

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТОНОВ

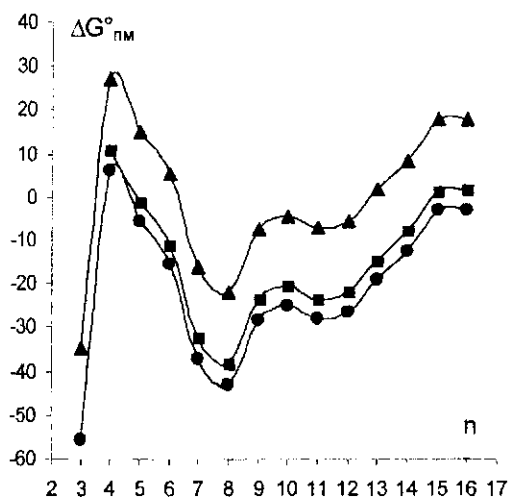
Степурко Е.Н., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Проведен термодинамический анализ реакций полимеризации метилзамещенных лактонов с рассмотрением влияния введения метильного заместителя в различное положение цикла лактона по отношению к сложноэфирной группе в сопоставлении с процессами полимеризации незамещенных лактонов с соответствующим размером цикла.

Получены термодинамические характеристики и константы равновесия процессов полимеризации при 298.15 К незамещенных жидких лактонов с числом атомов в цикле от 4 до 16 и с метильными заместителями в α - и β -положениях по отношению к алкоксильному кислороду цикла. Термодинамические параметры процессов полимеризации лактонов определялись на основе соответствующих величин для мономеров и полимеров, найденные с использованием разработанных аддитивных методик определения термодинамических свойств мономеров в жидком состоянии и полимеров в различных физических состояниях в расчете на их единичные звенья.

На рисунке представлен график зависимости величин энергий Гиббса полимеризации незамещенных и метилзамещенных лактонов в частично кристаллический полимер (степень кристалличности для всех полилактонов принята равной 70%) от числа атомов углерода в цикле.



● - незамещенные лактоны;
▲ и ■ - лактоны с метильными заместителями в α - и β -положениях по отношению к алкоксильному кислороду цикла, соответственно
Рисунок - Зависимость $\Delta G_{\text{пм}}^{\circ}$ лактонов от числа атомов углерода в цикле

Из проведенного анализа следует, что при 298.15 К изменение энергии Гиббса реакции полимеризации жидких незамещенных 4-, 6-17-членных лактонов принимает отрицательные значения. Образование кристаллических полимеров термодинамически более благоприятно.

Введение метильного заместителя в цикл лактона в β -положение по отношению к алкоксильному кислороду цикла вследствие увеличения энтальпии и уменьшения энтропии полимеризации приводит к незначительному увеличению величины изменения энергии Гиббса реакций полимеризации по сравнению с полимеризацией незамещенных мономеров. Введение метильного заместителя в α -положение по отношению к алкоксильной группе в цикле лактонов заметно увеличивают абсолютные величины изменений энергий Гиббса процесса полимеризации: для 5-7-, 14-17-членных циклов $\Delta G_{\text{пм}}^{\circ}$ приобретают положительные значения.