

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА *n*-ДИОКСАНОНА, ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИ-*n*-ДИОКСАНОНА В ОБЛАСТИ 0 - 450 К¹

© 1995 г. Б. В. Лебедев*, Т. А. Быкова*, Е. Г. Кипарисова*,
Б. Г. Беленькая**, В. Н. Филатова**

*Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

**Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 23.02.94 г.

В адиабатическом вакуумном и динамическом калориметрах изучена температурная зависимость теплоемкости *n*-диоксанона и поли-*n*-диоксанона в области 5 - 450 К, определены температуры и энталпии физических превращений, выявлены температурные области существования мономера и полимера в тех или иных физических состояниях; в изотермическом калориметре с бомбой измерены энергии сгорания. По полученным экспериментальным данным вычислены термодинамические параметры плавления изученных соединений, параметры стеклования и стеклообразного состояния полимера; термодинамические функции для области 0 - 450 К, а также стандартные энталпии сгорания и термодинамические параметры образования обоих веществ. Результаты измерений и расчетов использовали для вычисления энталпий, энтропий, функций Гиббса реакции полимеризации *n*-диоксанона в массе в поли-*n*-диоксанон в области 0 - 450 К. Выявлены зависимости термодинамических свойств мономера и полимера, а также параметров реакции полимеризации от физических состояний реагентов и температуры при стандартном давлении. Для ряда температур вычислены термодинамические константы полимерно-деполимеризационного равновесия и равновесные концентрации мономера в реакционной смеси мономер \rightleftharpoons полимер. Выявлено, что верхняя предельная температура полимеризации *n*-диоксанона выше температуры начала термической деструкции реагентов.

n-Диоксанон (ДО) – шестичленный и, очевидно, мало напряженный гетероцикл. Он сравнительно легко полимеризуется с раскрытием цикла в поли-*n*-диоксанон (ПДО) – цепочечный полимер, обладающий рядом уникальных свойств в качестве различных хирургических материалов [1 - 3].

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств ДО и ПДО и параметров полимеризации мономера в массе для области 5 - 450 К при стандартном давлении $p = 101.325$ кПа. Поскольку совокупность термодинамических свойств ДО и ПДО, а также термодинамических параметров процесса ДО \longrightarrow ПДО представляет собой, по существу, термодинамические основы технологии синтеза полимера, эти данные представляют интерес прежде всего для исследований по оптимизации условий получения полимера, а также выбора путей его переработки

и практического использования. Интересно выявить факторы, обусловливающие термодинамическую разрешенность полимеризации ДО, а также влияние физических состояний реагентов и температуры на термодинамические параметры полимеризации мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

ДО и ПДО приготовлены в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (Москва). Мономер очищали многократной вакуумной перегонкой над гидридом кальция. Калориметрически, по понижению температуры плавления, в приготовленном таким образом образце ДО суммарное содержание примесей найдено равным 0.53 ± 0.02 мол. %. Примеси не идентифицированы. Полимер получен полимеризацией ДО указанной чистоты в расплаве под влиянием ацетилацетоната циркония в качестве катализатора (1.3×10^{-3} моль/л) при 370 - 400 К. Продолжительность полимеризации ~10 ч. Реакционную

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05368).

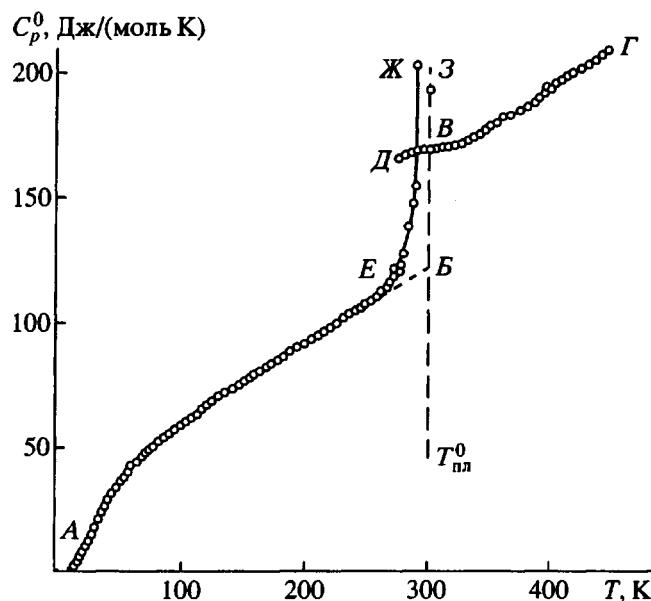


Рис. 1. Теплоемкость *n*-диоксанона; АБ – кристаллический, ВГ – жидкий, ДВ – переохлажденный жидкий, ЕЖЗВ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления; БВ – увеличение молярной теплоемкости при плавлении кристаллов мономера.

смесь охлаждали; для удаления остатков мономера полимер измельчали, помещали в этилацетат и кипятили в течение ~3 ч. Полимер отфильтровывали и высушивали в вакууме при 340 К. По данным элементного анализа для ПДО найдено, %: С 47.51; Н 5.37; О 47.12; вычислено, %: С 47.06; Н 5.92; О 47.02. $\bar{M}_n = 5 \times 10^4$. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор “Дрон-3”), полимер при комнатной температуре частично кристалличен. По нашим калориметрическим данным, степень кристалличности изученного образца полимера $\alpha = 30\%$.

Аппаратура и методика измерений

Для измерения теплоемкости C_p^0 ДО и ПДО в области 5 - 340 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика измерений опубликованы в работах [4, 5]. Там же показано, что калориметр и методика измерений позволяют получить C_p^0 веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью не более 2% при $5 < T < 40$ К и в пределах 0.2% в области 40 - 340 К. Теплоемкость мономера и полимера в интервале 330 - 450 К измеряли в автоматизированном динамическом калориметре, работающем по принципу тройного теплового моста [6, 7]. Этот калориметр позволяет проводить измерения теплоемкости веществ в конденсированном состоянии в

области 130 - 700 К с погрешностью от 1 до 4% при скорости нагревания калориметра с веществом от 3.3×10^{-3} до 1.7×10^{-7} град/с.

Изменение внутренней энергии ΔU_b при сгорании ДО и ПДО измеряли в изотермическом калориметре с бомбой. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [8]. Давление кислорода в бомбе 3×10^3 кПа. Калибровку калориметра проводили по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_b = -26443$ Дж/г), полученной из ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. В результате установлен энергетический эквивалент калориметра $W = 75944 \pm 2$ Дж/Ом – средний результат 10 определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). После каждого сжигания проводили анализ продуктов сгорания на CO_2 и CO . Точность анализа на CO_2 0.04%, чувствительность анализа на CO 6 мг. Надежность работы калориметра проверяли в опытах по определению энталпии сгорания эталонной янтарной кислоты, полученной из ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, значение ΔU_c совпало с паспортным с точностью 0.017%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Массы изученных образцов ДО и ПДО, помещенных в калориметр, 0.9935 и 2.8627 г соответственно. Теплоемкость их составляла от 40 до 50% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Для ДО в 15 сериях, отражающих последовательность измерений, получено 194 экспериментальных значения C_p^0 , для ПДО в 12 сериях – 108. Экспериментальные значения C_p^0 усредняли. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p^0 от соответствующих усредняющих кривых $C_p^0 = f(T)$ не превышало для мономера $\pm 0.35\%$ в интервале 5 - 60 К, $\pm 0.15\%$ в интервале 60 - 260 К и $\pm 0.07\%$ в интервале 260 - 340 К; для полимера $\pm 0.66\%$ в интервале 10 - 60 К, $\pm 0.20\%$ в интервале 60 - 120 и $\pm 0.08\%$ в интервале 120 - 220 К. Все экспериментальные значения C_p^0 и усредняющие кривые для ДО приведены на рис. 1, для ПДО – на рис. 2. Видно, что в изученной области температур мономер существует в кристаллическом, переохлажденном жидком и жидком состояниях. Теплоемкость кристаллов (рис. 1, кривая АЕ) плавно увеличивается с ростом температуры; резкое увеличение теплоемкости и разрыв графика $C_p^0 - T$ в области 265 - 301 К обусловлены плавлением кристаллов (кривая ЕЖЗВ). Теплоемкость жидкости вначале медленно, а затем сравнительно быстро растет с повышением температуры (кривая ВГ). В состоянии переохлажденной жидкости мономер получали ступен-

чным, медленным охлаждением жидкости, при этом удалось измерить ее теплоемкость до температуры, приблизительно на 25 К меньшей $T_{\text{пп}}^0$ ПДО. Попытки более глубокого переохлаждения ПДО заканчивались всякий раз самопроизвольной и полной кристаллизацией, после чего теплоемкость мономера уже описывалась кривой AE . Отметим, что явление переохлаждения весьма характерно для многих органических жидкостей [9].

Теплоемкость ПДО плавно увеличивается с ростом температуры от 0 до 230 К (рис. 2, кривая AU); далее происходит сравнительно резкое увеличение ее в интервале 230 - 310 К, связанное с расстеклованием аморфной части полимера, которое заканчивается при 310 К (кривая UM); в интервале 310 - 325 К C_p^0 вновь лишь плавно и умеренно увеличивается (кривая MC), а затем вновь резко возрастает (кривая CH) из-за начинающегося плавления кристаллической части полимера. Плавление полностью завершается при 435 К. Теплоемкость жидкости плавно увеличивается с повышением температуры (кривая RJ). Штриховые линии LE и BV (экстраполяция) воспроизводят температурные зависимости теплоемкости полимера в высокоэластическом (в. э.) и кристаллическом (к) состояниях в интервале $T_c^0 - T_{\text{пп}}^0$. Обоснования подобных экстраполяций и сделанных при этом допущений для оценки теплоемкости полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях по экспериментальным данным о C_p^0 соответствующих частично кристаллических полимеров подробно описаны в работах [10, 11]. Для оценки значений теплоемкости полимера любой степени кристалличности $C_p^0(\alpha)$ и при любой температуре в интервале между температурами стеклования и плавления, можно использовать уравнение

$$C_p^0(\alpha) = C_p^0(\text{k}) + (1 - \alpha)\Delta C_p^0(T), \quad (1)$$

где $C_p^0(\text{k})$ – теплоемкость полимера в кристаллическом состоянии при температуре T из указанного интервала; $\Delta C_p^0(T) = C_p^0(\text{в. э.}) - C_p^0(\text{k})$ – разность теплоемкостей полимера в высокоэластическом (в. э.) и кристаллическом состояниях; α – степень кристалличности ($0 \leq \alpha \leq 1$). Справедливость этого уравнения впервые была показана Вундерлихом и сотрудниками [12].

Оценка степени кристалличности полимера

Степень кристалличности α ПДО вычислили по уравнению

$$\alpha = 100 [1 - \Delta C_p^0(\alpha)/\Delta C_p^0(\alpha = 0)]. \quad (2)$$

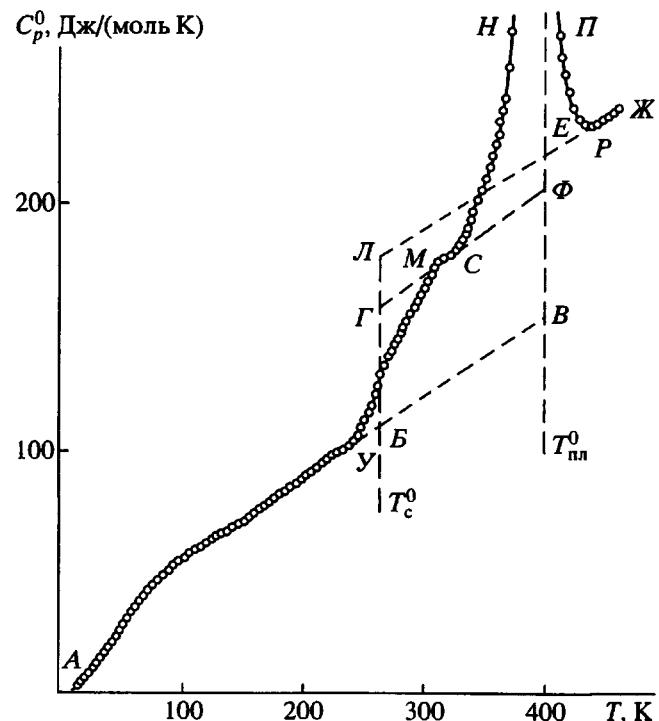


Рис. 2. Теплоемкость поли-*n*-диоксанона: $AUBB$ – кристаллический, AUB – стеклообразный, LE – высокоэластический, ERJ – жидкий; $AUMC$ – теплоемкость полимера 30%-ной кристалличности: AU – аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии, UM – теплоемкость полимера в интервале расстеклования аморфной части полимера, MC – теплоемкость аморфной части полимера в высокоэластическом состоянии; $CHPR$ – кажущаяся теплоемкость полимера в интервале плавления кристаллов; $GMCSF$ – теплоемкость полимера 30%-ной кристаллическости, аморфной части полимера в высокоэластическом состоянии; BL – увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного ПДО, BG – увеличение теплоемкости при расстекловании образца полимера 30%-ной кристаллическости, VE – увеличение теплоемкости при плавлении образца 100%-ной кристаллическости.

Здесь $\Delta C_p^0(\alpha)$ – увеличение теплоемкости при расстекловании полимера степени кристалличности α , $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$ – соответственно полностью аморфного полимера. Численные значения $\Delta C_p^0(\alpha)$ и $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$ для ПДО получили графически: $\Delta C_p^0(\alpha) = 48.2 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ и $\Delta C_p^0(\alpha = 0) = -69.0 \text{ кДж}/(\text{моль К})$ (отрезки BL и VG на рис. 2 соответственно). Температуру стеклования T_c^0 определили также графически, приняв ее равной 265 К – температуре, при которой теплоемкость в интервале стеклования ПДО (230 - 310 К) увеличивается наполовину. Метод описан в

работе [13]. Подставив приведенные значения C_p^0 в уравнение (2), получили $\alpha = 30\%$.

Термодинамические параметры плавления полимера и мономера

Температура $T_{\text{пл}}^0$, энталпия $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и энтропии $\Delta S_{\text{пл}}^0$ плавления, а также увеличения теплоемкости $C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$ при плавлении ДО и ПДО приведены в табл. 1.

Температура плавления мономера получена по данным о термодинамически равновесных температурах тройных точек T_F^S в зависимости от доли расплава F . Экспериментально измерены следующие значения T_F^S для F :

$F:$	0.3036	0.4212	0.4915	0.5366	0.7347
$T_F^S, \text{К:}$	300.98	301.12	301.20	301.24	301.35

График $T_F^S - F$ – прямая, которая в пределах погрешностей измерений T_F^S и F описывается уравнением

$$T_F^S = T_0^S - F^{-1}(T_0^S - T_1^S), \quad (3)$$

где T_0^S и T_1^S – температуры тройных точек ДО 100%-ной чистоты и изученного образца. Их численные значения 301.69 ± 0.05 К и 301.44 ± 0.05 К получены экстраполяцией графика $T_F^S - F^{-1}$ до $F^{-1} = 0$ и $F^{-1} = 1$ соответственно. Полученные значения приняли равными температурам плавления ДО 100%-ной чистоты $T_{\text{пл}}^0$ и изученного образца. Соответствующие обоснования описаны в работах [14, 15]. Практически аналогично определены температура плавления изученного образца полимера (она приведена в табл. 1) и ПДО в идеальном кристаллическом состоянии $T_0^0 = 472$ К. Значения долей расплава полимера F и соответствующие им температуры T_F^0 таковы:

$F:$	0.737	0.751	0.783	0.873	0.942
$T_F^0, \text{К:}$	371.0	375.8	380.7	390.1	399.8

Значения F рассчитаны, исходя из энталпии плавления полимера, его степени кристалличности, температурных зависимостей кажущейся и

нормальной теплоемкости в интервале плавления изученного образца (рис. 2). График T_F^0 от F^{-1} – прямая, экстраполяция которой до T при $F^{-1} = 1$ и $F^{-1} = 0$ приводит к $T_{\text{пл}}^0$ и T_0^0 соответственно.

Энталпия плавления ДО определена в трех опытах методом непрерывного ввода энергии, описанным в работе [11]. Для ПДО она рассчитана как разность интегралов экспериментальной и нормальной температурных зависимостей теплоемкостей полимера в интервале плавления (интегралы по кривым СНПР и СФЕР соответственно). Получили значение $\Delta H_{\text{пл}}^0 (\alpha = 30\%) = 7.4$ кДж/моль. Пересчет на 100%-ную кристалличность делали по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}}^0 (\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^0 (\alpha) / \alpha. \quad (4)$$

Энтропии плавления мономера и полимера вычисляли по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}^0$ по формуле

$$\Delta S_{\text{пл}}^0 (\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^0 (\alpha = 100\%) / T_{\text{пл}}^0. \quad (5)$$

Значения $\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$ получены графически: для ДО отрезок BB' (рис. 1), для ПДО отрезок BE (рис. 2).

Определение суммарного содержания примесей в мономере

Более низкое значение температуры плавления изученного образца ДО по сравнению с ДО 100%-ной чистоты $\Delta T_{\text{пл}}^0 = T_0^0 - T_1^0 = 0.25$ К обусловлено, конечно, наличием примесей X_2 . Расчет X_2 выполнен по уравнениям Россини [15] и Таммана [14]. По Россини:

$$-\ln(1 - X_2) = A \Delta T_{\text{пл}}^0 (1 + B \Delta T_{\text{пл}}^0 + \dots), \quad (6)$$

где $A = \Delta H_{\text{пл}}^0 / R(T_{\text{пл}}^0)^2 = 0.02133$ К $^{-1}$ – первая, а $B = 1/(T_{\text{пл}}^0)^{-1} - \Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0) / 2 \Delta H_{\text{пл}}^0 = 0.00188$ К $^{-1}$ – вторая криоскопические константы ДО. Расчет A и B выполнен по нашим калориметрическим данным (табл. 1). Подставив численные значения

Таблица 1. Термодинамические параметры плавления ДО и ПДО при $p = 101.325$ кПа

Вещество	$T_{\text{пл}}^0, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл}}^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{пл}}^0, \text{Дж/(моль К)}$	$\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0), \text{Дж/(моль К)}$
ДО	301.69 ± 0.05	16.14 ± 0.03	53.50 ± 0.11	46.2
ПДО	400.0 ± 0.5	24.7 ± 0.2	61.8 ± 0.5	67.0

величин в уравнение (6), получили $X_2 = 0.53 \pm \pm 0.02$ мол. %. По Тамману:

$$X_2 = \frac{[Q - \bar{C}_p^0(T_k^0 - T_n^0)m]M}{R(T_{nn}^0)^2} \times \frac{(T_{nn}^0 - T_n^0)(T_{nn}^0 - T_k^0)}{T_k^0 - T_n^0}, \quad (7)$$

где Q – количество энергии, необходимое для нагревания массы m исследуемого вещества от начальной температуры T_n^0 до конечной T_k^0 в области предплавления; \bar{C}_p^0 – среднее значение кажущейся теплоемкости в интервале от T_n^0 до T_k^0 ; M – молярная масса, R – универсальная газовая постоянная. При расчете X_2 ДО использовали следующие численные значения величин: $Q = 619.8$ Дж/моль, $\bar{C}_p^0 = 124.0$ Дж/(моль К), $T_n^0 = 275.0$ К, $T_k^0 = 280.0$ К, $m = 0.9935 \times 10^{-3}$ кг и $M = 102.090$ г/моль, T_{nn}^0 (табл. 1), $R = 8.314$ Дж/(моль К) и получили $X_2 = 0.60 \pm \pm 0.30$ мол. %.

Видно, что оба метода дали совпадающие в пределах погрешностей измерений и расчетов значения X_2 . Это означает, что примеси не образуют твердых растворов с основным веществом.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций зависимости $C_p^0(T)$ ДО и ПДО экстраполировали от 5 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (8)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. Для мономера $n = 6.1$ и $\theta_D = 148.0$ К, для полимера 2.1 и 91.97 соответственно. Уравнение (8) с указанными значениями параметров описывает экспериментальные значения C_p^0 изученных соединений в интервале 5 - 18 К с погрешностью около 1%. При расчете функций принимали, что при $T < 5$ К уравнение (8) воспроизводит значения теплоемкости ДО и ПДО приблизительно с той же погрешностью. Расчет энталпий $H^0(T) - H^0(0)$, энтропий $S^0(T)$ и функций Гиббса $G^0(T) - G^0(0)$ для области 0 - 450 К выполнен по уравнениям

$$H^0(T) - H_k^0(0) = \int_0^{T_{nn}^0} C_p^0(k) dT + \Delta H_{nn}^0 + \int_{T_{nn}^0}^{450 \text{ K}} C_p^0(x) dT, \quad (9)$$

$$H^0(T) - H_c^0(0) = \int_0^{T_c^0} C_p^0(c) dT + \int_{T_c^0}^{T_{nn}^0} C_p^0(\text{в. э.}) dT + \int_{T_{nn}^0}^{450 \text{ K}} C_p^0(x) dT, \quad (10)$$

$$S^0(T) = \int_0^{T_{nn}^0} C_p^0(k) d\ln T + \Delta S_{nn}^0 + \int_{T_{nn}^0}^{450 \text{ K}} C_p^0(x) d\ln T, \quad (11)$$

$$S^0(T) = S_c^0(0) + \int_0^{T_c^0} C_p^0(c) d\ln T + \int_{T_c^0}^{T_{nn}^0} C_p^0(\text{в. э.}) d\ln T + \int_{T_{nn}^0}^{450 \text{ K}} C_p^0(x) d\ln T, \quad (12)$$

$$G^0(T) - H_k^0(0) = [H^0(T) - H_k^0(0)] - TS^0(T), \quad (13)$$

$$G^0(T) - H_c^0(0) = [H^0(T) - H_c^0(0)] - TS^0(T). \quad (14)$$

В уравнениях (9) - (14) $C_p^0(k)$, $C_p^0(c)$, $C_p^0(\text{в. э.})$ и $C_p^0(x)$ – температурные зависимости теплоемкости веществ в кристаллическом (к), стеклообразном (с), высокоэластическом (в. э.) и жидкокристаллическом состояниях; $H_k^0(0)$ и $H_c^0(0)$ – энталпии веществ в стеклообразном и кристаллическом состояниях при 0 К; $S_c^0(0)$ – энтропия вещества в стеклообразном состоянии при 0 К (нулевая или остаточная энтропия). Значение $S_c^0(0)$, необходимое для расчета энтропии ПДО в стеклообразном состоянии (уравнение (12)), а также разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ вычислили по полученным в работе экспериментальным данным по уравнениям

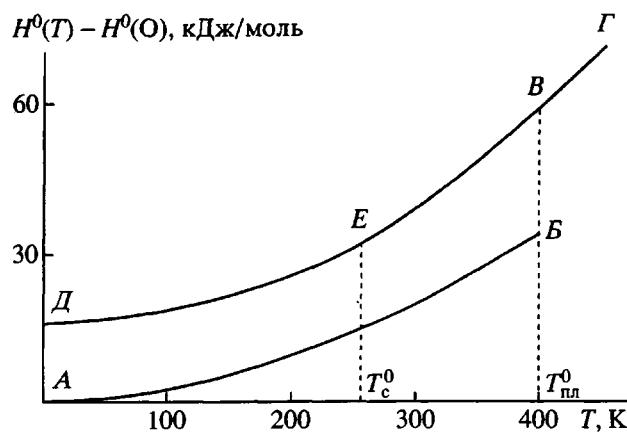


Рис. 3. Энталпийная диаграмма поли-*n*-диоксана: *AB* – энталпия кристаллического полимера, *DE* – стеклообразного, *EB* – высокоэластического, *BG* – жидкого, *BB* – увеличение энталпии при плавлении кристаллического полимера.

$$S_c^0(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^0} [C_p^0(\text{к}) - C_p^0(\text{a})] d\ln T + \Delta S_{\text{пл}}^0, \quad (15)$$

$$H_c^0(0) - H_k^0(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^0} [C_p^0(\text{к}) - C_p^0(\text{а})] dT + \Delta H_{\text{пл}}^0, \quad (16)$$

где $C_p^0(\text{а})$ – температурная зависимость теплоемкости ПДО в стеклообразном состоянии; смысл всех других величин, входящих в уравнения (15) и (16), указан выше. После подстановки численных значений величин получили

$$\begin{aligned} S_c^0(0) &= 34 \text{ Дж/(моль К)} \text{ и } H_c^0(0) - H_k^0(0) = \\ &= 15.6 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Хотя расчеты функций выполнены для области 0 – 450 К, здесь приведены их значения лишь для $T = 298.15 \text{ К}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$ (табл. 2). Однако по запросу авторы могут выслать таблицу значений функций для указанной области температуры.

Энталпийная и энтропийная диаграммы полимера

По результатам расчетов энталпии и энтропии ПДО для различных его физических состояний построены энталпийная (рис. 3) и энтропийная (рис. 4) диаграммы. Обращают на себя внимание весьма существенные различия энталпий и энтропий полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях по сравнению с кристаллическим состоянием. Поскольку C_p^0 ПДО в кристаллическом и стеклообразном состояниях (в области температуры $0 - T_c^0$) в пределах погрешностей измерений одинаковы, при любой температуре из этого интервала $H_c^0(T) - H_k^0(T)$ составляет 15.6 кДж/моль, а энтропия $S_c^0(T) - S_k^0(T) = 34 \text{ Дж/(моль К)}$, т.е. равны значениям $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ и $S_c^0(0)$. В интервале $T_c^0 - T_{\text{пл}}^0$ в связи с резким увеличением теплоемкости полимера при расстекловании ($\Delta C_p^0(T_c^0) = 69 \text{ Дж/(моль К)}$) и сохраняющимся различием $C_p^0(\text{в. э.})$ и $C_p^0(\text{к})$ значения $H_c^0(T) - H_k^0(T)$ и $S_c^0(T) - S_k^0(T)$ систематически увеличиваются, достигая при $T_{\text{пл}}^0$ 24.7 кДж/моль и 61.8 Дж/(моль К) соответственно (отрезки *BB* на рис. 3 и 4).

Разность “нулевых” энталпий составляет 63% от $\Delta H_{\text{пл}}^0$, а “нулевая” энтропия 55%. Из этого ясно, что при точных термодинамических расчетах нельзя пренебрегать значениями $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ и $S_c^0(0)$ полимеров в стеклообразном состоянии. Экстраполяцией кривой *ДВ* до пересечения с *AB* (рис. 4) найдена точка *Ж*, которой соответствует температура Кауцмана [16, 17] $T_2^0 = 164 \text{ К}$. Согласно работе [17], при этой температуре возможен структурный переход стеклообразного полимера к “термодинамически равновесному” аморфному состоянию с минимальной энтропией, равной энтропии кристалла. Прямая экспериментальная проверка существования данного перехода при T_2^0 невозможна из-за больших времен релаксации в этой области (по некоторым оцен-

Таблица 2. Термодинамические функции ДО и ПДО при $T = 298.15 \text{ К}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$

Вещество	Физическое состояние	ΔC_p^0 , Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T)$, Дж/(моль К)	$-(G^0(T) - H^0(0))$, кДж/моль
ДО	к	122.0	21.18	147.7	22.85
ПДО	к	121.5	20.29	138.0	20.85
	в. э.	189.5	22.55	180.0	31.12

кам 10^{14} лет). Однако для многих полимеров установлены интересные соотношения с использованием T_2^0 . Например, известно, что $T_c^0 - T_2^0 \approx 50 - 55$ К, а $T_c^0/T_2^0 = 1.29 \pm 0.14$ [18, 19]. Для ПДО эти соотношения не выполняются: $T_c^0 - T_2^0 = 101$ К, а $T_c^0/T_2^0 = 1.64$. Конфигурационная энтропия стекла $S_{\text{конф}}^0 = 33$ Дж/(моль К), вычисленная по формуле, предложенной в работе [18],

$$S_{\text{конф}}^0 = \int_{T_2^0}^{T_c^0} \Delta C_p^0(T_c^0) d \ln T, \quad (17)$$

близка к $S_c^0(0)$ и составляет основной вклад ее.

Энталпии сгорания и термохимические параметры образования

Сжигание ДО и ПДО проводили в смеси с эталонной бензойной кислотой марки К-2, полученной из ВНИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург). Соотношение масс сжигаемых соединений и бензойной кислоты в опытах было 1 : 1. Результаты опытов приведены в табл. 3. В связи с высокой гигроскопичностью ДО и ПДО все работы с ними старались проводить в условиях, по-возможности исключающих их контакт с влагой воздуха. Однако достичь этого не вполне удалось, и вещества все-таки несколько увлажнялись, поэтому при обработке результатов измерений делали пересчет полученных значений ΔU_b для 100%-ного содержания CO_2 в продуктах сгорания. В последующих расчетах полагали, что сгорание ДО и ПДО было полным и соответствовало уравнениям следующих реакций:

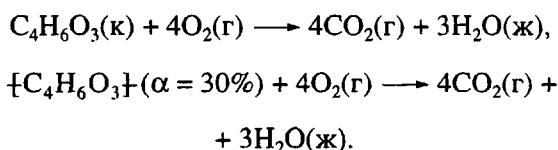


Таблица 3. Данные опытов по определению энергии сгорания ДО и ПДО ($T = 298.15$ К, $p = 3 \times 10^3$ кПа)

Вещество	Физическое состояние	Число опытов	m , г	Q , Дж	$\frac{m(\text{CO}_2)_3}{m(\text{CO}_2)_b} \times 100\%$	$-\Delta \bar{U}_b^p$, кДж/моль
ДО	к	6	0.6434 - 0.7345	25308 - 27284	99.26 - 99.53	1892.5 ± 0.7
ПДО	($\alpha = 30\%$)	5	0.4956 - 0.6849	26832 - 29835	97.90 - 98.71	1859.7 ± 1.5

Примечание. m – масса вещества в опыте; Q – общее количество энергии, выделившееся в отдельном опыте; $m(\text{CO}_2)_3$ и $m(\text{CO}_2)_b$ – массы углекислого газа, найденные в продуктах сгорания и вычисленные по уравнению реакции сгорания; $-\Delta \bar{U}_b^p$ – изменение внутренней энергии при сгорании вещества в условиях калориметрической бомбы при $p = 3 \times 10^3$ кПа; степень кристалличности $\alpha = 30\%$.

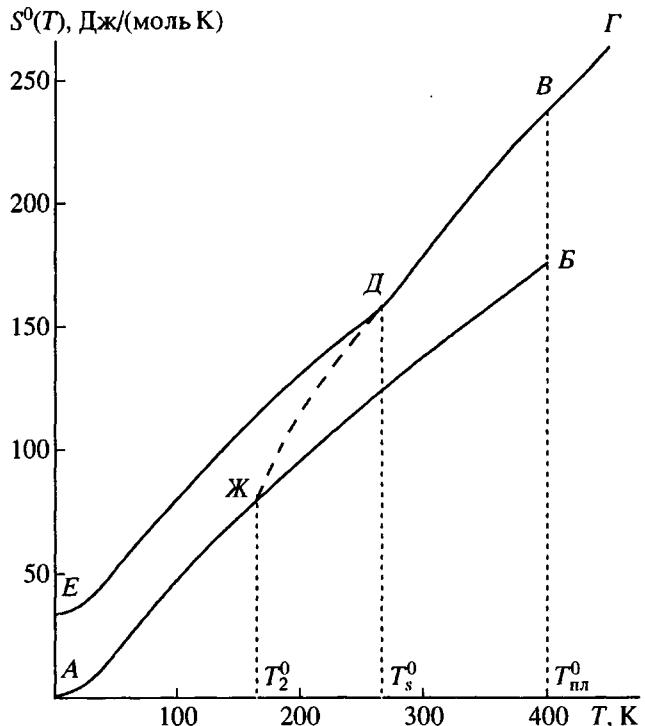


Рис. 4. Энтропийная диаграмма поли-*n*-диоксана: АЖБ – энтропия кристаллического полимера, ЕД – стеклообразного, ЖДВ – высокоэластического, ВГ – жидкого, БВ – увеличение энтропии при плавлении кристаллов полимера; T_2^0 – температура Кауцмана.

В скобках указаны физические состояния исходных веществ и продуктов реакций. Средние энергии сгорания, вычисленные по данным табл. 3, для ДО $\Delta \bar{U}_b^p = -1902.8 \pm 0.7$ кДж/моль, для ПДО ($\alpha = 30\%$) $\Delta \bar{U}_b^p = -1894.0 \pm 1.5$ кДж/моль. При расчете вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, использованной для поджигания веществ, бензойной кислоты и образование раствора HNO_3 . По значениям $\Delta \bar{U}_b^0$ вычислили энталпии сгорания ΔH_c^0

ДО (табл. 4) и ПДО 30%-ной кристалличности $\Delta H_c^0 (\alpha = 30\%) = -1892.2 \pm 1.5$ кДж/моль. Расчет ΔH_c^0 полимера в кристаллическом ($\alpha = 100\%$) и аморфном ($\alpha = 0$) состояниях (табл. 4) выполнен по уравнениям

$$\Delta H_c^0 (\alpha = 100\%) = \Delta H_c^0 (\alpha = 30\%) + (1 - \alpha) \Delta H_{\text{пл}}^0 (298.15 \text{ K}), \quad (18)$$

$$\Delta H_c^0 (\alpha = 0) = \Delta H_c^0 (\alpha = 30\%) - \alpha \Delta H_{\text{пл}}^0 (298.15 \text{ K}), \quad (19)$$

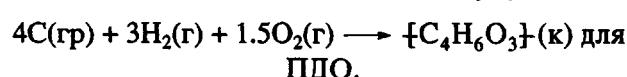
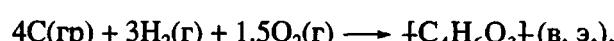
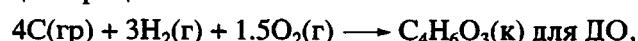
где $\Delta H_{\text{пл}}^0 (298.15 \text{ K}) = 17.2$ кДж/моль – энталпия плавления полимера при $T = 298.15 \text{ K}$, вычисление которой в свою очередь выполнили по формуле Кирхгоффа

$$\Delta H_{\text{пл}}^0 (298.15 \text{ K}) = \Delta H_{\text{пл}}^0 (400 \text{ K}) + \int_{400 \text{ K}}^{298.15} [C_p^0 (\text{в. э.}) - C_p^0 (\text{k})] dT, \quad (20)$$

$\Delta H_{\text{пл}}^0 (400 \text{ K})$ взята из табл. 1, $C_p^0 (\text{в. э.})$ и $C_p^0 (\text{k})$ – зависимости $C_p^0 = f(T)$ – кривые ЛЕ и БВ соответственно (рис. 2).

По значениям ΔH_c^0 мономера и полимера, их энтропиям (табл. 2), а также энталпиям образо-

вания жидкой воды, газообразной двуокиси углерода и энтропиям элементов С(гр), Н₂(г) и О₂(г) [20] вычислили энталпии, энтропии и функции Гиббса образования ДО и ПДО (табл. 4). Значения полученных величин соответствуют следующим процессам:



В скобках указаны физические состояния реагентов: гр – графит, г – газ, ж – жидкость, к – кристалл; в. э. – высокоэластичный.

Термодинамические параметры полимеризации

Энталпия ΔH_n^0 энтропия ΔS_n^0 и функция Гиббса ΔG_n^0 полимеризации ДО и ПДО, протекающей по схеме

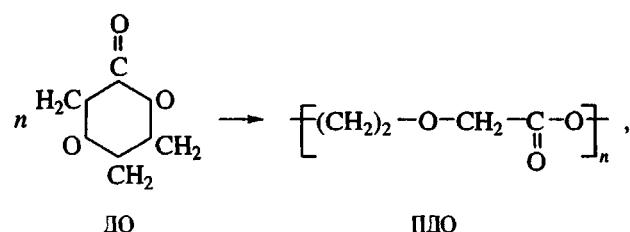


Таблица 4. Энталпия сгорания ΔH_c^0 , энталпия ΔH_f^0 , энтропия ΔS_f^0 и функция Гиббса ΔG_f образования ДО и ПДО при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$

Вещество	Физическое состояние	$-\Delta H_c^0$, кДж/моль	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	$-\Delta S_f^0$, Дж/(моль К)	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
ДО	к	1901.3 ± 0.7	530.1 ± 0.7	574.3 ± 1.1	358.9 ± 1.0
	к	1880.1 ± 1.5	551.3 ± 1.5	584.0 ± 1.2	377.2 ± 1.9
	в. э.	1897.3 ± 1.5	534.1 ± 1.5	542.0 ± 1.3	372.5 ± 1.9

Таблица 5. Термодинамические параметры полимеризации *n*-диоксанона в массе при $p = 101.325 \text{ кПа}$

$T, \text{К}$	Физические состояния мономера и полимера	$-\Delta H_n^0$, кДж/моль	$-\Delta S_n^0$, Дж/моль К	$-\Delta G_n^0$, кДж/моль
0	к; к	20	0	20
0	к; с	5	-34	5
100	к; к	21	6	20
100	к; с	6	-28	9
200	к; к	21	9	19
200	к; с	6	-25	11
298.15	к; к	21	10	18
298.15	к; в. э.	4	-32	6
400	ж; ж	17	13	12
450	ж; ж	15	10	11

представлены в табл. 5. Энталпии полимеризации кристаллического ДО в ПДО в кристаллическом и высокоэластическом состояниях при $T = 298.15$ К вычислены по энталпиям образования реагентов (табл. 4). Для других температур $\Delta H_n^0(T)$ рассчитана по формуле Кирхгоффа

$$\begin{aligned} \Delta H_n^0(T) &= \Delta H_n^0(298.15 \text{ K}) + \\ &+ \int_{298.15 \text{ K}}^T [C_p^0(\text{ПДО}) - C_p^0(\text{ДО})] dT + \quad (21) \\ &+ [\Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ПДО}) - \Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ДО})], \end{aligned}$$

где $C_p^0(\text{ПДО})$ и $C_p^0(\text{ДО})$ – температурные зависимости теплоемкости полимера и мономера в изученной области температуры, а $\Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ПДО})$ и $\Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ДО})$ – энталпии плавления. Энтропии полимеризации рассчитаны по абсолютным значениям энтропий полимера и мономера для соответствующих температур

$$\Delta S_n^0(T) = S_{\text{ПДО}}^0(T) - S_{\text{ДО}}^0(T). \quad (22)$$

Функция Гиббса вычислена по значениям энталпий и энтропий полимеризации

$$\Delta G_n^0 = \Delta H_n^0 - T \Delta S_n^0. \quad (23)$$

Во всей изученной области температуры $\Delta G_n^0 < 0$. Это означает, что процесс полимеризации всюду термодинамически разрешен, а образующийся ПДО термодинамически устойчив в отношении деполимеризации.

На значения ΔG_n^0 сильно влияют физические состояния реагентов: $|\Delta G_n^0|$ для процесса $\text{ДО(к)} \rightarrow \text{ПДО(к)}$ в несколько раз больше, чем для процесса $\text{ДО(к)} \rightarrow \text{ПДО(с или в. э.)}$. Это в свою очередь обуславливает большое различие равновесных концентраций мономера $[M]_e^0$ в реакционной смеси при одинаковых физических условиях. Например, при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа для процессов $\text{ДО(к)} \rightarrow \text{ПДО(к)}$ $[\text{ДО}]_e^0 = 7.0 \times 10^{-4}$ моль/л, а для $\text{ДО(к)} \rightarrow \text{ПДО(в. э.)}$ $[\text{ДО}]_e^0 = 8.1 \times 10^{-2}$ моль/л, при $T = 400$ К для процесса $\text{ДО(ж)} \rightarrow \text{ПДО(ж)}$ соответственно $[\text{ДО}]_e^0$ равны 2.7×10^{-3} и 5.3×10^{-3} моль/л. Значения $[\text{ДО}]_e^0$ вычислены по данным о ΔG_n^0 при соответствующих температурах (табл. 5) по уравнению

$$[\text{ДО}]_e^0 = \exp(\Delta G_n^0 / RT). \quad (24)$$

Равновесную концентрацию полимера в реакционной смеси можно вычислить по формуле

$$[\text{ПДО}]_e^0 = 1 - \exp(\Delta G_n^0 / RT). \quad (25)$$

Принимая во внимание значения $[\text{ДО}]_e^0$, вычисленные для температур 400 - 450 К, при которых реально проводится полимеризация ДО, можно сделать вывод о практическом полном смещении равновесия в сторону образования ПДО. Ясно, что наличие мономера, количество которого при этих условиях превышает $[M]_e^0$, обусловлено не термодинамическими, а кинетическими причинами – неполной полимеризацией. Энталпия полимеризации всюду отрицательна. Основной вклад в ΔH_n^0 вносит энергия напряжения E_n цикла, высвобождающаяся при его раскрытии. Значение $E_n \approx -\Delta H_n^0$ для процесса полимеризации жидкого мономера в жидкий полимер [21]. Получилось, что для ДО $E_n \approx 16$ кДж/моль. При полимеризации ДО(к) \rightarrow ПДО(к) к E_n добавляется вклад, обусловленный различием энталпий кристаллизации (плавления) реагентов, который изменяется в зависимости от температуры из-за различия теплоемкостей мономера и полимера. Вместе с различием в энталпиях нагревания это составляет 5 - 6 кДж/моль и приводит к $\Delta H_n^0(\text{к; к}) = -(20 - 21)$ кДж/моль. Энталпия процесса ДО(к) \rightarrow ПДО(с) $\Delta H_n^0 = (5 - 6)$ кДж/моль. Такое сильное снижение ΔH_n^0 связано с увеличением энталпии аморфного полимера по сравнению с кристаллическим, например, $H_a^0(200 \text{ K}) - H_a^0(200 \text{ K}) \approx 16$ кДж/моль. Видно, что этот фактор практически нацелен компенсирует вклад E_n в ΔH_n^0 , а отрицательное значение ΔH_n^0 обусловлено лишь вкладом энергии неравновесной кристаллизации мономера при соответствующих $T < \Delta T_{\text{пл}}^0$ (ДО).

Энтропии полимеризации $\text{ДО(к)} \rightarrow \text{ПДО(с)}$ всюду положительны и значения их обусловлены в основном $S_c^0(0)$. Энтропийный фактор $T \Delta S_n^0$ в этом случае также положителен и благоприятствует убыткам ΔG_n^0 вместе с $\Delta H_n^0 < 0$. Для процессов $\text{ДО(к)} \rightarrow \text{ПДО(к)}$ и $\text{ДО(ж)} \rightarrow \text{ПДО(ж)}$ $\Delta S_n^0 < 0$, а значения их невелики, однако при повышенных температурах энтропийный вклад составляет ~ 5 кДж/моль, обуславливая соответствующее снижение $|\Delta G_n^0|$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность Т.Г. Кулагиной и А.А. Черемухиной за измерение теплоемкости ПДО в области 10 - 330 К, В.Г. Васильеву за измерение теплоемкости ДО и ПДО в области 330 - 450 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. USA. 1968. № 3.391.126.
2. Pat. USA. 1977. № 4.052.988.
3. Pat USA. 1987. № 4.649.921.
4. Gorbunova V.G., Medvedev V.A., Rybkin N.P., Sorkin E.L. // Inter. Symp. on Calorimetry and Chem. Thermodyn. Moscow, 1991. P. 226.
5. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
6. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermo-chim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
7. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 63.
9. Кобеко П.П. // Аморфные вещества. Л.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 5.
10. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Учебное пособие. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1989.
11. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 416.
12. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. С. 150.
13. Wunderlich B., Baur H. Heat Capacities of Linear High Polymers. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1970.
14. Prud'Homme J., Prud'Homme R.E. // Synthese et caractérisation de macromolecules. Canada, Montreal: Le Presse de l'Université de Montréal, 1981. P. 154.
15. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
16. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1967. С. 94, 161.
17. Ростиашвили В.Г., Иржаг В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. С. 37.
18. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
19. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
20. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
21. Dainton F.S., Ivin K.J. // Quart. Rev. London Chem. Soc. 1958. V. 12. № 1. P. 61.
22. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.

Thermodynamics of *n*-Dioxanone, Polymerization Reaction, and Poly-*n*-dioxanone at 0 - 450 K¹

B. V. Lebedev*, T. A. Bykova*, E. G. Kiparisova*, B. G. Belen'kaya**, and V. N. Filatova**

*Research Institute of Chemistry, Niznii Novgorod State University, pr. Gagarina, 23/5, Niznii Novgorod, 603600 Russia

**Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – Temperature dependences of heat capacities of *n*-dioxanone and poly-*n*-dioxanone in the temperature interval 5 - 450 K were investigated with the help of adiabatic and dynamic calorimetry. The temperatures and enthalpies of transitions between different physical states were determined. Temperature regions corresponding to various physical states of the monomer and the polymer were found. Combustion energies were measured with the help of isothermal calorimeter equipped with a calorimetric bomb. The results of termine a number of thermodynamic characteristic of the compounds under investigation. These include parameters of melting; parameters of glass transition and those of the glass state of the polymer formed; thermodynamic functions over the temperature interval from 0 to 450 K; standard combustion enthalpies and thermodynamic parameters of formation for both compounds. The experimental data, combined with the results of theoretical analysis, were used to find other thermodynamic parameters of the process of bulk polymerization of *n*-dioxanone into poly-*n*-dioxanone at 0 - 450 K: enthalpies, entropies, and Gibbs' functions. The effect of physical states of the reagents and polymerization temperature on the thermodynamic properties of the monomer and polymer and on the parameters of polymerization reaction at standard pressure were analyzed. Thermodynamic parameters characterizing polymerization-depolymerization equilibrium and equilibrium concentrations of the monomer in monomer ⇌ polymer reaction mixture were determined for several different temperatures. It was established that the upper limiting temperature for the polymerization of *n*-dioxanone is higher than the temperature at which thermal destruction of the reagents begins.

¹ This work was supported by the Russian Fund of Fundamental Research, project no. 93-03-05368