

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПЕНТАДЕКАНОЛАКТОНА, ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИПЕНТАДЕКАНОЛАКТОНА В ОБЛАСТИ 0—400 К

Евстропов А. А., Лебедев В. В., Купарисова Е. Г.

Представлены результаты калориметрических исследований температурной зависимости теплоемкости C_p° , температур и энтальпий физических переходов пентадеканоллактона и полипентадеканоллактона в области 0—400 К с точностью $\sim 0,2\%$, а также энтальпий сгорания мономера при 298,15 К и 101,325 кПа. По полученным данным вычислены функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0—400 К; ΔH_f° , ΔS_f° и ΔG_f° при стандартных T и p ; оценены энтропия и различие энтальпий стеклообразного и кристаллического состояний полимера при 0 К, а также нулевая энтропия переохлажденных пластических кристаллов мономера; рассчитаны ΔH_n° , ΔS_n° и ΔG_n° процесса мономер \rightarrow полимер для области 0—400 К.

Пентадеканоллактон (ПДЛ) выпускается промышленностью [1] и в настоящее время применяется в парфюмерии [1, 2]. Как и другие лактоны, он способен полимеризоваться с раскрытием кольца и образованием высокомолекулярного полиэфира — полипентадеканоллактона (ППДЛ). В этой связи ПДЛ представляет интерес для химии полимеров. Изучение термодинамики ПДЛ, процесса ПДЛ \rightarrow ППДЛ и образующегося ППДЛ представляет самостоятельный научный интерес, так как термодинамика полимеризации макроциклических лактонов практически не изучена. Лишь в работе [3] опубликованы результаты калориметрических исследований тридеканоллактона.

Измерения теплоемкости C_p° , температур и энтальпий физических переходов выполнены в адиабатическом вакуумном калориметре, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в работе [4]. Погрешность измерения C_p° составляла $\sim 1\%$ в интервале 13,8—30 К, $0,5\%$ в интервале 30—90 К и $0,25\%$ в области 90—370 К; температур фазовых переходов индивидуальных веществ $\sim 0,01$ К, энтальпий переходов в пределах $0,3\%$.

Энергии сгорания ПДЛ и ППДЛ определяли в изотермическом калориметре со статической бомбой. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работе [5]. Точность измерения энергий сгорания обычных органических веществ $0,02$ — $0,04\%$.

Образец ПДЛ был приготовлен вакуумной ректификацией промышленного продукта. Методом ГНХ в нем обнаружено $0,10$ вес. % идентифицированных примесей. Суммарное содержание примесей в нем, по калориметрическим данным, составляло $0,20 \pm 0,05$ мол. %. По данным элементного анализа найдено (вес. %): С 74,96; Н 11,83; О 13,21; вычислено по формуле для мономера и повторяющегося звена полимера (вес. %): С 74,95; Н 11,74; О 13,31. ППДЛ получен полимеризацией мономера указанной чистоты в массе при 370 К под действием 1 мол. % диэтилцинка. Полимер очищали трехкратным пересаживанием из раствора в хлороформе метанолом в присутствии небольшого количества соляной кислоты марки х.ч. для перевода в раствор продуктов разложения инициатора. Полимер промывали на фильтре избытком метанола, а затем ацетоном марки х.ч. и доводили до постоянной массы в вакууме при давлении около $0,2$ Па при 300 К. По результатам элементного анализа ППДЛ найдено (вес. %): С 74,65; Н 11,79; О 13,56. Характеристическая вязкость раствора ППДЛ в хлороформе при 298 К — $0,93$ л/г. По нашим калориметрическим данным, степень кристалличности образца ППДЛ α составляла $77 \pm 3\%$.

Теплоемкость, параметры физических переходов и определение чистоты. Теплоемкость ПДЛ измерена в области 13,8—330 К, ППДЛ — в области 13,8—372 К. Массы изученных образцов мономера и полимера $6,7123 \cdot 10^{-3}$ и $4,4203 \cdot 10^{-3}$ кг. Теплоемкость их составляла 65 и 45% соответственно от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 41 серии измерений для ПДЛ получено 203 значения C_p° , для ППДЛ в 17 сериях измерений 133 значения C_p° .

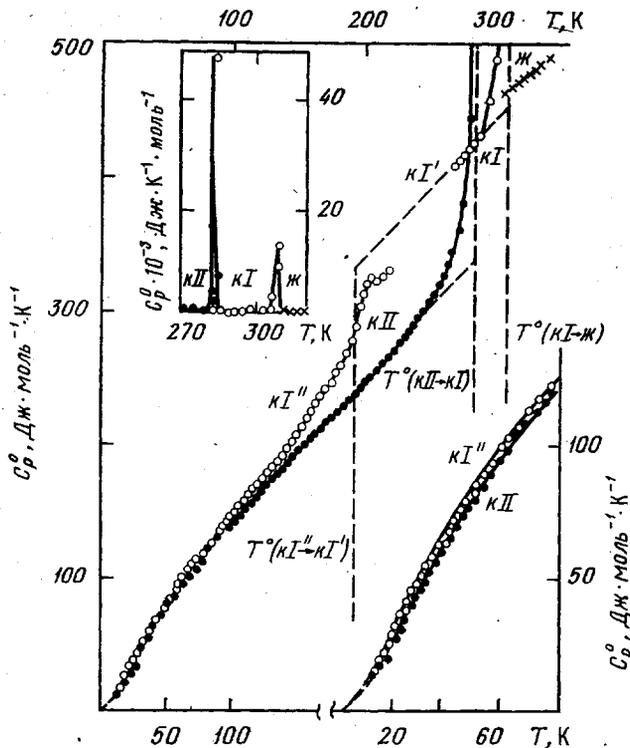


Рис. 1. Теплоемкость ПДЛ (кI – пластические кристаллы, кI' и кI'' – переохлажденные пластические кристаллы, кII – кристаллы, ж – жидкость)

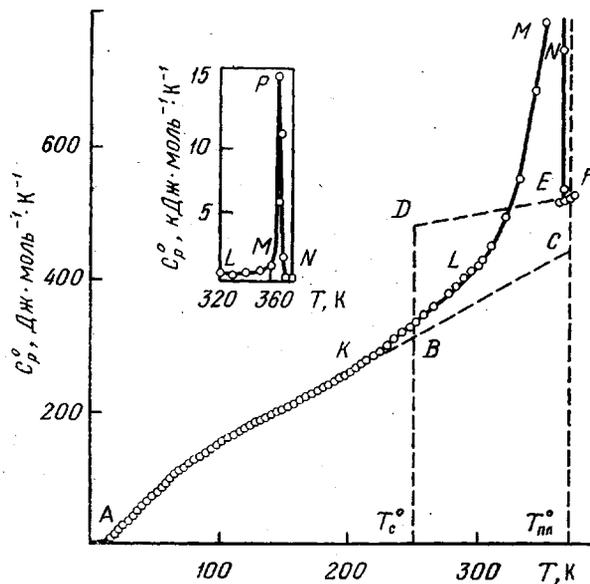


Рис. 2. Теплоемкость ППДЛ: ABC – кристаллический, AB – стеклообразный, DE – высокоэластический, EF – жидкий, АК – 77%-ная степень кристалличности, LMNE – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления

Выявлено, что в изученной области температуры ПДЛ существует в жидком (ж) и двух кристаллических состояниях кI и кII, причем кристаллы кI могут переохлаждаться; в переохлажденном состоянии мы обозначали их как кI' и кI'' (рис. 1). ППДЛ существует в частично кристаллическом и жидком состояниях (рис. 2). При охлаждении жид-

кого ПДЛ (не ниже 283 К) образовывались кристаллы кI. Судя по малой энтропии плавления $\Delta S_{пл}^{\circ} = (22,6 \pm 0,1)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, их можно считать пластическими [6]. При охлаждении пластических кристаллов со скоростью $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ К·с⁻¹ до $T < 100$ К и последующем измерении теплоемкости в интервале 160–210 К на кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ ПДЛ (рис. 1) проявился переход $kI'' \rightarrow kI'$, который мы относили к G-типу («стеклоподобный») по классификации переходов, разработанной Мак-Каллафом [7]. Согласно этой классификации, этот переход связан с вымораживанием молекулярных степеней свободы движения в кристаллической решетке пластического кристалла при охлаждении его. Мы оценили значения C_p° кI' в интервале 210–260 К путем линейной интерполяции нормаль-

Таблица 1

Термодинамические параметры физических переходов ПДЛ и ППДЛ

Вещество	Переход	T, К	ΔH° , кДж·моль ⁻¹	ΔS° , Дж·моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔC_p° , Дж·моль ⁻¹ · К ⁻¹
ПДЛ	кII → кI	282,98 ± 0,2	27,3 ± 0,1	96,3 ± 0,4	87,0
ПДЛ	кI → ж	308,5 ± 0,1	6,98 ± 0,01	22,6 ± 0,1	13,5
ПДЛ	кI' → кI'	193 ± 2	0	0	83,0
ППДЛ (α=100)	к → ж	370,4 ± 0,5	56 ± 2	151 ± 6	87,0
ППДЛ (α=0)	с* → в.э	251	0	0	168,0

* с и в.э — стеклообразное и высокоэластическое состояния.

ного хода кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ (штриховая линия на рис. 1). Непосредственные измерения C_p° кI' в этом интервале невозможны из-за самопроизвольного превращения кI' → кII. По неизменности значений C_p° ПДЛ в интервале 250–270 К и отсутствию тепловыделения в адиабатических условиях судили о том, что переход кI' → кII завершен. Кристаллы кII термодинамически устойчивы в области 0–283 К.

На кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ ППДЛ проявляются расстекловывание аморфной части образца в интервале 200–270 К и плавление кристаллов полимера в области 270–300 К. Теплоемкость ППДЛ в области 140–200 К с погрешностью $\pm 0,2\%$ описывается уравнением прямой C_p° (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) = $= 51,34 + 1,0659T$, что характерно для полимеров цепочечного строения [8]. Теплоемкость ПДЛ и ППДЛ в жидком состоянии также практически линейно растет с увеличением температуры.

Термодинамические параметры физических переходов ПДЛ и ППДЛ представлены в табл. 1.

В качестве термодинамической равновесной температуры плавления ПДЛ принята наибольшая температура из интервала плавления кI. При определенных температуры фазового перехода кII → кI и расчете суммарного содержания примесей в образце ПДЛ мы рассматривали указанный переход как плавление мономера. Обоснование такого подхода приведено нами в работе [9]. Были измерены равновесные температуры $T_{F \text{ эксл}}(кII \rightarrow кI)$ в зависимости от доли превращения F кристаллов кII в кI. График зависимости $T_{F \text{ эксл}}(кII \rightarrow кI)$ от F^{-1} представлял собой прямую линию в интервале $F^{-1} = 1,2-9$. Из этого графика были найдены термодинамическая равновесная температура перехода кII → кI ПДЛ 100%-ной чистоты (табл. 1) и изученного образца $T_1^{\circ}(кII \rightarrow кI) = (282,93 \pm 0,1)$ К при $F^{-1} = 0$ и 1 соответственно. Температура плавления изученного образца ППДЛ, равная $368 \pm 0,5$ К, и термодинамически равновесная температура плавления полимера в состоянии бездефектного кристалла $T_{пл}^{\circ}$ (табл. 1) определены из графика $T_{F \text{ эксл}} = F^{-1}$, представляющего собой также прямую. Температура перехода кI'' → кI' ПДЛ определена из графика температурной зависимости энтропии мономера. Значение температуры стеклования T_c° ППДЛ, взятое из работы [10], определен методом торсионного маятника. Энтальпии фазовых переходов определены методом непрерывного ввода энергии [9] в 3–4 опыта для каждого перехода. Для ППДЛ измерили энтальпию плавления $\Delta H_{пл}^{\circ}(\alpha) = (43 \pm 1,5)$ кДж·моль⁻¹ частично кристаллического образца.

Термодинамические функции ПДЛ

T, K	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
Кристаллы к II				
5	0,69	0,00088	0,223	0,00023
10	5,57	0,0139	1,82	0,0044
15	14,00	0,0615	5,57	0,0221
20	23,63	0,1553	10,90	0,0627
25	33,69	0,2984	17,24	0,1326
30	43,56	0,4918	24,27	0,2362
40	61,78	1,020	39,35	0,5334
50	77,69	1,720	54,90	1,025
100	144,7	7,378	130,7	5,689
150	195,8	15,92	199,3	13,97
200	248,1	26,99	262,6	25,53
250	304,3	40,77	323,9	40,19
282,98	341,6	51,43	363,8	51,52
Кристаллы к I				
282,98	428,6	78,68	460,1	51,52
298,15	444,6	85,30	482,9	58,68
308,5	455,5	89,93	498,2	63,73
Жидкое состояние				
308,5	469,0	96,91	520,8	63,73
330	486,8	107,2	553,1	75,32
Кристаллы к I'				
5	0,81	0,00101	48,5	0,24
10	6,34	0,0161	50,3	0,49
15	15,51	0,0694	54,5	0,75
20	25,56	0,1715	60,3	1,04
25	35,97	0,3255	67,1	1,35
30	46,00	0,5307	74,6	1,71
50	79,73	1,805	106,4	3,52
100	146,6	7,563	183,6	10,80
150	210,6	16,43	254,6	21,76
193	294,4	27,09	316,7	34,03
Кристаллы к I''				
200	322,7	29,24	327,6	36,28
250	393,8	47,57	409,2	54,73
282,98	428,6	61,14	460,1	69,06

Степень кристалличности $\alpha=77\%$ определили по нашим калориметрическим данным. Расчет ее выполнен по уравнению [11]

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

где $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ и $\Delta C_p^\circ(\alpha=0)$ — увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера степени кристалличности α и $\alpha=0$ при температуре стеклования T_c° . Энтальпию плавления ППДЛ 100%-ной степени кристалличности $\Delta H_{пл}^\circ(\alpha=100)$ (табл. 1) находили по формуле $\Delta H_{пл}^\circ(\alpha=100) = 100\Delta H_{пл}^\circ(\alpha)/\alpha$.

Энтропии фазовых переходов ПДЛ и ППДЛ вычисляли по значениям энтальпий и температур переходов.

Увеличения теплоемкости в процессе переходов находили графически (рис. 1 и 2).

Расчет суммарного содержания примесей в образце ПДЛ выполнили по уравнению $N_2 = \frac{\Delta H^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI})}{R[T^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI})]} 2\Delta T^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI})$. Подставив в него значения

соответствующих величин, получили $N_2 = 0,20 \pm 0,05$ мол. %.

Термодинамические функции, энтальпии сгорания и термохимические параметры образования. Для расчета термодинамических функций теплоемкость кристаллов к I'' и к II ПДЛ и ППДЛ экстраполировали от 14 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^\circ = nD(\theta_D/T)$. Для к I'' $n=6,5$,

Термодинамические функции ППДЛ

T, K	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
Кристаллическое состояние				
5	0,46	0,00057	0,148	0,00017
10	3,47	0,0091	1,21	0,0030
15	10,07	0,0429	3,86	0,0150
20	18,48	0,1136	7,86	0,0437
25	28,29	0,2298	13,01	0,0954
30	38,89	0,3979	19,11	0,1753
40	59,66	0,8925	33,19	0,4352
50	79,33	1,587	48,62	0,8434
100	157,2	7,690	130,1	5,320
150	210,8	16,94	204,4	13,72
200	264,5	28,81	272,3	25,65
250	317,8	43,37	337,1	40,90
298,15	369,2	59,91	397,4	58,57
370,4	446,2	89,36	485,6	90,50
Жидкое состояние				
370,4	533,1	145,4	637	90,50
Стеклообразное состояние				
5	0,46	0,00057	100	0,50
10	3,47	0,0091	101	1,00
15	10,07	0,0429	104	1,52
20	18,48	0,1136	108	2,05
30	38,89	0,3979	119	3,17
50	79,33	1,587	149	5,86
100	157,2	7,690	230	15,3
150	210,8	16,94	304	28,7
200	264,5	28,81	372	45,6
250	317,8	43,37	437	65,9
Высокоэластическое состояние				
251	486,9	43,68	438	66,3
298,15	504,9	67,07	524	89,2
370,4	533,1	104,5	637	131,4

Таблица 4

Данные опытов по определению энергии сгорания кристаллического ПДЛ
и частично кристаллического ППДЛ
($p=3 \cdot 10^3$ кПа; 298,15 К)

Вещество (состояние)	Число опытов	Масса вещества, использованного в опыте	Количество энергии, выде- лившейся в опы- те, Дж	$\frac{m(\text{CO}_2)_g}{m(\text{CO}_2)_b} \cdot 100\%$	$-\Delta U_b$, Дж·г ⁻¹
ПДЛ (кI)	7	0,2813–0,5314	23,520–36,927	99,90–100,02	37989±16
ППДЛ ($\alpha=84\%$)	7	0,4015–0,6369	26,616–35,181	99,42–99,81	38082±28

* $m(\text{CO}_2)_g$ и $m(\text{CO}_2)_b$ — масса углекислого газа, найденная в продуктах сгорания, образующихся в эксперименте, и масса CO_2 , вычисленная по реакции горения, соответственно.

$\theta_D=86,7$ К, для кI те же величины равны 6,5 и 91,2, а для ППДЛ соответственно 6 и 101,9. С указанными параметрами функция теплоемкости Дебая описывала значения C_p° в интервале 14–20 К с погрешностью ~1%. Расчеты $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполнили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$. Энергию Гиббса вычисляли по уравнению Гиббса – Гельмгольца. Результаты расчетов представлены в табл. 2 и 3.

По полученным данным, методом, описанным в работе [12], оценены различие энтальпий стеклообразного и кристаллического состояний ППДЛ при 0 К $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = 41$ кДж·моль⁻¹ и энтропия полимера в стеклообразном состоянии при той же температуре $S_c^\circ(0) = 100$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Вычислены также нулевая энтропия кристаллов кI'' ПДЛ $S^\circ(\text{кI}'', 0 \text{ К}) = 48$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и разность нулевых энтальпий кI'' и

Таблица 5

Энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования ПДЛ и ППДЛ
($p=101,325$ кПа; $298,15$ К)

Вещество	Физическое состояние	$-\Delta H_c^\circ$ кДж·моль ⁻¹	$-\Delta H_f^\circ$ кДж·моль ⁻¹	ΔS_f° кДж·моль ⁻¹	$-\Delta G_f^\circ$ кДж·моль ⁻¹
ПДЛ	кI	9196±4	709±4	1653±2	216±4
ППДЛ	к	9157±7	749±7	1721±3	236±7
ППДЛ	в.э	9206±8	699±8	1590±4	225±8

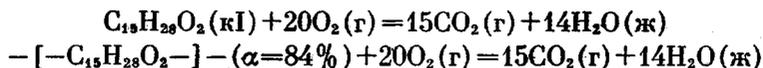
Таблица 6

Термодинамические параметры полимеризации ПДЛ в массе при $p=101,325$ кПа

Т, К	Физическое состояние		ΔH_p° кДж·моль ⁻¹	ΔS_p° Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_p° кДж·моль ⁻¹
	мономера	полимера			
0	кII	с	35	100	35
100	кII	с	36	99	26
200	кII	с	37	109	15
298	кI	в.э	40	41	-2
0	кI	к	-31	-49	-31
100	кI	к	-31	-54	-26
200	кI	к	-31	-55	-20
0	кII	к	-14	0	-14
200	кII	к	-8	10	-14
298	кI	к	-39	-86	-13
370	ж	ж	3	23	-6

$\text{кII } H^\circ (\text{кI}'', 0 \text{ К}) - H^\circ (\text{кII}, 0 \text{ К}) = 18 \text{ кДж·моль}^{-1}$.

В табл. 4 приведены результаты опытов по определению энергий сгорания ПДЛ и ППДЛ. ПДЛ сжигали в полиэтиленовых ампулах, ППДЛ в смеси с бензойной кислотой. После каждого сжигания проводили анализ газообразных продуктов сгорания CO_2 и CO . Точность определения CO_2 0,04% и $\text{CO} - 6 \cdot 10^{-6}$ г. Сгорание соответствовало уравнениям



В опытах по сжиганию ППДЛ количество выделявшегося углекислого газа во всех случаях было на 0,2–0,6% меньше вычисленного по реакции горения полимера, что связано с присутствием в полимере некоторого небольшого количества влаги и остатков инициатора, по-видимому, в форме ZnCl_2 . Наличие металла в полимере было подтверждено эмиссионным спектральным анализом. В связи с этим при расчете величины ΔU , массу полимера, используемого в опыте, определяли по количеству выделившегося CO_2 .

В табл. 5 приведены значения энтальпий сгорания и термодинамические параметры образования ПДЛ и ППДЛ при стандартных T и p , рассчитанные по методике, приведенной в работе [13].

Термодинамические параметры процесса ПДЛ→ППДЛ. В табл. 6 приведены энтальпия, энтропия и энергия Гиббса указанного процесса. Энтальпия полимеризации ΔH_p° при стандартных T и p рассчитана по стандартным энтальпиям сгорания ПДЛ и ППДЛ (табл. 5). Для ряда других температур она вычислена по формуле Кирхгофа. Энтропия полимеризации ΔS_p° найдена по абсолютным значениям энтропий полимера и мономера (табл. 2 и 3). Энергия Гиббса процесса ΔG_p° рассчитана по значениям ΔH_p° и ΔS_p° для него. Как следует из табл. 6, процесс ПДЛ (кII)→ППДЛ (с или в.э) термодинамически запрещен: ΔG_p° всюду положительна. Хотя энтропийный фактор $T\Delta S_p^\circ > 0$, т. е. способствует превращению мономера в полимер, он не компенсирует положительного вклада энтальпии в величину ΔG_p° . Близко к нулю значение ΔG_p° про-

цесса ПДЛ(к1) → ППДЛ (в.э). Процесс полимеризации, в результате которого образуется кристаллический ППДЛ, термодинамически разрешен: ΔG_p° всюду отрицательна. Энтальпия этого процесса также отрицательна, а энтропия принимает как положительные, так и отрицательные значения (знак ее определяется физическим состоянием мономера). Для процесса ПДЛ(ж) → ППДЛ(ж) как энтальпия, так и энтропия положительны. Судя по значению $\Delta H_p^\circ(\text{ж}; \text{ж}) = 3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, 16-членный цикл ПДЛ практически не напряжен.

В заключение выражаем благодарность Т. Г. Кулагиной и Т. А. Быковой, принявшим участие в измерениях теплоемкости мономера и полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеяно А. Н., Фейдлина Р. Х., Белоя В. Н., Карапетян Ш. А., Смолянинова Е. К., Соловьева Н. П., Огородникова Е. А., Васильева Е. И., Захаркин Л. И., Шеежкова Н. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, т. 5, № 4, с. 371.
2. Atooge J. E., Venstrom D. J. J. Food Sci., 1966, v. 31, № 1, p. 118.
3. Лебедев Б. В., Евстропов А. А., Кипарисова Е. Г., Шевелева Н. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 552.
4. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
5. Кирьянов К. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьк. ун-т, 1977. 109 с.
6. Физика и химия твердого состояния органических соединений/Под ред. Пентина Ю. А. М.: Мир, 1967, с. 477.
7. Cuthrie G. B., McCollough J. P. J. Phys. Chem. Solids, 1961, v. 18, № 1, p. 53.
8. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 143.
9. Евстропов А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: НИИ химии при ГГУ, 1981. 205 с.
10. Nielsen J. E. Rev. Scient. Instrum., 1951, v. 22, № 9, p. 690.
11. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 127.
12. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 416.
13. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.

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

Поступила в редакцию
23.II.1982

THERMODYNAMICS OF PENTADECANOLACTONE, OF THE PROCESS OF ITS POLYMERIZATION AND OF FORMED POLYPENTADECANOLACTONE IN THE 0-400 K REGION

Yevstropov A. A., Lebedev B. V., Kiparisoa Ye. G.

Summary

The temperature dependence of heat capacity C_p° , temperatures and enthalpies of physical transitions of pentadecanolactone and polypentadecanolactone in the 0-400 K region and enthalpies of monomer burning at 298.15 K and 101.325 kPa have been measured by calorimetry method with the ~0.2% accuracy. From these data C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ for 0-400 K region; ΔH_f° , ΔH_i° , ΔS_f° and ΔG_f° for standard T and p were calculated. The entropy and difference between enthalpies of glassy and crystalline states of the polymer at 0 K and the zero entropy of supercooled plastic crystals of the monomer were evaluated. ΔH_p° , ΔS_p° and ΔG_p° of the polymerization process in the 0-400 K region were calculated.