинамических характеристиках полимеризации.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости моногидратов акрилата кобальта и соответствующего полиакрилата в области 7–350 К, определение их энергий сгорания, выявление физических превращений указанных веществ при их нагревании и охлаждении, вычисление по полученным экспериментальным данным термодинамических функций  $C_p^{\circ}(T)$ ,  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ ,  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ ,  $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  для области 0–350 К, стандартных энталпий сгорания  $\Delta H_c^{\circ}$  и термодинамических параметров образования металлокомплексного мономера и полимера из простых веществ при

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-40136, 01-03-32061, 01-03-33257) и Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

E-mail: lebedevb@ichem.unn.ru (Быкова Татьяна Алексеевна).

298.15 K, расчет по полученным данным энталпии  $\Delta H_{pol}^\circ$ , энтропии  $\Delta S_{pol}^\circ$  и функции Гиббса  $\Delta G_{pol}^\circ$  полимеризации моногидрата акрилата кобальта в массе для области 0–350 K.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Изученные образцы*

CoAc<sub>2</sub> получали и очищали по методике, опубликованной в работах [3, 4], CoPAc<sub>r</sub> синтезировали путем радикальной полимеризации металломономера в присутствии ДАК по методике [5]. Состав и структура металломономера и полимера подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии (приборы VIEE-15 с магниевым анодом и "Perkin-Elmer" (модель 325)). По данным термомеханического анализа (УИП-70M) CoPAc<sub>r</sub> – аморфный полимер с дубличной сетчатой структурой. Его  $[M]_n = 18800\text{--}33600$ . Установлено, что CoPAc<sub>r</sub> имеет преимущественно синдиотактическую структуру [5]; остаточное содержание двойных связей в нем составляет ~22%. Содержание двойных связей определяли бромид-броматным способом [6]. РФА осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение). Элементный анализ проводили атомно-адсорбционным непламенным методом (прибор "Сатурн"), использовали также метод органического микролитерального анализа. Найдено (мас. %): для CoAc<sub>2</sub> C 32.76; H 3.46; Co 29.57; для CoPAc<sub>r</sub> C 32.10; H 3.87; Co 28.32; вычислено: C 32.87; H 3.65; Co 26.94.

### *Аппаратура и методики измерений*

Теплоемкость исследуемых металлоксодержащих мономера и полимера в области 7–348 K измеряли в полностью автоматизированном адабатическом вакуумном калориметре БКТ-3.0 с использованием в качестве хладоагентов жидкого гелия и азота. Устройство установки и методика эксперимента аналогичны описанным в работе [7]. Надежность работы калориметра проверяли по теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа

полученных результатов следует, что погрешность определения  $C_p^\circ$  при гелиевых температурах находится в пределах 2%; при повышении температуры до 40 K она уменьшается до 0.5% и при  $T > 40$  K составляет ~0.2%.

Теплоемкость CoAc<sub>2</sub> измеряли в области 8.2–348 K, CoPAc<sub>r</sub> – в области 7.3–348 K. Масса образцов, помещенных в калориметрическую ампулу, составила 0.3281 г для CoAc<sub>2</sub> и 0.4546 г для CoPAc<sub>r</sub>. Давление теплообменного газа (гелия особой чистоты) в ампуле с веществами при обычной температуре равно 40 Па. Для CoAc<sub>2</sub> в шести сериях измерений получено 232 значения  $C_p^\circ$ , для CoPAc<sub>r</sub> в четырех сериях – 166. Во всей изученной области температур теплоемкость CoAc<sub>2</sub> составляла от 19 до 41% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом, CoPAc<sub>r</sub> – от 22 до 47%. Экспериментальные значения  $C_p^\circ$  усредняли с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение точек  $C_p^\circ$  от соответствующих усредняющих кривых  $C_p^\circ = f(T)$  не превышало 0.11% в интервале 7–40 K, 0.08% в диапазоне 40–90 K и 0.05% в области 90–(280–310) K.

Энергии сгорания CoAc<sub>2</sub> и CoPAc<sub>r</sub> измеряли в усовершенствованном калориметре В-08-МА с изотермической оболочкой и статической бомбой. Давление кислорода в бомбе  $25 \times 10^5$  Па. Энергетический эквивалент калориметра  $W = 14847 \pm 3$  Дж/Ом определяли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-2 (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). Проверка надежности работы калориметра сжиганием эталонной янтарной кислоты показала, что энергия ее сгорания соответствует паспортному значению с погрешностью 0.017%.

Исследованные вещества сжигали в тонкостенном кварцевом тигле в смеси с расплавленным парафином, энергию сгорания которого определяли в предварительных опытах  $\Delta U_c = -46744 \pm 8$  Дж/г. Применение его как вспомогательного вещества, с одной стороны, обеспечивало необходимый подъем температуры в опытах, а с другой – создавало условия для полного окисления исходных веществ.

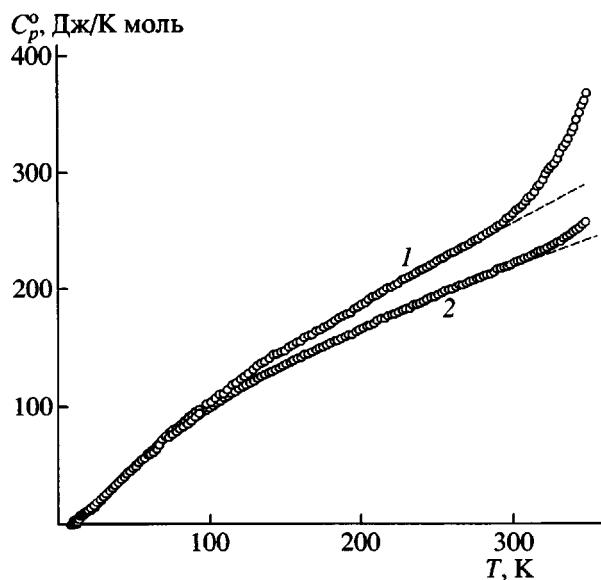


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости моногидратов акрилата кобальта (1) и полиакрилата кобальта (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Теплоемкость

На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости CoAcr<sub>2</sub> (кривая 1) и CoPacr (кривая 2): экспериментальные точки \$C\_p^{\circ}\$ в области 7–348 К и усредняющие кривые \$C\_p^{\circ} = f(T)\$. Как видно, температурная зависимость теплоемкости мономера в области 15–285 К и полимера в интервале 15–310 К не имеет каких-либо особенностей, \$C\_p^{\circ}\$ плавно увеличивается с ростом температуры. Выше 285 К у CoAcr<sub>2</sub> начинается резкое увеличение теплоемкости, связанное с дегидратацией мономера, в случае CoPacr оно менее выражено и происходит выше 310 К.

Интересной особенностью изученных веществ является наличие у них низкотемпературных релаксационных переходов, напоминающих по форме температурные зависимости \$C\_p^{\circ}\$ в интервале расстекловывания образца. Аналогичные превращения выявлены, например, в триперфторфенилгермане [8] и поливинилбензилдиметилсилане [9] и связаны, по мнению авторов, с возбуждением заторможенных вращательных движений перфторфенильных и бензильных групп по связям Ge–C и Si–C соответственно. Проявление релак-

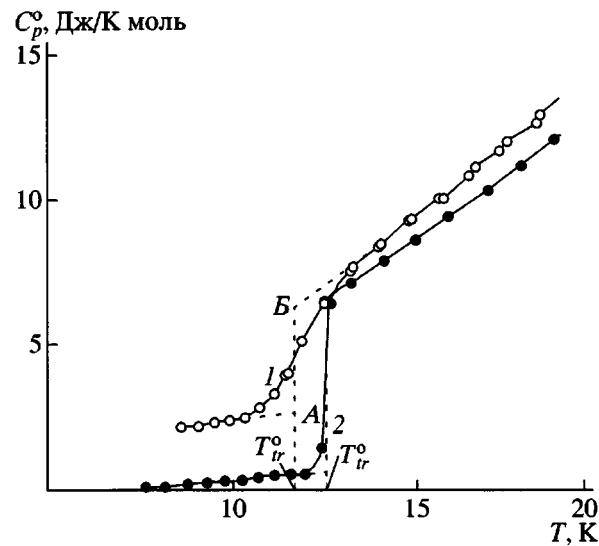


Рис. 2. Проявление релаксационных переходов на температурных зависимостях \$C\_p^{\circ}\$: 1 – CoAcr<sub>2</sub>, 2 – CoPacr.

сационных переходов на температурных зависимостях \$C\_p^{\circ}\$ у CoAcr<sub>2</sub> и CoPacr хорошо видно на рис. 2. Термодинамические характеристики переходов представлены ниже.

Вещество	\$\Delta T_{tr}^{\circ}\$, K	\$T_{tr}^{\circ}\$, K	\$\Delta C_p^{\circ}(T_{tr}^{\circ})\$, Дж/К моль	\$\Delta S_{conf}^{\circ}\$, Дж/К моль
CoAcr <sub>2</sub>	10–13.8	11.7	3.2	0.8
CoPacr	11.8–13.0	12.4	5.7	1.5

Интервал \$\Delta T\_{tr}^{\circ}\$, температуры переходов \$T\_{tr}^{\circ}\$ и увеличение теплоемкости \$\Delta C\_p^{\circ}(T\_{tr}^{\circ})\$ при \$T\_{tr}^{\circ}\$ найдены графически. Температуру перехода определили методом Алфорда и Дола [10] – по излому зависимости энтропии \$S^{\circ}(T)\$ от температуры. Увеличение теплоемкости при этом переходе находили графически (отрезок \$AB\$ в случае CoAcr<sub>2</sub>); интервал перехода соответствует разности температур конца и начала перехода. Увеличение конфигурационной энтропии в процессе перехода \$\Delta S\_{conf}^{\circ}\$ вычисляли по нашим калориметрическим данным, используя формулу, предложенную в работе [11]

$$\Delta S_{conf}^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}(T_{tr}^{\circ}) \ln 1.29 \quad (1)$$

### Небольшие значения параметров $\Delta C_p^\circ(T_\pi^\circ)$ и

$\Delta S_{conf}^\circ$ , вероятно, указывают на сравнительно малое количество соответствующих атомных групп, обусловливающих переходы в рассматриваемых соединениях.

О наличии сшивок между макромолекулами изученного CoPAc<sub>r</sub> в некоторой степени можно судить по значениям фрактальной размерности  $D$  для него, которые, согласно работе [12], можно получить по экспериментальным данным о теплоемкости веществ в области низких температур – в интервале, где можно принять  $C_p^\circ \sim C_V$ . Тогда, как следует из выражения функции теплоемкости мультифрактального варианта [13] теории теплоемкости Дебая

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{max})^D \quad (2)$$

( $D$  – фрактальная размерность,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число атомов в повторяющемся мономерном звене,  $\gamma$  – гамма-функция,  $\xi$  – псифункция Римана,  $\theta_{max}$  – характеристическая температура), по графику  $\ln C_V$  от  $\ln T$  можно получить значения  $D$  и  $\theta_{max}$  по уравнению (2). Ниже приведены соответствующие значения этих параметров.

Интервал температур, К	$D$	$\theta_{max}$ , К	$\delta$ , %
15–35	1.5	285.9	0.73
20–40	1.6	277.2	0.33
30–50	1.5	297.6	0.09
40–60	1.4	342.5	0.04
50–70	1.3	401.5	0.02

Здесь  $\delta$  – погрешность, с которой уравнение (2) воспроизводит экспериментальные значения  $C_p^\circ$  полимера с найденными значениями параметров  $D$  и  $\theta_{max}$  для него в указанных интервалах температур. Согласно работе [14],  $D = 1$  соответствует телам цепочечной структуры,  $D = 2$  – слоистой структуры и  $D = 3$  – пространственной структуры. Для CoPAc<sub>r</sub> в рассматриваемом интервале температур  $D$  колеблется между 1.3 и 1.6. Это указывает на то, что он имеет слоисто-цепную структуру и некоторое количество сшивок между макромолекулами, образование которых в процессе получения полимера вполне возможно [5].

### Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 1) зависимости  $C_p^\circ$  от  $T$  экстраполировали от 7–8 К – температур нижнего предела измерения  $C_p^\circ$  до 0 К по функции теплоемкости Дебая

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

где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая,  $n$  и  $\theta_D$  – специально подобранные параметры. Для CoAc<sub>r</sub><sub>2</sub>  $n = 1$  и  $\theta_D = 57.31$  К, для CoPAc<sub>r</sub> 1 и 126.2 соответственно. С этими параметрами уравнение (3) описывает зависимости  $C_p^\circ$  от  $T$  в интервале 8–10 К для CoAc<sub>r</sub><sub>2</sub> и 10–11.5 К для CoPAc<sub>r</sub> с погрешностью 2 и 4.2% соответственно. При расчете функций полагали, что при  $T < 7$ –8 К уравнение (3) воспроизводит теплоемкости мономера и полимера с той же погрешностью. Расчет  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  выполняли численным интегрированием зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно. Функцию Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  вычисляли по значениям  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ . Детали расчета термодинамических функций описаны, например, в работе [15].

### Энталпии сгорания и термодинамические параметры образования

Энергии сгорания CoAc<sub>r</sub><sub>2</sub> и CoPAc<sub>r</sub> измеряли в пяти опытах для каждого вещества. Масса образцов составляла 0.1993–0.2181 г для CoAc<sub>r</sub><sub>2</sub> и 0.1788–0.2042 г для CoPAc<sub>r</sub>; количество энергии, выделившейся в опытах при сжигании, 33471–34881 Дж для CoAc<sub>r</sub><sub>2</sub> и 34628–35148 Дж для CoPAc<sub>r</sub>. После каждого опыта проводили анализ газообразных продуктов сгорания на содержание CO<sub>2</sub> и CO. Погрешность определения CO<sub>2</sub> 0.04 мас. %, CO не обнаружена ни в одном из опытов. По данным РФА, твердые продукты сгорания мономера и полимера содержат 56% CoO, 6% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, менее 2% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11% смеси Co<sub>3</sub>C и Co<sub>2</sub>C, 16% Co (погрешность ±10%). Такой состав твердых продуктов сгорания изученных мономера и полимера аналогичен найденному в работе [16] для (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co. Поскольку в продуктах сгорания обнаружено незначительное количество неокислившегося кобальта, были введены соответствующие энергетические поправки на неполное окисление металла.

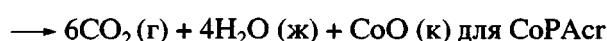
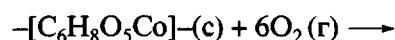
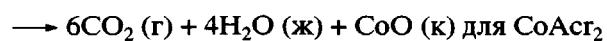
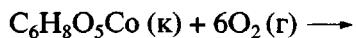
**Таблица 1.** Термодинамические функции кристаллического моногидрата акрилата кобальта  $C_6H_6O_4Co \cdot H_2O$  (числитель) и моногидрата поликарбоната кобальта  $-[C_6H_6O_4Co] \cdot H_2O$  (знаменатель) ( $M = 219.060$ )

$T, K$	$C_p^\circ, \text{Дж}/\text{К моль}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{Дж}/\text{К моль}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(O)], \text{кДж}/\text{моль}$
5	0.426/0.0403	0.0005/0.0001	0.143/0.0134	0.00018/0.00002
10	2.350/0.300	0.0074/0.0007	1.014/0.0976	0.00275/0.00026
15	9.350/8.579	0.03752/0.0214	3.348/1.618	0.01271/0.00289
20	14.98/13.10	0.09741/0.0757	6.753/4.722	0.03768/0.01870
25	20.24/18.24	0.1846/0.1535	10.62/8.167	0.08100/0.05068
30	27.57/24.33	0.3036/0.2597	14.94/12.02	0.1447/0.1009
40	41.92/36.76	0.6513/0.5651	24.85/20.72	0.3425/0.2639
50	56.49/49.11	1.143/0.9947	35.76/30.26	0.6450/0.5183
60	70.57/60.85	1.771/1.545	47.16/40.27	1.059/0.8707
80	93.91/81.95	3.426/2.978	70.82/60.73	2.240/1.880
100	113.6/100.1	5.508/4.804	93.97/81.03	3.889/3.299
150	155.1/136.5	12.28/10.77	148.3/128.9	9.967/8.566
200	188.6/166.4	20.87/18.34	197.5/172.3	18.63/16.11
250	221.7/194.6	31.14/27.38	243.2/212.5	29.66/25.74
298.15	251.9/220.2	42.55/37.37	284.9/249.0	42.39/36.86
300	253.0/221.2	43.02/37.78	286.4/250.3	42.92/37.32
350	283.4/248.2	56.43/49.51	327.7/286.4	58.28/50.74

**Таблица 2.** Термодинамические параметры образования изученных соединений ( $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $p = 101.325 \text{ кПа}$ )

Вещество	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$
	кДж/моль	Дж/К моль		
CoAcr <sub>2</sub> (к)	$2612.9 \pm 5.0$	$1129.3 \pm 5.0$	$886.5 \pm 5.5$	$814.3 \pm 1.6$
CoPacr (с)	$2576.1 \pm 8.4$	$1166.1 \pm 8.4$	$912.6 \pm 8.8$	$850.2 \pm 1.4$

При вычислении  $\Delta U_c$  вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, образование раствора  $HNO_3$ . Полагали, что сгорание было полным и соответствовало уравнениям



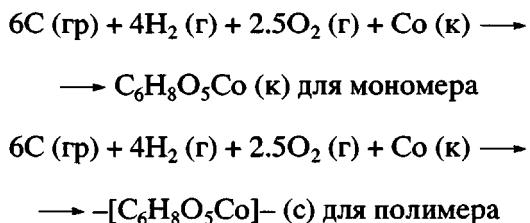
В круглых скобках указано физическое состояние веществ: к – кристаллическое, с – стеклообразное, г – газообразное, ж – жидкое.

Средние энергии сгорания в условиях калориметрических опытов найдены равными  $-2614.6 \pm 5.0 \text{ кДж}/\text{моль}$  для CoAcr<sub>2</sub> и  $-2577.8 \pm 8.4 \text{ кДж}/\text{моль}$  для CoPacr. При расчете энергии сгорания при стандартном давлении  $\Delta U_c^\circ$  вводили поправку Ушборна [17]. В результате получили  $\Delta U_c^\circ = -2612.9 \pm 5.0$  и  $-2576.1 \pm 8.4 \text{ кДж}/\text{моль}$  для CoAcr<sub>2</sub> и CoPacr соответственно. Приведены удвоенные среднеквадратичные отклонения от средних ве-

**Таблица 3.** Термодинамические параметры полимеризации  $\text{CoAcr}_2$  в массе ( $p = 101.325 \text{ кПа}$ )

$T, \text{ К}$	Физическое состояние мономера и полимера	$-\Delta H_{pol}^\circ, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S_{pol}^\circ, \text{ Дж/К моль}$	$-\Delta G_{pol}^\circ, \text{ кДж/моль}$
0	к; с	32	-1	32
100	к; с	32	12	31
200	к; с	34	25	29
298.15	к; с	37	35	27
350	к; с	39	41	25

личин. По данным о стандартных энергиях сгорания вычисляли стандартные энталпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  мономера и полимера, а исходя из них и данных табл. 1, рассчитывали стандартные энталпии  $\Delta H_f^\circ$ , энтропии  $\Delta S_f^\circ$  и функции Гиббса  $\Delta G_f^\circ$  их образования из простых веществ при 298.15 К (табл. 2). Полученные значения величин, приведенных в табл. 2, соответствуют следующим процессам:



Необходимые для расчета термодинамические данные взяты из работы [18]. Методики изложенных расчетов подробно описаны, например, в работах [15, 17].

#### Термодинамические характеристики полимеризации $\text{CoAcr}_2$

В табл. 3 приведены значения энталпии  $\Delta H_{pol}^\circ$ , энтропии  $\Delta S_{pol}^\circ$  и функции Гиббса  $\Delta G_{pol}^\circ$  полимеризации  $\text{CoAcr}_2$  в массе для области 0–350 К. Методика расчетов описана в работах [15, 19]. Энталпия полимеризации при 298.15 К  $\Delta H_{pol}^\circ = -37 \pm 13 \text{ кДж/моль}$  найдена по энталпиям образования реагентов (табл. 2), при других температурах – по формуле Кирхгоффа с использованием температурных зависимостей теплоемкости мономера и полимера. Энтропия полимеризации вычислена по абсолютным значениям энтропий реагентов, при этом ис-

ходили из того, что  $S_{conf}^\circ \sim S^\circ(0)$ . При 298.15 К для  $\text{CoAcr}$   $S^\circ(T) = 251 \text{ Дж/К моль}$ , а  $\Delta S_{pol}^\circ = -35 \pm 3 \text{ Дж/К моль}$ . Стандартные значения функции Гиббса полимеризации рассчитаны по значениям энталпии и энтропии реакции. При 298.15 К  $\Delta G_{pol}^\circ = -27 \pm 15 \text{ кДж/моль}$ .

Из табл. 3 видно, что энталпии и энтропии реакции в изученной области температуры отрицательны. Из этого следует, что процесс полимеризации имеет верхнюю предельную температуру  $T_{ceil}^\circ$ . Оценка ее методом Дейнтона [20] приводит к значению  $T_{ceil}^\circ \sim 1000 \text{ К}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 10. С. 1698.
- Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
- Wojtczak Z., Gronowski A. // Polimery. 1982. V. 27. № 12. P. 471.
- Джардимилиева Г.И., Помогайло А.Д., Пономарев В.И., Атовмян Л.О., Шульга Ю.М., Стариков А.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1525.
- Джардимилиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1531.
- Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 999.
- Лебедев Н.К., Лебедев Б.В., Хотимский В.С., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1031.
- Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
- Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.

12. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
13. Изотов А.Д., Шеберинёва О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всесоюз. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
14. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 9. С. 1374.
15. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999.
16. Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975. Вып. 4. С. 3.
17. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 54.
18. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
19. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
20. Dainton F.S., Ivin K.J. // Quart. Rev. London Chem. Soc. 1958. V. 12. № 1. P. 61.

## Thermodynamics of Cobalt Acrylate Monohydrate, Its Polymerization, and the Resultant Metal Polymer in the Temperature Range from $T \rightarrow 0$ to 350 K

**T. A. Bykova\*, [B. V. Lebedev], V. N. Larina\*, L. Ya. Tsvetkova\*, G. I. Dzhardimalieva\*\*, A. S. Rozenberg\*\*, and A. D. Pomogailo\*\***

\* Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23, building 5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

\*\* Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—A temperature dependence of the heat capacity of cobalt acrylate monohydrate and the corresponding metal-containing polymer was studied in the range from (7 to 8) to 348 K by vacuum adiabatic and isothermal calorimetry. Their heats of combustion were determined. The data obtained were used to calculate the thermodynamic functions  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ , and  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  of the metal-containing monomer and the polymer for the 0–350 K range, their standard enthalpies of combustion  $\Delta H_c^\circ$ , and the thermodynamic parameters of formation from elements at 298.15 K. The enthalpy  $\Delta H_{pol}^\circ$ , entropy  $\Delta S_{pol}^\circ$ , and Gibbs energy  $\Delta G_{pol}^\circ$  of bulk polymerization of cobalt acrylate monohydrate were calculated for the 0–350 K range. At  $T = 298.15$  K and standard pressure, their values are –37, –35 and –27 kJ/mol, respectively.