

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ β -ПРОПИОЛАКТОНА,
ПОЛИ- β -ПРОПИОЛАКТОНА И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 β -ПРОПИОЛАКТОНА В ОБЛАСТИ 0—400° К**

*Евстропов А. А., Лебедев Б. В., Кулагина Т. Г.,
Людвиг Е. Б., Беленъкая Б. Г.*

Выполнено калориметрическое исследование изобарной теплоемкости C_p° β -пропиолактона и поли- β -пропиолактона в области 0—400° К. Определены температуры и энталпии физических переходов. Для области 0—400° К рассчитаны функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$. Оценены $S_c^\circ(0)$, S_k° и $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$ полимера в стеклообразном состоянии. Получены термохимические параметры образования мономера и полимера при $T = -298,15^\circ \text{K}$ и $p = 101,325 \text{kPa}$. По полученным данным рассчитаны термодинамические параметры процесса полимеризации β -пропиолактона: ΔH_n° , ΔS_n° , ΔG_n° для области 0—400° К. Установлены области термодинамической разрешенности рассмотренного процесса и термодинамической устойчивости образующегося полимера в отношении деполимеризации.

β -Пропиолактон легко полимеризуется с раскрытием напряженного четырехчленного кольца [1], образуя полиэфир поли- β -пропиолактон, молекулярная масса которого может достигать 10^6 и более [2]. Результаты исследований механизма и кинетики полимеризации β -пропиолактона опубликованы в работах [1—4]. Термодинамический аспект процесса неизучен. Однако в ряде работ получены отдельные термодинамические характеристики мономера, полимера и процесса полимеризации. Так, Суннер и сотр. [5] опубликовали результаты калориметрических измерений энталпии сгорания β -пропиолактона и энталпии полимеризации его в массе при стандартных термодинамических условиях ($T = 298,15^\circ \text{K}$; $p = 101,325 \text{kPa}$).

В работе [6] по спектральным данным выполнен расчет термодинамических функций β -пропиолактона в идеальном газообразном состоянии для области 100—1500° К. Температуры стеклования и плавления, а также энталпия плавления поли- β -пропиолактона приведены в работах [7, 8].

В данной работе нами впервые изучена температурная зависимость изобарной теплоемкости C_p° мономера и полимера в области 13—400° К, исследованы их процессы плавления. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции β -пропиолактона и поли- β -пропиолактона и термодинамические критерии процесса полимеризации для области 0—400° К, оценены нулевая энтропия стеклообразного полимера, а также разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Аппаратура и методика. Теплоемкость C_p° , температуры и энталпии физических переходов β -пропиолактона и его полимера в области 13—330° К измерены в адиабатическом вакуумном калориметре, конструкция и методика работы которого аналогичны описанным в работе [9], а в области 330—400° К — в адиабатическом калориметре [10]. По данным измерений C_p° эталонных веществ (бензойной кислоты,

синтетического лейко-сапфира и хлористого калия) установлено, что применяемые нами аппаратура и методика позволяют измерять C_p° твердых и жидких веществ с точностью $\sim 0,3\%$ в области $13-330^\circ\text{K}$ и около 1% в области $330-400^\circ\text{K}$.

Исследованные образцы. β -Пропиолактон готовили из промышленного продукта путем переконденсации в вакууме над 4,4'-дифенилметандиизоцианатом. Суммарное содержание примесей, найденное калориметрически по депрессии температуры плавления, составляло $0,96 \pm 0,05$ мол. %. Примеси не идентифицировали, но было показано, что они не образуют с мономером твердых растворов.

Поли- β -пропиолактон получен полимеризацией мономера указанной чистоты под действием $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$ в растворе хлористого метилена при $298,15^\circ\text{K}$. Полимер осаждали из реакционной смеси n -гексаном, отфильтровывали, а затем еще несколько раз растворяли в хлористом метилене и осаждали, после чего высушивали в вакууме до постоянного веса при обычной температуре. Средневесовая и среднечисленная молекулярные массы поли- β -пропиолактона составляли 30 000 и 8000 соответ-

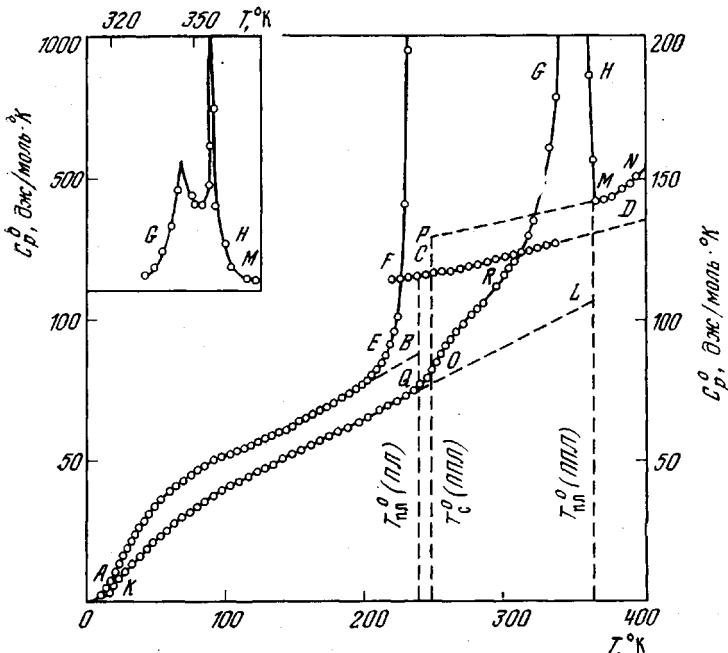


Рис. 1. Теплоемкость β -пропиолактона (ПЛ) (АВ – кристаллический, FC – переохлажденный жидкий, CD – жидкий) и поли- β -пропиолактона (ППЛ) (КОЛ – кристаллический, КО – стеклообразный, РМ – высокоэластичный, МН – жидкий, КQR – 79%–ной кристалличности, RGHM – ка-
жущаяся теплоемкость в интервале плавления)

ственно, а отношение $M_w/M_n = 3,75$. По калориметрическим данным степень кристалличности α образца полимера составляла 79 %.

Найдено, %: С 50,11; Н 5,52; О 44,37 (для поли- β -пропиолактона). С 49,86; Н 5,69; О 44,45 (для β -пропиолактона). Вычислено, %: С 50,00; Н 5,59; О 44,41 (для полимера и мономера).

Теплоемкость. Массы изученных образцов β -пропиолактона и поли- β -пропиолактона составляли $9,3369 \cdot 10^{-3}$ и $4,1550 \cdot 10^{-3}$ кг соответственно. Теплоемкость мономера и полимера всюду составляла 70 и 45 % от суммарной теплоемкости калориметра с веществом соответственно.

Для мономера в 29 сериях измерений получено 146 экспериментальных значений C_p° , для полимера в 26 сериях – 146 значений C_p° . Все экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ для мономера и полимера приведены на рис. 1. Отклонения точек C_p° от соответствующих усредняющих кривых не превышали 0,5 % при $T < 50^\circ\text{K}$ и 0,2 % при $T > 50^\circ\text{K}$. В интервале 100–210 $^\circ\text{K}$ C_p° полимера линейная функция температуры, что в общем является свойством полимеров цепочечного строения [11]. Сравнительно резкое увеличение теплоемкости полимера,

начинающееся от $T \approx 240^\circ\text{K}$, связано с расстеклованием аморфной части исследуемого образца и последующим частичным плавлением кристаллов. Разрывы зависимостей $C_p = f(T)$ обусловлены плавлением кристаллов мономера и полимера. При охлаждении жидкого мономера всякий раз наблюдалось переохлаждение, причем при ступенчатом медленном охлаждении удавалось измерять C_p переохлажденной жидкости до температуры на 20°K ниже температуры плавления мономера. В остальном C_p мономера и полимера не имеют каких-либо особенностей.

Термодинамика плавления. Ниже приведены термодинамические параметры плавления β -пропиолактона и поли- β -пропиолактона при $p = 101,325 \text{ kPa}$.

Вещество	β -пропиолактон	поли- β -пропиолактон
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{K}$	$239,86 \pm 0,01$	$366,00 \pm 1,00$
$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{кдж/моль}$	$9,41 \pm 0,01$	$10,20 \pm 0,50$
$\Delta S_{\text{пл.}}, \text{дж/моль}\cdot^\circ\text{K}$	$39,23 \pm 0,04$	$29,90 \pm 1,40$
$\Delta C_p, \text{дж/моль}\cdot^\circ\text{K}$	25,3	35,3

Температуру плавления мономера 100%-ной чистоты $T_{\text{пл.}}$ определяли по данным о равновесной температуре плавления T_F^c в зависимости от доли расплава F по графику $T_F^c - F^{-1}$, представляющему собой прямую, при $F^{-1} = 0$. Депрессия температуры плавления у изученного образца составляла $\Delta T_{\text{пл.}} = 0,487 \pm 0,002^\circ\text{K}$.

За термодинамически равновесное значение температуры плавления полимера принимали наибольшую температуру в интервале его плавления.

Энтальпии плавления β -пропиолактона и поли- β -пропиолактона определяли методом непрерывного ввода теплоты [12]. Для мономера приведен средний результат трех определений и указано среднее отклонение. Для полимера 100%-ной кристалличности $\Delta H_{\text{пл.}}$ вычисляли по экспериментально измеренной энталпии плавления образца 79%-ной кристалличности. Расчеты выполнены по методике, предложенной в работе [13]. Степень кристалличности полимера α (%) находили по нашим калориметрическим данным по отношению ΔC_p для данного образца полимера к ΔC_p полностью аморфного полимера, где ΔC_p – увеличение теплоемкости при расстекловании, приравняв указанное отношение к величине $1-\alpha$. Применение указанного метода подробно описано, например, в работе [14].

Полученное нами значение $\Delta H_{\text{пл.}}$ полимера 100%-ной кристалличности хорошо согласуется с $\Delta H_{\text{пл.}} = 9,6 \text{ кдж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($\alpha = 100$), опубликованным в работе [7].

Энтропии плавления мономера и полимера рассчитывали по энталпиям плавления и термодинамически равновесным температурам плавления.

На рис. 2 представлены результаты калориметрического исследования процесса плавления полимера 79%-ной кристалличности. Методика указанного исследования и расчета доли плавящихся кристаллов β (%) описана нами в работе [12]. Плавление полимера было неизотермичным. Оно начиналось при $\approx 270^\circ\text{K}$ и заканчивалось при 366°K . Приблизительно 80% кристаллов полимера плавилось в значительно более узком интервале: 340 – 360°K . На дифференциальной кривой плавления (рис. 2, кривая 2), также как и на графике температурной зависимости кажущейся теплоемкости полимера в интервале плавления (рис. 1), имеют место два максимума при 346 и 356°K , имеющие, по-видимому, кинетическое происхождение. Как было показано в работе [7], повышение температуры отжига способствовало слиянию обоих эндотермических пиков на кривой кажущейся теплоемкости в интервале плавления. По термодинамическим параметрам плавления для мономера и полимера, приведенным выше,

вычислены первая (A) и вторая (B) криоскопические константы: для мономера $A=0,0197^{\circ}\text{K}^{-1}$, $B=0,00282^{\circ}\text{K}^{-1}$, для полимера $0,00900^{\circ}\text{K}^{-1}$, $0,00100^{\circ}\text{K}^{-1}$ соответственно. У полимера значение A приблизительно в 2, а значение B в 3 раза меньше, чем у мономера.

Количество примесей в исследованном образце мономера ($N_2=0,96\pm\pm 0,05$ мол. %) вычислили по уравнению

$$-\ln(1-N_2)=A \cdot \Delta T_{\text{пл}}^{\circ} (1+B \cdot \Delta T_{\text{пл}}^{\circ})$$

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций полимера 100- и 0%-ной кристалличности были сделаны те же допущения, что и в наших предыдущих работах по термодинамике *транс*-полипентенамира [15]. Теплоемкость мономера и полимера экстраполировали от 14 до 0°K по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ}=6D(\theta_D/T), \quad (1)$$

где D — символ функции Дебая, а θ_D — специально подобранные параметры.

Уравнение (1) описывает соответствующие экспериментальные данные C_p° мономера и полимера с точностью около 1% в интервале $14-19^{\circ}\text{K}$. Расчеты $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$ мономера и полимера выполнены численным интегрированием по соответствующим зависимостям $C_p^{\circ}=f(T)$ (рис. 1) и $C_p^{\circ}=-f(\ln T)$ на ЭВМ. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Параметры стеклообразного поли- β -пропиолактона. По полученным данным (табл. 1) рассчитаны энтропия стеклообразного полимера при 0°K $S_c^{\circ}(0)$, разность нулевых энталпий стеклообразного и кристаллического полимера $H_c^{\circ}(0)-H_k^{\circ}(0)$ и конфигурационная энтропия стекла S_k° . Расчеты перечисленных величин выполняли по уравнениям (3—5), приведенным в работе [12]. Результаты представлены ниже.

$T_0, ^{\circ}\text{K}$	249 ± 1	$T_0, ^{\circ}\text{K}$	249 ± 1
$H_c^{\circ}(0)-H_k^{\circ}(0)$, кДж/моль	$4,9\pm 0,3$	S_k° , дж/моль \cdot К	$9,0$
$S_c^{\circ}(0)$, дж/моль \cdot К	$10,0\pm 0,5$		

Так как при 0°K значение $H_c^{\circ}(0)-H_k^{\circ}(0)$ равно разности энергий Гиббса полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $G_c^{\circ}(0)-G_k^{\circ}(0)$, то полученное значение $H_c^{\circ}(0)-H_k^{\circ}(0)$ является количественной характеристикой метастабильности стеклообразного полимера по отношению к его кристаллическому состоянию, также как и $S_c^{\circ}(0)$, основной вклад в которую вносит конфигурационная разупорядоченность макромолекул в стеклообразном полимере, о чем свидетельствует близость численных значений $S_c^{\circ}(0)$ и S_k° (см. выше).

Термодинамические параметры образования β -пропиолактона и поли- β -пропиолактона. В табл. 2 приведены термодинамические параметры образования β -пропиолактона и его полимера.

Энталпию образования полимера в кристаллическом и высокоэластическом состояниях рассчитывали по данным об энталпии образования жидкого мономера и энталпии его полимеризации в массе при стандартных условиях, опубликованных Суннером и сотр. [5]. Так как в работе [5] было приведено значение энталпии процесса мономер (ж) \rightarrow полимер (ч.к.), а степень кристалличности не дана, то мы прежде всего оценили значение степени кристалличности образующегося полимера ($\alpha=75\%$),

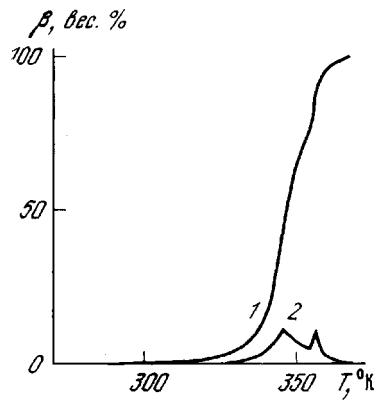


Рис. 2. Зависимость доли расплава кристаллической части образца поли- β -пропиолактона 79%-ной кристалличности от температуры; 1 — интегральная и 2 — дифференциальная кривые

Таблица 1

Термодинамические функции * β -пропиолактона и его полимера

T, °К	C_p° , дж/моль·°К		$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кдж/моль		$S^\circ(T) - S^\circ(0)$, дж/моль	
	мономер	полимер	мономер	полимер	мономер	полимер
Мономер и полимер в кристаллическом состоянии						
5	0,169	0,170	0,00021	0,00024	0,0540	0,0678
10	1,35	1,390	0,00339	0,00352	0,449	0,473
15	4,580	3,360	0,01709	0,01516	1,514	1,389
20	9,000	5,650	0,05097	0,0375	3,431	2,660
30	18,60	11,200	0,1892	0,1212	8,903	5,980
40	27,19	16,56	0,4200	0,2608	15,48	9,956
50	33,50	21,22	0,7240	0,4507	22,24	14,47
100	51,65	40,13	2,921	2,018	51,99	35,45
150	63,43	52,84	5,779	4,345	75,01	53,85
200	77,69	65,29	9,281	7,300	95,06	70,77
Мономер — жидкий, полимер — кристаллический						
250	116,5	77,75	23,23	10,88	154,4	86,67
298	122,2	89,74	28,96	14,91	175,4	101,4
350	129,8	102,7	35,46	19,90	195,4	116,8
Мономер — жидкий, полимер — высокоэластичный						
250	116,5	129,7	23,23	11,14	154,4	87,73
298	122,8	134,8	28,96	17,51	175,4	111,0
350	129,8	140,3	35,46	24,64	195,4	133,1
Мономер и полимер — жидкие						
400	138,6	154,0	42,17	36,75	213,3	162,3

* В приведенных значениях функций четвертая значащая цифра неточна.

Таблица 2

Термодинамические параметры образования мономера и полимера при стандартных условиях ($T = 298,15^\circ\text{K}$; $p = 101,325 \text{ kpa}$)

Вещество	Физическое состояние *	$-\Delta H_f^\circ$, кдж/моль	$-\Delta S_f^\circ$, дж/моль·°К	$-\Delta G_f^\circ$, кдж/моль
Мономер	ж	$329,9 \pm 0,8$ **	$-59,8 \pm 0,6$	$348 \pm 1,0$
Полимер	к	$412 \pm 4,0$	$15,5 \pm 0,4$	$408 \pm 4,8$
Полимер	в.э.	$405 \pm 4,0$	$-4,3 \pm 0,5$	$406 \pm 4,8$

* ж — жидкое, к — кристаллическое, в.э. — высокоэластичное.

** Данные работы [5].

использовав следующее соотношение:

$$\alpha = \Delta H_{\text{пп}}^\circ(\alpha) / \Delta H_{\text{пп}}^\circ(\alpha=100),$$

где $\Delta H_{\text{пп}}^\circ(\alpha) = 7,5 \text{ кдж/моль}$ (по данным [5]), а $\Delta H_{\text{пп}}^\circ(\alpha=100) = 10,2 \text{ кдж/моль}$. Далее вычислили ΔH_n° для процессов мономер (ж) \rightarrow полимер (к) и мономер (ж) \rightarrow полимер (в.э.), получив соответственно ΔH_n° (ж; к) = $-82,3 \pm 3,8 \text{ кдж/моль}$ и ΔH_n° (ж; в.э.) = $-74,8 \pm 3,8 \text{ кдж/моль}$. Эти результаты и энталпию образования мономера использовали для расчета ΔH_f° полимера в кристаллическом и высокоэластичном состояниях при стандартных условиях (табл. 2). Энтропии образования ΔS_f° мономера и поли-

Таблица 3

Термодинамические параметры полимеризации β -пропиолактона в массе
($p = 101,325 \text{ kPa}$)

$T, ^\circ\text{K}$	Физическое состояние мономера и полимера	$-\Delta H_p^\circ, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S_p^\circ, \text{ дж/моль} \cdot \text{К}$	$-\Delta G_p^\circ, \text{ кДж/моль}$
0	к; с *	63,4	-10,0	63,4
0	к; к	68,2	0	68,2
100	к; с *	64,3	6,9	63,6
100	к; к	69,1	16,9	67,4
200	к; с *	65,3	14,3	62,4
200	к; к	70,2	24,3	65,3
298	ж; в.з	74,8	54,4	58,6
298	ж; к	82,3	74,0	60,2
400	ж; ж	74,4	51,0	54,0

* с — стеклообразное.

мера, приведенные в той же таблице, вычислены по абсолютным значениям энтропий мономера и полимера, полученным в данной работе (табл. 1), и энтропиям для соответствующих простых веществ при $T=298,15^\circ\text{K}$ и $p=101,325 \text{ kPa}$, заимствованным из работы [16]. Энергию Гиббса образования ΔG_f° мономера и полимера вычисляли по значениям ΔH_f° и ΔS_f° по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Термодинамические параметры полимеризации. По полученным данным (табл. 1 и 2) рассчитывали термодинамические параметры процесса полимеризации β -пропиолактона в массе для области $0-400^\circ\text{K}$ при нормальном давлении (табл. 3).

Как следует из таблицы, полимеризация мономера в массе при рассмотренных T и p всюду термодинамически разрешена: $\Delta G_p^\circ < 0$. Так как ΔH_p° и ΔS_p° также отрицательны, то процесс имеет верхнюю предельную температуру, приближенная оценка которой методом [17] по ΔH_p° (ж; ж) и ΔS_p° (ж; ж) при 400°K (табл. 3) приводит к величине больше 1000°K , что много выше температуры начала термической деструкции реагентов.

Сравнительно большие абсолютные значения ΔH_p° и ΔG_p° обусловлены, конечно, большой энергией напряжения четырехчленного кольца β -пропиолактона, которая, по данным работы [5], составляет $E_a=105\pm 1 \text{ кДж/моль}$. Интересно, что в данном случае E_a приблизительно на 30 кДж/моль больше абсолютного значения величины ΔH_p° (ж; ж).

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Н. Сазанов, Успехи химии, 37, 1084, 1968.
- H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, Makromolek. Chem., 56, 187, 1962.
- А. К. Хомяков, А. Т. Гореликов, Н. Н. Шапелько, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 222, 1111, 1975.
- А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
- B. Borjesson, J. Nakase, S. Sunner, Acta Chem. Scand., 20, 803, 1966.
- S. A. Kudchadker, A. P. Kudchadker, Thermochim. acta, 12, 11, 1975.
- V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, C. Borri, Europ. Polymer J., 8, 449, 1972.
- T. V. Koleske, R. D. Lundberg, J. Polymer Sci., 10, A-2, 323, 1972.
- П. Н. Николаев, Б. В. Лебедев, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1966, вып. 2, стр. 332.

10. A. L. Leadetter, J. Phys. Chem. (Proc. Phys. Soc.), C1, 1481, 1968.
 11. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972, стр. 167.
 12. Б. В. Лебедев, В. Я. Лигачев, Высокомолек. соед., А19, 2283, 1977.
 13. D. R. Gee, T. P. Melia, Makromolek. Chem., 116, 122, 1968.
 14. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Докл. АН СССР, 237, 641, 1977.
 15. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., В18, 416, 1976.
 16. Термические константы веществ, Справочник под ред. В. П. Глушко, ВИНИТИ, 1965, вып. 1, стр. 18, 19, 1970, вып. IV, стр. 12.
 17. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev., 12, 61, 1958.
-

**THE THERMODYNAMICAL PARAMETERS OF β -PROPIOLACTONE,
POLY- β -PROPIOLACTONE AND β -PROPIOLACTONE POLYMERIZATION
PROCESS IN THE REGION OF 0—400° K**

***Evtropov A. A., Lebedev B. V., Kulagina T. G., Lyudvig E. B.,
Belenkaya B. G.***

Summary

The calorimetric study of the isobaric heat capacity C_p° of β -propiolactone and poly- β -propiolactone has been performed in the region of 0–400° K. Temperatures and enthalpies of physical transitions are determined. The functions $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ are calculated for the region of 0–400° K. The functions $S_c^\circ(0)$, S_k° and $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$ for the polymer in a glass-like state are estimated. The thermochemical parameters of the formation of monomer and polymer at $T = 298.15^\circ\text{K}$ and $p = 101.325 \text{ kpa}$ are obtained. Using the data obtained, the thermodynamical parameters of β -propiolactone polymerization process ΔH_p° , ΔS_p° and ΔC_p° are calculated for the region of 0–400° K. The thermodynamical resolution regions of the process in question and those of thermal stability of the polymer being formed are found in relation to depolymerization.
