

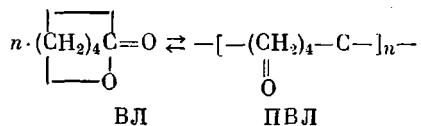
УДК 541.64:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ δ -ВАЛЕРОЛАКТОНА,
ПОЛИ- δ -ВАЛЕРОЛАКТОНА И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 δ -ВАЛЕРОЛАКТОНА В ОБЛАСТИ 13, 8—340К**

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

Методами прецизионной адиабатической и изотермической калориметрии впервые изучены термодинамические свойства δ -валеролактона (ВЛ), поли- δ -валеролактона (ПВЛ) и термодинамические параметры процесса полимеризации ВЛ в массе. Измерена теплоемкость C_p° мономера и полимера с точностью $\sim 0,3\%$, определены температуры и энталпии физических переходов, вычислены функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - G^\circ(0)$ для области 0—350К. Оценены значения $S_c^\circ(0)$, S_k° , $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$ ПВЛ в стеклообразном состоянии. Измерена энталпия процесса ВЛ \rightarrow ПВЛ при 298,15К и $p=101,325$ кПа. По полученным данным рассчитаны энталпия, энтропия и энергия Гиббса процесса полимеризации ВЛ в области 0—350К; оценены верхняя предельная температура процесса и равновесная концентрация мономера в реакционной смеси при нормальном давлении.

Среди шестичленных циклических мономеров δ -валеролактон (ВЛ) выделяется своей исключительной способностью к самопроизвольной и быстрой полимеризации с раскрытием кольца и образованием линейного поли- δ -валеролактона (ПВЛ) [1]



Кинетические аспекты указанного процесса изучены в работах [1—3]. Какие-либо данные о термодинамике его и термодинамических свойствах мономера и полимера в литературе отсутствуют. В настоящей работе исследованы термодинамические параметры, характеризующие равновесие между ВЛ и ПВЛ в массе, в зависимости от физических состояний реагентов и температуры при нормальном давлении, а также термодинамические свойства мономера и полимера.

Аппаратура и методики. Для измерения теплоемкости C_p° , температур и энталпий физических переходов использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в работе [4]. Аппаратура и методика позволяют определять значение C_p° для веществ в твердом и жидком состояниях с точностью $\sim 0,5\%$ в интервале 13—50К и 0,3% в области 50—370К, измерять температуры физических переходов с точностью до 0,01К, энталпии превращений с точностью до 0,3%.

Для определения энталпий полимеризации применили изотермический калориметр кипения, конструкция его и методика измерения описаны в работе [5]. Точность определения энталпий полимеризации в этом калориметре составляет обычно $\pm 1\%$.

Исследованные образцы. ВЛ синтезировали и очищали по методике [3]. По данным ГЖХ, образец содержал 0,9 вес.% примесей; по данным

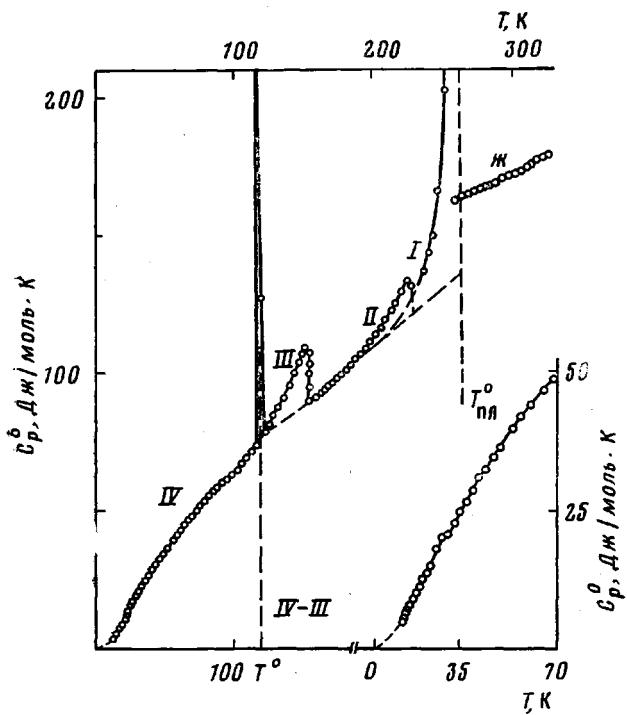


Рис. 1. Теплоемкость ВЛ кристаллического (криスタллы IV, III, II, I) и жидкого (ж)

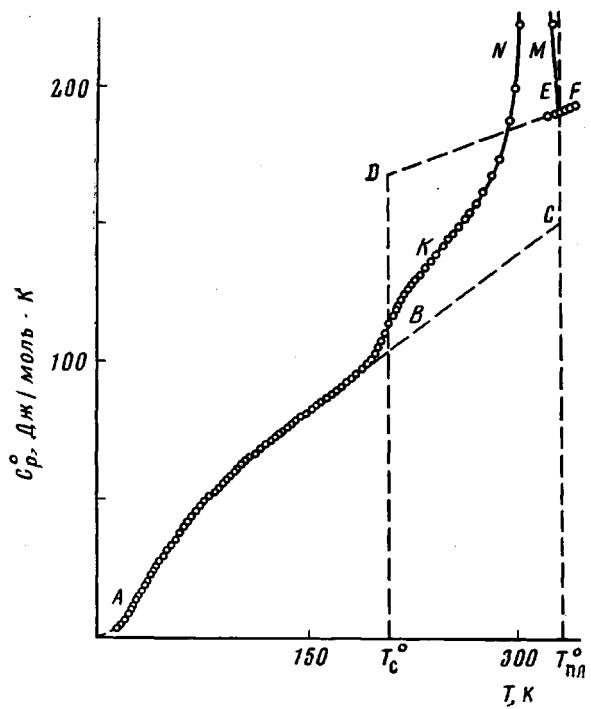


Рис. 2. Теплоемкости ПВЛ: АК – 70%-ная кристалличность, АВС – кристаллический, АВ – стеклообразный, ДФ – высокоэластичный, ЕФ – жидкий, КНМЕ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления

калориметрии, суммарное содержание примесей составляло 1,2 мол.%. ПВЛ получали полимеризацией ВЛ указанной чистоты в массе в присутствии ~1 мол.% *n*-толуолсульфокислоты при 350К. Полимер трижды пересаждали из растворов в бензоле, используя в качестве осадителя *n*-гексан. Использованные бензол и гексан тщательно очищали. Полимер высушивали в вакууме до постоянного веса. Характеристическая вязкость ПВЛ в бензоле при 298К равна 0,10. По нашим калориметрическим данным, степень кристалличности α составляла 70% (методика определения α по данным калориметрических измерений описана, например, в работе [6]). Найдено, %: С 59,90; Н 8,38; О 31,72 (для ПВЛ); С 59,73; Н 8,18; О 32,09 (для ВЛ). Вычислено, %: С 59,99; Н 8,05; О 31,96 (для полимера и мономера).

Теплоемкость. C_p° ВЛ и ПВЛ измерена в области 13,8—340К. Массы изученных образцов составляли $3,1694 \cdot 10^{-3}$ и $6,7375 \cdot 10^{-3}$ кг соответственно. Теплоемкость образца ВЛ составляла 40% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом во всей исследованной области температур. ПВЛ — 60%. Для ВЛ в 22 сериях измерений получено 125 экспериментальных точек C_p° , для ПВЛ в 20 сериях — 137 точек C_p° . Все значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ для мономера приведены на рис. 1, для полимера — на рис. 2. Отклонения точек C_p° от соответствующих усредняющих кривых в основном не превышали 0,5% при $T < 50\text{K}$ и 0,15% при $T > 50\text{K}$ (способ выбора усредняющих кривых и анализ отклонений аналогичны описанным в работе [4]). Выявлено, что ВЛ в исследованной области температур существует в жидком состоянии и четырех кристаллических модификациях. Разрывы графика $C_p^\circ = f(T)$ (рис. 1) обусловлены превращением кристаллов IV в кристаллы III при T° ($\text{IV} \rightarrow \text{III}$) и плавлением кристаллов I при $T_{\text{пл}}^\circ$. Аномальные изменения теплоемкости в интервалах 122—155 и 180—225К связаны с превращениями III \rightarrow II и II \rightarrow I. Теплоемкость кристаллов при $T < 115\text{K}$ и жидкости при $T > T_{\text{пл}}^\circ$, имеет обычную зависимость от температуры: она плавно увеличивается с ростом температуры.

Сравнительно быстрый рост теплоемкости ПВЛ (рис. 2) в интервале 190—215К связан с расстеклованием аморфной части образца. Дальнейший быстрый рост C_p° и разрыв кривой $C_p^\circ = f(T)$ обусловлен плавлением кристаллов ПВЛ. При $T < T_c^\circ$ и $T > T_{\text{пл}}^\circ$ кривая $C_p^\circ = f(T)$ не имеет каких-либо особенностей: C_p° плавно увеличивается с ростом температуры, причем как C_p° смеси стекла и кристаллов в интервале 90—190К, так и C_p° жидкости являются практически линейными функциями температуры.

При охлаждении жидких ВЛ и ПВЛ они переохлаждались соответственно на 5 и 10К, после чего (при дальнейшем охлаждении) самопроизвольно быстро кристаллизовались.

Физические переходы. Все выявленные в процессе изучения ВЛ и ПВЛ физические переходы воспроизводились всякий раз при охлаждении и нагревании исследованных образцов. Переход IV \rightarrow III — изотермический, III \rightarrow II и II \rightarrow I — неизотермические. Переход II \rightarrow I кажется незавершенным в связи с тем, что окончание его маскируется начинающимся плавлением кристаллов I. Мы разделили эти процессы графически (рис. 1). Температуры переходов в кристаллическом ВЛ определены графически. Для перехода IV \rightarrow III: $T^\circ = (118,1 \pm 0,1)\text{K}$, $\Delta H^\circ = (457 \pm 4)$ Дж/моль, $\Delta S^\circ = -(3,88 \pm 0,05)$ Дж/моль·К. Энталпия этого перехода измерена методом непрерывного ввода теплоты [7] в трех опытах; приведен средний результат и указано среднее отклонение. Энтропия вычислена по значениям энталпии и температуры перехода. Оценка энталпий переходов, III \rightarrow II и II \rightarrow I выполнена путем графического интегрирования $C_p^\circ = f(T)$ по температуре в интервалах указанных переходов по экспериментальным зависимостям $C_p^\circ = f(T)$ и нормальным кривым $C_p^\circ = f(T)$, показанным на рис. 1 пунктиром, причем энталпии переходов рассчитывались по разности энталпий, вычисленных по указанным кривым. Энтропии переходов оценивали аналогично, но интегрировали $C_p^\circ = f(\ln T)$. Для перехода III \rightarrow II: $\Delta H^\circ = (310 \pm 15)$ Дж/моль, $\Delta S^\circ = (2,2 \pm 0,12)$ Дж/моль·К; для II \rightarrow I: $\Delta H^\circ = (205 \pm 15)$ Дж/моль, $\Delta S^\circ = (0,90 \pm 0,10)$ Дж/моль·К. Значения

энталпий и энтропий приведены вместе с графической ошибкой интегрирования. Следует отметить, что энталпии и энтропии рассмотренных переходов малы. Полученные данные не позволяют сделать однозначных выводов относительно природы этих переходов. Можно высказать лишь предположение, что все они относятся к переходам типа «порядок \rightleftharpoons беспорядок» и обусловлены изменением взаимной ориентации молекул в кристаллической решетке. В известной мере аналогичную картину переходов получили Чанг и Веструм [8] при калориметрическом изучении теплоемкости тиомочевины. Используя полученные результаты и данные кристаллографических исследований [9], они отнесли наблюдавшиеся превращения к переходам типа «порядок \rightleftharpoons беспорядок», объяснив их появление небольшими различными поворотами молекул в кристалле.

Ниже приведены термодинамические параметры плавления ВЛ и ПВЛ при $p=101,325$ кПа.

Вещество	ВЛ	ПВЛ
$T_{\text{пл}}^{\circ}$, К	$262,82 \pm 0,02$	331 ± 2
$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, кДж/моль	$10,53 \pm 0,02$	$18,2 \pm 0,3$
$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$, Дж/моль·К	$39,46 \pm 0,08$	$54,9 \pm 1,1$
ΔC_p° , Дж/моль·К	27,5	40,3

Температуры плавления $T_{\text{пл}}^{\circ}$ мономера 100%-ной чистоты и бездефектного гипотетического кристаллического полимера определяли по данным о равновесной температуре плавления T_f° в зависимости от доли расплава F по соответствующим графикам $T_f^{\circ}-F^{-1}$, представляющим собой прямые, при $F^{-1}=0$. Энталпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ВЛ и ПВЛ измеряли методом непрерывного ввода теплоты. Для мономера приведен средний результат четырех определений и указано среднее отклонение. Для полимера 100%-ной кристалличности $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ вычисляли по экспериментально измеренной энталпии плавления образца 70%-ной кристалличности в четырех опытах по методике, опубликованной в работе [7]. Энтропии плавления ВЛ и ПВЛ рассчитывали по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и $T_{\text{пл}}^{\circ}$ для них. Увеличение теплоемкости ΔC_p° при переходе от кристаллического к жидкому состоянию мономера и полимера при $T_{\text{пл}}^{\circ}$ найдено графически (рис. 1 и 2).

На рис. 3 представлены результаты калориметрического исследования процесса плавления полимера 70%-ной кристалличности. Методика исследования и расчета доли плавящихся кристаллов β (%) описана нами в работе [10]. Кривые 1 и 2 на рис. 3 показывают, что ПВЛ плавится в широком температурном интервале, причем кривая 2 отражает, по-видимому, распределение кристаллов по степени их совершенства. Видно, что наибольшее количество кристаллов полимера плавится при 325К, что приблизительно на 5° меньше $T_{\text{пл}}^{\circ}$.

Для расчета суммарного содержания примесей N_2 (мол. %) в исследованном образце мономера найдены температуры тройных точек ВЛ 100%-ной чистоты ($T_0^{\circ}=262,8$ К) и исследованного образца ($T_1^{\circ}=262,2$ К). Они вычислены по уравнению $T_f^{\circ}=T_0^{\circ}-F^{-1} \cdot (T_0^{\circ}-T_1^{\circ})$ при $F^{-1}=0$ и $F^{-1}=1$ соответственно. Количество примесей ($N_2=1,2$ мол. %) вычислили по уравнению

$$-\ln(1-N_2)=A\Delta T(1+B\Delta T),$$

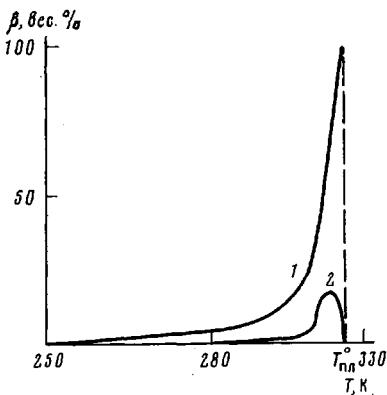


Рис. 3. Зависимость доли расплава от кристаллического ПВЛ от температуры: 1 – интегральная, 2 – дифференциальная кривые

где $A = \Delta H_{\text{пп}}^{\circ}/R(T_0^{\circ})^2 = (0,0183 \pm 0,0002) K^{-1}$ и $B = 1/T_0^{\circ} - \Delta C_p^{\circ}/2\Delta H_{\text{пп}}^{\circ} = (0,00250 \pm 0,00005) K^{-1}$ — первая и вторая криоскопические константы соответственно, а $\Delta T = T_0^{\circ} - T_1^{\circ}$ — депрессия температуры плавления.

Стеклование аморфной части изученного образца ПВЛ происходило в интервале 190–240К. Ниже представлены параметры стеклования и стеклообразного состояния ПВЛ: $T_c^{\circ} = (207 \pm 2) K$, $\Delta C_p^{\circ}(\alpha=0) = (65 \pm 3) \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0) = (11,7 \pm 0,8) \text{ кДж/моль}$, $S_c^{\circ}(0) = (30 \pm 2) \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $S_k^{\circ} = 31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Температура стеклования T_c° — найдена по графику зависимости энтропии от температуры для

Таблица 1
Термодинамические функции ВЛ

$T, \text{ К}$	$C_p^{\circ}, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{ кДж/моль}$	$S^{\circ}(T), \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)], \text{ кДж/моль}$
Кристалл IV				
5	0,222	0,00027	0,070	0,000076
10	1,766	0,00444	0,587	0,00144
15	5,328	0,02171	1,938	0,00736
20	9,860	0,05951	4,081	0,02212
25	14,81	0,1209	6,802	0,04911
30	20,20	0,2106	10,05	0,09107
40	28,08	0,4482	16,83	0,2251
50	35,97	0,7695	23,97	0,4290
70	49,21	1,627	38,27	1,052
100	64,56	3,327	58,45	2,507
118,1	73,66	4,588	69,92	3,669
Кристалл III				
118,1	77,67	5,046	73,80	3,669
150	108,9	7,959	95,48	6,364
Кристалл II				
200	112,0	12,99	124,3	11,88
Кристалл I				
262,82	136,8	20,86	158,4	20,78
Жидкое состояние				
262,82	164,1	31,23	197,9	20,78
298,15	171,6	37,16	219,0	28,13
340	182,9	44,57	242,3	37,81

ПВЛ в аморфном состоянии. Увеличение теплоемкости при расстекловании полимера $\Delta C_p^{\circ}(\alpha=0)$, разность энталпий стеклообразного и кристаллического состояний ПВЛ $H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0)$, а также энтропию стеклообразного полимера при $T=0\text{K}$ $S_c^{\circ}(0)$ и конфигурационную энтропию стекла S_k° вычисляли по нашим калориметрическим данным. Методики соответствующих оценок и расчетов подробно описаны в работах [6, 10, 11].

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций ВЛ (табл. 1) и ПВЛ (табл. 2) теплоемкость экстраполировали от 14 до 0К по функции теплоемкости Дебая: $C_p^{\circ}=nD(\theta_D/T)$, где D — символ функции Дебая, n и θ_D — специально подобранные параметры: для ВЛ $n=4$ и $\theta_D=113,3\text{K}$, для ПВЛ $n=3$ и $\theta_D=108,8\text{K}$ соответственно. Уравнение описывает соответствующие экспериментальные значения C_p° в интервале 14–19К с точностью в пределах $\pm 1\%$. Принимали, что при $T < 14\text{K}$ оно воспроизводит значения C_p° мономера и полимера с той же точностью. Методика расчета функций аналогична описанной в работах [7, 10]. При расчете энтропии ПВЛ в стеклообразном и высокоэластическом состояниях учитывали его нулевую энтропию.

Термодинамические параметры полимеризации. Энталпия ($\Delta H_{\text{пп}}^{\circ}$), энтропия ($\Delta S_{\text{пп}}^{\circ}$) и энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{пп}}^{\circ}$) процесса ВЛ \rightarrow ПВЛ приведены в табл. 3. Энталпию реакции при 350К и $p=101,325 \text{ кПа}$ измерили в изо-

Таблица 2
Термодинамические функции ПВЛ

T, K	C_p° , Дж/моль·К	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль	$S^{\circ}(T)$, Дж/моль·К	$-(G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0))$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0,19	0,00024	29,8	0,149
10	1,51	0,00386	30,3	0,299
15	4,38	0,0182	31,4	0,453
20	8,00	0,0489	33,2	0,615
30	16,33	0,1698	38,0	0,970
50	32,16	0,6598	50,1	1,845
100	61,11	3,062	82,3	5,168
150	80,91	6,629	110,9	10,00
207	102,3	11,85	140,3	17,19
Высокоэластическое состояние				
250	174,8	19,20	172,5	23,93
298	183,2	27,82	204,0	33,00
331	188,9	33,93	223,4	40,02
Кристаллическое состояние				
5	0,19	0,00024	0,060	0,00006
10	1,51	0,00386	0,503	0,00117
15	4,38	0,0182	1,622	0,00613
20	8,00	0,0489	3,368	0,01846
25	12,05	0,0989	5,578	0,04060
30	16,33	0,1698	8,154	0,07479
50	32,16	0,6598	20,32	0,3564
100	61,11	3,0620	52,47	2,186
150	80,91	6,629	81,13	5,541
200	99,64	11,14	107,0	10,25
250	118,3	16,59	131,2	16,21
298	136,3	22,72	153,6	23,08
331	148,6	27,40	168,5	28,37
Жидкое состояние				
331	188,9	45,60	223,5	28,37
350	192,2	49,22	234,1	32,72

термическом калориметре кипения [5]: $\Delta H_{\pi}^{\circ}(\text{ж; ж}) = (9,9 \pm 0,7)$ кДж/моль — средний результат трех определений в расчете на 100%-ное превращение ВЛ в ПВЛ. В качестве инициатора полимеризации использовали *n*-толуолсульфокислоту. Полимеризацию проводили в массе, исходный мономер и образующийся полимер жидкие. Масса мономера в опытах составляла 0,6924—0,7531 г, концентрация инициатора 0,7—1,5 вес. %, количество выделившейся теплоты в опытах 49,64—64,71 Дж; степень превращения мономера в полимер (определяли весовым методом) 82,3—88,2 %. В первом опыте количество образовавшегося полимера определяли по методике [12]: прореагировавшую реакционную смесь растворяли в бензоле, раствор замораживали, а затем удаляли бензол и непрореагировавший мономер длительной откачкой их паров при 278К. Оставшийся высокодисперсный порошок полимера доводили до постоянного веса в вакууме $p=0,2$ Па при 310К. Во втором и третьем опытах прореагировавшую реакционную смесь растворяли в хлороформе и осаждали ПВЛ добавлением к раствору избытка диэтилового эфира. Осадок отфильтровывали, промывали эфиrom и доводили до постоянного веса так же, как в первом опыте. Для ряда других температур ΔH_{π}° (табл. 3) рассчитана по формуле Кирхгоффа по данным табл. 1 и 2. Энтропия процесса вычислена по энтропиям полимера и мономера. Энергия Гиббса рассчитана по значениям ΔH_{π}° и ΔS_{π}° процесса по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Получилось, что энталпия полимеризации ВЛ всюду отрицательна, а энтропия в зависимости от физических состояний реагентов принимает как положительные, так и отрицательные значения при $T < 250$ К, а при $T > 250$ К и ΔS_{π}° — всюду положительная величина. Энергия Гиббса всюду отрицательна.

Таблица 3
Термодинамические параметры полимеризации ВЛ в массе
($p=101,325$ кПа)

T, K	Физическое состояние мономера и полимера *	$-\Delta H_{\pi}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\pi}^{\circ}$, Дж/моль·К	$-\Delta G_{\pi}^{\circ}$, кДж/моль
0	IV; к	12,7	0	12,7
0	IV; с	1,0	-30	4,0
100	IV; к	13,0	-6	13,6
100	IV; с	1,3	-24	3,7
200	II; к	14,3	17	11,2
200	II; с	2,9	-13	5,5
250	I; к	15,3	21	10,1
250	I; в. э	0,9	-21	6,2
298	ж; к	27,4	65	8,0
298	ж; в. э	10,5	15	6,0
350	ж; ж	9,9	13	5,4

* IV, III, II, I — кристаллические модификации ВЛ; к — кристаллический, с — стеклообразный, в. э — высокоэластичный, ж — жидккий.

Оценка верхней предельной температуры полимеризации ВЛ по графику $\Delta G_{\pi}^{\circ}=f(T)$ приводит к величине $T_{\text{пред}}^{\circ}=760$ К. Таким образом, при любом значении $T < 760$ К процесс ВЛ \rightarrow ПВЛ термодинамически разрешен, а образующийся полимер устойчив в отношении деполимеризации. Оценка концентрации мономера в равновесной смеси с полимером при 350 К и $p=101,325$ кПа по уравнению изотермы Вант-Гоффа дает 3,5 мол. %.

Судя по малой энталпии процесса ВЛ(ж) \rightarrow ПВЛ(ж) при 350 К шестичленный цикл ВЛ очень мало напряжен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saotome K., Kodaira Y. Makromolek. Chem., 1965, v. 82, N 1, p. 41.
2. Cherdron H., Ohse H., Korte F. Makromolek. Chem., 1962, v. 56, p. 179, 187.
3. Toyce R. M., Nauford W. E., Harmon Y. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 7, p. 2529.
4. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
5. Цветкова Л. Я., Лебедев Б. В., Лебедев Н. К. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, вып. 3, с. 798.
6. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 3, с. 641.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2283.
8. Уэструм Э., Мак-Каллаф Дж. В кн.: Физика и химия твердого состояния органических кристаллов. М.: Мир, 1967, с. 114.
9. Goldsmith Y., White J. G. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 5, p. 1175.
10. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979, с. 2.
11. Рабинович И. Б., Лебедев Б. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2025.
12. Leivis F. M., Mayo F. M. Ind. Engng Chem. Anal. Ed., 1945, v. 17, № 3, p. 134.

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

Поступила в редакцию
12.XI.1980

CALORIMETRIC STUDY OF δ -VALEROLACTONE, POLY- δ -VALEROLACTONE AND OF THE PROCESS OF POLYMERIZATION OF δ -VALEROLACTONE IN THE 13,8-340K TEMPERATURE RANGE

Yevstropov A. A., Lebedev B. V., Kulagina T. G., Lebedev N. K.

Summary

The thermodynamic properties of δ -valerolactone (VL), poly- δ -valerolactone (PVL) and thermodynamic parameters of VL polymerization in bulk have been studied by precision adiabatic and isothermal calorimetry. The heat capacity C_p° of the monomer and polymer was measured with the accuracy $\sim 0.3\%$, the temperatures and enthalpies of physical transitions were found, the functions $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$ and $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ were calculated for 0-350 K range. The values of $S_g^{\circ}(0)$, S_r° and $H_g^{\circ}(0) - H_r^{\circ}(0)$ for PVL in glassy state were evaluated. The enthalpy of the polymerization process was measured for 298.15 K and $p=101.325$ kPa. On obtained data the enthalpy, entropy and Gibbs energy of the process of VL polymerization were calculated in the 0-350 K range, the upper limit temperature of the process and the equilibrium concentration of the monomer in the reaction mixture under normal pressure were evaluated.