

Термодинамика полилактонов

Б.В.Лебедев

Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского
603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, факс (831–2)35–6480

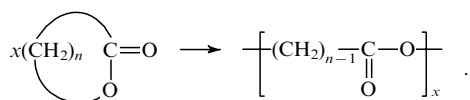
Рассмотрены термодинамические свойства полилактонов и термодинамические параметры реакций их получения полимеризацией лактонов в области 0–400 К по данным калориметрических исследований. Отобраны и приведены значения термодинамических величин, рекомендуемые для использования. Описаны выявленные закономерности и особенности термодинамических свойств и параметров реакций полимеризации лактонов, их зависимости от состава и структуры реагентов, физического состояния и температуры при стандартном давлении. Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1149
II. Калориметрические методы исследования	1151
III. Теплоемкость	1151
IV. Термодинамика плавления	1156
V. Параметры стеклования и стеклообразного состояния	1158
VI. Термодинамические функции	1159
VII. Термохимические характеристики	1162
VIII. Термодинамические параметры реакций полимеризации лактонов	1163
IX. Закономерности и особенности термодинамических свойств полилактонов и параметров реакций полимеризации лактонов	1165

I. Введение

Полилактоны получают полимеризацией соответствующих лактонов по схеме



Интерес к термодинамическим свойствам полилактонов и термодинамическим параметрам реакций их синтеза обусловлен разнообразием научных и прикладных исследований реагентов и реакций^{1–5} в связи с широкой перспективой практического применения полилактонов как сложных алифатических полиэфиров цепочечного строения.^{6–8} Ряд полилактонов и их сополимеров производится в промышленности и используются на практике. В качестве примера можно указать на полигликолид и его сополимеры с лактидом, которые применяются в медицине как биосовместимые хирургические материалы;^{7,9} полипивалолактон^{10,11} и поли-β-бутиролактон,^{3,8} используемые как биodeградирующие материалы. Термодинамические характеристики полилакто-

нов и реакций их синтеза необходимы для планирования и проведения научных и прикладных разработок по получению и переработке этих полимеров, разработки промышленных технологий их производства и переработки в изделия.¹² Термодинамические параметры реакций полимеризации лактонов используются при поиске оптимальных физических условий их проведения, обеспечивающих максимальный выход продуктов; выявления температурных областей термодинамической устойчивости полилактонов относительно их деполимеризации в исходные мономеры, а также температурных интервалов существования полимеров в тех или иных физических состояниях, во многом определяющих их конкретное применение.^{13,14}

Самопроизвольная полимеризация мономеров происходит при условии убыли функции Гиббса $\Delta_{\text{pol}}G(T, p)$.¹⁵ Стандартное значение функции Гиббса $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)$, характеризующее состояние термодинамического равновесия реакции, непосредственно указывает на принципиальную возможность или невозможность с термодинамической точки зрения превращений лактона в соответствующий полилактон в конкретных физико-химических условиях.^{13,15,16} При $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T) < 0$ равновесие процесса сдвинуто вправо — в сторону образования полимера, при $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T) > 0$, наоборот, оно сдвинуто влево и в равновесной реакционной смеси преобладает мономер. Если положительное значение стандартной функции Гиббса меньше 40 кДж·моль^{–1}, то варьирование физико-химических условий проведения реакции может привести к смене знака $\Delta_{\text{pol}}G(T)$ и смещению равновесия вправо.¹⁶ При $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T) > 40$ кДж·моль^{–1} самопроиз-

Б.В.Лебедев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термодинамики полимеров НИИ химии при ННГУ. Телефон (831–2)65–6450. E-mail: lebedev@nnov.sovam.com
Область научных интересов: термодинамика полимеров и полимеризации, точная калориметрия.

вольная реакция термодинамически запрещена. В этом случае превращение мономера в полимер возможно лишь при затрате энергии извне.

Если положительное значение $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)$ невелико, то в реакционной равновесной смеси ему соответствует и небольшая равновесная концентрация полимера. Если при этом возможно создать такие условия, чтобы образующийся полимер непрерывно удалялся из равновесной реакционной смеси, то реакцию превращения мономера в полимер можно довести до полного исчерпания мономера. Реально это возможно, например, в случаях, когда образующийся полилактон нерастворим в реакционной смеси и выпадает в осадок.¹⁷ Расчеты показывают, что стандартные значения функции Гиббса δ -валеролактона и ϵ -капролактона отрицательны, а γ -бутиролактона — положительны.¹³ В соответствии с этим δ -валеролактон и ϵ -капролактон под влиянием катализаторов легко превращаются в соответствующие полимеры; γ -бутиролактон при тех же физико-химических условиях запolyмеризовать не удастся. Однако повышение давления от 10^5 до $2 \cdot 10^9$ Па приводит к изменению знака $\Delta_{\text{pol}}G(T)$ и практически полному превращению мономера в поли- γ -бутиролактон.

По значениям $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)$ легко рассчитывается термодинамически равновесный выход полимера и содержание остаточного мономера в полимере при любой температуре, для которой известно значение стандартной функции Гиббса.¹⁴ Рассчитать $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)$ можно, зная значения энтальпий $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T)$ и энтропий $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$ полимеризации. Последние чаще всего находят по результатам калориметрических измерений. Принципиально возможен расчет значений этих величин по данным о равновесных концентрациях мономера $[M]_c$ в реакционной смеси в зависимости от температуры как средних значений для некоторого интервала температуры, в котором $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$ не зависят от температуры или зависят от нее мало.¹⁸ При использовании этого метода необходимо строго контролировать наступление полимеризационно-деполимеризационного равновесия в реакционной смеси при заданных температуре и давлении.^{18–20} Следует иметь в виду, что его наступление очень часто растягивается во времени, обычно из-за высокой вязкости реакционной смеси.

Для нескольких изученных реакций полимеризации лактонов величины $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ получены по энтальпиям сгорания $\Delta_c H^\circ$ мономеров и соответствующих полимеров или по их энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ$ при температуре 298.15 К и стандартном давлении. Для других реакций значения $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ измерены непосредственно при проведении полимеризации в калориметрах. Отметим, что величина $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T)$ имеет важное самостоятельное значение как исходный параметр для расчета энергетических балансов при разработке промышленных технологий синтеза полимеров.

Энтропии полимеризации лактонов $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$ рассчитывают по абсолютным значениям энтропий реагентов, которые, в свою очередь, вычисляют, используя третье начало термодинамики,²¹ по экспериментально измеренным температурным зависимостям теплоемкости, температурам и энтальпиям физических превращений полимеров и мономеров. Для этих вычислений необходимо, чтобы теплоемкости веществ были измерены от возможно более низких температур. Расчет абсолютных значений энтропий мономеров обычен,²¹ а для полимеров он осложнен тем, что в любом физическом состоянии энтропия полимеров при $T = 0$ К не равна нулю,^{22,23} так как полимеры имеют нулевую (остаточную) энтропию $S^\circ(0)$.^{22–24} Это связано с тем, что полимеры, в частности полилактоны, частично кристалличны или аморфны и представляют собой смесь макромолекул разной массы.^{23,24} Кроме того, при охлаждении полимеров происходит замораживание конформаций макромолекул при тем-

пературе стеклования T_g° . Такие макромолекулы при дальнейшем охлаждении не переходят в термодинамически равновесное состояние из-за огромной энергии активации перестройки составляющих их сегментов и обуславливают так называемый конформационный вклад S_{conf}° в нулевую энтропию полимера.^{25–27} Имеются и другие причины существования $S^\circ(0)$.²³

Проблема нулевой энтропии долгое время была серьезным препятствием для расчета абсолютных значений энтропий полимеров и, следовательно, использования калориметрических методов для получения термодинамических параметров реакций полимеризации.^{24,28} Следствием пренебрежения значениями $S^\circ(0)$ полимеров были серьезные ошибки в расчетах $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)$, $[M]_c$ и констант полимеризационно-деполимеризационного равновесия K_{pol}° .

Авторами работы²⁹ был найден способ оценки нулевых энтропий полимеров в аморфном состоянии по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости, температурам и энтальпиям физических превращений частично кристаллических полимеров. В исследованиях^{25,26} предложен оценочный метод определения конфигурационной энтропии S_{conf}° аморфных полимеров по данным об увеличении теплоемкости при их расстекловывании $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$ при T_g° и отношению $T_g^\circ/T_2^\circ \approx 1.29$, где T_2° — температура Кауцмана.³⁰ Было показано, что конфигурационная энтропия составляет основной вклад в нулевую энтропию полимеров, во многих случаях S_{conf}° близка или даже равна $S^\circ(0)$.^{25–27} Таким образом, проблема расчета абсолютных энтропий полимеров по калориметрическим данным была практически решена. К настоящему времени по абсолютным значениям энтропий реагентов найдены значения $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$ более чем для 150 процессов полимеризации мономеров, в том числе для многих лактонов.

На температурных зависимостях теплоемкости четко проявляются физические превращения, происходящие при нагревании или охлаждении веществ, температуры и энтальпии этих превращений могут быть точно измерены. Используя теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений, находят энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$. Эти термодинамические функции, в свою очередь, используют для вычисления энтальпий, энтропий и функций Гиббса процессов полимеризации. По стандартной энтальпии сгорания и $S^\circ(298.15 \text{ К})$ вычисляют термодинамические параметры образования $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ и K_f° мономеров и полимеров. По калориметрическим данным оценивают также степень кристалличности α частично кристаллических полимеров^{31,32}

$$\alpha = 100 \left[1 - \frac{\Delta C_p^\circ(\alpha)}{\Delta C_p^\circ(\alpha = 0)} \right], \quad (1)$$

$$\alpha = 100 \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha)}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha = 100\%)}, \quad (2)$$

где $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ и $\Delta C_p^\circ(\alpha = 0)$ — соответственно увеличение теплоемкости при расстекловывании полимеров при T_g° для полимера со степенью кристалличности α и полностью аморфного полимера; $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha)$ и $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha = 100\%)$ — энтальпии плавления полимера со степенью кристалличности α и полностью кристаллического полимера.

С помощью термодинамических свойств частично кристаллических полимеров оценивают свойства полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях. Методика оценки описана в работах^{29,33}. Результаты этих оценок дают возможность кроме расчета $S^\circ(0)$ аморфных полимеров вычислить разность нулевых энтальпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_g^\circ(0) - H_{\text{cr}}^\circ(0)$ при

$T = 0 \text{ K}$.^{33,34} Используя значения $S^\circ(0)$ и $H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0)$, а также температурные зависимости теплоемкости полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях, можно найти термодинамические параметры превращения аморфного полимера в кристаллический: $\Delta H^\circ(a;cr)$, $\Delta S^\circ(a;cr)$ и $\Delta G^\circ(a;cr)$ в области $0 - T_{fus}^\circ$. Значения $\Delta G^\circ(a;cr)$ представляют собой некоторую оценку абсолютной термодинамической стабильности аморфного полимера по отношению к его кристаллическому состоянию.^{35,36}

Полилактоны — удобные объекты для выявления зависимостей изменения свойств и термодинамических параметров реакций полимеризации от состава и структуры реагентов — повторяющихся мономерных звеньев в макромолекулах полимеров. В ряду полилактонов состав при переходе от одного полилактона к другому отличается на группу CH_2 . Это обуславливает регулярное изменение температур плавления и стеклования, теплоемкости, термодинамических функций, термохимических параметров образования, термодинамических параметров реакций полимеризации и других характеристик. Если найти указанные зависимости, можно оценить свойства еще не изученных полимеров, подобно тому как это сделано для парафинов,³⁵ полиолефинов³⁶ и полиалкиниленов.³⁷

В данной работе рассмотрены высокомолекулярные частично кристаллические полилактоны (табл. 1). Для полимеров, степень кристалличности которых определена, последняя оказалась $> 60\%$. Массы повторяющихся мономерных звеньев в макромолекулах полилактонов взяты из работы³⁸.

II. Калориметрические методы исследования

1. Калориметрия сжигания

Калориметрия сжигания применяется для непосредственных измерений энергий сгорания $\Delta_c U$. Используя значения $\Delta_c U$, вычисляют энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$ и образования $\Delta_f H^\circ$ соединений при 298.15 K и стандартном давлении, которые, в свою очередь, необходимы для расчета энтальпий полимеризации $\Delta_{pol} H^\circ$ при тех же физических условиях. Именно с этой целью Суннером с сотр.,³⁹ Халлом,⁴⁰ Андруззи,⁴¹ Кипарисовой и автором настоящего обзора³⁶ выполнены эксперименты по определению $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ лактонов и соответствующих полилактонов. Использувавшиеся указанными авторами калориметрическая аппаратура и методики измерения $\Delta_c U$ принципиально не различались и в общем были аналогичны опубликованным в исследовании⁴². Однако в работе³⁹ применялся калориметр с вращающейся бомбой.[†]

Авторы работы³⁶ использовали калориметр с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа. При расчете энергии сгорания веществ в условиях калориметрической бомбы $\Delta_c U$ учитывали обычные термохимические поправки.⁴² Значения $\Delta_c U$, приведенные к стандартному давлению, использовали затем для вычислений $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$.

Большинство значений $\Delta_c H^\circ$ определено с погрешностью $\sim 0.02\%$.

2. Адиабатическая вакуумная калориметрия

Для измерения температурной зависимости теплоемкости C_p° , температур и энтальпий физических превращений полилактонов в области от 13.8 до 320 K использовался метод адиабатической вакуумной калориметрии. По данным измерений получали термодинамические параметры плавления — T_{fus}° , $\Delta_{fus} H^\circ$ и $\Delta_{fus} S^\circ$; параметры стеклования и стеклообраз-

ного состояния — T_g° , увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$, нулевую $S^\circ(0)$ и конфигурационную S_{conf}° энтропию, температуру Кауцмана T_2° , а также разность $H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0)$. К настоящему времени практически все измерения C_p° полилактонов в области 13.8–370 K выполнены на теплофизической установке, конструкция которой, а также методика измерений опубликованы в работах^{13,43}. В целом анализ калибровок и поверок использованного калориметра и методики работы позволил сделать заключение, что погрешность измерений C_p° полимеров в интервале 13.8–20 K была в пределах 1%, в интервале 30–90 K — 0.5% и в области 90–370 K — 0.25%; погрешность измерения температуры — 0.01 K в соответствии с международной практической температурной шкалой (МПТШ-68), энтальпий превращений — 0.25%.

Для измерений теплоемкости в области 300–550 K применялся адиабатический калориметр типа калориметра Гальченко–Попова. Конструкция калориметра и методика измерений описаны в работах^{44,45}.

3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовался главным образом при изучении полилактонов для получения температур плавления, кристаллизации и энтальпий плавления.^{46–50} Вундерлих⁵⁰ использовал этот метод для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур стеклования, кристаллизации и плавления полипивалолактона. Принцип, конструкции и методики работы дифференциальных сканирующих калориметров рассмотрены в ряде работ^{51–55} и, в общем, хорошо известны. Полученные результаты всюду согласуются с данными Национального бюро стандартов США⁵⁶ с погрешностью около $\pm 0.1\%$. Подробности методик выполненных измерений описаны в статье⁵⁷.

4. Изотермический калориметр типа калориметра Метьюза

Изотермический калориметр типа калориметра Метьюза использовался для непосредственных измерений энтальпий полимеризации ряда лактонов с образованием соответствующих полилактонов. Энтальпия полимеризации определялась по массе четыреххлористого углерода, испарившегося при его нормальной температуре кипения ($349.66 \pm 0.05 \text{ K}$) за счет энергии, выделившейся при полимеризации мономера. Конструкция калориметра и методика эксперимента описаны в статье⁵⁸. Надежность работы калориметра подтвердилась точным воспроизведением прецизионных опытов Джоши⁵⁹ по полимеризации метилметакрилата и стирола.⁶⁰ Полученные значения $\Delta_{pol} H^\circ$ этих мономеров не отличались от приведенных в публикации Джоши⁵⁹ более чем на 0.3%.

III. Теплоемкость

Полигликолид. При полимеризации гликолида с раскрытием кольца образуется полигликолид. В соответствии с формулой наименьшего повторяющегося звена (см. табл. 1) его можно рассматривать формально как полилактон, который мог быть получен из трехчленного лактона, по-видимому, не существующего из-за большой энергии напряжения цикла. В работе⁶¹ опубликованы результаты калориметрических измерений теплоемкости частично кристаллического ($\alpha = 67\%$) полигликолида с молекулярной массой, найденной по вязкости и равной $3.8 \cdot 10^4$. В области 13.8–335 K теплоемкость определялась в адиабатических калориметрах с погрешностью $\sim 0.3\%$,⁴³ в области 335–550 K — с погрешностью $\sim 0.7\%$.⁴⁴ В интервалах 13.8–250, 340–450 и 501–550 K теплоемкость полигликолида плавно увеличивается с повышением температуры (рис. 1). Быстрый

[†] Все характеристики использовавшегося авторами калориметра можно найти в работе³⁶.

Таблица 1. Полилактоны, рассмотренные в обзоре.

Полилактон	Повторяющееся мономерное звено		Полилактон	Повторяющееся мономерное звено	
	формула	масса, a г·моль $^{-1}$		формула	масса, a г·моль $^{-1}$
Полигликолид	$\left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	58,038	Поли- α,α -диметил- β -этил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	128,171
Поли- β -пропиолактон	$\left[(\text{CH}_2)_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	72,063	Поли- β -метил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	86,090
Поли- α,α -диметил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	100,117	Поли- γ -бутиролактон	$\left[(\text{CH}_2)_3 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	86,090
Поли- α -метил- α -этил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	114,144	Поли- δ -валеролактон	$\left[(\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	100,117
Поли- α -метил- α - <i>n</i> -пропил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	128,171	Полиоксакарбонил-1,4-циклогексилен	$\left[\text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	126,155
Поли- α -метил- α -изопропил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	128,171	Поли- ϵ -капролактон	$\left[(\text{CH}_2)_5 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	114,149
Поли- α -метил- α -пентил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_{11}) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	156,224	Поли- γ -метил- ϵ -капролактон	$\left[(\text{CH}_2)_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	128,171
Поли- α,α -диэтил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	128,171	Поли- ϵ -метил- ϵ -капролактон	$\left[\text{CH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	128,171
Поли- α -этил- α -пропил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	142,197	Поли- α,ϵ -метил- ϵ -капролактон	$\left[\text{CH}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	142,197
Поли- α -этил- α - <i>n</i> -бутил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_9) - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	156,224	Поли- η -каприлолактон	$\left[(\text{CH}_2)_6 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	128,171
Поли- α -ди- <i>n</i> -пропил- β -пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	156,224	Поли- λ -лауролактон	$\left[(\text{CH}_2)_7 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{O} \right]$	142,197

Таблица 1 (окончание).

Полилактон	Повторяющееся мономерное звено		Полилактон	Повторяющееся мономерное звено	
	формула	масса, г·моль ^{−1}		формула	масса, г·моль ^{−1}
Поли-α- <i>n</i> -пропил-α- <i>n</i> -бутил-β-пропиолактон	$\left[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9) - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	170.343	Полинонолактон	$\left[(\text{CH}_2)_8 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	156.224
Поли-α,α-диметил-β-метил-β-пропиолактон	$\left[\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	114.144	Полидеканолактон	$\left[(\text{CH}_2)_9 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	170.343
Полиундеканолактон	$\left[(\text{CH}_2)_{10} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	184.278	Политетрадеканолактон	$\left[(\text{CH}_2)_{13} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	226.358
Полидодеканолактон	$\left[(\text{CH}_2)_{11} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	198.305	Полипентадеканолактон	$\left[(\text{CH}_2)_{14} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	240.385
Политридеканолактон	$\left[(\text{CH}_2)_{12} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	212.331	Политексадеканолактон	$\left[(\text{CH}_2)_{15} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right]$	254.505

^а Значения взяты из работы ³⁸.

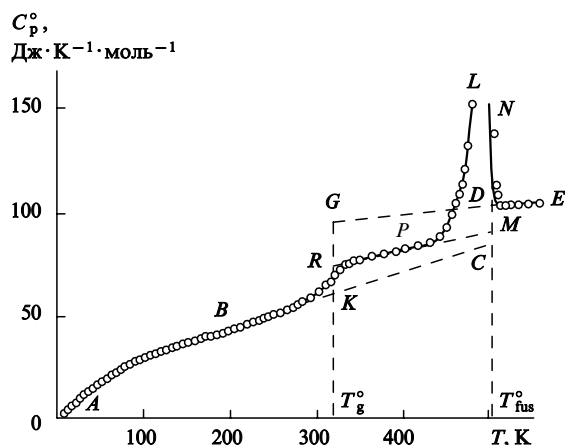


Рис. 1. Теплоемкость полигликолида.⁶¹ *ABRPM* — 67%-ной кристалличности; *AKC* — кристаллического, *AK* — стеклообразного, *GD* — высокоэластического, *DE* — жидкого; *PLND* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

рост C_p° в интервале 250–345 К связан с расстекловыванием аморфной части образца, а резкое увеличение теплоемкости и разрыв графика $C_p^\circ - T$ в интервале 440–501 К обусловлены плавлением кристаллической части исследованного образца. В целом температурная зависимость теплоемкости полигликолида является типичной для частично кристаллических полимеров:¹⁴ в интервале от 60–80 К и до температуры начала расстекловывания аморфной части полимера теплоемкость является линейной функцией температуры; теплоемкость полигликолида в жидком состоянии также является линейной функцией температуры, как и у многих других полимеров.^{50, 62}

Поли-β-пропиолактон. Результаты calorиметрических измерений теплоемкости поли-β-пропиолактона опубликованы в работе⁶³. Образец был получен полимеризацией β-пропиолактона. Среднемассовая (M_w) и среднечисловая (M_n) молекулярные массы полимера соответственно составляли $3 \cdot 10^4$ и $8.3 \cdot 10^3$, коэффициент полидисперсности $M_w/M_n = 3.8$; степень кристалличности $\alpha = 79\%$. Теплоемкость поли-β-пропиолактона измерялась в адиабатическом вакуумном калориметре⁴³ в области 13.8–330 К с погрешностью $\sim 0.3\%$ и в адиабатическом калориметре⁴⁴ в интервале 330–400 К с погрешностью $\sim 1\%$. Расстекловывание аморфной части образца начиналось при 240 К (рис. 2), причем окончание его маскировалось начинающимся плавлением кристаллической части; с этим связан и разрыв зависимости $C_p^\circ - T$ в интервале плавления. В области 100–210 К теплоемкость является линейной функцией температуры и с погрешностью $\pm 0.3\%$ описывается уравнением

$$C_p^\circ = 14.7 + \frac{T}{4},$$

где C_p° — молярная теплоемкость полимера, выраженная в Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Теплоемкость расплава поли-β-пропиолактона также линейная функция температуры. По экспериментальным данным, которые получены методом, предложенным в работе²⁹, построены температурные зависимости теплоемкости для поли-β-пропиолактона в аморфном и кристаллическом состояниях (см. рис. 2).

Поли-β-метил-β-пропиолактон (поли-β-бутиролактон) получают полимеризацией β-бутиролактон с раскрытием цикла^{64, 65} или из (R)-3-гидроксимасляной кислоты под влиянием микроорганизмов в процессе ферментативных реакций.^{8, 66} В работе⁶⁷ изучена температурная зависимость теплоемкости образца поли-β-метил-β-пропиолактона, полученного из (R)-3-гидроксимасляной кислоты биотехноло-

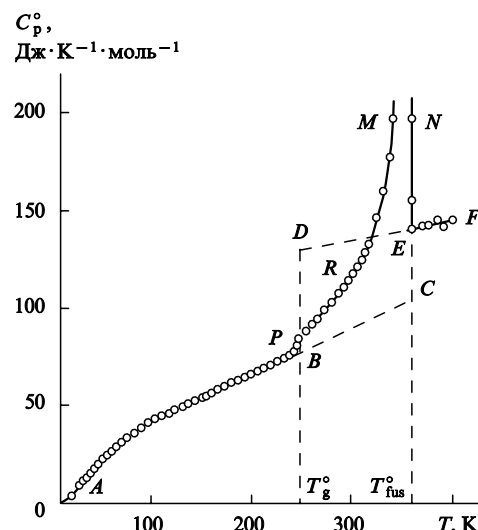


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости поли-β-пропиолактона.⁶³

Состояние полимера: *ABC* — кристаллический; *AB* — стеклообразный; *DE* — высокоэластический; *EF* — жидкий; *APR* — частично кристаллический, $\alpha = 79\%$; *RMNE* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

гическим методом.⁶⁸ Среднечисловая молекулярная масса полимера составляет 10^5 , степень кристалличности — 66%, образец высокоизотактический. Теплоемкость измерена в области 10–490 К: в интервале 10–340 К в адиабатическом вакуумном калориметре (ABK)⁶⁸ с погрешностью $\sim 0.2\%$, в интервале 340–490 К — в динамическом калориметре (ДК)⁶⁹ с погрешностью 0.5–1.5%. Результаты представлены на рис. 3.

Особенностью полученной температурной зависимости теплоемкости поли-β-метил-β-пропиолактона является отсутствие расстекловывания аморфной части образца, проявляется лишь плавление кристаллической части полимера. Обычно подобные зависимости характерны для полимеров

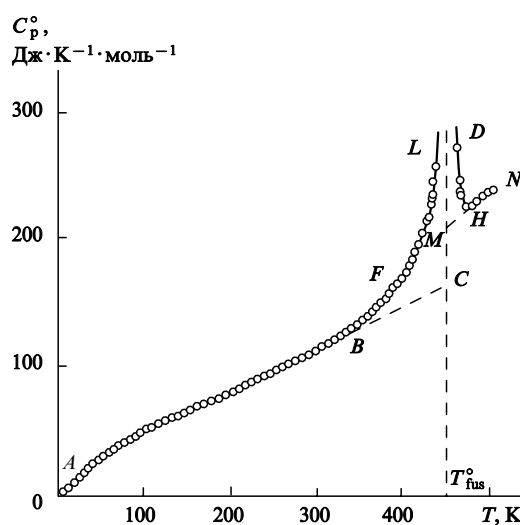


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости поли-β-метил-β-пропиолактона.⁶⁷

Состояние полимера: *ABC* — кристаллический; *MHN* — жидкий; *ABF* — частично кристаллический, $\alpha = 66\%$; *FLDH* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

со степенью кристалличности, близкой к 100% (более 90%). В данном случае она лишь 66%. При практически той же степени кристалличности у полигликолида (см. рис. 1) расстекловывание проявляется очень четко. Причина этого, вероятно, заключается в степени взаимодействия кристаллических и аморфных областей в частично кристаллических образцах полимеров — микрогетерогенных системах.⁷⁰ По-видимому, чем равномернее в объеме образца распределены микрогетерогенные кристаллические и аморфные области полимера, тем равномернее их взаимное влияние и, в частности, армирование аморфной части полимера кристаллами, препятствующее возбуждению сегментальных движений в макромолекулах полимера при расстекловывании.^{71, 72}

Поли- α,α -диметил- β -пропиолактон (полипивалолактон). Теплоемкость поли- α,α -диметил- β -пропиолактона определялась Вундерлихом с сотр.⁵⁰ в дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-7 в области 140–550 К при скорости нагрева калориметра с веществом $1.7 \cdot 10^{-1} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Изучался образец с молекулярной массой $2.5 \cdot 10^5$; степень кристалличности исходного образца составляла 51%. На температурной зависимости теплоемкости (рис. 4, кривая 1) проявилось расстекловывание аморфной части полимера в интервале 260–280 К (участок BC) и два перехода: первый в виде размытого горба (DGN), второй — типичная температурная зависимость кажущейся теплоемкости полимера в интервале плавления (NRSU).

Первый переход начинается при 380 К, максимальное значение кажущейся теплоемкости (точка G) соответствует 421.5 К, окончание превращения маскируется началом процесса плавления. Природа перехода не совсем ясна. Однако можно высказать предположение, что он обусловлен превращением одной кристаллической модификации поли- α,α -диметил- β -пропиолактона в другую.

Известно, что поли- α,α -диметил- β -пропиолактон способен образовывать три кристаллические модификации — α , β и γ .^{73, 74} Плавление кристаллов происходит в интервале 497–530 К. Максимальное значение кажущейся теплоемкости соответствует 511 К. Температурная зависимость C_p° расплава полимера, охлажденного от 540 К на воздухе за

счет естественного остывания, описывается кривой 2 на рис. 4. Оказалось, что степень кристалличности образца, полученного таким образом, составляет 68%. На кривой зависимости $C_p^\circ = f(T)$ проявляется только плавление, которое начинается при 502 и заканчивается при 530 К, максимум кажущейся теплоемкости соответствует 513 К.

Третья серия измерений выполнена для образца поли- α,α -диметил- β -пропиолактона, полученного резким охлаждением расплава полимера жидким азотом (скорость охлаждения $\sim 5.3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$). На зависимости $C_p^\circ = f(T)$ (см. рис. 4, кривая 3) вновь проявилось стеклование, а также некоторое экзотермическое превращение (участок ELN) и плавление. Даже при таком резком охлаждении полимер получался высококристаллическим, близким по степени кристалличности к исходному образцу. В результате многократных измерений C_p° в области 150–260 К и их усреднений получено следующее уравнение, позволяющее определять теплоемкость полимера с погрешностью $\sim 0.3\%$:

$$C_p^\circ = \exp[-48.06197 + 27.29137 \ln T - 4.791726(\ln T)^2 + 0.28686(\ln T)^3], \quad (3)$$

где C_p° в $\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для полимера в жидком состоянии также по результатам нескольких экспериментальных измерений получено уравнение

$$C_p^\circ = 112.4 + 0.221T,$$

которое хорошо воспроизводит (с погрешностью $\pm 0.13\%$) значения теплоемкости в интервале 510–550 К.

Используя результаты экспериментальных определений теплоемкости и частоты колебаний атомов и атомных групп в поли- α,α -диметил- β -пропиолактоне, авторы работы⁵⁰ рассчитали теплоемкость полимера для области 0.1–1000 К. Для той же области температур оценены изохорная теплоемкость C_v , а также вклады в эту величину скелетных и атомных колебаний в расчете на повторяющееся мономерное звено в макромолекулах полилактона.

Поли- γ -бутиролактон. Результаты изучения температурной зависимости теплоемкости поли- γ -бутиролактона в адиабатическом вакуумном калориметре⁴³ в области 13.8–340 К опубликованы в работе⁷⁵. Погрешность измерений составляла 0.3%. Изученный образец был получен полимеризацией γ -бутиролактона в массе под давлением $2 \cdot 10^6$ кПа, поскольку при обычном давлении мономер не полимеризуется. Среднечисловая молекулярная масса полимера $M_n = 3 \cdot 10^3$, степень кристалличности $\alpha = 67\%$. Расстекловывание аморфной части образца происходило в интервале 200–235 К, плавление кристаллической части — в интервале 245–335 К. Авторам работы⁷⁵ при ступенчатом медленном охлаждении расплава поли- γ -бутиролактона удалось измерить C_p° полимера в переохлажденном жидком (высокоэластическом) состоянии до температуры на 12 К ниже его температуры плавления. В целом график температурной зависимости теплоемкости для поли- γ -бутиролактона по форме аналогичен графику такой зависимости для поли- β -пропиолактона (см. рис. 2).

Поли- δ -валеролактон. В работе⁷⁶ опубликованы результаты изучения температурной зависимости теплоемкости поли- δ -валеролактона в адиабатическом вакуумном калориметре⁴³ в области 13.8–340 К. Погрешность измерений C_p° составила $\sim 0.3\%$. Изученный образец был получен полимеризацией δ -валеролактона. Средневязкостная и среднечисловая молекулярные массы поли- δ -валеролактона соответственно составили $3.6 \cdot 10^3$ и $1.4 \cdot 10^3$, коэффициент полидисперсности — ~ 2.5 , степень кристалличности образца — 70%. График зависимости $C_p^\circ - T$ аналогичен приведенному на рис. 2 для поли- β -пропиолактона. Расстекловывание аморфной части полимера происходило в интервале

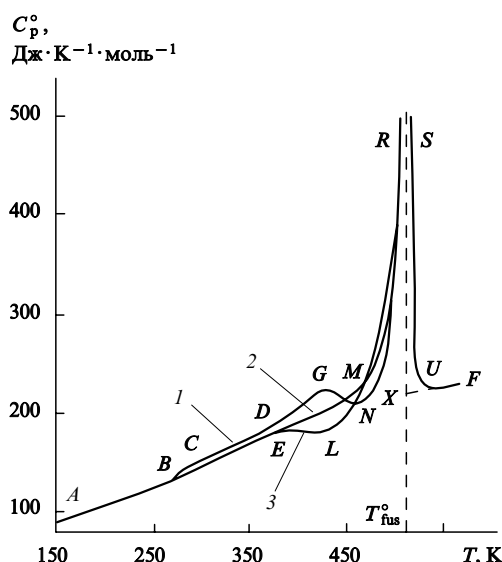


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости поли- α,α -диметил- β -пропиолактона.⁵⁰

1 — исходный образец, 2 — образец, полученный охлаждением расплава за счет естественного остывания на воздухе, 3 — образец, полученный охлаждением расплава жидким азотом (скорость охлаждения $5.3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$); буквенные обозначения см. в тексте.

190–215 К, плавление, сопровождающееся разрывом функции $C_p^\circ = f(T)$, — в интервале 250–330 К. При медленном ступенчатом охлаждении расплава полимера удалось измерить его теплоемкость в переохлажденном жидком состоянии — от термодинамически равновесной температуры плавления до температуры на 10 К ниже ее.

Поли-ε-капролактон. Результаты калориметрических исследований теплоемкости поли-ε-капролактона опубликованы в работах ^{77,78}. Измерения в адиабатическом вакуумном калориметре ⁴³ в области 13.8–340 К проведены с погрешностью ~0.3% (см. ⁷⁷), а в дифференциальном сканирующем калориметре в области 77–360 К — с погрешностью ~1.5% (см. ⁷⁸).

Все последующие расчеты и выводы основаны на обработке результатов работы ⁷⁷, поэтому отметим важнейшие характеристики изученного в ней полимера. Образец поли-ε-капролактона получен полимеризацией ε-капролактона, $\bar{M}_w = 2.9 \cdot 10^4$, $\alpha = 63\%$. Температурная зависимость теплоемкости полимера не имела каких-либо особенностей: она плавно увеличивалась с повышением температуры, более быстрый рост C_p° , как и у других полилактонов, наблюдался в интервале расстекловывания аморфной части образца (200–245 К); резкий рост C_p° и разрыв графика $C_p^\circ - T$ в интервале 298–336 К обусловлены плавлением кристаллической части полимера. Различия значений теплоемкостей, приведенных в работах ^{77,78}, в интервале 90–130 К не превышают 1.5%, в интервале 130–200 К — 0.5% и в области 200–250 К — 1%.

Полиундеканоллактон. Температурная зависимость теплоемкости полиундеканоллактона для области 0–370 К опубликована в работе ⁷⁹. Измерения C_p° выполнены в адиабатическом вакуумном калориметре ⁴³ в области 14–366 К с погрешностью ~0.3%. Изученный образец был получен полимеризацией ундеканоллактона. Средневязкостная и среднечисловая молекулярные массы полимера соответственно составляли $3.4 \cdot 10^4$ и $1.0 \cdot 10^4$. Степень кристалличности образца 73%. График зависимости $C_p^\circ - T$ аналогичен графику, представленному на рис. 2 для поли-β-пропиолактона. Расстекловывание аморфной части образца происходило в интервале 190–270 К, плавление, сопровождающееся разрывом зависимости $C_p^\circ = f(T)$ — в интервале 270–365 К. При медленном ступенчатом охлаждении расплава полиундеканоллактона удалось измерить его теплоемкость в переохлажденном жидком (высокоэластическом) состоянии в температурном интервале от T_{fus}° до 350 К, что на 15 К ниже температуры плавления полиундеканоллактона.

Политридеканоллактон. Результаты изучения температурной зависимости теплоемкости политридеканоллактона для области 0–370 К опубликованы в работе ⁸⁰. Изученный образец полимера был получен полимеризацией тридеканоллактона. Характеристическая вязкость политридеканоллактона, измеренная в хлороформе при 298 К, равна $0.82 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$; степень кристалличности — 75%. Теплоемкость определялась в адиабатическом вакуумном калориметре ⁴³ в области 14–370 К. Погрешность полученных значений C_p° составляла ~0.3%. Расстекловывание аморфной части начиналось при 200 К, окончание его маскировалось начинающимся плавлением кристаллической части в интервале 280–365 К. Расплав политридеканоллактона практически не переохлаждался. В целом график $C_p^\circ - T$ аналогичен графику, представленному на рис. 2 для поли-β-пропиолактона.

Полипентадеканоллактон. ⁸¹ Теплоемкость полипентадеканоллактона определялась в адиабатическом вакуумном калориметре ⁴³ в области 13.8–372 К с погрешностью ~0.3%. Изученный образец был получен полимеризацией пентадеканоллактона. Характеристическая вязкость раствора полимера в хлороформе при 298 К составила $0.93 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$; степень кристалличности — 77%. График зависимости $C_p^\circ - T$ для полипентадеканоллактона аналогичен графику, представлен-

ному на рис. 3 для поли-β-метил-β-пропиолактона. Расстекловывание аморфной части происходило в интервале 200–270 К. В области 140–200 К теплоемкость полипентадеканоллактона описывается уравнением

$$C_p^\circ = 51.34 + 1.0659T,$$

отклонение экспериментальных точек C_p° от вычисленных по уравнению всюду в пределах 0.2%. Теплоемкость расплавленного образца, как и у других полилактонов, является линейной функцией температуры. В отличие от нескольких предыдущих полилактонов полипентадеканоллактон в жидком состоянии не переохлаждался.

IV. Термодинамика плавления

Плавление всех частично кристаллических полилактонов происходит в широком интервале температур. Графики $C_p^\circ - T$ в области плавления имеют сравнительно быстро возрастающие с повышением температуры левые ветви и быстро ниспадающие правые (см. рис. 1–4). На рис. 5 представлены типичные интегральная и дифференциальная кривые плавления полилактонов на примере поли-ε-капролактона, ⁷⁷ отражающие распределение кристаллов по температурам плавления. Видно, что плавление поли-ε-капролактона происходит в области 210–337 К, причем ~70% массы кристаллов плавится в сравнительно узком интервале температур — 328–337 К, а наибольшее количество из них — при 336 К. Известно, что неизотермичность плавления обусловлена поликристаллическостью полимеров — набором различных метастабильных кристаллических образований ультрамикроскопических и микроскопических размеров с различными химическими потенциалами. При ультрамикроскопических размерах кристаллов свободная энергия Гиббса поверхности составляет существенную часть их полной функции Гиббса G . Ниже термодинамически равновесной температуры плавления $G(\text{cr}) < G(\text{l})$, а при этой температуре $\Delta G = 0$. Такое условие для кристалликов разного размера достигается при разных температурах: чем меньше кристаллик, тем ниже его температура плавления. Этим и обусловлена неизотермичность плавления.¹⁴ Главным образом кинетическими причинами объясняется и тот факт, что при кристаллизации полимеров не образуются макроскопические совершенные кристаллы одного определенного вида, химический потенциал которых зависит только от температуры и давления.

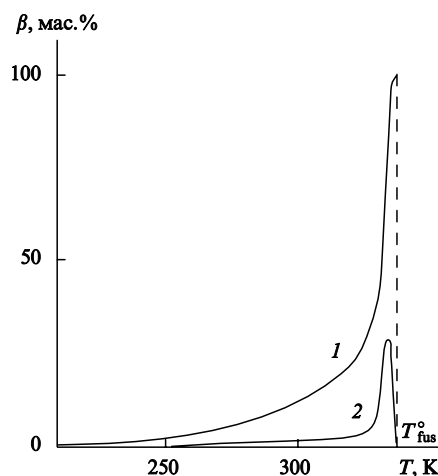


Рис. 5. Температурная зависимость доли расплава в кристаллической части образца поли-ε-капролактона ($\alpha = 75\%$).⁷⁷ Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые.

Таблица 2. Термодинамические параметры плавления полилактонов.

Полилактон	T_{fus}° , К	$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha = 100\%)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}(\alpha = 100\%)$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta C_p^{\circ}(\alpha = 100\%)$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Метод определения	Ссылки
Полигликолид	501 ± 1	11.8 ± 0.5	24 ± 1	20	ДСК	61
Поли-β-пропиолактон	366 ± 1	10.2 ± 0.5	29.9 ± 1.4	35	АВК	63
Поли-α,α-диметил-β-пропиолактон	513	14.9	29.0	44	ДСК	47, 50
Поли-β-метил-β-пропиолактон	454	12.6	27.7	45	ДК	8, 67
Поли-α,α-диэтил-β-пропиолактон	531	21.0	40.0	—	ДСК	49
Поли-γ-бутиролактон	338 ± 1	13.2 ± 0.3	39.4 ± 0.6	29	АВК	75
Поли-δ-валеролактон	331 ± 2	18.2 ± 0.3	55 ± 1	40	АВК	76
Поли-ε-капролактон	342 ± 1	19.0 ± 0.3	55.5 ± 1.1	38	АВК	77, 78
Поли-η-каприлолактон	354	24.4	70	—	Интерпо- ляция	82
Поли-λ-лауролактон	358	28.2	79	—	»	82
Полинонолактон	361	31.9	88.5	—	»	82
Полидеканолактон	363	35.6	98	—	»	82
Полундеканолактон	365 ± 1	38.2 ± 0.8	105.2	64	АВК	79
Полидодеканолактон	366	43	118	—	Интерпо- ляция	82
Политридеканолактон	368 ± 1	46 ± 1.5	125 ± 4	63	АВК	80
Политетрадеканолактон	369	51	137	—	Интерпо- ляция	82
Полипентадеканолактон	371 ± 1	56 ± 2	151 ± 6	87	АВК	81

В табл. 2 представлены термодинамические параметры плавления полилактонов, найденные по результатам калориметрических измерений. Наибольшее количество данных получено методом адиабатической вакуумной калориметрии. Для полилактонов, изученных этим методом, приведены термодинамически равновесные температуры плавления для бездефектных идеальных кристаллов полимеров. Для их определения калориметрическим методом измеряли термодинамически равновесные температуры плавления T_F° при долях расплава полимера F . Получилось, что у изученных полилактонов графики зависимости $T_F^{\circ} - F^{-1}$ представляют собой прямые, хорошо описываемые уравнением

$$T_F^{\circ} = T_0^{\circ} - F^{-1}(T_0^{\circ} - T^{\circ}), \quad (4)$$

где T_1° и T_0° — термодинамически равновесные температуры плавления соответственно кристаллов используемого образца полимера и гипотетического бездефектного кристалла того же полимера. Данное уравнение используется в основном для низкомолекулярных веществ.⁸³ Например, для поли-ε-капролактона в работе⁷⁷ найдено

$$\begin{array}{ccccc} F^{-1} & 4.456 & 2.610 & 1.305 & 1.071 \\ T_F^{\circ}, \text{ К} & 314.584 & 325.586 & 334.408 & 335.420. \end{array}$$

По графику зависимости $T_F^{\circ} - F^{-1}$ для $F^{-1} = 1$ получено $T_1^{\circ} = 336 \text{ К}$ и для $F^{-1} = 0$ экстраполяцией найдено $T_0^{\circ} = 342 \text{ К}$.

Энтальпии плавления исследованных образцов полимеров измерялись методом непрерывного ввода энергии⁸² и рассчитывались по уравнению

$$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha) = \left\{ \Delta H_i^{\circ} - \int_{T_i^{\circ}}^{T_{\text{fus}}^{\circ}} C_p^{\circ}(\text{s})dT - \int_{T_{\text{fus}}^{\circ}}^{T_i^{\circ}} C_p^{\circ}(\text{l})dT - \right. \quad (5) \\ \left. - \int_{T_i^{\circ}}^{T_i^{\circ}} C_{\text{cal}}dT \right\} \frac{M}{m},$$

где ΔH_i° — количество энергии, пошедшей на нагревание калориметра с веществом от начальной температуры опыта T_i° до конечной T_f° ; $C_p^{\circ}(\text{s})$ и $C_p^{\circ}(\text{l})$ — температурные зависимости теплоемкости образца полимера в твердом (s) и жидком (l) состояниях массы m , помещенного в калориметр; C_{cal} — теплоемкость пустого калориметра; M — молекулярная масса образца.

По результатам трех-четырёх опытов рассчитывалось среднее значение $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha)$, которое использовалось затем для расчета молярной энтальпии плавления кристаллического полимера $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha = 100\%)$ по формуле

$$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha = 100\%) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha)}{\alpha}, \quad (6)$$

где α — степень кристалличности.

При исследовании процессов плавления методами дифференциальной сканирующей и динамической калориметрии за T_{fus}° принимали значение температуры, соответствующее максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале плавления или максимальную температуру интервала плавления.⁶⁹ Именно этим чаще всего объясняется некоторое расхождение в температурах плавления, приведенных в различных публикациях для одного и того же полилактона. К сожалению, значения T_{fus}° , полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии при конкретных скоростях нагревания калориметра с веществом, не приведены к скорости нагрева, равной нулю. Энтальпии плавления $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha)$ также определяли в нескольких опытах. Методика описана, например, в работе⁸⁴. Полученное среднее значение $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha)$ пересчитывали затем в $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha = 100\%)$ по формуле (6).

Энтропии плавления $\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}(\alpha = 100\%)$ для всех полилактонов (см. табл. 2) найдены по значениям энтальпий $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha = 100\%)$ и температур плавления T_{fus}° по уравнению

$$\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}(\alpha = 100\%) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\alpha = 100\%)}{T_{\text{fus}}^{\circ}}. \quad (7)$$

Изменение теплоемкости $\Delta C_p^\circ(\alpha = 100\%)$ при переходе от кристаллического к жидкому полимеру при температуре плавления найдено графически. Например, для полигликолида $\Delta C_p^\circ(\alpha = 100\%)$ — это отрезок CD на рис. 1.

В заключение отметим, что в работе⁴⁶ опубликованы результаты измерений температуры и энтальпии плавления поли-β-пропиолактона методом дифференциальной сканирующей калориметрии: $T_{fus}^\circ = 357\text{ К}$ и $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 100\%) = 9.6\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Значение энтальпии плавления удовлетворительно совпадает с опубликованным в работе⁶¹ (см. табл. 2), а температура плавления существенно ниже, что естественно, так как в статье⁶¹ температура плавления рассчитывалась для идеального бездефектного кристалла поли-β-пропиолактона. В работе⁸⁵ приведены температура и удельная энтальпия плавления поли-α-метил-α-*n*-пропил-β-пропиолактона, равные 370 К и $8\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, но отсутствуют сведения о степени кристалличности изученного образца. По этой причине невозможно вычислить $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 100\%)$ этого полимера.

Авторы работы⁸⁵ нашли, что температура плавления поли-γ-бутиролактона составляет 334–335 К. Она также несколько отличается от значения, приведенного в табл. 2. Причина различий та же, что и в случае поли-β-пропиолактона. Для поли-δ-валеролактона в работе⁸⁶ определили $T_{fus}^\circ = 326\text{ К}$, что на 5 К ниже соответствующей величины в табл. 2. Методом адиабатического вакуумного калориметра для поли-ε-капролактона получено⁷⁸ $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 100\%) = 19 \pm 2\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $T_{fus}^\circ = 336\text{ К}$. Те же величины, найденные методом дифференциальной сканирующей калориметрии,⁴⁶ составили $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 100\%) = 15.9\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $T_{fus}^\circ = 336\text{ К}$. Энтальпии плавления по данным работ^{77, 78} совпадают, а измеренная авторами статьи⁴⁶, по-видимому, занижена.

Заметим, что по нашим наблюдениям¹⁴ понижение температуры плавления у полимеров ($\Delta T_{fus}^\circ = T_0^\circ - T_i^\circ$) составляет обычно от 4 до 10 К, что значительно больше, чем у соответствующих мономеров с примерно одинаковым содержанием примесей в обычном смысле. Как известно, у полимеров в качестве примесей рассматриваются также концевые группы макромолекул и дефекты кристаллов.

В заключение приведем температуры плавления ди- и триалкилзамещенных поли-β-пропиолактонов, опубликованные в работах^{87, 88}.

Полилактон	$T_{fus}^\circ, \text{ К}$
Поли-β-пропиолактон	357
Поли-α,α-диметил-β-пропиолактон	513
Поли-α-метил-α-этил-β-пропиолактон	398
Поли-α-метил-α- <i>n</i> -пропил-β-пропиолактон	370
Поли-α-метил-α-изопропил-β-пропиолактон	298
Поли-α-метил-α-пентил-β-пропиолактон	327
Поли-α,α-диэтил-β-пропиолактон	531
Поли-α-этил-α- <i>n</i> -пропил-β-пропиолактон	478
Поли-α-этил-α- <i>n</i> -бутил-β-пропиолактон	453
Поли-α-ди- <i>n</i> -пропил-β-пропиолактон	530
Поли-α- <i>n</i> -пропил-α- <i>n</i> -бутил-β-пропиолактон	500
Поли-α,α-ди- <i>n</i> -бутил-β-пропиолактон	518
Поли-α,α-диметил-β-метил-β-пропиолактон	458
Поли-α,α-диметил-β-этил-β-пропиолактон	423

V. Параметры стеклования и стеклообразного состояния

В табл. 3 приведены параметры стеклования и стеклообразного состояния полилактонов, полученные по результатам калориметрических измерений методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии; температуры стеклования ряда полилактонов найдены методом торсионного маятника (ТМ).⁹¹ Температура начала расстекловывания полилактонов в частично кристаллическом состоянии четко проявляется на температурных зависимостях C_p° (см., например, рис. 1 и 2). Однако окончание процесса расстекловывания в большинстве случаев маскируется начинающимся частичным плавлением полилактонов и поэтому трудно определить температуру, при которой заканчивается расстекловывание. Все же можно сделать вывод, что расстекловывание полилактонов происходит в интервале от 20 (например, у поли-α,α-диметил-β-пропиолактона⁵⁰) до 60 град (у полиундеканолактона⁷⁹). Температура стеклования T_g° обычно близка к средней температуре интервала стеклования, но точнее ее можно определить по точке перегиба графиков $C_p^\circ - T$ и $S^\circ(T) - T$.⁹²

Заметим, поскольку стеклование — релаксационный процесс,¹⁴ то в температурном интервале стеклования время релаксации конформационных движений сегментов

Таблица 3. Параметры стеклования и стеклообразного состояния полилактонов.

Полилактон	$T_g^\circ, \text{ К}$	$\Delta C_p^\circ(T_g^\circ),$ $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0),$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S_g^\circ(0)$ $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Метод	Ссылки
Полигликолид	318	16	5.9	10	АВК	61
Поли-β-пропиолактон	249	53	4.9	10	АВК	63
Поли-α,α-диметил-β-пропиолактон	260	39	—	16	ДСК	50
Поли-γ-бутиролактон	214	58	7.9	19	АВК	75
Поли-δ-валеролактон	207	65	11.7	30	АВК	76
Поли-ε-капролактон	209	60	12.5	31	АВК	77, 78
Поли-γ-метил-ε-капролактон	220	—	—	—	ТМ	89
Поли-ε-метил-ε-капролактон	233	—	—	—	ТМ	89
Поли-α,ε-диметил-ε-капролактон	240	—	—	—	ТМ	89
Поли-η-каприолактон	228	—	—	—	ТМ	90
Поли-λ-лауролактон	235	—	—	—	ТМ	90
Полиундеканолактон	227	111	27	66	АВК	86
Полидодеканолактон	248	—	—	—	ТМ	80
Политридеканолактон	229	146	31	75	АВК	89

является величиной того же порядка, что и время эксперимента (время подвода энергии к системе). Поэтому результаты определения T_g° зависят от скорости измерений и метода предварительной термообработки полимеров (например, закалки и отжига). В работе⁹⁰ методом торсионного маятника для поли-β-пропиолактона найдено значение температуры стеклования 245 ± 2 К, что немного ниже значения, полученного методом АВК (табл. 3). Для резко охлажденного образца поли-α,α-диметил-β-пропиолактона $T_g^\circ = 259.8$ К (см.⁵⁰), а для образца со степенью кристалличности 79% она составляет 267.8 К. Для поли-ε-капролактона различными авторами методом торсионного маятника найдены следующие значения T_g° , К: 202 (см.⁸⁹), 209 (см.⁹²), 218 (см.⁹³). Наименьшее значение T_g° соответствует полностью аморфному образцу полимера, а наибольшее — образцу с наибольшей степенью кристалличности.

Таким образом, повышение степени кристалличности приводит к увеличению T_g° . По-видимому, это объясняется эффектом армирования аморфной части полимера кристаллами, затрудняющими возбуждение движения сегментов макромолекул при расстекловывании.⁷¹ Из-за этого расстекловывание у частично кристаллических полимеров происходит при более высоких температурах в отличие от аморфных полимеров, у которых эффект армирования отсутствует.

Увеличение теплоемкости при расстекловывании полностью аморфного полимера при температуре стеклования найдено графически (см. табл. 3). Например, для поли-β-пропиолактона $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$ — это отрезок DB на рис. 2. Обоснование справедливости экстраполяции теплоемкости, приведенных, например, на рис. 2, подробно описано в статье²⁹. Разности энтальпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях и значения нулевой (остаточной) энтропии полимеров в стеклообразном состоянии при 0 К вычислены по уравнениям^{24, 29, 34}

$$H_g^\circ - H_{cr}^\circ(0) = \int_0^{T_{fus}^\circ} [C_p^\circ(cr) - C_p^\circ(a)]dT + \Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 100\%), \quad (8)$$

$$S_g^\circ(0) = \int_0^{T_{fus}^\circ} [C_p^\circ(cr) - C_p^\circ(a)]d\ln T + \Delta_{fus}S^\circ(\alpha = 100\%), \quad (9)$$

где $C_p^\circ(a)$ и $C_p^\circ(cr)$ — соответственно температурные зависимости теплоемкости полимера в стеклообразном или высокоэластическом аморфном ($\alpha = 0$) и кристаллическом

($\alpha = 100\%$) состоянии (см. соответственно участки ABDE и ABC на рис. 2); $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 100\%)$ и $\Delta_{fus}S^\circ(\alpha = 100\%)$ — энтальпия и энтропия плавления кристаллического полимера.

В работах^{13, 14, 77} рассчитаны различия энтальпий, энтропий и функций Гиббса полигликолида, поли-β-пропиолактона и поли-ε-капролактона в аморфном и кристаллическом состояниях для области $0 - T_{fus}^\circ$. Полагают, что различие функции Гиббса является некоторой абсолютной мерой метастабильности полимера в аморфном состоянии по отношению к его кристаллическому состоянию. В качестве примера на рис. 6 представлены типичные зависимости указанных величин от температуры в интервале $0 - T_{fus}^\circ$ для поли-ε-капролактона.⁷⁷ Видно, что абсолютные значения энтальпии и энтропии увеличиваются с ростом температуры, а функция Гиббса убывает и становится равной нулю при T_{fus}° .

VI. Термодинамические функции

С использованием результатов изучения теплоемкости полилактонов в адиабатических вакуумных калориметрах в интервале от 10–14 до 350–550 К (с погрешностью в основном 0.2–0.3%) вычислены их термодинамические функции: энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$; найдены сглаженные значения теплоемкости $C_p^\circ(T)$ (табл. 4). Для области 0–14 К значения C_p° получали экстраполяцией экспериментальных данных по формуле теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ(T) = nD\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (10)$$

где D — символ функции теплоемкости Дебая, n и θ_D — специальные параметры, подобранные так, чтобы уравнение (10) описывало измеренные значения C_p° в интервале от 14 до 20–25 К с погрешностью, не превышающей 0.5–1.0%. Принимали, что при $T < 14$ К оно воспроизводит C_p° приблизительно с той же погрешностью. Например, для поли-ε-капролактона в уравнении (10) $n = 3$, $\theta_D = 93.1$.⁷⁷ С этими параметрами оно описывает экспериментальные значения C_p° полимера в интервале 14–20 К с погрешностью в пределах 1%.

Вычисления термодинамических функций проводились по уравнениям

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = \int C_p^\circ(T) dT + \Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 100\%), \quad (11)$$

$$S^\circ(T) = S_g^\circ(0) + \int C_p^\circ(T) d\ln T + \Delta_{fus}S^\circ(\alpha = 100\%), \quad (12)$$

$$G^\circ(T) - H^\circ(0) = [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - TS^\circ(T), \quad (13)$$

где $C_p^\circ(T)$ — температурная зависимость теплоемкости полилактонов в соответствующем физическом состоянии: стеклообразном, кристаллическом, высокоэластическом и жидком. Значения $C_p^\circ(T)$ определялись по данным экспериментальных измерений теплоемкости частично кристаллических полилактонов. Соответствующая методика опубликована в работе²⁹. При расчете абсолютных энтропий полимеров учитывали их нулевые энтропии $S_g^\circ(0)$ (см. табл. 3).

Теплоемкость и термодинамические функции полилактонов с любой степенью кристалличности α легко рассчитать, исходя из численных значений таких функций для полилактонов в кристаллическом и аморфном состояниях. Данный расчет будет корректным, поскольку все перечисленные свойства можно считать аддитивными функциями степени кристалличности при заданных температуре и давлении. Обозначив свойство через X , получим

$$X(\alpha) = X(\alpha = 1) + [X(\alpha = 0) - X(\alpha = 1)](1 - \alpha), \quad (14)$$

где α выражена в долях единицы.

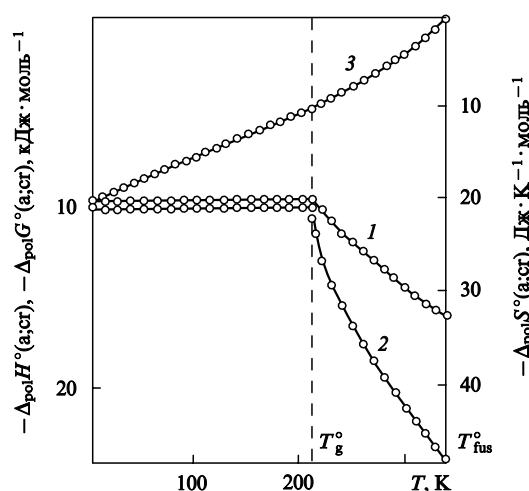


Рис. 6. Энтальпии (1), энтропии (2) и функции Гиббса (3) аморфного и кристаллического поли-ε-капролактона в области от 0 К до температуры плавления.⁷⁷

Таблица 4. Термодинамические функции полилактонов.

T, K	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T) - H^\circ(0)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T) - H^\circ(0)$
Полигликолид ^{61, 82}					100	47.23	2.447	43.50	1.901
<i>Кристаллическое состояние</i>					200	77.83	11.67	86.23	8.460
5	0.100	0.00010	0.024	0.000017	298.15	110.8	17.67	123.1	18.73
10	0.7735	0.00195	0.253	0.00058	400	146.9	31.12	160.9	33.23
15	2.184	0.00921	0.824	0.00315	454	166.0	39.57	180.7	42.47
20	3.973	0.02450	1.691	0.00932	<i>Жидкое состояние</i>				
25	5.960	0.04933	2.791	0.02044	454	210.9	52.18	208.4	42.47
50	16.04	0.3324	10.23	0.1790	500	234.2	62.37	229.8	52.53
100	30.47	1.529	26.43	1.094	Поли-γ-бутиролактон ^{75, 82}				
200	48.22	5.495	53.05	5.110	<i>Кристаллическое состояние</i>				
298.15	65.15	11.06	75.45	11.43	5	0.19	0.00024	0.062	0.00007
400	82.60	18.59	97.00	20.22	10	1.47	0.00376	0.501	0.00125
501	99.85	27.80	117.5	31.06	15	4.38	0.0181	1.63	0.00629
<i>Жидкое состояние</i>					20	7.87	0.0487	3.37	0.0186
501	120.0	39.10	140.1	31.06	25	11.57	0.0973	5.52	0.0407
550	121.8	45.02	151.3	38.20	30	15.30	0.1645	7.96	0.0743
<i>Стеклообразное состояние</i>					50	28.41	0.6062	18.95	0.3416
10	0.7735	0.00195	9	0.0875	100	51.76	2.660	46.50	1.990
15	2.184	0.00921	10	0.134	150	68.48	5.679	70.75	4.934
25	5.960	0.04933	12	0.238	200	84.70	9.505	92.64	9.024
50	16.04	0.3324	19	0.595	250	101.3	14.15	113.3	14.18
100	30.47	1.529	35	1.92	298.15	117.9	19.63	133.4	20.34
200	48.22	5.495	62	6.80	337.5	130.3	24.29	147.8	25.61
298.15	65.15	11.06	84	14.0	<i>Жидкое состояние</i>				
318	68.55	22.36	88	15.6	337.5	159.3	37.56	187.1	25.61
<i>Высокоэластическое состояние</i>					345	161.0	38.75	190.7	27.03
350	114.2	16.03	99	18.7	<i>Стеклообразное состояние</i>				
400	116.0	21.78	115	24.0	5	0.19	0.00024	18.7	0.094
501	120.0	33.74	140	36.5	10	1.47	0.00376	19.1	0.187
Поли-β-пропиолактон ⁶³					15	4.38	0.0181	20.4	0.288
<i>Кристаллическое состояние</i>					20	7.87	0.0487	21.7	0.385
10	1.39	0.00352	0.473	0.00121	30	15.30	0.1645	26.8	0.638
20	5.65	0.0375	2.66	0.0157	50	29.41	0.6062	37.8	1.281
30	11.20	0.1212	5.98	0.0581	100	51.76	2.660	65.4	3.871
40	16.56	0.2608	9.96	0.1374	150	68.48	5.679	89.6	7.753
50	21.22	0.4507	14.17	0.2580	214	89.30	10.76	117.6	14.38
100	40.13	2.018	35.15	1.497	<i>Высокоэластическое состояние</i>				
150	52.84	4.345	53.85	3.732	250	150.8	16.13	140.6	19.00
200	65.29	7.300	70.77	7.853	298.15	155.5	23.50	167.6	26.47
250	77.15	10.88	86.67	10.79	337.5	159.3	29.70	187.1	33.45
298.15	89.74	14.91	101.4	15.32	Поли-δ-валеролактон ⁷⁶				
366	106.6	21.57	121.5	22.88	<i>Кристаллическое состояние</i>				
<i>Жидкое состояние</i>					5	0.19	0.00024	0.060	0.00006
366	142.0	31.77	149.3	22.88	10	1.51	0.00386	0.503	0.00117
400	154.0	36.75	162.3	28.18	15	4.38	0.0182	1.622	0.00613
<i>Стеклообразное состояние</i>					20	8.00	0.0489	3.368	0.01846
10	1.39	0.00352	10.5	0.102	25	12.05	0.0989	5.578	0.04060
20	5.65	0.0375	12.7	0.217	30	16.33	0.1698	8.154	0.07479
30	11.20	0.1212	16.0	0.358	50	32.16	0.6598	20.32	0.3564
50	21.22	0.4507	24.2	0.758	100	61.11	3.062	52.47	2.186
100	40.13	2.018	45.2	2.497	150	80.91	6.629	81.13	5.541
150	52.84	4.345	63.9	5.234	200	99.64	11.14	107.0	10.25
200	65.29	7.300	80.8	8.854	250	118.3	16.59	131.2	16.21
245	76.50	10.49	95.1	12.81	298.15	136.3	22.72	153.6	23.08
<i>Высокоэластическое состояние</i>					331	148.6	27.40	168.5	28.37
298.15	134.8	17.51	111.0	15.58	<i>Жидкое состояние</i>				
366	142.0	26.90	149.3	27.74	331	188.9	45.60	223.5	28.37
Поли-β-метил-β-пропиолактон ⁶⁷					350	192.2	49.22	234.1	32.72
<i>Кристаллическое состояние</i>					<i>Стеклообразное состояние</i>				
5	0.2294	0.0003	0.0787	0.0001	5	0.19	0.00024	29.8	0.149
10	1.720	0.00447	0.6010	0.0015	10	1.51	0.00386	30.3	0.299
15	4.487	0.0198	1.805	0.0727	15	4.38	0.0182	31.4	0.453
20	7.937	0.0507	3.560	0.0205	20	8.00	0.0489	33.2	0.615
25	11.45	0.0995	5.720	0.0436	30	16.33	0.1698	38.0	0.970
50	26.24	0.5783	18.41	0.3420	50	32.16	0.6598	50.1	1.845

Таблица 4 (продолжение).

T, K	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T) - H^\circ(0)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T) - H^\circ(0)$
Поли-δ-валеролактон ⁷⁶					Полиундеканоллактон ^{79, 82}				
<i>Стеклообразное состояние</i>					<i>Стеклообразное состояние</i>				
100	61.11	3.062	82.3	5.168	200	199.7	21.70	272	32.7
150	80.91	6.629	110.9	10.00	227	221.6	27.39	299	40.5
207	102.3	11.85	140.3	17.19	<i>Высокоэластическое состояние</i>				
<i>Высокоэластическое состояние</i>					250	341.4	35.14	331	47.6
250	174.8	19.20	172.5	23.93	298.15	360.7	52.04	393	65.1
298.15	183.2	27.82	204.0	33.0	365	387.5	77.05	467	93.4
331	188.9	33.93	223.5	40.02	Политридеканоллактон ⁸⁰				
Поли-ε-капролактон ⁷⁷					<i>Кристаллическое состояние</i>				
<i>Кристаллическое состояние</i>					5	0.37	0.00032	0.074	0.00005
10	2.42	0.0060	0.79	0.0019	10	3.30	0.0082	1.05	0.0023
20	10.72	0.0690	4.82	0.0274	15	9.62	0.0402	3.55	0.0131
30	20.66	0.2246	10.99	0.1052	20	17.36	0.1073	7.36	0.0399
40	30.17	0.4811	18.31	0.2512	25	25.98	0.2156	12.16	0.0884
50	37.95	0.8216	25.87	0.4721	30	35.26	0.3679	17.68	0.1625
100	71.14	3.611	63.20	2.709	40	53.21	0.8098	30.27	0.4010
150	94.19	7.750	96.45	6.718	50	70.45	1.430	44.05	0.7725
200	116.9	13.03	126.7	12.31	100	137.2	6.781	115.6	4.779
250	139.7	19.44	155.2	19.36	150	185.6	14.87	180.5	12.21
298.15	161.6	26.70	181.7	27.47	200	234.1	25.36	240.6	22.76
342	181.5	34.22	205.2	35.96	250	282.6	38.28	298.0	36.22
<i>Жидкое состояние</i>					298.15	329.3	53.01	351.8	51.88
342	219.3	53.22	260.8	35.96	368	397.1	78.38	428.0	79.11
350	221.6	54.98	265.9	38.09	<i>Жидкое состояние</i>				
<i>Стеклообразное состояние</i>					368	459.7	124.4	553.0	79.11
10	2.42	0.0060	31.8	0.312	<i>Стеклообразное состояние</i>				
20	10.72	0.0690	35.8	0.647	5	0.37	0.00032	75	0.37
30	20.66	0.2246	42.0	1.04	10	3.30	0.0082	76	0.75
40	30.17	0.4811	49.3	1.49	15	9.62	0.0302	78	1.13
50	37.95	0.8216	56.9	2.02	20	17.36	0.1073	81	1.52
100	71.14	3.611	94.2	5.81	25	25.98	0.2156	86	1.94
150	94.19	7.750	127.5	11.38	30	35.26	0.3679	92	2.38
200	116.9	13.03	157.7	18.51	50	70.45	1.430	118	4.48
209	121.0	14.10	162.9	19.95	100	137.2	6.781	190	12.2
<i>Высокоэластическое состояние</i>					150	185.6	14.87	255	23.3
250	192.5	21.74	196.3	27.34	200	234.1	25.36	315	37.6
298.15	206.5	31.35	231.4	37.64	229	262.4	32.56	348	47.1
342	219.3	40.68	260.8	48.45	<i>Высокоэластическое состояние</i>				
Полиундеканоллактон ^{79, 82}					250	416.0	41.21	384	54.8
<i>Кристаллическое состояние</i>					298.15	433.9	61.67	459	75.2
5	0.42	0.00053	0.138	0.00016	368	459.7	92.87	553	111
10	3.38	0.0083	1.11	0.0027	Полипентадеканоллактон ⁸¹				
15	8.51	0.0374	3.39	0.135	<i>Кристаллическое состояние</i>				
20	14.81	0.0950	6.66	0.0382	5	0.46	0.00057	0.148	0.00017
25	22.33	0.1876	10.76	0.0814	10	3.47	0.0091	1.21	0.0030
30	29.93	0.3179	15.49	0.1468	15	10.07	0.0429	3.86	0.0150
40	45.56	0.6953	26.24	0.3543	20	18.48	0.1136	7.86	0.0437
50	60.18	1.225	38.00	0.6749	25	28.29	0.2298	13.01	0.0954
100	117.8	5.803	99.18	4.115	30	38.89	0.3979	19.11	0.1753
150	158.9	12.74	154.9	10.49	40	59.66	0.8925	33.19	0.4352
200	199.7	21.70	206.2	19.53	50	79.33	1.587	48.62	0.8434
250	240.2	32.70	255.1	31.07	100	157.2	7.690	130.1	5.320
298.15	279.7	45.22	300.8	44.46	150	210.8	16.94	204.4	13.72
365	333.8	65.72	362.6	66.64	200	264.5	28.81	272.3	25.65
<i>Жидкое состояние</i>					250	317.8	43.37	337.1	40.96
365	387.5	103.9	467.3	66.64	298.15	369.2	59.91	397.4	58.57
400	401.5	117.7	503.4	83.66	370	446.2	89.36	485.6	90.50
<i>Стеклообразное состояние</i>					<i>Жидкое состояние</i>				
10	3.38	0.0083	67	0.66	370	533.1	145.4	637	90.50
20	14.81	0.0950	73	1.37	<i>Стеклообразное состояние</i>				
30	29.93	0.3179	81	2.11	5	0.46	0.00057	100	0.50
50	60.18	1.225	104	3.98	10	3.47	0.0091	101	1.00
100	117.8	5.803	165	10.7	15	10.07	0.0429	104	1.52
150	158.9	12.74	221	20.4	20	18.48	0.1136	108	2.05

Таблица 4 (окончание).

T, K	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T) - H^\circ(0)$	T, K	$C_p^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$G^\circ(T) - H^\circ(0)$
Полипентадеканолактон ⁸¹ Стеклообразное состояние					Полипентадеканолактон ⁸¹ Высокоэластическое состояние				
30	38.89	0.3979	119	3.17	251	486.9	43.68	438	66.3
50	79.33	1.587	149	5.86	298.15	504.9	67.07	524	89.2
100	157.2	7.690	230	15.3	370	533.1	104.5	637	131.4
150	210.8	16.94	304	28.7					
200	264.5	28.81	372	45.6					
250	317.8	43.37	437	65.9					

Примечание. Приведенные термодинамические функции имеют следующие размерности: $C_p^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$ — Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ — кДж · моль⁻¹.

VII. Термохимические характеристики

В табл. 5 приведены энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$ и образования $\Delta_f H^\circ$, энтропии $\Delta_f S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_f G^\circ$ образования полилактонов в кристаллическом и аморфном состояниях при 298.15 К и стандартном давлении, а также логарифмы термодинамической константы равновесия реакций образования этих соединений из простых веществ в их стандартных состояниях. Для всех перечисленных в табл. 5 соединений, кроме поли-β-пропиолактона и поли-ε-капролактона, были измерены энергии сгорания $\Delta_c U(\alpha)$. Значения $\Delta_c U(\alpha)$, приведенные к стандартному давлению $\Delta_c U^\circ(\alpha)$, использовались для расчетов энтальпий сгорания при стандартном давлении $\Delta_c H^\circ(\alpha)$. Энтальпии сгорания полимеров в кристаллическом и аморфном (стеклообразном или высокоэластическом) состояниях рассчитывали по уравнениям

$$\Delta_c H^\circ(\text{cr}) = \Delta_c H^\circ(\alpha) + (1 - \alpha)\Delta_{\text{fus}}H^\circ(298.15 \text{ K}), \quad (15)$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{a}) = \Delta_c H^\circ(\alpha) - \alpha\Delta_{\text{fus}}H^\circ(298.15 \text{ K}), \quad (16)$$

где $\Delta_c H^\circ(\alpha)$ — энтальпия сгорания полимера со степенью кристалличности α , а $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(298.15 \text{ K})$ — молярная энтальпия плавления полностью кристаллического полимера при 298.15 К. Последняя величина — гипотетическая, ее вычисляли, используя значение молярной энтальпии плавления кристаллического полимера при T_{fus} и температурные зави-

симости теплоемкостей полимера в кристаллическом и аморфном состояниях, по уравнению Кирхгофа¹⁵

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(298.15 \text{ K}) = \quad (17)$$

$$= \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}^\circ) + \int_{T_{\text{fus}}^\circ}^{298.15 \text{ K}} [C_p^\circ(\text{a}) - C_p^\circ(\text{cr})]dT.$$

Это уравнение можно использовать, поскольку расчеты проводятся для постоянного (стандартного) давления.

Значения $\Delta_c H^\circ(\text{cr})$ и $\Delta_c H^\circ(\text{a})$ для поли-β-пропиолактона и поли-ε-капролактона вычислили по энтальпиям их образования, которые, в свою очередь, рассчитали по энтальпиям полимеризации соответствующих мономеров в кристаллический и аморфный полимеры и энтальпиям образования мономеров.

По значениям $\Delta_c H^\circ(\text{cr})$, $\Delta_c H^\circ(\text{a})$, энтальпиям образования жидкой воды, газообразного диоксида углерода, а также абсолютным значениям энтропий полимеров в кристаллическом и аморфном состояниях (см. табл. 4), энтропиям углерода в форме графита, газообразных водорода и кислорода при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 101.325 \text{ kPa}$ вычислены энтальпии и энтропии образования полилактонов. Функции Гиббса образования полимеров найдены по формуле

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - 298.15\Delta_f S^\circ. \quad (18)$$

Таблица 5. Энтальпии сгорания и термохимические параметры образования полилактонов при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 101.325 \text{ kPa}$ в расчете на 1 моль повторяющегося звена полимеров.

Полимер	Физическое состояние ^a	$-\Delta_c H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$-\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$-\Delta_f S^\circ$, Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	$-\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\lg K_f^\circ$	Ссылки
Полигликолид	cr	705.7 ± 0.8	367.2 ± 0.8	271.6 ± 0.5	286.2 ± 1.0	50.33	
	g	717.5 ± 0.8	355.6 ± 1.3	263.1 ± 1.5	277.1 ± 1.7	48.73	36, 61
Поли-β-пропиолактон	cr	1340.2 ± 4.0	412 ± 4.0	382.0 ± 1.0	298.0 ± 4.0	52.20	
	h.e	1347.2 ± 4.0	405 ± 4.0	372.4 ± 1.3	294.0 ± 4.2	51.50	36, 63
Поли-β-метил-β-пропиолактон	cr	2003.2 ± 0.8	428.3 ± 0.8	496.3 ± 1	280.3 ± 1.1	49.16	
	g	2010.6 ± 0.8	421.0 ± 0.8	482.3 ± 1	277.2 ± 1.1	48.62	36, 67
Поли-γ-бутиролактон	cr	2002.4 ± 0.9	429.0 ± 1.2	486.2 ± 0.5	284.0 ± 1.4	49.81	
	h.e	2014.3 ± 0.9	417.1 ± 1.2	452.0 ± 1.2	282.2 ± 1.6	49.50	36, 75
Поли-ε-капролактон	cr	3313.9 ± 2.4	476.3 ± 2.4	710.4 ± 1.3	264.5 ± 2.8	46.39	
	h.e	3328.4 ± 2.2	461.8 ± 2.4	660.7 ± 1.5	264.8 ± 2.6	46.45	36, 76
Полиундеканолактон	cr	6539.4 ± 3.3	648.0 ± 3.3	1117 ± 3	315.0 ± 3.9	55.25	
	h.e	6573.3 ± 3.3	613.8 ± 3.3	1024 ± 4	308.5 ± 4.4	54.11	36, 79
Политридеканолактон	cr	7857.1 ± 4.0	689.0 ± 4.0	1494 ± 4	243.7 ± 5.2	42.75	
	h.e	7897.2 ± 5.0	649.1 ± 5.0	1387 ± 6	235.7 ± 7.8	41.34	36, 89
Полипентадеканолактон	cr	9157.0 ± 6.7	747.3 ± 6.7	1721 ± 3	234.2 ± 3.9	41.08	36, 81
	h.e	9206.1 ± 7.7	698.2 ± 7.7	1590 ± 4	224.1 ± 8.9	39.31	

^a Приняты следующие обозначения состояний полимеров: cr — кристаллический, g — стеклообразный, h.e — высокоэластический.

Логарифмы термодинамических констант равновесия реакций образования полилактонов из простых веществ рассчитаны по значениям $\Delta_f G^\circ$

$$\lg K_f^\circ = \frac{-\Delta_f G^\circ}{2.303R \cdot 298.15}. \quad (19)$$

Значение любого термохимического параметра полилактона любой степени кристалличности можно определить по уравнению (14), используя термохимические характеристики (см. табл. 5). Аддитивность свойств частично кристаллических полимеров является следствием того, что они представляют собой гетерогенные (микрогетерогенные) системы.

В заключение отметим, что Халл⁴⁰ в трех опытах измерил энергию сгорания частично кристаллического поли- α,α -диметил- β -пропиолактона (полипивалолактона) и по полученным данным рассчитал его энтальпию сгорания, $\Delta_c H^\circ(\alpha) = -2631.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Степень кристалличности была неизвестна.

Андруззи⁴¹ измерил энергии сгорания пяти образцов полиоксакарбонил-1,4-циклогексилена с различными молекулярными массами — от $2.1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^6$. Все изученные образцы были частично кристаллическими. Проведено 15 опытов по сжиганию. Расчет энтальпии сгорания показал, что значение $\Delta_c H^\circ(\alpha)$ при $T = 298.15 \text{ К}$ варьирует от -3686.9 ± 7.6 до $-3700.3 \pm 9.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Причиной различий авторы считают неодинаковую степень кристалличности изученных образцов, а также различное содержание в полимере *цис*- и *транс*-звеньев. Результаты определения $\Delta_c H^\circ(\alpha)$, полученные в работах^{40,41}, можно рассматривать лишь как оценочные.

VIII. Термодинамические параметры реакций полимеризации лактонов

Энтальпии полимеризации β -пропиолактона,³⁹ δ -валеролактона⁷⁶ и ϵ -капролактона⁷⁷ измерены непосредственно в калориметрах;^{58,94} гликолида,^{61,95} α,α -диметил- β -пропиолактона,⁴⁰ γ -бутиролактона,⁷⁵ 2-оксабицикло-(2,2,2)-октан-3-она,⁴¹ ундеканоллактона,⁷⁹ тридеканоллактона⁸⁰ и пентадеканоллактона⁸¹ рассчитаны по экспериментально определенным энтальпиям сгорания мономеров и полимеров. Во всех случаях полилактоны были частично кристаллическими, поэтому исходя из экспериментальных данных получали энтальпии полимеризации для процессов жидкий мономер $\rightarrow$ частично кристаллический полимер, т.е. $\Delta_{\text{pol}} H^\circ(1;\text{p.cr})$. Найденные значения использовались при вычислении энтальпий полимеризации для процессов жидкий мономер $\rightarrow$ кристаллический или аморфный (стеклообразный или высокоэластический) полимер. Расчеты выполнены по уравнениям¹³

$$\Delta_{\text{pol}} H^\circ(1;\text{cr}) = \Delta_{\text{pol}} H^\circ(1;\text{p.cr}) + \int_T^{T_{\text{fus}}} [C_p^\circ(\text{p.cr}) - C_p^\circ(\text{cr})] dT - (20)$$

$$- (1 - \alpha) \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T),$$

$$\Delta_{\text{pol}} H^\circ(1;\text{a}) = \Delta_{\text{pol}} H^\circ(1;\text{p.cr}) + \int_T^{T_{\text{fus}}} [C_p^\circ(\text{p.cr}) - C_p^\circ(\text{a})] dT - (21)$$

$$- \alpha \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T),$$

где T — температура, для которой экспериментально определена энтальпия полимеризации и проводится расчет; в тех случаях, когда энтальпии полимеризации определены по энтальпиям сгорания, $T = 298.15 \text{ К}$, а при непосредственных измерениях в калориметре $T \approx 350 \text{ К}$. Энтальпию плавления полилактона при температуре определения энтальпии полимеризации $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T)$ рассчитывали по уравнению (17).

Для других температур значения $\Delta_{\text{pol}} H^\circ$ вычислены по формуле Кирхгоффа (табл. 6)

$$\Delta_{\text{pol}} H^\circ(T) = \Delta_{\text{pol}} H^\circ(298.15 \text{ или } 350 \text{ К}) + \Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)], \quad (22)$$

где $\Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ — разность энтальпий нагревания мономера и полимера, которая может быть рассчитана по данным табл. 4.

Отметим особенности экспериментальных определений энтальпий полимеризации β -пропиолактона, α,α -диметил- β -пропиолактона и 2-оксабицикло[2.2.2]октан-3-она. Энтальпия полимеризации β -пропиолактона в массе измерена Суннером с сотр.³⁹ в калориметре Кальве⁹⁴ в семи опытах при $T = 298.15 \text{ К}$. Найдено $\Delta_{\text{pol}} H^\circ(\alpha) = -80 \pm 3.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Степень кристалличности не определялась, однако удалось измерить энтальпию плавления кристаллической части полимера $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha) = 7.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Используя значение $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha = 100\%)$ (см. табл. 2), авторы работы⁶³ оценили степень кристалличности. Она оказалась равной 75%. Это, в свою очередь, дало возможность вычислить энтальпию полимеризации β -пропиолактона в кристаллический и аморфный поли- β -пропиолактон⁶³ (см. табл. 6).

Энтальпия полимеризации α,α -диметил- β -пропиолактона в поли- α,α -диметил- β -пропиолактон при $T = 298.15 \text{ К}$ найдена Халлом⁴⁰ $\Delta_{\text{pol}} H^\circ(1;\text{p.cr}) = -84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Она вычислена с использованием результатов определений энтальпий сгорания мономера и полимера. Чтобы установить $\Delta_c H^\circ$ мономера, выполнено четыре опыта, а полимера — три. Содержание основного вещества в образце мономера составляло 99%; полимер не охарактеризован, известно лишь, что он частично кристаллический. Из этого следует, что значение $\Delta_{\text{pol}} H^\circ$ следует считать только оценочным.

В работе⁴¹ приведено значение $\Delta_{\text{pol}} H^\circ(\text{cr};\text{cr}) = -20.9 \pm 2.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для процесса полимеризации 2-оксабицикло[2.2.2]октан-3-она в поли-2-оксабицикло-1,4-циклогексилена при $T = 298.15 \text{ К}$. Оно получено по энтальпиям сгорания мономера и полимера. Энтальпию сгорания мономера измерили в пяти опытах, а полимера — в 15-ти, причем использовали полимер с M_n от $2.1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^6$. Анализ продуктов сгорания мономера и полимера показал, что содержание CO_2 составляло 99.50–99.72 мас.% по отношению к теоретически рассчитанному. Для мономера в кристаллическом состоянии $\Delta_c H^\circ = -3717.5 \pm 1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, для полимера $\Delta_c H^\circ(\alpha) = -3686.9 \pm 7.6 \div -3700 \pm 9.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Причиной различий энтальпий сгорания полимера являются, вероятно, неодинаковые степени кристалличности, а также неодинаковое содержание *цис*- и *транс*-звеньев в макромолекулах. Авторы статьи⁴¹ пытались измерить $\Delta_{\text{pol}} H^\circ$ непосредственно в калориметре, но это не удалось из-за слишком медленного протекания процесса полимеризации. Кроме того, они оценили значение $\Delta_{\text{pol}} H^\circ(1;\text{cr})$, составившее $-76 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Ясно, что приведенное значение $\Delta_{\text{pol}} H^\circ$ необходимо рассматривать как некоторую приближенную оценку.

Энтропии процессов полимеризации лактонов (см. табл. 6) рассчитаны по энтропиям реагентов (см. табл. 4)

$$\Delta_{\text{pol}} S^\circ(T) = S^\circ(\text{M}) - S^\circ(\text{P}), \quad (23)$$

где $S^\circ(\text{M})$ и $S^\circ(\text{P})$ — абсолютные значения энтропий мономера и полимера соответственно при температуре T .

Энергию Гиббса процессов вычисляли по значениям $\Delta_{\text{pol}} H^\circ(T)$ и $\Delta_{\text{pol}} S^\circ(T)$ по формуле

$$\Delta_{\text{pol}} G^\circ(T) = \Delta_{\text{pol}} H^\circ(T) - T \Delta_{\text{pol}} S^\circ(T). \quad (24)$$

Таблица 6. Энтальпия ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), энтропия ($\text{кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и функция Гиббса ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) полимеризации лактонов в массе с образованием полилактонов ($p = 101.325 \text{ кПа}$).

$T, \text{ К}$	Физическое состояние мономера и полимера ^a	$-\Delta_{\text{pol}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}S^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}G^\circ$	$T, \text{ К}$	Физическое состояние мономера и полимера ^a	$-\Delta_{\text{pol}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}S^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}G^\circ$
<i>Гликоlid → полигликоlid</i> ⁶¹					<i>ε-Капролактон → поли-ε-капролактон</i> ⁷⁷				
0	crII;cr	16.7	0	16.7	298.15	l;cr	31	54	15
	crII;g	5.1	−8.4	5.1		l;h.e	17	4	16
200	crII;cr	16.9	2.7	16.4	350	l;l	13.7	8	11
	crII;g	5.3	−5.8	6.5	<i>ξ-Энантолактон → поли-ξ-энантолактон</i> ⁹⁶				
298.15	crII;cr	17.0	3.2	16.1	400	l;l	16	1	16
	crII;g	5.4	−5.3	6.9	<i>η-Каприлолактон → поли-η-каприлолактон</i> ⁹⁶				
350	crI;cr	17.7	5.2	15.8	298.15	l;cr	37	60	19
	crI;h.e	4.5	−8.0	7.3		l;h.e	19	−2	20
500	l;cr	27.8	32.5	11.5	400	l;l	16	1	16
	l;h.e	10.3	9.0	5.8	<i>λ-Лауролактон → поли-λ-лауролактон</i> ⁹⁶				
550	l;l	15.7	8.8	10.9	298.15	l;cr	43	61	25
<i>β-Пропиолактон → поли-β-пропиолактон</i> ⁶³						l;h.e	21	−7	23
0	cr;cr	68	0	68	400	l;l	19	−5	21
	cr;g	63	−10	63	<i>Нонанолактон → полинонанолактон</i> ⁹⁶				
100	cr;cr	69	17	67	400	l;l	22	−12	27
	cr;g	64	7	63	<i>Деканолактон → полидеканолактон</i> ⁹⁶				
200	cr;cr	70	24	65	400	l;l	24	−18	31
	cr;g	65	14	62	<i>Ундеканолактон → полиундеканолактон</i> ¹³				
298.15	l;cr	82	74	60	0	crII;cr	43	0	43
	l;h.e	75	54	59		crII;g	16	−67	16
400	l;l	74	51	54	100	crII;cr	42	2	42
<i>α,α-Диметил-β-пропиолактон → поли-α,α-диметил-β-пропиолактон</i> ^{40,96}						crII;g	16	−64	22
298.15	l;p,cr	84	74	62	200	crII;cr	42	−5	43
<i>γ-Бутиролактон → поли-γ-бутиролактон</i> ⁷⁵						crII;g	15	−71	29
0	cr;cr	−6.5	0	−6.5	298.15	l;cr	62	69	41
	cr;g	−14	−19	−14		l;h.e	28	−24	35
100	cr;cr	−6	9	−7	400	l;l	27	−25	37
	cr;g	−14	−10	−13	<i>Додеканолактон → полидодеканолактон</i> ⁹⁶				
200	cr;cr	−5	13	−7.5	400	l;l	17	−25	27
	cr;g	−13	−6	−12	<i>Тридеканолактон → политридеканолактон</i> ⁸⁰				
298.15	l;cr	7	65	−13	0	crII;cr	22	0	22
	l;h.e	−5	30	−14		crII;g	−9	−74	−9
350	l;l	−6	29	−16	100	crII;cr	22	−1	22
400	gas;l	28	118	−19		crII;g	−9	−75	−2
<i>δ-Валеролактон → поли-δ-валеролактон</i> ⁷⁶					200	crII;cr	20	−9	22
0	crIV;cr	12.5	0	12.5		crII;g	−10	−83	7
	crIV;g	1	−30	1	298.15	crI;cr	38	50	23
100	crIV;cr	13	−6	13.5		crI;h.e	−2	−57	15
	crIV;g	1.5	−24	4	400	l;l	6	−26	17
200	crII;cr	14.5	17	11	<i>Тетрадеканолактон → политетрадеканолактон</i> ⁹⁶				
	crII;g	3	−13	5.5	400	l;l	2	−26	12
	l;cr	27.5	65	8	<i>Пентадеканолактон → полипентадеканолактон</i> ⁸¹				
298.15	l;h.e	10.5	15	6	0	crI;cr	31	49	31
350	l;l	10	13	5.5		crII;cr	14	0	14
<i>2-Оксабицикло[2.2.2]октан-3-он → поли-2-оксабицикло[2.2.2]октан-3-он</i> ⁴¹						crII;g	−35	−100	−35
298.15	cr;cr	21			100	crI;cr	31	54	26
	l;cr	35	76	12		crII;cr	−37	−109	−15
<i>ε-Капролактон → поли-ε-капролактон</i> ⁷⁷						crII;g	36	−99	−30
0	cr;cr	17	0	17	200	crI;cr	31	55	20
	cr;g	7	−31	7		crII;cr	12	−10	14
100	cr;cr	17	1	17	298.15	crII;g	−37	−109	−15
	cr;g	7	−30	10		crI;cr	39	86	13
200	cr;cr	16	−1	16		crI;h.e	−10	−41	2
	cr;g	7	−32	13	400	l;l	−2	−23	8
					<i>Гексадеканолактон → полигексадеканолактон</i> ⁹⁶				
					400	l;l	0	−21	8

^a Приняты следующие обозначения состояний реагентов: cr — кристаллический, g — стеклообразный, h.e — высокоэластический, l — жидкий, gas — газообразный, crI, crII, crIV — разные кристаллические модификации; p,cr — частично кристаллический.

Таблица 7. Верхние предельные температуры полимеризации лактонов в массе при стандартном давлении.

Лактон	$T_{\text{ceil}}^{\circ}, \text{K}$	Метод определения ^a	Ссылки
Гликолид	1800	Д	61
β -Пропиолактон	1450	Д	63
α, α -Диметил- β -пропиолактон	1135	Д	Данная работа
δ -Валеролактон	760	Г	76
ϵ -Капролактон	900	Г	77

^a Принятые обозначения: Д — метод Дейнтонна, Г — графический метод.

Равновесную концентрацию мономера $[M]_{\text{e}}^{\circ}$ в термодинамически равновесной реакционной смеси можно определить по значениям стандартной функции Гиббса

$$[M]_{\text{e}}^{\circ} = \exp \frac{\Delta G_{\text{pol}}^{\circ}(T)}{RT}, \quad (25)$$

а равновесную концентрацию полимера в той же смеси по формуле

$$[P]_{\text{e}}^{\circ} = 1 - \exp \frac{\Delta_{\text{pol}} G^{\circ}(T)}{RT}. \quad (26)$$

В табл. 7 приведены предельные температуры полимеризации лактонов, в основном для процессов жидкий мономер $\rightarrow$ жидкий полимер. Их оценивали графически по точке пересечения зависимостей $\Delta_{\text{pol}} H^{\circ} = f(T)$ и $T \Delta_{\text{pol}} S^{\circ} = f(T)$ (см.^{14, 18}) или методом Дейнтонна.¹⁸

IX. Закономерности и особенности термодинамических свойств полилактонов и параметров реакций полимеризации лактонов

1. Термодинамические параметры плавления

На рис. 7 представлены зависимости температуры, энтальпии и энтропии плавления полилактонов от состава повторяющихся мономерных звеньев, каждое из которых имеет на одну метиленовую группу больше, чем предыдущее.⁹⁶ Видно, что T_{fus}° вначале быстро убывает от 501 К у полигликолида до 331 К у поли- δ -валеролактона, а затем медленно увеличивается до 371 К у полипентадеканолактона. По мере дальнейшего увеличения числа CH_2 -групп в повторяющемся мономерном звене полилактонов T_{fus}° будет, по-видимому, возрастать, стремясь в пределе к T_{fus}° полиэтилена (405 К).⁹⁷

Авторы работы⁸⁸ изучили влияние состава и структуры алкильных заместителей на температуру плавления ди- и триалкилзамещенных поли- β -пропиолактонов. Качественное рассмотрение результатов показало, что полимеры, обладающие более симметричной структурой, имеют более высокие температуры плавления; наиболее высокое значение T_{fus}° имеют полиэфир с одинаковыми заместителями при α -атоме углерода. Зависимости $\Delta_{\text{fus}} H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{fus}} S^{\circ}$ от n линейны и с погрешностью в несколько процентов описываются уравнениями

$$\Delta_{\text{fus}} H^{\circ} = -5.5 + 3.74n, \quad (27)$$

$$\Delta_{\text{fus}} S^{\circ} = -9.0 + 9.75n. \quad (28)$$

Наличие этих простых зависимостей позволило оценить соответствующие параметры плавления еще не изученных полилактонов (см. табл. 2).

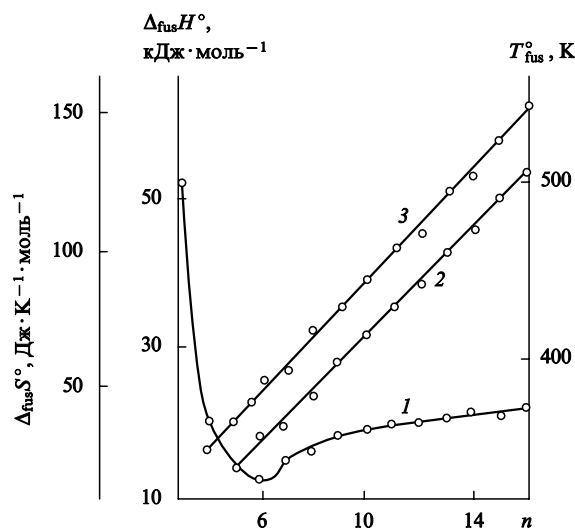


Рис. 7. Зависимость термодинамических параметров плавления полилактонов от числа атомов и атомных групп в повторяющемся мономерном звене полимера.⁹⁶

1 — температура плавления, 2 — энтальпия плавления, 3 — энтропия плавления.

Сравнение температур плавления полилактонов и соответствующих лактонов показало,¹³ что T_{fus}° полимеров выше, чем у мономеров. Максимальное различие в значениях T_{fus}° составляет 126° у поли- β -пропиолактона и β -пропиолактона. С увеличением размера циклов у лактонов $\Delta T_{\text{fus}}^{\circ}$ постепенно убывает до 62° у полипентадеканолактона и пентадеканолактона. Энтальпии плавления у полилактонов также больше, чем у лактонов, обычно в 1.2–1.5 раза, а у полимеров, полученных из макроциклических мономеров ($n > 10$), в несколько раз. Интересно, что энтропии плавления 4–6-членных лактонов равны или немного больше $\Delta_{\text{fus}} S^{\circ}$ соответствующих полилактонов, у 7–16-членных мономеров $\Delta_{\text{fus}} S^{\circ}$ меньше, чем у соответствующих полимеров, причем для лактонов с $n > 12$ — в несколько раз.

2. Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Зависимость T_g° полилактонов от числа атомных групп в повторяющемся мономерном звене⁸² по форме аналогична зависимости для T_{fus}° , представленной на рис. 7. В ряду от четырех- к семичленному полилактонам T_g° уменьшается от 318 до 209 К, а затем сравнительно медленно увеличивается до 251 К у полипентадеканолактона. В работе⁹³ выявлено влияние метильного замещения на T_g° поли- ϵ -капролактона. У поли- ϵ -капролактона $T_g^{\circ} = 213$ К, у поли- ϵ -метил- ϵ -капролактона 233 К, у поли- γ -метил- ϵ -капролактона и поли- α, ϵ -диметил- ϵ -капролактона 220 К. Авторы статьи⁹⁰ сравнили температуры стеклования полилактонов, полученных полимеризацией 4–16-членных лактонов. Найдено, что разность температур стеклования соответствующих полимеров и мономеров составляет $\Delta T_g^{\circ} = 70 \pm 3$ К. Исключение в изученном ряду представляют β -пропиолактон и поли- β -пропиолактон, ϵ -капролактон и поли- ϵ -капролактон, для которых соответствующие разности равны 103 и 33 К.

Полученные данные о $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$ для полилактонов подтверждают известное правило Вундерлиха⁹⁸ об увеличении теплоемкости при расстекловывании аморфных полимеров на 11.5 ± 1.7 Дж·К⁻¹·(моль бусинок)⁻¹: для полилактонов указанное увеличение составляет 12.5 ± 2.5 Дж·К⁻¹·(моль бусинок)⁻¹. Значения $H_g^{\circ}(T) - H_{\text{cr}}^{\circ}(0)$ и $S_g^{\circ}(0)$ (см. табл. 3) линейно увеличиваются с ростом n , причем отклонения от соответствующей прямой не превышают 10%. Такая же и точность расчета указанных величин.

3. Термодинамические функции

Для полилактонов при определенной температуре и стандартном давлении зависимости C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ от n представляют собой прямые при условии, что все полилактоны находятся в одинаковых физических состояниях.^{13, 82} Например, при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа для кристаллических полилактонов функции описываются (с погрешностью в пределах 1%) прямыми

$$C_p^\circ = -2.2 + 23.42n, \quad (29)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = 0.46 + 3.732n, \quad (30)$$

$$S^\circ(T) = 7.85 + 24.46n, \quad (31)$$

$$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = 1.87 + 3.559n. \quad (32)$$

Зависимости теплоемкости полилактонов от n при различных температурах представлены на рис. 8. Наличие линейной зависимости функций от n , безусловно, связано с аддитивностью соответствующих вкладов метиленовых групп в те или иные свойства полилактонов. Наличие выявленных зависимостей позволяет надежно оценить термодинамические функции полилактонов в ряду от 4- до 20-членного, еще не изученных экспериментально (см. табл. 4).

4. Термохимические характеристики

Авторами работы⁹⁹ с использованием данных табл. 5 методом наименьших квадратов получены линейные зависимости термохимических характеристик полилактонов от числа атомов углерода ($n' = 3; 4; 6; 11; 13$ и 15) в повторяющихся мономерных звеньях макромолекул для $T = 298.15$ К и стандартного давления.

Для энтальпий сгорания и образования полилактонов в кристаллическом и стеклообразном или высокоэластическом состояниях в расчете на 1 моль повторяющихся звеньев найдены зависимости

$$\Delta_c H^\circ(\text{cr}) = -598.2 + 650.0n', \quad (33)$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{g}) = -591.8 + 652.8n', \quad (34)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{cr}) = -316.8 - 29.0n', \quad (35)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{g}) = -318.4 - 25.7n'. \quad (36)$$

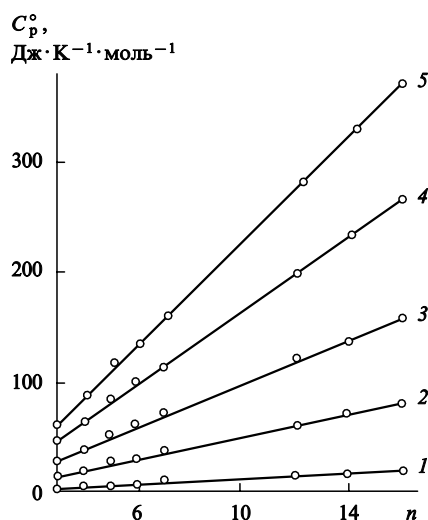


Рис. 8. Изотермы теплоемкости полилактонов в зависимости от числа атомов и атомных групп в повторяющемся мономерном звене полимера.⁸²
 T , К: 1 — 20; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 200; 5 — 300.

Отклонения экспериментальных значений $\Delta_c H^\circ(\text{cr})$ и $\Delta_c H^\circ(\text{g})$ от соответствующих прямых (уравнения (33) и (34)) не превышают 0.2%; $\Delta_f H^\circ(\text{cr})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{g})$ — 2%.

Для энтропий образования установлены соотношения

$$\Delta_f S^\circ(\text{cr}) = -4.7 - 111.6n', \quad (37)$$

$$\Delta_f S^\circ(\text{g}) = -5.7 - 103.0n'. \quad (38)$$

Отклонения экспериментальных точек от расчетных значений $\Delta_f S^\circ(\text{cr})$ и $\Delta_f S^\circ(\text{g})$ находятся в пределах 10%.

Для функций Гиббса образования найдено

$$\Delta_f G^\circ(\text{cr}) = -315.9 + 4.3n', \quad (39)$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{g}) = -316.6 + 5.0n'. \quad (40)$$

Отклонения экспериментальных данных от расчетных значений $\Delta_f G^\circ(\text{cr})$ и $\Delta_f G^\circ(\text{g})$ находятся в пределах 15%. Полагают,⁹⁹ что приведенные уравнения окажутся полезными для оценки соответствующих термохимических характеристик еще не изученных полилактонов рассмотренного ряда. Полученные для таких полилактонов по уравнениям (33)–(40) значения термохимических характеристик, по-видимому, будут иметь приблизительно ту же погрешность, что и найденные экспериментально.

В заключение отметим, что поли-β-метил-β-пропиолактон и поли-γ-бутиролактон являются структурными изомерами (по данным работы⁸ поли-β-метил-β-пропиолактон — изотактический полимер). Их термохимические характеристики достаточно близки (см. табл. 5), а энтальпии сгорания и образования в кристаллическом состоянии просто совпадают. В этой связи напрашивается вывод о возможности оценки $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ$ и для других метилзамещенных кристаллических полилактонов — структурных изомеров изученных полимеров.

5. Термодинамические параметры полимеризации

На рис. 9 представлены функции Гиббса полимеризации лактонов для области от 0 до 400 К и $p = 101.325$ кПа.^{13, 96} Видно, что значения $\Delta_{\text{pol}} G^\circ$ для каждого лактона имеют вполне определенный интервал варьирования в зависимости от температуры (отрезки, заключенные между кривыми 1 и 2). Указанный интервал зависит от состава, структуры и физического состояния реагентов. Для 4-, 6–13-членных лактонов $\Delta_{\text{pol}} G^\circ < 0$, для 14–18-членных $\Delta_{\text{pol}} G^\circ$ принимает как положительные, так и отрицательные значения; для

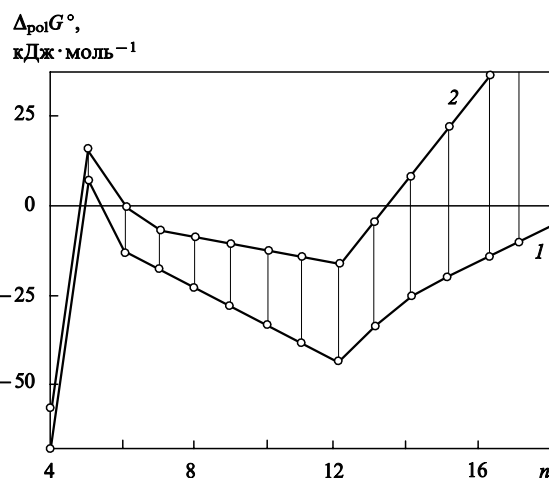


Рис. 9. Функции Гиббса полимеризации лактонов в области 0–400 К.^{13, 96}
 Процесс: 1 — $M(\text{cr}) \rightarrow P(\text{cr})$ при 200 К; 2 — $M(\text{cr}) \rightarrow P(\text{g})$ при 0 К.

5-членного лактона $\Delta_{\text{pol}}G^\circ > 0$. С увеличением размеров колец пределы варьирования $\Delta_{\text{pol}}G^\circ$ увеличиваются от $(-54 \div -68)$ кДж·моль⁻¹ для β -пропиолактона ($n = 4$) до $(-31 \div 29)$ кДж·моль⁻¹ для пентадеканолактона ($n = 16$). Все лактоны можно расположить в ряд по значениям $\Delta_{\text{pol}}G^\circ$ процессов жидкий мономер $\rightarrow$ жидкий полимер: β -пропиолактон $>$ ундеканоллактон $>$ деканолактон $>$ додеканоллактон $>$ нонадеканолактон $>$ нонанолактон $>$ η -каприлолактон $>$ тридеканолактон $>$ ϵ -капролактон $>$ ϕ -энантиолактон $>$ пентадеканолактон $>$ δ -валеролактон $>$ лактоны с $n > 20 >$ γ -бутиролактон. Полученная таким образом последовательность представляет собой термодинамический ряд полимеризационной способности лактонов.

Для одного и того же лактона значения $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ процессов полимеризации, реагентов, находящихся в разных физических состояниях, располагаются в следующий ряд: $M(l) \rightarrow P(cr) > M(cr) \rightarrow P(cr) > M(l) \rightarrow P(l) > M(cr) \rightarrow P(g)$, где M — мономер, P — полимер. На рис. 10 этому ряду соответствует последовательное расположение кривых 1–4. Значения $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(l;l)$ увеличиваются в направлении от 4-к 5-членному лактону, после чего они уменьшаются в направлении к 12-членному лактону, а затем вновь увеличиваются. Такой характер изменения $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ при переходе от 4-к 16-членному лактону обусловлен изменением энергии напряжения колец E . Энергия напряжения выделяется при полимеризации лактонов с раскрытием колец, обуславливая основной вклад в $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(l;l)$. Например, у тридеканолактона $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(l;l) = -6$ кДж·моль⁻¹, а $E = 8$ кДж·моль⁻¹.

При изменении температуры от 0 до 400 К энтропии полимеризации лактонов принимают как положительные, так и отрицательные значения (рис. 11). Как и следовало ожидать, $\Delta_{\text{pol}}S^\circ$ имеет минимальные значения для процессов $M(l) \rightarrow P(cr)$, а максимальные — для процессов $M(cr) \rightarrow P(g)$. Для процесса $M(l) \rightarrow P(cr)$ энтропия полимеризации изменяется от -76 у 4-членного цикла до -116 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ у 16-членного цикла, для процесса $M(cr) \rightarrow P(g)$ от 14 до 108 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ соответственно. Увеличение $\Delta_{\text{pol}}S^\circ$ для процесса $M(cr) \rightarrow P(g)$ обусловлено вкладом нулевой энтропии полимера $S_g^\circ(0)$, который увеличивается с ростом n . Постепенное расширение интервала варьирования значений $\Delta_{\text{pol}}S^\circ$ при переходе от 4-к 16-членному циклу связано с влиянием энтропий фазовых переходов реагентов. Интересен характер изменения $\Delta_{\text{pol}}S^\circ$ для процессов $M(l) \rightarrow P(l)$ (кривая 2 на рис. 11). С ростом

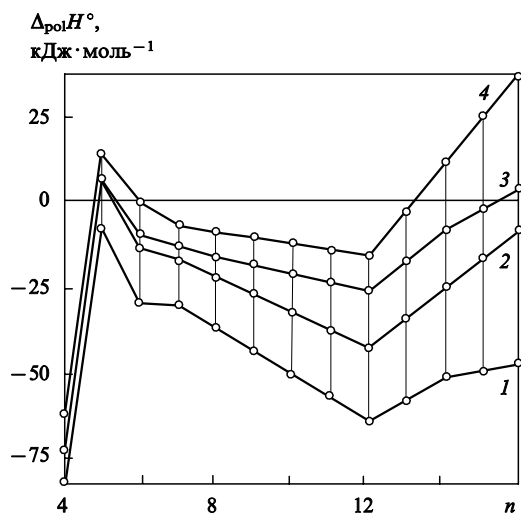


Рис. 10. Энтальпии полимеризации лактонов в области 0–400 К.^{13,96} Процесс: 1 — $M(l) \rightarrow P(cr)$ при 300 К; 2 — $M(cr) \rightarrow P(cr)$ при 0 К; 3 — $M(l) \rightarrow P(l)$ при 370 К; 4 — $M(cr) \rightarrow P(g)$ при 0 К.

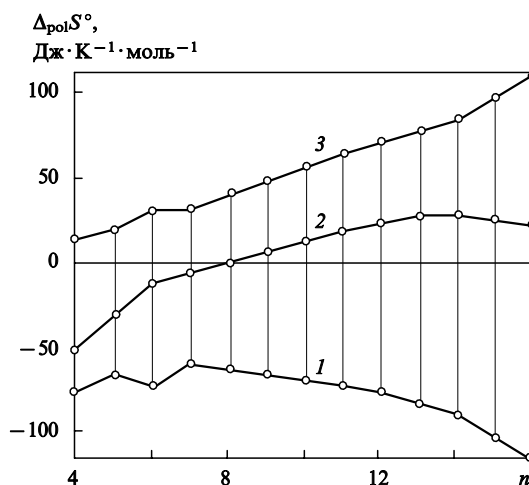


Рис. 11. Энтропии полимеризации лактонов в области 0–400 К.^{13,96} Процесс: 1 — $M(l) \rightarrow P(cr)$ при 330 К; 2 — $M(l) \rightarrow P(l)$ при 370 К; 3 — $M(cr) \rightarrow P(g)$ при 200 К.

n величина $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(l;l)$ сначала увеличивается от -53 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ для β -пропиолактона до 26 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ для тридеканолактона, а затем уменьшается. Если мысленно продолжить кривую 2 в область значений $n > 16$, то при $n \approx 22-25$ величина $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(l;l)$ равна 0. Это означает, что циклы такого размера и большие, а также соответствующие повторяющиеся звенья в макромолекулах полиэфигов энтропийно неразличимы. Поскольку циклы такого размера, конечно, не напряжены, то естественно, что для них $\Delta_{\text{pol}}G^\circ = 0$.

Ни один из рассмотренных в работе лактонов не имеет нижней предельной температуры полимеризации. Ряд процессов имеют верхнюю предельную температуру T_{ceil}° . Численные значения T_{ceil}° определяются соотношением $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{pol}}S^\circ$ при T_{ceil}° . Так, для β -пропиолактона $T_{\text{ceil}}^\circ = 1450$ К, что обусловлено большим значением $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(l;l) = -74$ кДж·моль⁻¹ и относительно небольшим значением $\Delta_{\text{pol}}S^\circ = -51$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. При переходе к δ -валеролактону наблюдается резкое уменьшение $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ и только незначительное понижение $\Delta_{\text{pol}}S^\circ$. Оба эти фактора приводят к тому, что T_{ceil}° δ -валеролактона равна 760 К. Лактоны с числом членов в цикле от 9 до 16 не имеют ни нижней, ни верхней предельных температур, поскольку для них $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(l;l) < 0$, а $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(l;l) > 0$.

Литература

1. Ю.Н.Сазанов. *Успехи химии*, **37**, 1084 (1968)
2. Е.Б.Людвиг. Дис. д-ра хим. наук. НИИ физической химии им.Л.Я.Карпова, Москва, 1981
3. J.E.Kemnitz, S.P.McCarthy, R.A.Grop. *Macromolecules*, **26**, 1221 (1993)
4. D.W.Grijpma, A.J.Nijenhuis, A.G.Penning. *Polymer*, **31**, 2201 (1990)
5. R.Deanini. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **31**, 229 (1992)
6. В кн. *Энциклопедия полимеров*. Советская энциклопедия, Москва, 1974. С.2
7. Н.Кus, A.Kozłowska. *Polym. Med.*, **2**, 375 (1972)
8. P.A.Holmers. In *Developments in Crystalline Polymers*. (Ed. D.S.Basset). Elsevier, London, 1988. P.1
9. Пат. 259026 Япония; *РЖХим.*, 18Т434П (1991)
10. Пат. 3326938 США; *РЖХим.*, 17Н87П (1968)
11. Пат. 3291820 США; *РЖХим.*, 7Н73П (1968)
12. Х.Савада. *Термодинамика полимеризации*. Химия, Москва, 1979
13. А.А.Евстропов. Дис. канд. хим. наук. ГГУ, Горький. 1981

14. Б.В.Лебедев. *Термодинамика полимеров*. Изд-во ГГУ, Горький, 1989
15. О.М.Полторак. *Термодинамика в физической химии*. Высшая школа, Москва, 1991
16. Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. *Химическая термодинамика органических соединений*. Мир, Москва, 1971
17. M.Melchior, H.Kehl, H.Hocker. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **15** (1997) (in the press)
18. F.S.Dainton, K.J.Ivin. *Quart. Rev.*, **12**, 61 (1958)
19. А.Тобольский. В кн. *Свойства и структура полимеров*. Химия, Москва, 1964. С.268
20. В.А.Кабанов, В.П.Зубов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **9**, 620 (1964)
21. *Физическая химия*. (Под ред. Б.П.Никольского). Химия, Ленинград, 1987
22. H.N.V.Temperley. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **56**, 55 (1956)
23. I.Gutzow. *Z. Phys. Chem.*, **221**, 153 (1962)
24. Б.В.Лебедев, И.Б.Рабинович. *Докл. АН СССР*, **237**, 641 (1977)
25. A.V.Bestul, S.S.Chang. *J. Chem. Phys.*, **40**, 3781 (1964)
26. G.Adam, G.H.Gibbs. *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965)
27. A.Milchev, I.Gutzow. *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B21**, 583 (1982)
28. T.P.Melia. *J. Appl. Chem.*, **11**, 461 (1964)
29. Б.В.Лебедев, И.Б.Рабинович. *Высокомолекуляр. соедин.*, **18Б**, 416 (1976)
30. W.Kauzmann. *Chem. Rev.*, **43**, 218 (1948)
31. Ю.К.Годовский. В кн. *Теплофизика полимеров*. Химия, Москва, 1982. С.14
32. Б.Вундерлих. *Физика макромолекул*. Химия, Москва, 1976. С.133
33. Б.В.Лебедев. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1979
34. И.Б.Рабинович, Б.В.Лебедев. *Высокомолекул. соедин.*, **21А**, 2025 (1979)
35. *Физика и химия твердого состояния органических соединений*. Мир, Москва, 1967
36. Б.В.Лебедев, Е.Г.Кипарисова. *Журн. физ. химии*, **70**, 1351 (1996)
37. B.Lebede, N.Smirnova. *Makromol. Chem. Phys.*, **195**, 35 (1994)
38. E.Domalsky. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 881 (1990)
39. B.Borjesson, J.Nakase, S.Sunner. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 11 (1975)
40. H.K.Hall. *Macromolecules*, **1**, 488 (1969)
41. F.Andruzzi. *Makromol. Chem.*, **181**, 923 (1980)
42. С.М.Скрятов, В.П.Колесов, А.Ф.Воробьев. В кн. *Термохимия*. Ч.II. Изд-во МГУ, Москва, 1966. С.13
43. Б.В.Лебедев, В.Я.Литягов. В кн. *Термодинамика органических соединений (Межвузовский сборник)*. Вып.5. ГГУ, Горький, 1976. С.89
44. В.А.Кириллин, А.Е.Шейндлин. В кн. *Исследование термодинамических свойств веществ*. Госэнергоиздат, Москва, 1963. С.335
45. М.М.Попов, Г.Л.Гальченко. *Журн. общ. химии*, **21**, 2220 (1951)
46. V.Crescenzi, G.Manzini, G.Calzolari, C.Borri. *Eur. Polym. J.*, **8**, 449 (1972)
47. C.Borri, S.Bruckner, V.Crescenzi, G.Fortuna, A.Mariano, P.Scarazzato. *Eur. Polym. J.*, **7**, 1525 (1971)
48. L.A.Pilato, J.V.Koleska, B.L.Joesten. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **17**, 824 (1976)
49. J.Norman, M.Aubin, R.E.Prud'homme. *Makromol. Chem.*, **180**, 769 (1979)
50. J.Grelbowicz, M.Varma-Nair, B.Wunderlich. *Polym. Adv. Technol.*, **3**, 51 (1992)
51. B.Wunderlich. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2078 (1965)
52. Ю.К.Годовский. *Теплофизические методы исследования полимеров*. Химия, Москва, 1976
53. М.Ш.Ягфаров. Дис. д-ра хим. наук. ИОФХ, Казань, 1986
54. В.А.Бернштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1960
55. В.Хеммингер, Г.Хене. *Калориметрия: теория и практика*. Химия, Москва, 1989
56. D.C. Ginnings, G.T.Furukawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 522 (1953)
57. J.Jin, B.Wunderlich. *J. Thermal Anal.*, **36**, 765; 1519 (1990)
58. Л.Я.Цветкова, Б.В.Лебедев, Н.К.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **50**, 798 (1976)
59. R.M.Joshi. *J. Polym. Sci.*, **56**, 313 (1962)
60. Н.К.Лебедев. Дис. канд. хим. наук. ГГУ, Горький, 1980
61. Б.В.Лебедев, А.А.Евстропов, Е.Г.Кипарисова, В.И.Белов. *Высокомолекуляр. соедин.*, **20А**, 29 (1978)
62. K.Lofakic, B.Wunderlich. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4205 (1988)
63. А.А.Евстропов, Б.В.Лебедев, Т.Г.Кулагина, Е.Б.Людвиг, Б.Г.Беленькая. *Высокомолекуляр. соедин.*, **21А**, 2038 (1979)
64. J.Chang, R.A.Gross, R.V.Lenz. *Macromolecules*, **23**, 3206 (1990)
65. J.Hori, M.Susuki, A.Jamaguchi, T.Nishishita. *Macromolecules*, **26**, 5533 (1993)
66. J.Doi. *Microbial Polyesters*. VCH, Weinheim, 1990
67. B.V.Lebede, T.A.Bykova, E.G.Kiparisova, V.G.Vasil'ev. *Makromol. Chem. Phys.*, **197**, 1553 (1996)
68. В.М.Малышев, Г.А.Мильнер, Е.Л.Соркин, В.Ф.Шибакин. *Приборы и техника эксперимента*, **6**, 195 (1985)
69. E.A.Gusev, S.V.Dalidovich, A.A.Vecher. *Thermochim. Acta*, **92**, 379 (1985)
70. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990. С.94
71. I.B.Rabinovich, A.N.Mochalov, L.Ya.Tsvetkova, T.B.Khlyustova, Ye.M.Moseyeva, V.A.Maslova. *Acta Polym.*, **34**, 482 (1983)
72. Г.М.Бартенев, Г.М.Синицина, Н.В.Хихловская, А.В.Данилов. *Высокомолекуляр. соедин.*, **34Б**, 3 (1992)
73. R.E.Prud'homme, R.H.Marchessault. *Makromol. Chem.*, **175**, 2705 (1974)
74. Б.Вундерлих. *Физика макромолекул*. Т.3. Мир, Москва, 1984
75. А.А.Евстропов, Б.В.Лебедев, Е.Г.Кипарисова, В.А.Алексеев, Г.А.Сташина. *Высокомолекуляр. соедин.*, **22А**, 2450 (1980)
76. А.А.Евстропов, Б.В.Лебедев, Т.Г.Кулагина, Н.К.Лебедев. *Высокомолекуляр. соедин.*, **24А**, 568 (1982)
77. Б.В.Лебедев, А.А.Евстропов, Н.К.Лебедев, Е.А.Карпова, Е.Б.Людвиг, Б.Г.Беленькая. *Высокомолекуляр. соедин.*, **20А**, 1974 (1978)
78. Ch.H.Beatty. DTh, University of Massachusetts, 1972
79. А.А.Евстропов. Автореф. дис. канд. хим. наук. ГГУ, Горький, 1981
80. Б.В.Лебедев, А.А.Евстропов, Е.Г.Кипарисова, Н.П.Шевелева. *Высокомолекуляр. соедин.*, **23Б**, 551 (1981)
81. А.А.Евстропов, Б.В.Лебедев, Е.Г.Кипарисова. *Высокомолекуляр. соедин.*, **25А**, 1679 (1983)
82. B.Lebede, A.Yevstropov. *Makromol. Chem.*, **185**, 1235 (1984)
83. Ю.И.Александров. *Точная криометрия органических веществ*. Химия, Ленинград, 1975
84. B.V.Lebede, T.G.Kulagina, V.J.Telnoy, V.G.Vasil'ev. *Makromol. Chem. Phys.*, **196**, 3487 (1995)
85. F.Kort, W.Glet. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **4**, 685 (1966)
86. H.Tadokoro, M.Kabayashi, H.Joshidome, T.Kazno, D.Makino. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3359 (1968)
87. G.Cornibert, R.H.Marchessault, A.E.Allegrezza, R.W.Lenz. *Macromolecules*, **6**, 676 (1973)
88. R.Thielaut, N.Fischer, J.Etienne, J.Coste. *Ind. Plast. Modern*, **14**, 13 (1962)
89. C.G.Seefried, J.V.Koleske. *J. Macromol. Sci.*, **10**, 579 (1974)
90. J.V.Koleske, R.D.Lundberg. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 323 (1972)
91. L.E.Nielsen. *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 690 (1951)
92. S.Alford, M.Dole. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4774 (1955)
93. C.G.Seefried, J.V.Koleske. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 851 (1975)
94. H.A.Skinner. *Experimental Thermochemistry*. Interscience, New York, 1962
95. Б.В.Лебедев, А.А.Евстропов, Е.Г.Кипарисова, Е.Б.Людвиг, Г.С.Санина. *Докл. АН СССР*, **236**, 668 (1977)
96. Б.В.Лебедев, А.А.Евстропов. *Докл. АН СССР*, **264**, 102 (1982)
97. B.Wunderlich, G.Czornyj. *Macromolecules*, **10**, 906 (1977)
98. B.Wunderlich. *Table of Properties of Linear Macromolecules and Small Molecules*. University of Tennessee, Knoxville, 1991
99. Е.Г.Кипарисова, Б.В.Лебедев. *Журн. физ. химии*, **70** (1996) (в печати)

THERMODYNAMICS OF POLYLACTONES

B.V. Lebedev

Chemical Research Institute of the Lobachevskii Nizhegorod State University

23/5, Prosp. Gagarina, 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831-2)35-6480

The thermodynamic properties of polylactones and thermodynamic parameters of reactions of their formation by polymerisation of lactones based on calorimetric data in the range of 0 K to 400 K are discussed. The recommended values of thermodynamic parameters are presented. The regularities and peculiarities of the thermodynamic properties and the parameters of polymerisation reactions of lactones, their dependence on the composition and the structure of reagents, physical states, and temperature under standard pressure are described.

Bibliography — 99 references.

Received 8th July 1996