

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547,1.186

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИМА

© 2021 г. П. Е. Горюнова^а, Н. В. Абарбанель^а, Н. Н. Смирнова^а, А. В. Маркин^{а,*}, А. В. Князев^а,
О. Н. Голодков^б, Д. В. Анохин^б

^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижегород, Россия

^б Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

*e-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 15.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Впервые методом калориметрии сгорания определена энергия сгорания полиэтиленоксиима. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования частично кристаллического полимера при $T = 298.15$ К, а также термодинамические характеристики его синтеза в области 298.15–400 К.

Ключевые слова: полиэтиленоксим, калориметрия сгорания, энергия сгорания, энтальпия сгорания, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044453721100083

Разнообразие областей применения полиоксисимов обусловлено наличием в их структурах реакционноспособной функциональной группы ($=N-OH$) [1]. Подобное строение позволяет проводить химическую модификацию полимера и образовывать комплексы с большим числом металлов, что способствует использованию полиоксисимов в качестве составных компонентов в радиоиммунной диагностике, производстве вакцин [2–4] и антибактериальных средств [5, 6], в качестве флокулянтов, сорбентов тяжелых металлов, селективных мембран и катализаторов, а также созданию на их основе новых медико-биологических полимеров [7–10].

Полиоксисимы могут быть получены полимеризацией мономеров, содержащих оксимную группу, или реакцией оксимирования полимеров и сополимеров, содержащих карбонильные группы (например, поликетонов) [11]. Общность реакции оксимирования и высокая степень конверсии карбонильных групп позволяют рассматривать этот способ как один из наиболее эффективных синтетических путей получения полиоксисимов, а также ценных биологических соединений на их основе [12–14].

Несмотря на многочисленные перспективы использования полиоксисимов, комплексное изучение их термодинамических свойств практически не проводилось. В литературе имеются работы, посвященные производным соединениям данного ряда, например, полиолефиноксисимам

[11, 15], неамфифильным гиперразветвленным полиоксисимам [16, 17]. Целью настоящей работы является определение энтальпии сгорания полиэтиленоксиима, вычисление термодинамических характеристик его образования при $T = 298.15$ К и термодинамических параметров синтеза для области 298.15–400 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца

Исследуемый полиэтиленоксим (ПЭО) $[C_3H_5NO]$ был получен по реакции оксимирования сополимеров монооксида углерода с этиленом в соответствии со схемой 1.

Состав и структура ПЭО были подтверждены методами ЯМР-спектроскопии (*AVANCE III Bruker BioSpin*), ИК-спектроскопии (*Perkin Elmer FT-IR*) и элементного анализа. Отсутствие сигналов в спектрах ИК (1703–1715 cm^{-1}) и ЯМР ^{13}C (δ 210–213), относящихся к кетогруппе исходного поликетона, и наличие сигналов оксимной груп-

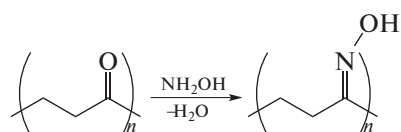


Схема 1. Получение полиэтиленоксиима.

пы в полученном полимере указывают на полную конверсию кетогруппы в оксимную [18].

Молекулярно-массовые характеристики ПЭО ($M_n = 5900$, PDI = 1.6) определяли методом гелепроникающей хроматографии с использованием хроматографической системы GPCV2000 (Waters), дополнительно оснащенной детектором светорассеяния DAWN HELEOS II (Wyatt Technology) с колонкой PLgel 5 мкм MIXED-C при $T = 313$ К. В качестве элюента использовали гексафторизопропанол со скоростью потока 1 мл мин⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ ПЭО проводили на дифрактометре XENOCs с генератором GeniX (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54$ Å). Установлено, что исследуемое соединение представляет собой частично кристаллический полимер.

Аппаратура и методика измерений

Энтальпию сгорания ПЭО определяли в усовершенствованном изотермическом калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой. Калориметр, вспомогательный аппарат и методика были описаны ранее в литературе [19, 20].

Калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $M = 122.1213$ г/моль, $\rho = 1.320$ г/см³, $\Delta_c U = -26460.0$ Дж/г). Результаты калибровки были использованы для определения энергетического эквивалента калориметра $W = 14805 \pm 3$ Дж/К с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%. Надежность работы калориметра проверялась сжиганием эталонного образца янтарной кислоты [21].

Образец исследуемого ПЭО помещали в самоуплотняющийся сосуд из стали – калориметрическую бомбу, снабженную двумя вентилями (для впуска кислорода и выпуска газообразных продуктов сгорания). Внутренний объем бомбы – 300 см³, давление кислорода в бомбе – 3×10^3 кПа (30 атм) [22, 23]. Масса калориметрического сосуда устанавливалась с точностью 0.5×10^{-4} кг. Для зажигания образца, помещенного в бомбу, применяли проволоку из платины, концы которой присоединены к электродам бомбы. Энергия поджига во всех экспериментах (при калибровке и с образцом) была постоянной (5.7 ± 0.1) Дж. Во всех экспериментах температуру водяной оболочки калориметра поддерживали постоянной в пределах $\pm(1 \times 10^{-4})$ К.

В качестве вспомогательного вещества в экспериментах использовался парафин, что необходимо для более интенсивного подъема температуры в процессе сгорания, а также для придания образцам компактной формы (во избежание образования сажи). Масса и энергия сгорания

всех участвующих в процессе материалов определялись в серии предварительных измерений в условиях калориметрической бомбы. Полученные значения энергии сгорания хлопчатобумажной нити [$\text{CH}_{1.686}\text{O}_{0.843}$], парафина [$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$] соответствуют определенным ранее в работе [24] и составляют $\Delta_c U_{(x,H)} = -(16736.0 \pm 11.1)$ Дж/г, $\Delta_c U_{(\text{пар})} = -(46744 \pm 8)$ Дж/г соответственно.

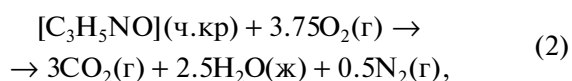
Для количественного определения образовавшейся во время сжигания азотной кислоты использовали 0.1 н. раствор гидроксида натрия. Поправка принимает значение $\Delta_r U_{(\text{HNO}_3)} = -59.7$ кДж/моль и соответствует реакции [24]:



Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание CO_2 (0.9998 ± 0.0002), по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Следует отметить, что образование окиси углерода и сажи в бомбе не наблюдалось ни в одном эксперименте. Этот результат свидетельствует о полноте сгорания и подтверждает высокую чистоту исследуемых веществ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергию сгорания ПЭО при $T = 298.15$ К рассчитывали как среднюю величину из результатов шести опытов. Расчет проводили для следующей реакции сгорания:



где (ч.кр) – частично кристаллическое состояние образца.

Результаты экспериментов по сжиганию ПЭО приведены в табл. 1. Стандартная энтальпия сгорания образца ПЭО соответствует энтальпии реакции (2) при стандартном давлении и температуре $T = 298.15$ К. Соответствующая неопределенность была представлена в виде стандартного отклонения от среднего значения.

Исходя из значения $\Delta_c U$, молярной массы элементарного звена ПЭО ($M = 71.079$ г/моль), с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитали стандартные величины $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ для реакции сгорания ПЭО

$$\Delta_c U^\circ(298.15, [\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}], \text{ч.кр}) = 1776.5 \pm 2.5 \text{ кДж/моль.}$$

По полученным экспериментальным значениям $\Delta_c H^\circ$ определили энтальпию образования $\Delta_f H^\circ$ ПЭО при $T = 298.15$ К. Необходимые для расчетов значения стандартной энтальпии образования жидкой воды (-285.830 ± 0.42 кДж/моль) и газообраз-

Таблица 1. Результаты опытов по определению энергии сгорания полиэтиленоксида при $T = 298.15$ К

Параметр	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6
m , г	0.12340	0.17505	0.20867	0.16168	0.17838	0.16485
$m_{\text{(пар)}}$, г	0.69679	0.69489	0.69413	0.69293	0.69355	0.695874
$m_{\text{(х.н.)}}$, г	0.00276	0.00220	0.00218	0.00211	0.00220	0.00223
W , Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
ΔT , К	2.41287	2.49248	2.54675	2.46317	2.49435	2.47804
$-\Delta_c U$, Дж	35722.5	36901.2	37704.6	36467.2	36928.9	36687.4
$-\Delta_c U_{\text{(пар)}}$, Дж	32569.9	32481.6	32446.1	32390.0	32418.9	32527.7
$-\Delta_c U_{\text{(х.н.)}}$, Дж	46.2	36.8	36.5	35.3	36.8	37.2
$-\Delta_f U_{\text{(HNO}_3\text{)}}$, Дж	14.06	6.44	5.86	6.44	7.03	7.61
$-\Delta_c U^\circ$, Дж/г	25059.8	25000.4	24997.2	24959.7	25037.1	24961.3

* Обозначения: m – масса сжигаемого вещества; W – энергетический эквивалент калориметра; ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U$ – изменение энергии для изотермической реакции сгорания в условиях калориметрической бомбы; $\Delta_c U_{\text{(пар)}}$, $\Delta_c U_{\text{(х.н.)}}$, $\Delta_f U_{\text{(HNO}_3\text{)}}$ – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити и энергию образования водного раствора HNO_3 соответственно; $\Delta_c U^\circ$ – энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям.

Таблица 2. Стандартные термодинамические параметры синтеза полиэтиленоксида

T , К	Физическое состояние				$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К·моль)	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
	$[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}]$	H_2O	NH_2OH	$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}]$			
298.15	кр	ж	кр	ч.кр	71	–23	78
298.15	кр	ж	г	ч.кр	119	145	76
350	кр	ж	г	ч.кр	117	146	65
400	кр	г	г	ч.кр	75	42	58

ного диоксида углерода (-393.51 ± 0.13 кДж/моль) взяты из справочников [25, 26].

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ(298.15, [\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}], \text{ч.кр}) &= \\ &= -1777.6 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298.15, [\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}], \text{ч.кр}) &= \\ &= -117.5 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

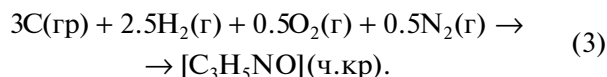
Энтродия образования ПЭО рассчитана по полученному ранее [27] значению энтропии нагревания исследуемого образца с учетом нулевой энтропии и абсолютных энтропий соответствующих простых веществ С(графит), $\text{H}_2(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$ при $T = 298.15$ К [26].

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(298.15, [\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}], \text{ч.кр}) &= \\ &= -349.4 \pm 0.6 \text{ Дж/(К моль)}, \end{aligned}$$

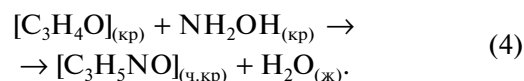
$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(298.15, [\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}], \text{ч.кр}) &= \\ &= 13.33 \pm 2.2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартную функцию Гиббса образования при $T = 298.15$ К вычисляли по уравнению Гибб-

са–Гельмгольца. Полученные значения соответствуют уравнению реакции:



На основании полученных данных рассчитаны стандартные энтальпии, энтропии и функции Гиббса поликонденсации полиэтиленкетона (СОЭ) с гидроксиламином NH_2OH в области температур 298.15–400 К (табл. 2). Принимали, что процесс описывается уравнением:



Энтальпия синтеза $\Delta_f H^\circ$ при 298.15 К и стандартном давлении вычислена по энтальпиям образования изученного в данной работе ПЭО, соответствующего СОЭ [28], жидкой воды [26] и кристаллического гидроксиламина NH_2OH [25].

Энтропии реакции ($\Delta_f S^\circ$) рассчитали по абсолютным энтропиям H_2O [26], H_2NOH [25], СОЭ [28] и ПЭО; функцию Гиббса полимеризации – по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ при соответствующих

температурах. Погрешность приведенных в табл. 2 значений $\Delta_r H^\circ$ составляет 1–2%, $\Delta_r S^\circ$ находится в пределах 1% и $\Delta_r G^\circ$ – около 2%.

Из полученных результатов видно, что равновесие процесса получения ПЭО из СОЭ и гидроксиламина NH_2OH в массе практически полностью смещено в сторону образования изученного ПЭО: $\Delta_r G^\circ < 0$, и образующийся полимер термодинамически стабилен по отношению к СОЭ [29].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание проект № 0729-2020-0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeng W., Jackson D.C., Murray J. et al // Vaccine. 2000. V. 18. P. 1031.
2. Rose K., Zeng W., Brown L.E., Jackson D.C. // Molecular Immunology. 1995. V. 32. P. 1031.
3. Dejaegher Y., Kuz'menok N.M., Zvonok A.M., De Kimpe N. // Chemical Reviews. 2002. V. 102. P. 29.
4. Ratkovic A., Pavlovic K., Baric D. et al // J. of Molecular Structure. 2020. V. 1200. P. 127149.
5. Goldcamp M.J., Robison S.E., Krause Bauer J.A., Baldwin M.J. // Inorganic Chemistry. 2002. V. 41. P. 2307.
6. Korolev G.V., Bubnova M.L. // Polymer Science Ser. C 49. 2007. V. 332. P. 332.
7. Lu S.Y., Paton R.M., Green M.J., Lucy A.R. // European Polymer J. 1996. V. 32. P. 1285.
8. Xu M., Han X., Hua D. // Journal of Materials Chemistry. 2017. V. 24. P. 12278.
9. Thorat K., Pandey S., Chandrashekarappa S., Vavilthota N. et al. // Science Advances. 2018. V. 4. P. 1780.
10. Wang X., Chen L., Wang L., Fan Q. et al // Science China Chemistry. 2019. V. 62. P. 933–967.
11. Antonik L.M., Khabibulina A.G. // Polymer Science Ser. C. 2004. V. 46. P. 2172.
12. Aiswaryakumari K., Sreekumar K. // Journal of Applied Polymer Science. 1996. V. 59. P. 2039.
13. Masuda S., Nakabayashi I., Ota T., Takemoto K. // Polymer Journal. 1979. V. 11. P. 641.
14. Andrianov A.K., Osinkin Yu.A., Igonin V.E., Plate N.A. // Polymer Science U.S.S.R. 1991. V. 33. P. 1006.
15. Хабидулина А.Г., Антоник Л.М., Вакульская Т.Н., Воронков М.Г. // Докл. академии наук. 2002. Т. 385. № 5. С. 641.
16. Jin Y., Song L., Wang D., Qiu F. et al. // Soft Matter. 2012. V. 8. № 39. P. 10017.
17. Chen Z., Jia M., Zhang Z., Liang F. // Crystal Growth & Design. 2010. V. 10. P. 4806.
18. Golodkov O.N., Belov G.P. // Rus. Chem. Bulletin. 2013. V. 62. P. 2624.
19. Lebedev B.V., Kiparisova E.G. // Rus. J. of Phys. Chem. 1996. V. 70. P. 1351.
20. Lebedev B.V., Kulagina T.G., Smirnova N.N., Markin A.V. et al. // Macromolecular Chemistry and Physics. 2004. V. 205. P. 230.
21. Vanderzee C.E., Mansson M., Sunner S. // J. of Chem. Thermodynamics. 1972. V. 4. P. 533.
22. Washburn E.W. // J. of Research of the National Institute of Standards and Technology. 1935. V. 10. P. 525.
23. Westrum E.F. Presentation of Combustion Data in the Primary Literature, in: S. Sunner, M. Månsson (Eds.) // Combustion Calorimetry, Pergamon Press, Oxford. 1979. Chapter 7.
24. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry, Interscience, New York. 1956. P. 75.
25. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1981, Вып. I–X.
26. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties // J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (Suppl. no. 2) 1982.
27. Smirnova N.N., Markin A.V., Abarbanel N.V. et al. // J. of Chem. Thermodynamics. 2021. V. 159. P. 106475.
28. Смирнова Н.Н., Никущенко Л.В., Цветкова Л.Я. и др. // Вестн. Нижегородского ун-та. 2010. № 4. С. 86.
29. Lebedev B.V. // Thermochemica Acta. 1997. V. 297. № 1–2. P. 143.