

УДК 541.64 : 536.6

**ТЕРМОДИНАМИКА ГЛИКОЛИДА, ПОЛИГЛИКОЛИДА
И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА В ОБЛАСТИ
0—550° К**

*Лебедев Б. В., Евстропов А. А., Кипарисова Е. Г.,
Белов В. И.*

Измерены теплоемкость C_p° , температуры и энталпии физических переходов гликолида (ГЛ) и полигликолида (ПГЛ) в области 13,8–550° К с точностью 0,3–0,7%. Рассчитаны функции $H_t^\circ - H_0^\circ$, S_t° , $G_t^\circ - H_0^\circ$ ГЛ в кристаллических и жидкоком состояниях и ПГЛ в кристаллическом, стеклообразном, высокоэластическом и жидкоком состояниях в области 0–550° К. Оценены кулевая ($S_{0,c}^\circ = 17 \pm 2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) и конфигурационная ($S_{\text{конф}}^\circ = 18,8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) энтропии стеклообразного ПГЛ.

Измерено давление пара ГЛ (кП) и вычислены $\Delta H_{\text{субл}}^\circ$ и $\Delta S_{\text{субл}}^\circ$. В изотермическом калориметре с бомбой определены ΔH_c° мономера и полимера. Вычислены стандартные значения ΔH_f° , ΔS_f° и ΔG_f° ГЛ и ПГЛ. По полученным данным рассчитаны термодинамические параметры ΔH_n° , ΔS_n° и ΔG_n° процесса ГЛ → ПГЛ для области 0–550° К. Энергия напряжения шестичленного кольца ГЛ $E_{\text{напр}} = 31 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

При полимеризации гликолида (ГЛ) с раскрытием кольца [1] образуется полигликолид (ПГЛ) – полизэфир, обладающий ценными свойствами [1, 2] и нашедший значительное применение в медицине [2]. Результаты исследований кинетики и механизма полимеризации ГЛ опубликованы в работах [3, 4]. Термодинамические свойства ГЛ, ПГЛ и термодинамические критерии процесса полимеризации ГЛ не изучены. Однако эти данные необходимы, особенно в связи с разработкой промышленной технологии синтеза и переработки ПГЛ. Кроме того, ГЛ является одним из немногих шестичленных циклов, полимеризация которых термодинамически разрешена, причем даже при 550° К процесс ГЛ → ПГЛ практически полностью сдвинут в сторону образования полимера. Количественный анализ этого явления представляет интерес для понимания полимеризационной способности других шестичленных циклов. В данной работе впервые исследована температурная зависимость теплоемкости ГЛ и ПГЛ в области 13,8–550° К, определены термодинамические характеристики физических переходов, измерены давление пара ГЛ и энталпии сгорания ГЛ и ПГЛ. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции для области 0–550° К и стандартные значения термохимических характеристик ГЛ и ПГЛ; найдены термодинамические параметры процесса.

Аппаратура и методика. Для измерения теплоемкости C_p° в области 13,8–335° К применяли адиабатический вакуумный калориметр [5], а в области 335–550° К – адиабатический калориметр, конструкция которого аналогична описанному в [6]. Путем измерения теплоемкостей эталонной бензойной кислоты и хлористого калия установлено, что применявшиеся аппаратура и методика позволяют получать C_p° веществ в конденсированном состоянии с точностью 0,3% в области 13,8–335° К и ~0,7% в области 335–550° К.

Энталпии сгорания определяли в усовершенствованном калориметре В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой. Калибрование системы проводили

по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_b = -26\,460 \pm 5,3 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при стандартизованных условиях сжигания и температуре $298,15^\circ\text{K}$). Тепловое значение системы $75\,860 \pm 15 \text{ Дж}\cdot\text{ом}^{-1}$. После каждого сжигания проводили анализ продуктов горения на CO_2 и CO . Точность анализа на CO_2 была $0,02\%$; чувствительность анализа на $\text{CO} - 6 \cdot 10^{-6} \text{ г}$. Во всех опытах сгорание было полным, окись углерода отсутствовала. ГЛ сжигали в полиэтиленовых ампулах, которые наполняли ГЛ в среде сухого аргона (энтальпия горения применявшегося ПЭ была измерена предварительно в 10 опытах и составляла $46\,476 \pm 12 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$). ПГЛ сжигали в чистом виде.

Давление пара ГЛ измеряли эфьюзиновым методом Кнудсена. Надежность работы установки проверена по измерению давления пара нафталина в интервале $290\text{--}340^\circ\text{K}$. Полученные результаты с точностью $\pm 2\%$ совпали с данными работы [7]. На этом основании полагали, что ошибка в измерении давления пара гликолида находится в пределах $\pm 2\%$.

И следовательные образцы. Образец ГЛ получен путем катализитического разложения олигомеров гликоловой кислоты по методике [4, 8]. По данным газохроматографического анализа полученный продукт содержал $\sim 1\%$ гликоловой кислоты. Дальнейшую очистку ГЛ проводили в атмосфере сухого аргона путем многократной перекристаллизации из очищенного ТГФ. Чистота исследованного образца была $99,9 \pm 0,1 \text{ моль}\%$.

Полигликолид (образцы ПГЛ-1, ПГЛ-2 и ПГЛ-3) получен полимеризацией расплавов ГЛ с инициатором SbF_3 по методике [4]. Элементный анализ образцов удовлетворительно соответствовал формуле повторяющегося звена полимера. Для ПГЛ-1 найдено (вес. %): С 41,37; Н 3,96; О 54,67; для ПГЛ-2: С 41,39; Н 3,80; О 54,81; вычислено по формуле: С 41,39; Н – 3,47; О – 55,13. Степень кристалличности ($\alpha, \%$) ПГЛ-1 была 26, ПГЛ-2 – 48, ПГЛ-3 – 67; определена методами [9, 10] по данным калориметрического изучения образцов ПГЛ.

\bar{M}_n найдена по вязкости расплавов полимера и для ПГЛ-1 она составляет $3 \cdot 10^6$, для ПГЛ-2 – $1 \cdot 10^6$, ПГЛ-3 – $3,8 \cdot 10^6$.

Теплоемкость. Для ГЛ в 45 сериях измерений получено 420 экспериментальных значений C_p° , для ПГЛ в 21 серии – 220. Массы исследованных образцов мономера и полимера были $\sim (6\text{--}8) \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, причем теплоемкость их составляла соответственно 60 и 50% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили с помощью крупномасштабных графиков $C_p^\circ = f(T)$, соответствующих точности измерений теплоемкости. Разброс C_p° около усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ для ГЛ и ПГЛ в интервалах $13,8\text{--}30^\circ\text{K}$ составлял 0,5%, $30\text{--}330^\circ\text{K}$ – 0,15%, при $T > 330^\circ\text{K}$ – 1%.

Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ ГЛ представлены на рис. 1, ПГЛ – на рис. 2. В области $0\text{--}356^\circ\text{K}$ ГЛ существует в виде двух кристаллических модификаций кII и кI, термодинамически стабильных в интервалах $0\text{--}312,1^\circ\text{K}$ и $312,1\text{--}356,2^\circ\text{K}$ соответственно. При охлаждении кI он всякий раз переохлаждался, не превращаясь в кII и в интервале $0\text{--}312,1^\circ\text{K}$ находился в метастабильном состоянии (кривая кI', рис. 1). При нагревании кI' в процессе измерения C_p° (скорость нагрева $\sim 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ К}\cdot\text{сек}^{-1}$) превращения кI' \rightarrow кII не наблюдалось. Теплоемкость кII, кI' и кI плавно увеличивается с ростом температуры. При 26°K кривые кII и кI' пересекаются, причем при $T < 26^\circ\text{K}$ $C_p^\circ(\text{kII}) > C_p^\circ(\text{kI}')$, а при $T > 26^\circ\text{K}$, наоборот, $C_p^\circ(\text{kI}') > C_p^\circ(\text{kII})$. В интервале $100\text{--}300^\circ\text{K}$ $C_p^\circ = f(T)$ кII и кI' линейно увеличиваются с ростом температуры, причем всюду $C_p^\circ(\text{kI}') - C_p^\circ(\text{kII}) = 3,5 \pm 0,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$. При $T = 312,1^\circ\text{K}$ имеет место переход кII \rightarrow кI. Дальнейшее нагревание кристаллов кI приводит к плавлению их.

Теплоемкость ПГЛ (рис. 2) плавно увеличивается с ростом температуры в интервалах $13,8\text{--}250^\circ\text{K}$, $345\text{--}440^\circ\text{K}$ и $501\text{--}550^\circ\text{K}$ (кривые AB, FP и DE соответственно). Аномальное изменение теплоемкости в интервале $250\text{--}345^\circ\text{K}$ (кривая BF) связано с расстекловыванием аморфной части образца, а в интервале $440\text{--}501^\circ\text{K}$ – с плавлением его кристаллической части.

Термодинамика физических переходов. В исследованной области температуры ГЛ претерпевает два термодинамически обратимых фазовых перехода кII \rightarrow кI при $T_{\text{перех}} = 312,1 \pm 0,2^\circ\text{K}$ и кI \rightarrow ж при $T_{\text{пп}} = 356,2 \pm 0,1^\circ\text{K}$. Энтальпии указанных переходов определены методом непрерывного ввода теплоты [11]: $\Delta H_{\text{перех}}^\circ = 1810 \pm 4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta H_{\text{пп}}^\circ = 14,8 \pm 0,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (по результатам 2 и 3 определений соответственно).

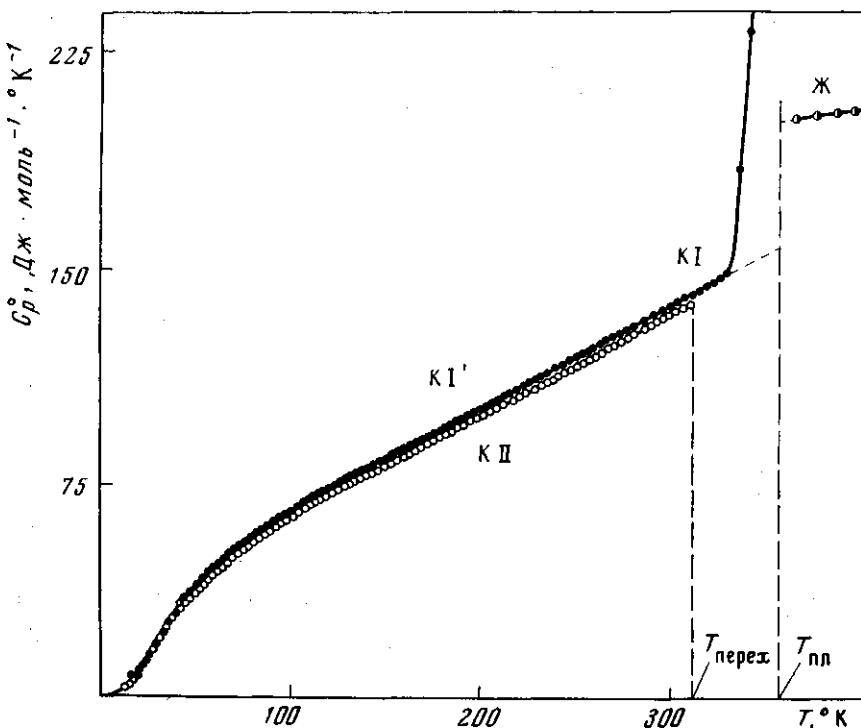


Рис. 1. Теплоемкость ГЛ: кI' – кристаллического; ж – жидкого (кI' – переохлажденные кристаллы кI)

В специальных опытах удалось установить, что превращение кI' \rightarrow кII с заметной скоростью происходит в интервале 290–295° К, причем время полного превращения ~ 70 час. При этом теплоемкость ГЛ переходит с кривой кI' на кривую кII. Энталпию перехода не измеряли, но по модулю величины она, конечно, близка к $\Delta H_{\text{перех}}(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$ и противоположна по знаку. Энтропия кристаллов кI' при 0° К (S_0°) практически равна нулю, что следует из равенства

$$\Delta S_0^\circ = \int_0^{T_{\text{перех}}} [C_p^\circ(\text{kI}') - C_p^\circ(\text{kII})] d \ln T - \Delta S_{\text{перех}}^\circ (\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = \\ = -0,3 \pm 1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Энтропия перехода кII \rightarrow кI рассчитана по формуле

$$\Delta S_{\text{перех}}^\circ = \Delta H_{\text{перех}}^\circ / T_{\text{перех}}^\circ = 5,80 \pm 0,01 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (1)$$

что близко к $R \ln 2 = 5,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Увеличение теплоемкости при $T_{\text{перех}}$ $\Delta C_p^\circ = 3,7 \pm 0,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Формы кривых $C_p^\circ = f(T)$, кII, кI, кI' и термодинамические характеристики перехода позволяют отнести его к типу I феноменологической классификации переходов Яффи Маккаллаха [12]: «порядок \rightarrow беспорядок» с числом статистической неупорядоченности молекул в кристаллах кI, равным 2. Процесс плавления образцов ПГЛ различной степени кристалличности исследован на ДСК-1. Результаты приведены в табл. 1.

Энталпия плавления ПГЛ-3, найденная методом непрерывного ввода теплоты в адиабатическом калориметре, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ(67\%) = 15,7 \pm 0,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что в пересчете для $\alpha = 100\%$ составляет $23,5 \pm 0,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

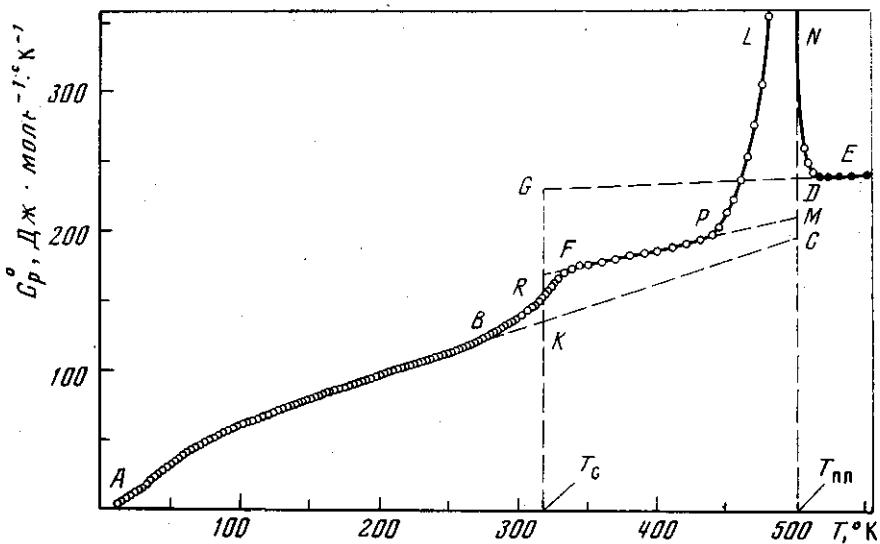


Рис. 2. Теплоемкость ПГЛ: $ABFPM$ – 67%-ной кристалличности; AKC – кристаллического; AK – стеклообразного; CD – высокоэластического; DE – жидкого; $PLND$ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления

Таким образом, оба метода приводят к $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ (100%), совпадающим между собой в пределах погрешностей определений. За термодинамически равновесное значение $T_{\text{пл}}^{\circ}$ ПГЛ приняли наибольшую температуру интервала плавления ПГЛ-3: $501 \pm 1^{\circ}\text{K}$. Степень кристалличности образцов, исследованных на ДСК-1, рассчитана по данным о $\Delta C_p^{\circ}(\alpha)$ при T_c и $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha)$ методом Ягбарова [9]; для ПГЛ-3 – по уравнениям

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

где $\Delta C_p^{\circ}(\alpha)'$ и $\Delta C_p^{\circ}(100\%)'$ – увеличение теплоемкости при $T_{\text{пл}}^{\circ}$ ПГЛ-3 и ПГЛ 100%-ной кристалличности (экстраполяция, рис. 2, отрезки MD и CD соответственно). Оба уравнения приводят к величине $\alpha = 67 \pm 3\%$. $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ ГЛ и ПГЛ рассчитаны при условии изотермичности их плавления по формуле, аналогичной (1). Получили $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}(\text{ГЛ}) = 41,5 \pm 0,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ и $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}(\text{ПГЛ}) = 47 \pm 1,8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Интересно отметить, что $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ полимера ($\alpha = 100\%$) больше, чем у мономера.

Расстекловывание ПГЛ-3 начиналось при 250°K , но относительно резкое увеличение C_p° , связанное с ним, наблюдалось в интервале 300 – 330°K ; оно заканчивалось при 345°K . За $T_c = 318 \pm 1^{\circ}\text{K}$ принята температура, при которой увеличение теплоемкости при расстекловывании образца равно $0,5 \Delta C_p^{\circ}$. $\Delta C_p^{\circ} = 32,4 \pm 0,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta C_p^{\circ}(0\%) = 88,8 \pm 0,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (экстраполяция, рис. 2, отрезки KR и KG соответственно).

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 2 и 3) $C_p^{\circ} = f(T)$ ГЛ (кривые kII и kI' на рис. 1) и ПГЛ-3 экстраполировали от $13,8^{\circ}\text{K}$ до 0°K по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ} = n \left(\frac{\theta_D}{T} \right), \quad (2)$$

где число степеней свободы n и характеристическая температура θ_D для kII – 6 и $148,0^{\circ}\text{K}$, kI' – 6 и $143,5^{\circ}\text{K}$, ПГЛ-3 – 2,46 и $100,0^{\circ}\text{K}$. Уравнение (2) описывает экспериментальные значения C_p° соответствующих объек-

Таблица 1

Данные опытов по плавлению ПГЛ на ДСК-1*

$\alpha, \%$	Интервал плавления, °К	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(100\%)$, кДж·моль ⁻¹
26	460–501	6,28	24,4
41	472–502	9,52	23,2
43	482–504	9,52	22,1
47	474–503	10,0	22,1
50	474–503	11,6	23,2
100 (экстраполяция)	502±2	—	23,0±1,2

* Измерения выполнены М. Ш. Ягфаровым.

Таблица 2

Термодинамические функции ГЛ

$T, ^\circ\text{K}$	C_p° , Дж·моль ⁻¹ ·°К ⁻¹	$H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	S_T° , Дж·моль ⁻¹ ·°К ⁻¹	$-(C_T^{\circ} - H_0^{\circ})$, кДж·моль ⁻¹
Кристалл II				
0	0	0	0	0
5	0,1637	0,000082	0,01637	0,00000
15	4,435	0,0164	1,426	0,00502
25	13,91	0,1074	5,848	0,0394
50	36,16	0,7561	22,93	0,3096
100	62,44	3,290	57,02	2,412
200	97,87	11,34	111,4	10,95
298,15	133,3	22,69	157,2	24,16
312,1	138,3	24,59	163,4	26,40
III'				
0	0	0	0	0
5	0,1496	0,000075	0,01496	0,00000
15	4,000	0,01488	1,300	0,00462
25	13,81	0,1024	5,546	0,03625
50	38,00	0,7704	23,09	0,3842
100	65,59	3,443	59,05	2,462
200	102,1	11,85	115,9	11,33
298,15	137,0	23,57	163,1	25,05
III				
312,1	142,0	26,40	169,2	26,40
356,2	157,9	32,15	186,2	33,24
Жидкость				
356,2	199,6	46,95	227,7	33,24
380	203,9	51,76	240,8	39,73
400	207,3	55,87	251,3	44,65

тов с точностью около 1% в интервале 14–20°К; принимали, что при $T < 14^\circ\text{K}$ оно воспроизводит C_p° с той же точностью. Расчеты $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$, S_T° выполнены численным интегрированием по соответствующим зависимостям $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ по методу Симпсона, а $G_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ по уравнению Гиббса – Гельмгольца. Все расчеты выполнены на ЭВМ. При оценке значений функций ПГЛ 0%-ной и 100%-ной кристалличности использовали допущения, обоснование которых аналогично опубликованным нами для полипентенамера [13]. По полученным данным (табл. 2) методом

Таблица 3

Термодинамические функции ПГЛ

T, °К	C_p° , Дж·моль ⁻¹ ·°К ⁻¹	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$S_T^\circ - S_0^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·°К ⁻¹	$-G_T^\circ - H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹
$\alpha=67\%$, аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии				
0	0	0	0	0
5	0,1990	0,000202	0,0471	0,000033
10	1,547	0,00389	0,5052	0,001161
15	4,368	0,01843	1,648	0,006297
25	11,92	0,09865	5,581	0,04088
50	32,07	0,6648	20,46	0,3580
100	60,94	3,957	52,45	2,188
200	96,43	10,99	106,1	10,22
298, 15	136,7	22,26	151,4	22,87
318	155,5	25,31	161,3	25,98
$\alpha=67\%$, аморфная часть в высокоэластическом состоянии				
350	177,1	30,55	176,9	31,37
400	188,8	39,71	201,4	40,84
501	211,8	59,94	246,3	63,47
Жидкое состояние				
504	239,9	79,10	281,9	62,42
530	241,9	86,08	295,4	70,48
550	243,5	90,93	304,4	76,49

[13] рассчитаны нулевая энтропия стеклообразного ПГЛ ($S_{0,\text{ст}}^\circ = 17 \pm 2$ Дж·моль⁻¹·°К⁻¹) и разность энタルпий стеклообразного и кристаллического полимера при 0°К ($H_{0,\text{ст}}^\circ - H_{0,\text{к}}^\circ = 11,7 \pm 1,4$ кДж·моль⁻¹). Оценка конфигурационной энтропии стеклообразного ПГЛ способом, описанным в [14], приводит к величине $S_{\text{конф}}^\circ = 18,8$ Дж·моль⁻¹·°К⁻¹, близкой к его $S_{0,\text{ст}}^\circ$. Гипотетическая температура ($T_2 = 258$ °К), при которой $S_{\text{конф}}^\circ = 0$, найдена графически, так же как и для ПТГФ [15]. Для стеклообразного ПГЛ $T_c/T_2 = 1,23$, что подтверждает выводы [14], согласно которым указанное отношение для мономерных и полимерных веществ в стеклообразном состоянии равно $1,29 \pm 0,14$.

Давление пара. Равновесное давление пара над кристаллическим (кI) ГЛ измерено в интервале 316–338°К; экспериментальные значения с точностью $\pm 1\%$ описываются уравнением

$$\lg P(\text{Па}) = 59,471 - 19,388,2 T^{-1} \quad (3)$$

По графику $P-T$ найдены энталпия и энтропия сублимации ГЛ (кI): $\Delta H_{\text{субл}} = 88,7$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{\text{субл}} = 271 \pm 2,4$ Дж·моль⁻¹·°К⁻¹ – средние значения в указанном интервале температуры.

Энталпия сгорания и термодинамические параметры образования приведены в табл. 4.

Стандартные энталпии сгорания вычислены по данным об изменении внутренней энергии ΔU_b при сгорании ГЛ и ПГЛ с учетом обычных калориметрических поправок, $\Delta H_{\text{субл}}$ (ГЛ, кI) и $H_{\text{пп}}^\circ$ (ПГЛ, $\alpha=100\%$). Было получено 8 значений ΔU_b для ГЛ (кII) и по 4 – для ПГЛ-1 и ПГЛ-2, которые соответственно равны (Дж·г⁻¹): 12447,5±5, 12306±6 и 12259±4. При расчете ΔH_f° использованы $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})$ и $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{г})$ [16]. ΔS_f° рассчитаны по нашим данным об энтропиях ГЛ и ПГЛ (табл. 2 и 3) и энтропиям элементов: С(гр), Н₂(г), О₂(г), взятых в [16]. Значения ΔG_f° вычислены по данным о ΔH_f° и ΔS_f° .

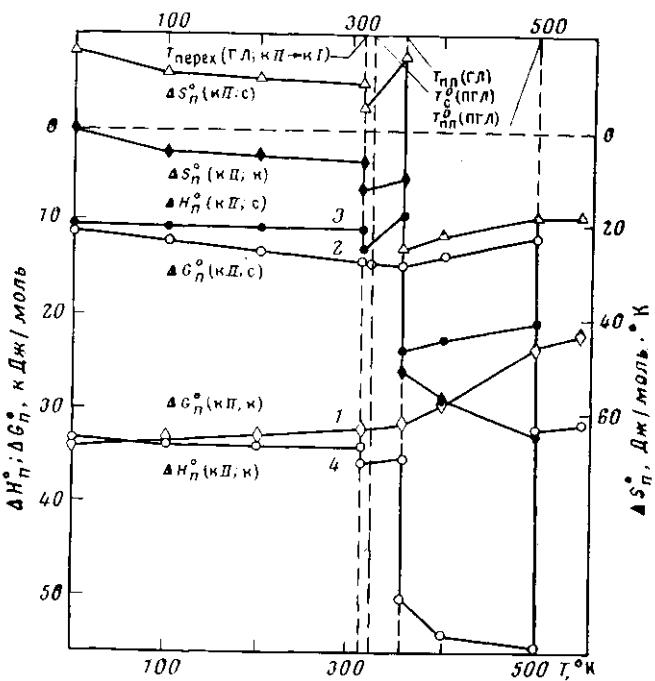


Рис. 3. Термодинамические параметры полимеризации гликолида

Термодинамические параметры полимеризации. На рис. 3 представлены энталпии ΔH_p° , энтропии ΔS_p° и свободные энергии ΔG_p° полимеризации в зависимости от температуры и физических состояний ГЛ и ПГЛ. Энталпии полимеризации при стандартных условиях $T=298,15^\circ\text{K}$ и $P=101,325 \text{ кПа}$ определены по энталпиям сгорания мономера и полимера, а для ряда других температур вычислены по формуле Кирхгоффа. ΔS_p° рассчитаны по энтропиям полимера и мономера, причем при расчете ΔS_p° ГЛ в аморфный ПГЛ учитывалось значение S_0 ст полимера. Свободная энергия получена по значениям ΔH_p° и ΔS_p° по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Анализ результатов (рис. 3) позволяет сделать следующие выводы. Полимеризация ГЛ термодинамически разрешена во всей исследованной области температур (ΔG_p° всюду <0). При одних и тех же условиях полимеризация ГЛ в ПГЛ (к) сопровождается существенно большим выигрышем ΔG_p° , чем в ПГЛ (а). Если в процессе полимеризации образуется частично кристаллический ПГЛ, то свободная энергия полимеризации будет принимать значения, лежащие между кривыми 1 и 2 на рис. 3. В интервалах температур, где физические состояния мономера и полимера остаются неизменными, ΔH_p° и ΔS_p° сравнительно мало зависят от температуры, что связано с небольшим изменением теплоемкости при полимеризации ГЛ. ΔH_p° и ΔS_p° сильно изменяются при температурах фазовых переходов из-за влияния энталпий и энтропий переходов. Так как ΔS_p° [$\text{ГЛ} \rightarrow \text{ПГЛ (а)}$] >0 , а $\Delta H_p^\circ < 0$, то ΔG_p° в этом случае более отрицательна, чем ΔH_p° (кривые 2 и 3). Наоборот, ΔS_p° [$\text{ГЛ} \rightarrow \text{ПГЛ (к)}$] <0 , и это обусловливает менее отрицательные значения ΔG_p° по сравнению с ΔH_p° (кривые 3 и 4). Легко видеть, что разность ординат точек, лежащих соответственно на кривых 1 и 4, 2 и 3 при данной T , представляет собой энтропийные факторы ($T\Delta S_p^\circ$) соответствующих процессов полимеризации. Видно, что главный вклад в ΔG_p° вносит ΔH_p° .

В табл. 5 приведены численные значения параметров полимеризации ГЛ для стандартной термодинамической температуры ($298,15^\circ\text{K}$), а так-

Таблица 4

Термодинамические характеристики ГЛ и ПГЛ
 $(T=298,15^{\circ}\text{K}; P=101,325 \text{ кПа})$

Вещество; физиче- ское состоя- ние *	$-\Delta H_{\text{C}}^{\circ}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta H_f^{\circ}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S_f^{\circ}$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^{\circ}\text{К}^{-1}$	$-\Delta G_f^{\circ}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
ГЛ (кII)	1445,4±0,59	700,4±0,59	536,9±1,0	540,3±0,9
ГЛ (кI')	1535,5±1,4	610,2±1,4	368,0±3,4	500,5±2,4
ПГЛ (к)	1411,4±1,6	734,3±1,6	543,2±1,0	572,3±1,9
ПГЛ (а)	1435,0±1,6	711,4±2,5	526,2±3,0	554,2±3,4

* В скобках указано физическое состояние ГЛ и ПГЛ: к — кристаллический, а — аморфный, кII и кI' — кристаллический (модификации II и I').

Таблица 5

Термодинамические параметры полимеризации гликоляда
 $(P=101,325 \text{ кПа})$

T, °K	Физическое состоя- ние реагентов	$-\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S_{\text{п}}^{\circ}$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^{\circ}\text{К}^{-1}$	$-\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
298,15	кII; к	34,0	6,3	32,1
298,15	кII; с	10,8	-10,5	13,9
550	ж; ж	31,4	17,5	21,8

же для температуры, при которой практически осуществляется процесс.

Если пренебречь разницей межмолекулярных взаимодействий в жидкых ГЛ и ПГЛ, то можно считать $|\Delta H_{\text{п}}^{\circ}|$ равной энергии напряжения ($E_{\text{напр}} = -31 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) шестичленного кольца ГЛ.

Оценка верхней предельной температуры полимеризации по нашим экспериментальным данным методом [17] приводит к $T_{\text{пред}} \approx 1800^{\circ}\text{K}$, что, конечно, много выше температуры начала термической деструкции реагентов.

Авторы благодарят Т. А. Быкову за участие в определении энталпий сгорания.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
2 II 1977

Литература

1. K. Chujo, H. Kobayashi, J. Suzuki, S. Tokuhara, M. Tanabe, Makromolek. Chem., 100, 262, 267, 1967.
2. H. Kus, A. Kozlowska, Polymery w medycynie, 2, 375, 1972.
3. Г. С. Санина, М. Ф. Фомина, А. К. Хомяков, В. С. Лившиц, В. А. Савин, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A17, 2726, 1975.
4. Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 229, 1400, 1976.
5. П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1966, вып. 2, стр. 332.
6. A. L. Leadetter, J. Phys. Chem. (Pros. phys. Soc.), C1, 1481, 1968.
7. R. J. Iwring, J. Chem. Thermodynamics, 4, 61, 1972.
8. И. Г. Маленева, А. П. Баталов, Сб. физико-химические методы анализа, Горький, 1976, вып. 1, стр. 71.
9. М. Ш. Язфаров, Высокомолек. соед., A11, 1195, 1969.
10. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 127.
11. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., A18, 2444, 1976.
12. Физика и химия твердого состояния органических соединений, под ред. Ю. А. Пентина, «Мир», 1967, стр. 75.

13. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., *B18*, 415, 1976.
14. G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, *43*, 139, 1965.
15. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Высокомолек. соед., *B19*, 2283, 1977.
16. Термические константы веществ, Справочник, под ред. В. П. Глущко, ВИНИТИ,
вып. 1, 1965, стр. 18, 19; вып. IV, 1970, стр. 12.
17. F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Quart. rev.*, *12*, 61, 1958.
-

**THERMODYNAMICS OF THE GLYCOLIDE, POLYGLYCOLIDE
AND GLYCOLIDE POLYMERIZATION PROCESS
IN THE TEMPERATURE RANGE 0—550°K**

Lebedev B. V., Evstropov A. A., Kipartsova E. G., Belov V. I.

Summary

The heat capacity C_p° , temperatures and enthalpies of glycolide (GL) and polyglycolide (PGL) physical transitions in the temperature range 13.8–550° K were measured with precision 0.3–0.7%. The functions $H_f^\circ - H_0^\circ$, S_f° , $C_p^\circ - G_0^\circ$ of crystalline and liquid GL and crystalline, glass, elastic and liquid PGL in the temperature range 0–550° K have been calculated. The values of the zero entropy and ($S_{0,c}^\circ = 17 \pm 2 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) and configurational entropy ($S_{\text{conf}}^\circ = 18.8 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) of glass PGL were estimated.

The glycolide vapor pressure was measured and the H_{subl}° and S_{subl}° have been calculated. Using the isothermal calorimeter with a bomb H_s for monomer and polymer have been evaluated. The standard values ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° were calculated. The thermodynamical parameters ΔH_p° , ΔS_p° , ΔG_p° of the GL→PGL process have been determined. It was found that the six membered ring strain energy is equal to 31 kJ mole⁻¹.
