

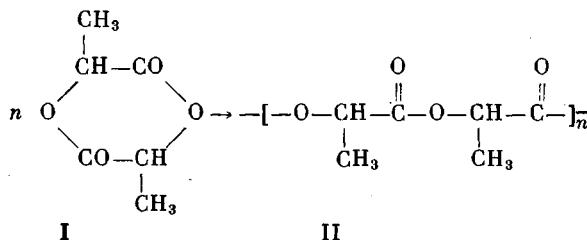
УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА *dl*-ЛАКТИДА, ПОЛИЛАКТИДА И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *dl*-ЛАКТИДА В ОБЛАСТИ 0—430 К

Булагина Т. Г., Лебедев В. В., Кипарисова Е. Г., Людвиг Е. В., Барская И. Г.

Методами адиабатической и изотермической калориметрии впервые изучены термодинамические свойства *dl*-лактоида, полилактоида и термодинамические параметры процесса полимеризации *dl*-лактоида. Измерена теплоемкость C_p° с точностью $\sim 0,2\%$ в области 8–330 К и $0,7\%$ в области 330–430 К. Рассчитаны функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ мономера и полимера для области 0–430 К. Оценена нулевая энтропия $S_c^\circ(0)$ полимера в стеклообразном состоянии. Измерены энтальпии сгорания мономера и полимера и вычислены стандартные значения параметров образования этих веществ ΔH_f° , ΔS_f° и ΔG_f° . По полученным данным рассчитаны термодинамические параметры полимеризации лактида $\Delta H_{п}^\circ$, $\Delta S_{п}^\circ$, $\Delta G_{п}^\circ$ для области 0–430 К; оценена верхняя предельная температура процесса полимеризации T_s° .

Исследование термодинамических свойств *dl*-лактоида (I), полилактоида (II) и термодинамических характеристик процесса



представляет интерес для технологии синтеза и переработки II, нашедшего значительное применение в медицине [1].

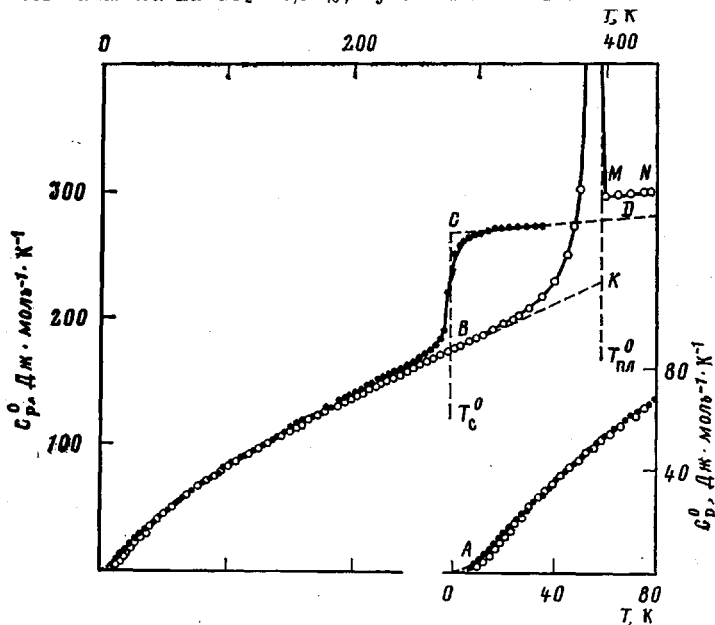
В данной работе впервые исследована температурная зависимость теплоемкости C_p° *dl*-лактоида и полилактоида в области 8–430 К, определены температуры и энтальпии физических переходов, измерены энтальпии сгорания мономера и полимера. По полученным данным рассчитаны их термодинамические функции в области 0–430 К, стандартные значения термохимических параметров образования I и II и термодинамические критерии процесса I→II.

Мономер синтезировали по реакции дегидроциклизации *dl*-молочной кислоты при перегонке ее в вакууме по методике работы [2]. Полученный таким образом *dl*-лактоид очищали четырехкратной перекристаллизацией из этилацетата и высушивали в вакууме до постоянной массы. Полимеризацию проводили в расплаве при 170° с инициатором ZnCl_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в условиях вакуума. Полученную реакционную смесь растворяли в диоксане, полимер высаживали этанолом и высушивали до постоянной массы в вакууме при 50°. $M_n = 8,95 \cdot 10^4$ определяли методом гелевой проницающей хроматографии на приборе «Waters-200». По нашим калориметрическим данным, полилактоид в исследованной области температур находился в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Найдено (вес.%) для *dl*-лактоида: С 50,19; Н 5,76; О 44,05; для полилактоида: С 50,20; Н 5,60; О 44,20. Вычислено для мономера и повторяющегося звена полимера (вес.%) : С 50,04; Н 5,59; О 44,44.

Для измерения C_p° в области 8–330 К применяли адиабатический вакуумный калориметр [3], а в области 330–430 К – адиабатический калориметр. Конструкция и методика работы калориметра описаны в работах [4, 5]. Путем измерения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и KCl установлено, что применявшаяся аппаратура и методика позволяют получать C_p° веществ в твердом и жидком состояниях с точностью 1% при ~ 10 К, 0,5% – при $10 < T < 30$ К, 0,2% – в области 30–330 К и $\sim 0,7\%$ в области 330–550 К. В области 250–

500 К полилактид исследовали методом ДТА (прибор ПРТ-1000 М). Конструкция и методика работы на приборе описаны в работе [6].

Изменение внутренней энергии ΔU_v при сгорании образцов I и II измерили в калориметре типа В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой по методике, описанной в работе [7]. Энергетический эквивалент калориметра $W=75\,980 \pm \pm 0,13$ Дж·Ом⁻¹ определили в опытах по сжиганию эталонной бензойной кислоты ($\Delta U_v = -26\,435 \pm 5,3$ Дж·г⁻¹) при стандартизованных условиях сжигания и 298,15 К. Значения W и ΔU_v указаны с удвоенными среднеквадратичными отклонениями. После каждого сжигания проводили анализ газообразных продуктов сгорания на CO_2 и CO . Точность анализа на $\text{CO}_2 - 0,04\%$; чувствительность анализа на $\text{CO} - 6 \cdot 10^{-6}$.



Теплоемкость кристаллического (AK) и жидкого (MN) *dl*-лактида, стеклообразного (AB) и высокоэластического (CD) полилактида

Теплоемкость C_p° *dl*-лактида измерена в области 8–430 К, полилактида — в области 8–360 К. Для I в 18 сериях измерений получено 89 экспериментальных значений C_p° , для II в 21 серии — 126. Массы исследованных образцов I и II 5,7100 и 4,373 г соответственно. Теплоемкость их составляла ~60% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Разброс экспериментальных точек около соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ при $T < 50$ К в пределах 0,5%, при $T > 50$ К он не превышал 0,2%. Экспериментальные значения C_p° и кривые $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рисунке. Разрыв графика $C_p^\circ = f(T)$ мономера обусловлен его плавлением. Сравнительно резкое увеличение C_p° полимера в интервале 260–300 К связано с расстекловыванием. В остальном C_p° мономера и полимера не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость кристаллического и жидкого *dl*-лактида, стеклообразного и высокоэластического полилактида плавно увеличивается с ростом температуры. Методом ДТА установлено, что при нагревании высокоэластического полилактида в нем отсутствуют какие-либо фазовые превращения, а температура начала разложения его немного больше 400 К.

Параметры стеклования и плавления. Стеклование полимера происходило в интервале 260–300 К. Температуру стеклования $T_c^\circ = (277 \pm 1)$ К определили по графику температурной зависимости энтропии $S^\circ(T) = f(T)$ по методу работы [8]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании $\Delta C_p^\circ = 80,5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ нашли графически (отрезок BC на рисунке). По формуле, предложенной в работе [10], $S_k^\circ = \Delta C_p^\circ \cdot \ln(1,29 \pm \pm 0,14)$ и значению ΔC_p° полилактида оценили его конфигурационную энтропию $S_k^\circ = 20$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. В работах [9–11] показано, что S_k° близка к нулевой энтропии $S_c^\circ(0)$ стеклообразных полимеров. Это обстоятельство позволяет оценивать абсолютные значения энтропий аморфных

Таблица 1

Термодинамические функции *dl*-лактода *

<i>T</i> , К	C_p^0 , Дж/моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж·моль ⁻¹	$S^0(T)$, Дж/моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-(G^0(T) - H^0(0))$, кДж·моль ⁻¹
Кристаллическое состояние				
5	0,307	0,000294	0,0659	0,000353
10	2,420	0,00606	0,780	0,00174
15	7,2110	0,02966	2,625	0,009714
20	13,13	0,08046	5,505	0,02964
25	19,09	0,1602	9,070	0,06584
30	25,01	0,2712	13,07	0,1210
40	36,10	0,5783	21,83	0,2950
50	45,47	0,9871	30,91	0,5587
60	54,06	1,485	39,97	0,9132
80	69,18	2,719	57,62	1,890
100	82,64	4,420	74,53	3,213
200	137,3	15,36	149,4	14,52
250	162,0	22,84	182,7	22,83
298,15	184,3	31,17	213,1	32,37
310	190,8	33,39	220,4	34,94
360	220,5	43,66	251,1	46,73
397	243,7	52,24	273,7	56,43
Жидкость				
397	297,1	76,93	335,9	56,43
400	297,2	77,82	338,2	57,45
430	297,6	86,63	359,4	67,91

* В расчете на моль *dl*-лактода ($M=144,12$).

Таблица 2

Термодинамические функции полилактида *

<i>T</i> , К	C_p^0 , Дж/моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж·моль ⁻¹	$S^0(T)$, Дж/моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-(G^0(T) - H^0(0))$, кДж·моль ⁻¹
Стеклообразное состояние				
0	0	0	20	0
5	0,628	0,000821	20,5	0,102
10	4,502	0,01213	21,9	0,204
15	9,699	0,04730	24,7	0,3232
20	15,48	0,1099	28,3	0,4493
25	21,17	0,2017	32,3	0,4561
30	26,30	0,3207	36,7	0,7701
40	36,12	0,6338	45,7	1,178
50	45,17	1,043	54,7	1,676
60	53,15	1,534	63,6	2,282
80	68,39	2,751	81,9	3,803
100	82,29	4,257	97,8	5,490
150	112,4	9,133	136,9	11,36
200	139,5	15,44	173,0	-
250	167,0	23,12	207,1	19,10
277	180	27,80	225,6	34,61
Высокоэластическое состояние				
277	260,5	27,80	225,6	34,61
298,15	264,8	33,40	244,4	39,39
300	265,2	33,88	246,0	39,92
330	273,0	41,96	271,7	47,60
360	280,7	50,26	295,8	56,23

* В расчете на моль повторяющегося звена ($M=144,12$).

полимеров по калориметрическим данным на основе третьего начала термодинамики.

Температура плавления мономера $T_{пл}^{\circ}=397\pm 1$ К принята равной значению T , соответствующему максимальной величине кажущейся теплоемкости в интервале плавления лактида. Энтальпия плавления $\Delta H_{пл}^{\circ}=24,7\pm 0,2$ кДж·моль⁻¹ определена методом непрерывного ввода теплоты [12]. Энтропия плавления $\Delta S_{пл}^{\circ}=62,2\pm 0,5$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ вычислена по значениям $\Delta H_{пл}^{\circ}$ и $T_{пл}^{\circ}$. Увеличение теплоемкости при переходе от кристаллического к жидкому *dl*-лактиду при $T_{пл}^{\circ}$ $\Delta C_p^{\circ}=53,4$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ найдена графически экстраполяцией (рисунок, отрезок *KM*).

Таблица 3

Результаты опытов по определению ΔU_B кристаллического и высокоэластического полилактида

Образец	Число опытов	<i>m</i> , г	- <i>Q</i> , Дж	$\varphi_{ПЭ}$, Дж	$\varphi_{БК}$, Дж
I	9	0,5990–0,8677	24536–29196	11707–14189	—
II	6	0,4174–0,4674	21824–24226	—	10707–16264

Образец	$\varphi_{Х.н.}$, Дж	φ_{HNO_3} , Дж	$\frac{m(CO_2)_H}{m(CO_2)_P} \cdot 100\%$	$-\Delta \bar{U}_B$, Дж·г ⁻¹
I	28,4–40,7	4,6–10,9	99,52–99,74	18838±12
II	25,1–33,5	4,6–9,8	99,82–100,2	18779±8

Примечание. *m* — масса образца; *Q* — количество энергии, выделившейся в отдельном опыте; $\varphi_{ПЭ}$, $\varphi_{БК}$, $\varphi_{Х.н.}$, φ_{HNO_3} — поправки, связанные с энергией сгорания ПЭ, бензойной кислоты, хлопчатобумажной нити и образованием раствора азотной кислоты соответственно; $m(CO_2)_H$ и $m(CO_2)_P$ — масса углекислого газа, найденная в продуктах сгорания и рассчитанная по уравнению реакции сгорания; $\Delta \bar{U}_B$ — изменение внутренней энергии при сгорании I и II в калориметрической бомбе.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций теплоемкость *dl*-лактида и полилактида экстраполировали от 8 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

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

где *D* — символ функции Дебая, а *n* и θ_D — специально подобранные параметры: для мономера и полимера *n*=5 и 3, θ_D =109,5 и 72,8 соответственно. Уравнение (1) с указанными параметрами описывает значения C_p° в интервале 8–15 К в пределах ошибки 1%. При расчете функций приняли, что в интервале 0–8 К оно воспроизводит C_p° мономера и полимера с той же точностью. Расчеты $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$ выполнены численным интегрированием по соответствующим зависимостям $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ на ЭВМ, а $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ — по уравнению Гиббса — Гельмгольца по значениям энтальпий и энтропий. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования.

dl-Лактид сжигали в полиэтиленовых ампулах, а полилактид — в смеси с бензойной кислотой. ΔU_B ПЭ и бензойной кислоты измерили предварительно в 10 опытах для каждого. Для ПЭ $\Delta \bar{U}_B = -(46\,470 \pm 7)$ Дж·г⁻¹, для бензойной кислоты $\Delta \bar{U}_B = -26\,443 \pm 4$ Дж·г⁻¹ при 298,15 К и *p*=3·10³ кПа. Результаты опытов по определению ΔU_B мономера и полимера приведены в табл. 3. Анализ газообразных продуктов сгорания мономера и полимера проводили после каждого опыта. Окись углерода не обнаружена ни в одном из опытов. Некоторую нехватку CO₂ в продуктах сгорания *dl*-лактида мы связываем с наличием небольшого количества влаги в исследованном образце. При расчете стандартных значений ΔU_B° по экспериментальным данным о ΔU_B мономера внесли соответствующую по-

правку, с учетом которой ΔU_a° соответствует сгоранию мономера 100%-ной чистоты. По данным о ΔU_a° образцов I и II вычислили стандартные ΔH_c° , соответствующие уравнениям сгорания мономера $C_6H_8O_4(k) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 4H_2O(j)$ и полимера $C_6H_8O_4(в.э.) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 4H_2O(j)$ при 298,15 К и $p=101,325$ кПа. В скобках указаны физические состояния исходных веществ и продуктов реакции: к — кристаллический, ж — жидкий, в.э. — высокоэластический, г — газообразный. В табл. 4 приведены эн-

Таблица 4

Стандартные энтальпии сгорания (ΔH_c°) и образования (ΔH_f°), энтропии (ΔS_f°) и энергии Гиббса образования кристаллического *dl*-лактида и высокоэластического полилактида (298,15 К и $p=101,325$ кПа)

Образец	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
	кДж·моль ⁻¹			
I	2712,5±1,7	792,1±1,7	567,7±1,9	753,3±0,7
II	2703±1,5	800,8±1,5	608,4±2,2	645,3±0,7

Таблица 5

Энтальпия (ΔH_p°), энтропия (ΔS_p°) и энергия Гиббса (ΔG_p°) полимеризации *dl*-лактида при $p=101,325$ кПа

T, К	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H_p^\circ$, кДж·моль ⁻¹	ΔS_p° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G_p^\circ$, кДж·моль ⁻¹
0	к; с	10,90	20,0	10,9
100	к; с	10,88	23,3	13,2
200	к; с	10,82	23,6	15,5
298,15	к; в.э	8,7	31,3	18,0
397	к; в.э	2,1	50,2	22,05
400	ж; ж	27,0	-13,0	22,0

тальпии сгорания, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования I и II. При расчете ΔH_f° использовали стандартные энтальпии образования жидкой воды и газообразной двуокиси углерода, приведенные в работе [13]. Энтропию образования рассчитали по нашим данным об энтропиях I и II (табл. 1 и 2) и лит. данным [14] об энтропиях газообразных водорода и кислорода и углерода в форме графита. Энергии Гиббса образования вычислили по значениям ΔH_f° и ΔS_f° для мономера и полимера.

Термодинамические параметры полимеризации. Термодинамические параметры полимеризации I приведены в табл. 5. Энтальпию полимеризации ΔH_p° при 298,15 К и $p=101,325$ кПа вычислили по энтальпиям образования полимера и мономера (табл. 4), а для ряда других температур — по формуле Кирхгоффа. Энтропию полимеризации ΔS_p° рассчитывали по абсолютным значениям энтропий полимера и мономера; энергию Гиббса полимеризации — по значениям ΔH_p° и ΔS_p° для него. Для расчета указанных параметров при 400 К C_p° полилактида экстраполировали от 360 до 400 К по уравнению $C_p^\circ=187,7\pm 0,2583 T$, описывающему усредненные значения C_p° полимера в интервале 310–360 К с точностью 0,2%. Анализ полученных результатов показывает, что полимеризация *dl*-лактида термодинамически разрешена во всей исследованной области температур, так как энергия Гиббса процесса всюду отрицательна. Судя по абсолютным значениям ΔG_p° , равновесие I \rightleftharpoons II практически полностью смещено в сторону II. Энтальпия процесса — также всюду отрицательная величина. Энтропия полимеризации положительна для процессов I(к) \rightarrow II(с); I(к) \rightarrow II(в.э.) и отрицательна для процесса I(ж) \rightarrow II(ж). Оценка верхней предельной температуры полимеризации I по методу Дейнтонна [15] по значениям ΔH_p° и ΔS_p° при 400 К приводит к $T_a^\circ \approx 2160$ К, что, конечно, много выше начала термической деструкции полимера (~400 К). Таким образом, изученный шестичленный циклический мономер при нормальном

давлении всюду термодинамически неустойчив в отношении полимеризации. Так как для процесса жидкий мономер → жидкий полимер ΔH_p° обусловлена главным образом высвобождающейся при полимеризации энергией напряжения кольца E_n , то для *dl*-лактида можно принять, что его $E_n \approx 27$ кДж·моль⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kulkarni R. K., Moore E. G., Hegyeli A. F., Leonard F. J. Biomed. Mater. Res., 1974, v. 5, № 3, p. 169.
2. Kulkarni R. K., Pani K. C., Newman C., Leonard F. Arch. Surg., 1966, v. 93, p. 839.
3. Лебедев Б. В., Лилягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
4. Leadbetter A. J. J. Phys. (Proc. Phys. Soc.). C 1, 1968, № 6, p. 1481.
5. Сапожников В. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск, 1978.
6. Урьяш В. Ф., Мочалов А. Н., Покровский В. А. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьковского ун-та, 1978, вып. 7, с. 88.
7. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966, ч. 2, с. 13.
8. Alford S., Dole M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4774.
9. Adam G., Gibbs J. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
10. Bestul A. B., Chang S. S. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 12, p. 3731.
11. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
12. Александров Ю. И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975, с. 80.
13. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник/Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1972, т. 2.
14. Термические константы вещества. Справочник/Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1965–1972, вып. 1, ч. 1.
15. Dainton F. S., Ivin K. J. Quart. Revs. London Chem. Soc., 1958, v. 12, № 1, p. 61.

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

Поступила в редакцию
11.III.1981

THERMODYNAMICS OF *dl*-LACTIDE, POLYLACTIDE AND OF THE PROCESS OF *dl*-LACTIDE POLYMERIZATION IN THE 0-430K RANGE

*Kulagina T. G., Lebedev B. V., Kiparisova Ye. G.,
Lyudvig Ye. B., Baraskaya I. G.*

Summary

The thermodynamic properties of *dl*-lactide, polylactide and thermodynamic parameters of the process of *dl*-lactide polymerization have been studied for the first time by adiabatic and isothermal calorimetry methods. The heat capacity C_p° was measured with the accuracy $\sim 0.2\%$ in the 8-330 K range and 0.7% in the 330-430 K range. The functions $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ of monomer and polymer were calculated for the 0-430 K range. The zero entropy $S_c^\circ(0)$ of a polymer in glassy state was estimated. The enthalpies of monomer and polymer combustion were measured and the standard values of parameters of formation of these compounds ΔH_f° , ΔS_f° and ΔG_f° were calculated. From obtained data the thermodynamic parameters of lactide polymerization ΔH_p° , ΔS_p° , ΔG_p° for the 0-430 K range were calculated, and the upper limit temperature of polymerization T_u° was evaluated.