

УДК 541.64:536.7:547.47

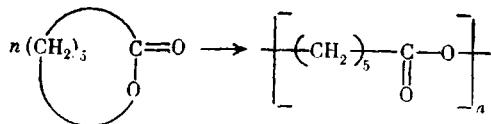
ТЕРМОДИНАМИКА ε -КАПРОЛАКТОНА,
ПОЛИ- ε -КАПРОЛАКТОНА И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ε -КАПРОЛАКТОНА В ОБЛАСТИ 0—350° К

Лебедев Б. В., Евстропов А. А., Лебедев Н. К.,
Карпова Е. А., Людвиг Е. Б., Беленъкая Б. Г.

Изучена теплоемкость C_p° ε -капролактона (ε -КЛ) и поли- ε -капролактона (П- ε -КЛ) в области 13,8—350° К с точностью 0,3%. Определены температуры и энталпии физических переходов. Для области 0—350° К рассчитаны функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$. Оценены $S_c^\circ(0)$,

$S_{\text{конф}}$ и T_2 П- ε -КЛ в стеклообразном состоянии, а также $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$. Калориметрически измерена энталпия полимеризации ε -КЛ в массе. По полученным данным рассчитаны термодинамические параметры процесса ε -КЛ—П- ε -КЛ; ΔH_n° , ΔS_n° , ΔG_n° для области 0—350° К и установлена область термодинамической разрешенности этого процесса.

Исследование термодинамических свойств ε -капролактона (ε -КЛ), поли- ε -капролактона (П- ε -КЛ) и термодинамических характеристик процесса



представляет интерес для технологии получения и переработки этого полимера. В ряде работ [1—5] изучена термодинамика плавления П- ε -КЛ [1], определены температуры стеклования мономера и полимера [2], приведены температура и энталпия плавления полимера [3—5].

Образец ε -КЛ приготовлен по методике [6]. Калориметрически, по депрессии температуры плавления, установлено, что он содержал $0,64 \pm 0,05$ мол.% примесей, не образующих с ε -КЛ твердых растворов. Найденная т.п. чистого ε -КЛ составляет $272,13 \pm 0,01$ ° К (депрессия ее у изученного образца $0,298$ ° К).

П- ε -КЛ получен катионной полимеризацией мономера указанной исходной чистоты в массе при 350° К. В качестве инициатора использовали триэтилоксонийгексафторантимонат в количестве 0,005 мол.%. Полимер очищали переосаждением из метилэтилкетона *n*-гептаном, промывали диэтиловым эфиром и высушивали до постоянного веса в вакууме при обычной температуре. Найдено, вес.%: С 63,10; Н 8,92; О 27,98; вычислено: С 63,14; Н 8,83; О 28,03. $M_w = 29\,000$ находили по данным о вязкости бензольных растворов по формуле $[\eta] = 9,9 \cdot 10^{-5} M_w^{0,82}$ [7]. Степень кристалличности $\alpha = 75\%$ рассчитывали по нашим калориметрическим данным об увеличении теплоемкости при расстекловании аморфной части полимера в исследованном образце при $T_c(\Delta C_p^\circ(\alpha))$ и у аморфного П- ε -КЛ ($\Delta C_p^\circ(0\%)$) (рис. 1, отрезки *BL* и *BK* соответственно) по уравнению, опубликованному в [8]

$$\alpha = 100[1 - \Delta C_p^\circ(\alpha) / \Delta C_p^\circ(0\%)] \quad (1)$$

Аппаратура и методика. Для измерения теплоемкости ε -КЛ и П- ε -КЛ использовали адабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в [9]. По данным измерений C_p° эталонных веществ

(бензойной кислоты и синтетического лейко-сапфира) установлено, что применяемые нами аппаратура и методика позволяют измерять C_p° твердых и жидкых веществ с точностью 0,3%.

Энтальпию полимеризации ΔH_p° ε-КЛ определяли непосредственно в изотермическом калориметре кипения. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [10, 11]. Надежность работы калориметра проверена путем воспроизведения прецизионных опытов Джоши [12] по определению ΔH_p° MMA и стирола на аналогичном калориметре. Полученные нами значения ΔH_p° совпали с результатами [12] в пределах ошибок измерений $\pm 1\%$, что соответствовало расчетной погрешности измерений ΔH_p° указанных веществ.

Теплоемкость. Теплоемкость ε-КЛ и П-ε-КЛ измеряли в области 13,8–340° К с точностью $\pm 0,3\%$. Массы исследованных образцов ε-КЛ и П-ε-КЛ – $6,1570 \cdot 10^{-3}$ и $5,4723 \cdot 10^{-3}$ кг соответственно. Теплоемкость массы исследованных образцов мономера и полимера составляла 60% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 16 сериях измерений для ε-КЛ получено 107 экспериментальных значений

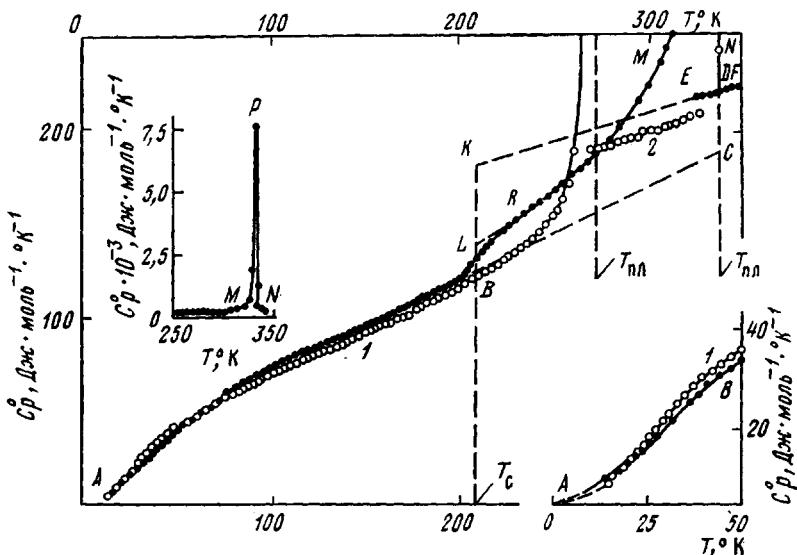


Рис. 1. Теплоемкость: ε-КЛ: 1 – кристаллического, 2 – жидкого; П-ε-КЛ: ABC – кристаллического, AB – стеклообразного, KD – высокоэластичного, DF – жидкого, ARM – 75%-ной кристалличности; MPN – кажущаяся теплоемкость полимера в области плавления

C_p° , для П-ε-КЛ в 21 серии получено 133 значения C_p° . Разброс точек C_p° около соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ при $T < 50^\circ\text{K}$ был в пределах 0,5%, при $T > 50^\circ\text{K}$ он не превышал 0,15%. Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рис. 1. Сравнительно быстрое увеличение теплоемкости в интервале 200–215° К связано с расстеклованием аморфной части полимера. Разрывы кривых $C_p^\circ = f(T)$ мономера при 272°K и полимера при 342°K обусловлены плавлением. В интервале 13,8–20° К C_p° ε-КЛ и П-ε-КЛ с точностью $\sim 1\%$ пропорциональны T^3 (закон Дебая), а в интервале 100–200° К $C_p^\circ \sim T^4$.

Термодинамика плавления. В табл. 1 представлены термодинамические параметры плавления мономера и полимера. $T_{\text{пл}}$ ε-КЛ и П-ε-КЛ найдены из измерений ряда равновесных температур плавления T_f мономера и полимера в зависимости от доли расплава F ($p=101,325\text{ kPa}$)

ε-КЛ						
F^{-1}	3,430	2,246	1,465	1,084	1,000	0
$T, ^\circ\text{K}$	271,083	271,477	271,689	271,786	271,83	272,13
П-ε-КЛ						
F^{-1}	4,456	2,610	1,305	1,071	1,000	0
$T, ^\circ\text{K}$	314,584	325,856	334,408	335,420	336,0	342,2

по соответствующим графикам $T_f - F^{-1}$, представляющим собой прямые

$$T_f = T_{\text{пл}}^\circ - F^{-1}(T_{\text{пл}}^\circ - T_{\text{пл}}), \quad (2)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температуры плавления изученных образцов мономера и полимера при $F=1$, а $T_{\text{пл}}^{\circ}$, полученные при $F^{-1}=0$, соответственно температуры плавления ϵ -КЛ 100% -ной чистоты и гипотетического совершенного кристалла П- ϵ -КЛ.

Энталпии плавления измерили методом непрерывного ввода теплоты так же, как это делали в работах [13, 14].

Для ϵ -КЛ в табл. 1 приведено среднее значение $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ по данным трех определений. Результаты опытов по определению $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ П- ϵ -КЛ в зависимости от условий кристаллизации образца представлены в табл. 2.

Таблица 1
Термодинамические параметры плавления ϵ -КЛ и П- ϵ -КЛ
($p=101,325 \text{ кПа}$)

Вещество	$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{K}$	$T_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{K}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}}$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^{\circ}_{\text{пл.}}$	ΔC°_p
				$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$	$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$
ϵ -КЛ	$271,83 \pm 0,01$	$272,13 \pm 0,01$	$13,82 \pm 0,05$	$50,9 \pm 0,1$	$31,6 \pm 0,1$
П- ϵ -КЛ	336 ± 1	342 ± 1	$16,4 \pm 0,2$	$48,0 \pm 0,5$	$37,8 \pm 0,1$

Таблица 2
Энталпия плавления П- ϵ -КЛ
($p=101,325 \text{ кПа}$)

Опыт, №	Условия кристаллизации полимера	$\Delta C^{\circ}_p (\alpha)$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$	$\alpha^*, \%$	$\Delta H^*_{\text{пл.}}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}}$
				$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
1	Расплав полимера выдерживали при $T \sim 300^\circ\text{K}$ до начала кристаллизации, охлаждали до 275°K со скоростью $4 \cdot 10^{-3}, ^\circ\text{К}\cdot\text{сек}^{-1}$, затем проводили плавление	14,60	75	12,27	16,37
2	Расплав выдерживали при $T \sim 339^\circ\text{K}$ в течение 30 мин., затем охлаждали до 230°K со скоростью $1 \cdot 10^{-1}, ^\circ\text{К}\cdot\text{сек}^{-1}$, после чего проводили плавление	14,63	75	12,26	16,35
3	Расплав кристаллизовали как в опыте 2, но перед началом плавления образец нагревали до 295°K и отжигали при этой температуре в течение 2 суток, затем плавили	13,68	77	12,68	16,47

* α — рассчитывали по уравнению (1); $\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}}$ по формуле $\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}} = \Delta H^*_{\text{пл.}} \cdot 100/\alpha$.

П- ϵ -КЛ является быстрокристаллизующимся полимером. Как следует из табл. 2, скорость охлаждения расплава практически не влияла на α и $\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}}$ (опыты 1 и 2), отжиг образца несколько повышал значения α , но не изменял $\Delta H^{\circ}_{\text{пл.}}$ (опыт 3).

На рис. 2 приведены результаты калориметрического исследования плавления П- ϵ -КЛ 75%-ной кристалличности. Долю расплавившихся кристаллов $\beta(\%)$ при температуре T из интервала плавления полимера рассчитывали по формуле $\beta = 100 \Delta H_{\text{пл.}}^{**}/\Delta H_{\text{пл.}}^*$ ($\alpha = 75\%$), где $\Delta H_{\text{пл.}}^{**}$ — количество теплоты, пошедшее на плавление кристаллов полимера в рассматриваемом интервале температуры. Ее вычисляли графически по $C_p^{\circ} = f(T)$ в области плавления так же, как в работе [14]. Видно, что около 70% кристаллов плавилось в интервале 328 — 337°K , причем наибольшее количество их плавилось при 336°K .

Энтропии плавления ϵ -КЛ и $\Pi\text{-}\epsilon$ -КЛ рассчитаны при условии изотермичности плавления по формуле $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}/T_{\text{пл}}^{\circ}$.

По полученным данным вычислены первая и вторая криоскопические константы ϵ -КЛ: $A=0,0224\pm0,0001^{\circ}\text{K}^{-1}$ и $B=0,00183\pm0,00002^{\circ}\text{K}^{-1}$.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 3 и 4) теплоемкость ϵ -КЛ и $\Pi\text{-}\epsilon$ -КЛ экстраполировали от 14° до 0°K по функции Дебая (уравнения (3) и (4) соответственно)

$$C_p^{\circ}=6D(130/T) \quad (3)$$

$$C_p^{\circ}=3D(93,1/T) \quad (4)$$

Эти уравнения описывают соответствующие экспериментальные значения C_p° в интервале $14\text{--}20^{\circ}\text{K}$ с точностью в пределах 1 %. Расчет

Таблица 3
Термодинамические функции ϵ -капролактона

$T, ^{\circ}\text{K}$	$C_p^{\circ},$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^{\circ}(T),$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{K}^{-1}$	$-\frac{[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]}{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}}$
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
10	1,757	0,004422	0,5774	0,001352
20	11,10	0,06427	4,342	0,02257
30	22,60	0,2321	10,99	0,09744
40	33,05	0,5130	18,99	0,2466
60	46,83	1,313	35,03	0,7886
80	58,55	2,372	50,18	1,643
100	69,00	3,650	64,40	2,790
150	90,30	7,628	96,37	6,828
200	114,9	12,74	125,6	12,38
250	143,9	19,21	154,4	19,38
271,83	156,7	22,50	166,9	22,89
Жидкое состояние				
271,83	188,3	36,32	217,8	22,89
298,15	196,8	41,38	235,6	28,86
330	208,0	47,81	256,0	36,67
350	217,2	52,06	268,5	41,92

$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$ производили численным интегрированием зависимостей $C_p^{\circ}=f(T)$ и $C_p^{\circ}=f(\ln T)$ методом Симпсона на ЭВМ. Свободную энергию $G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ вычисляли по уравнению Гиббса — Гельмгольца по значениям $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$. Теплоемкость $\Pi\text{-}\epsilon$ -КЛ 0- и 100 %-ной кристалличности оценивали по экспериментальным данным $C_p^{\circ}=f(T)$ полимера в жидким состоянии и 75 %-ной кристалличности методом, опубликованным в работе [15].

Термодинамические параметры $\Pi\text{-}\epsilon$ -КЛ в метастабильном состоянии. По полученным калориметрическим данным рассчитаны термодинамические параметры $\Pi\text{-}\epsilon$ -КЛ в стеклообразном состоянии ($p=101,325 \text{ кПа}$).

$T_c, ^{\circ}\text{K}$	$\Delta C_p^{\circ}(0),$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^{\circ}\text{К}^{-1}$	$S^{\circ}_c(0),$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^{\circ}\text{К}^{-1}$	$T_2, ^{\circ}\text{K}$	$S^{\circ}_{\text{конф.}},$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^{\circ}\text{К}^{-1}$	$H^{\circ}_c(0)-H^{\circ}_k(0)$ $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	T_c/T_2
209 ± 1	$59,5\pm0,1$	$23,5\pm0,5$	138	24,4	$10,0\pm0,5$	1,51

T_c найдена по температурной зависимости энтропии [16]. Нулевая энтропия $S_c^{\circ}(0)$ и разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^{\circ}(0)-H_k^{\circ}(0)$ вычислены по уравнениям

$$S_c^{\circ}(0)=\int_0^{T_{\text{пл}}} (C_{p,k}^{\circ}-C_{p,a}^{\circ}) d \ln T + \Delta S_{\text{пл}}^{\circ} \quad (5)$$

Таблица 4

Термодинамические функции П-ε-КЛ

T, °К	C_p° , Дж·моль ⁻¹ ·°К ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж·моль ⁻¹	$S^\circ(T)$, Дж·моль ⁻¹ ·°К ⁻¹	$-(G^\circ(T) - H^\circ(0))$, кДж·моль ⁻¹
Стеклообразное состояние				
0	0	0	23,5	0
10	2,42	0,00596	24,2	0,236
20	10,72	0,0690	28,2	0,495
30	20,66	0,2246	34,39	0,8071
40	30,17	0,4811	41,71	1,187
60	45,74	1,239	56,86	2,173
80	59,61	2,299	72,01	3,462
100	71,14	3,611	86,60	5,049
150	94,19	7,750	119,9	10,24
209	121,0	14,10	155,3	18,36
Высокоэластичное состояние				
220	183,7	16,10	164,6	20,11
250	192,5	21,74	188,7	25,44
298,15	206,5	31,35	223,8	35,38
342	219,3	40,68	253,0	45,85
Кристаллическое состояние				
250	139,7	19,44	155,2	19,36
298,15	161,6	26,70	181,7	27,47
342	181,5	34,22	205,2	35,96
Жидкое состояние				
342	219,3	50,58	253,0	35,96
350	224,6	62,34	258,1	38,00

Таблица 5

Энталпия полимеризации ε-КЛ в массе при 350° К и 101,325 кПа
(Мономер и образующийся полимер – жидкое)

Опыт, №	Концентрация инициатора, вес. %	Масса мономера, г	$-Q^*$, Дж	$-\Delta H_{\text{пп}}^\circ$, кДж·моль ⁻¹
1	0,32	3,5220	453,1	14,69
2	0,11	1,3629	160,3	13,43
3	0,21	1,5187	189,7	14,18
4	0,15	1,8251	223,3	13,97
5	0,24	1,3337	167,5	14,35
6	0,17	1,1829	135,2	13,05
Среднее:				13,9±0,3

* Q — количество теплоты, выделившееся в опыте.

$$H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = \int_0^{T_{\text{пп}}} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) dT + \Delta H_{\text{пп}}^\circ, \quad (6)$$

где $C_{p,k}^\circ$ и $C_{p,a}^\circ$ – теплоемкость П-ε-КЛ 100- и 0%-ной кристалличности соответственно (рис. 1). Конфигурационная энтропия $S_{\text{конф}}^\circ$ рассчитана по формуле

$$S_{\text{конф}}^\circ = \int_{T_2}^{T_c} \Delta C_p^\circ(0) d \ln T, \quad (7)$$

где T_2 – гипотетическая температура, при которой $S_{\text{конф}}^\circ$ полимера в стеклообразном состоянии равна нулю [17]. Она получена так же, как в ра-

боте [13] из энтропийной диаграммы П-ε-КЛ, построенной по данным об энтропиях его различных физических состояний; $\Delta C_p(0\%)$ — то же, что в уравнении (1). Как видно, $S_c^o(0)$ и $S_{\text{конф}}^o$ совпадают в пределах погрешностей сделанных допущений и расчетов, а соотношение T_c/T_2 близко к обычно наблюдаемому для стеклообразующихся веществ [18].

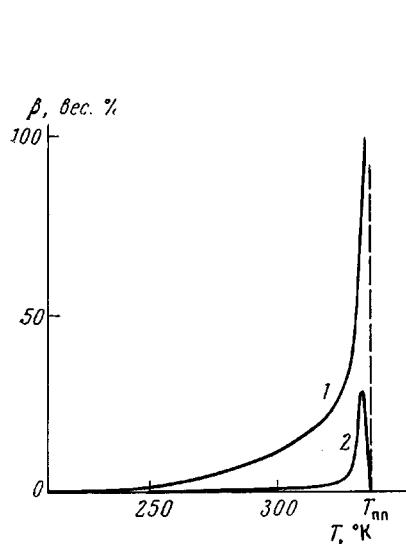


Рис. 2. Зависимость доли расплава кристаллической части образца П-ε-КЛ 75%-ной кристалличности от температуры: 1 — интегральная, 2 — дифференциальная кривые

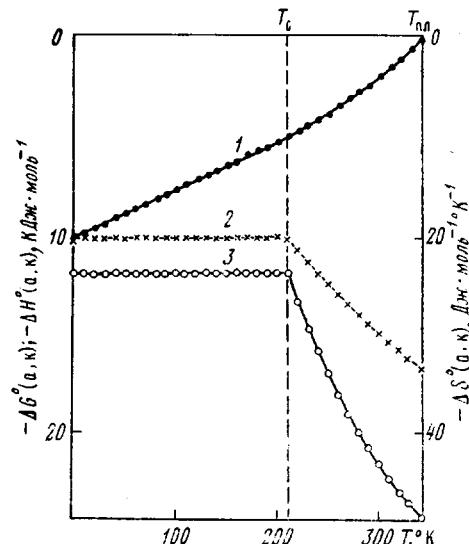


Рис. 3. Термодинамические параметры процесса превращения аморфного П-ε-КЛ в кристаллический: 1 — энергия Гиббса, 2 — энталпия, 3 — энтропия

В области $0-T_{\text{пл}}$ аморфный (а) П-ε-КЛ находится в метастабильном состоянии. Мерой его метастабильности при данных T и P с термодинамической точки зрения является изменение энергии Гиббса в процессе П-ε-КЛ(а) \rightarrow П-ε-КЛ(к).

По данным табл. 3, 4 и термодинамическим параметрам стеклообразного П-ε-КЛ вычислены $\Delta G^o(a, k)$, $\Delta H^o(a, k)$ и $\Delta S^o(a, k)$ указанного процесса. Результаты представлены на рис. 3. В области $0-T_{\text{пл}}$ $\Delta G^o(a, k)$ изменяется от $-10,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ до 0; $\Delta H^o(a, k)$ и $\Delta S^o(a, k)$ в интервале

Таблица 6

Термодинамические параметры полимеризации ε-КЛ
($p=101,325 \text{ кПа}$)

$T, ^\circ\text{K}$	Физическое состояние мономера и полимера *	$\Delta H^o_{\text{П}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^o_{\text{П}}, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-\Delta G^o_{\text{П}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
0	к, к	14,2	0	14,2
0	к, с	4,3	-23,4	4,3
100	к, к	14,2	1,20	14,1
100	к, с	4,3	-22,2	6,5
200	к, к	13,9	-1,10	14,1
200	к, с	4,0	-24,5	8,9
271,83	к, в.э	0,75	-38,14	11,1
271,83	ж, в.э	14,6	12,76	11,1
271,83	ж, к	27,9	50,50	14,2
298,15	ж, к	28,8	53,90	12,8
298,15	ж, в.э	14,3	11,80	10,8
350	ж, ж	13,9	10,40	10,5

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

$0-T_c$ имеют постоянные значения; так как $C_{p,k}^{\circ}$ и $C_{p,a}^{\circ}$ полимера одинаковы (рис. 1), в интервале $T_c-T_{\text{пл}}$ как $\Delta H^{\circ}(a, k)$, так и $\Delta S^{\circ}(a, k)$ сравнительно быстро изменяются с ростом T , достигая значений $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ при $T=T_{\text{пл}}$ полимера.

Термодинамические параметры полимеризации ϵ -КЛ. Энталпия полимеризации жидкого ϵ -КЛ в жидкий П- ϵ -КЛ при 350°K и $p=101,325\text{kPa}$ измерена непосредственно в калориметре. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Степень превращения мономера в полимер определяли весовым методом [11]. Во всех опытах она была $100,0 \pm 0,1\text{ вес. \%}$. Для ряда других температур ΔH_n° (табл. 6) вычислена по формуле Кирхгоффа и данным таблиц 3–5. Энтропия полимеризации рассчитана по энтропиям мономера и полимера, при этом учитывалось значение $S_c^{\circ}(0)$ П- ϵ -КЛ в стеклообразном состоянии. Свободную энергию полимеризации вычислили по уравнению Гиббса – Гельмгольца по значениям ΔH_n° и ΔS_n° . Оценка верхней предельной температуры полимеризации ϵ -КЛ по значениям ΔH_n° и ΔS_n° при 350°K методом [19] приводит к величине $T_{\text{пред}} \approx 1300^{\circ}\text{K}$.

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

Поступила в редакцию
18 X 1977

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, G. Borri, *Europ. Polymer J.*, **8**, 449, 1972.
2. J. V. Koleske, R. D. Lundberg, *J. Polymer Sci.*, **10**, A-2, 323, 1972.
3. C. G. Seefried, J. V. Koleske, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **13**, 851, 1975.
4. C. G. Seefried, J. V. Koleske, *J. Macromolec. Sci.*, **B10**, 579, 1974.
5. A. Pilato, J. V. Koleske, *Polymer Preprints*, **17**, 824, 1976.
6. E. B. Ludvig, B. G. Belen'kaya, *J. Macromolec. Sci.*, **A8**, 819, 1974.
7. Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A15**, 1317, 1973.
8. Ю. К. Годовский, Термофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 127.
9. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Межвузовский сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1976, вып. 5, ст. 89.
10. Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, Н. К. Лебедев, Ж. физ. химии, **49**, 798, 1975.
11. Б. В. Лебедев, Н. К. Лебедев, Л. Я. Цветкова, И. Б. Рабинович, *B18*, 506, 1976.
12. R. M. Joshi, *J. Polymer Sci.*, **56**, 313, 1962.
13. B. V. Lebedev, I. B. Rabinovich, A. A. Evstropov, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 101, 1977.
14. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Высокомолек. соед., **A19**, 2283, 1977.
15. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., **B18**, 416, 1976.
16. S. Alford, M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4774, 1955.
17. G. H. Gibbs, A. E. Dimarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 273, 1959.
18. G. Adam, G. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139, 1965.
19. F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Quart. Rev.*, **12**, 61, 1958.

THERMODYNAMICS OF ϵ -CAPROLACTONE, POLY- ϵ -CAPROLACTONE AND ϵ -CAPROLACTONE POLYMERIZATION PROCESS IN THE REGION 0–350° K

*Lebedev B. V., Evstropov A. A., Lebedev N. K.,
Karpova E. A., Lyudvig E. B., Belen'kaya B. G.*

Summary

Heat capacity (C_p°) of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) and poly- ϵ -caprolactone (P- ϵ -CL) in the region of 13.8 – 350°K has been studied with an accuracy of 0.3% . Temperatures and enthalpies of physical transitions have been determined. The functions $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ have been calculated for the region 0 – 350°K . For the glass state $S_c^{\circ}(0)$, S_{conf}° and T_2 P- ϵ -CL, as well as $H_c^{\circ}(0) - H_{\text{conf}}^{\circ}(0)$ have been evaluated. The enthalpy of ϵ -CL polymerization in bulk has been measured using the calorimetry. According to the data obtained the thermodynamic parameters of the process ϵ -CL → P- ϵ -CL; ΔH_p° , ΔS_p° , ΔG_p° have been calculated for the region 0 – 350°K and the region of thermodynamic solvability of this process has been ascertained.