

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА DL- и LL-ЛАКТИДОВ

Е.Н. Степурко^а, П.Н. Писарев^а, Г.Н. Роганов^а, В.Н. Емельяненко^б, С.П. Веревкин^б^аМогилевский государственный университет продовольствия

г. Могилев, Республика Беларусь

^бУниверситет города Росток

г. Росток, Германия

Лактид (1,4-диоксан-2,5-дион) – внутренний циклический эфир молочной кислоты, преимущественно использующиеся для получения полилактида – биоразлагаемого полимера, обладающего комплексом свойств, необходимых для производства волокон, пленок и пластиков с заданными характеристиками.

Методом калориметрии сгорания в модифицированном калориметре В-08МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой определены величины энтальпий сгорания и образования DL-лактида и LL-лактида ($\Delta_f H_m^\circ$ (кр, 298.15 К) = -793.4 ± 1.4 и -793.1 ± 1.3 кДж·моль⁻¹, соответственно). Полученные величины для кристаллического DL-лактида хорошо согласуются с литературными значениями. Данные для LL-лактида, напротив, значительно отличаются от литературных. Надежность полученных нами величин была подтверждена с помощью аддитивных и квантово-химических методов. Методом переноса впервые измерены давления паров и величины энтальпий сублимации DL- и LL-лактоидов ($\Delta_{cr}^s H_m$ (298.15 К) = 91.6 ± 0.4 и 86.2 ± 0.4 кДж·моль⁻¹).

С помощью квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311++G(3df,3pd), G3MP2) определены равновесные структуры, совокупности фундаментальных колебаний, моментов инерции и полных энергий наиболее устойчивых конформеров лактидов. По результатам расчета установлено, что LL- лактид представлен двумя устойчивыми конформерами – ee и aa – с метильными группами в экваториальном и аксиальном положениях, соответственно, DL-лактоид представлен парой устойчивых зеркально-изомерных конформеров – ea.

Совокупность фундаментальных колебаний была сформирована на основе имеющихся экспериментальных колебательных спектров лактидов и сопоставления их с расчетами ab initio.

По молекулярным и спектральным данным методами статистической термодинамики выполнены расчеты термодинамических функций лактидов в температурном интервале 0-1500 К для состояния идеального газа. При определении термодинамических свойств лактонов учтено смешение стереоизомерных форм. Расчеты согласованы с экспериментальными величинами энтропий при 298.15 К.

На основании полученной информации и данных о полимере выполнен термодинамический анализ процесса полимеризации DL-лактида в температурном интервале 100-400 К, который показал термодинамическую разрешенность полимеризации DL-лактида во всем интервале рассматриваемых температур. Оценена предельная температура полимеризации $T_{пред} \approx 398$ К, которая практически совпадает с температурой разложения полимера (400 К по литературным данным).