

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:541.64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ (1-(ГИДРОКСИИМИНО)-2-ФЕНИЛТРИМЕТИЛЕНА) В ОБЛАСТИ $T \rightarrow 0$ ДО 460 К

© 2021 г. Н. Н. Смирнова^a, А. В. Маркин^{a,*}, Н. В. Абарбанель^a, С. С. Сологубов^a,
О. Н. Голодков^b, Д. В. Анохин^b, Е. О. Перепилицина^b

^a Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 01.06.2021 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости аморфного поли (1-(гидроксиимино)-2-фенилтриметилена) в диапазоне 7–460 К, определены термодинамические характеристики его растеклования. По полученным экспериментальным данным вычислены стандартные термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 415 К, а также стандартная энтропия образования полимера при $T = 298.15$ К. Проведено сравнение термодинамических свойств полистиролоксима и изученного ранее полистиролкетона.

Ключевые слова: полистиролоксим, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453721120219

Повышенный интерес к синтезу и изучению полимеров и сополимеров, содержащих в макромолекулах оксимные группы (полиоксимы), объясняется возможностью использования их в различных областях промышленности и аналитической химии [1]. Оксимные группы обладают значительной способностью к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет применять полиоксимы в качестве сорбентов для извлечения и концентрирования тяжелых металлов или очистки некоторых типов промышленных сточных вод [2–5]. Они могут быть использованы для решения различных медико-биологических задач [6–9] и для получения разнообразных технологически важных продуктов методом химической модификации [10]. Изделия из некоторых полиоксимов могут быть утилизированы при воздействии ультрафиолетового облучения, что важно с точки зрения экологической очистки окружающей среды [11]. Основной и эффективный способ их получения – оксимирование полимеров, содержащих кетогруппу (поликетонов) [12, 13]. Однако набор выпускаемых промышленностью таких полимеров ограничен, поэтому актуальным является поиск новых поликетонов и методов синтеза из них полиоксимов.

К настоящему времени имеются данные исследований структуры и стереохимии различных полиоксимных соединений [14–18], изучены поверхностные энергетические характеристики пленок полиоксимов с различной молекулярной массой. Однако изучение термодинамических свойств полиоксимов практически не проводилось. В литературе упоминается изучение методом ДСК температур физических превращений полиолефиноксимов [1, 10], неамфифильных гиперразветвленных полиоксимов [19].

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости поли (1-(гидроксиимино)-2-фенилтриметилена) (далее полистиролоксима) в области 7–460 К, определение характеристик физических превращений в изученной области температур, вычисление стандартных термодинамических функций в области от $T \rightarrow 0$ до 415 К, а также стандартной энтропии образования полимера при $T = 298.15$ К. Сопоставление термодинамических свойств полистиролоксима и изученного ранее полистиролкетона.

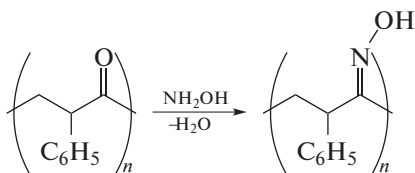


Схема 1. Схема синтеза полистиролоксима.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца

Образец полистиролоксима (ПСО) был синтезирован в Институте проблем химической физики по реакции оксимирования поликетона согласно схеме 1 [20].

Структура синтезированного ПСО была подтверждена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементным анализом [20]. Отсутствие сигналов в спектре ЯМР ^{13}C , относящегося к кетогруппе исходного поликетона, и наличие в ИК-спектре полос поглощения, приписываемых полученному полимеру, указывают на полную конверсию кетогруппы в оксимную.

Молекулярно-массовые характеристики ПСО определяли методом гель-проникающей хроматографии при $T = 343$ К на жидкостном хроматографе “Waters GPCV”2000” (элюент – раствор 0.5% LiCl в N-метилпирролидоне, скорость подачи элюента – 1 мл мин $^{-1}$), дополнительно снабженном детектором светорассеяния “DAWN HELEOS II” (фирмы “Wyatt”), с колонкой PLgel 5 мм MIXED-C. Установлено, что среднечисловая молекулярная масса полимера составила 1600, полидисперсность – 1.6.

Эксперименты по порошковому большеугловому рентгеновскому рассеянию были проведены на дифрактометре Xepocs с генератором GeniX3D ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), формирующим пучок размером 300×300 мкм. Двумерные дифрактограммы регистрировались при помощи детектора Pilatus 300k, установленного на расстоянии около 9 см от образца. Модуль волнового вектора s ($s = 2 \sin \theta / \lambda$, где θ – угол Брегга) калибровали, используя семь дифракционных порядков от образца бегената серебра.

На дифрактограмме ПСО кристаллические пики отсутствуют, видны лишь два аморфных максимума с характерным межмолекулярным расстоянием 10.4 и 4.75 \AA .

По полученным calorиметрическим данным также установлено, что изученный ПСО был аморфным. Полимер представлял собой белый тонкодиспергированный порошок.

Аппаратура и методика измерений. Теплоемкость ПСО в области 6.95–345.91 К измерена по известной методике [21] с использованием авто-

матизированного адиабатического вакуумного calorиметра БКТ-3, сконструированного и изготовленного в АОЗТ “Термис” (пос. Менделеево Московской области) [22]. Все измерения автоматизированы и управляются компьютерно-измерительной системой, включающей персональный компьютер, аналого-цифровой и цифроаналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Подробное описание конструкции calorиметра и методики измерений опубликовано, например, в работах [21, 22]. Проверку надежности работы calorиметрической установки определяли посредством измерения теплоемкости эталонного образца меди марки “ос.ч. 11–4”. Отклонения полученных значений C_p° меди от паспортных данных составляют $\pm 2\%$ в интервале 6–15 К, не превышают $\pm 0.5\%$ интервале 15–80 К и составляют $\pm 0.2\%$ в области $T > 80$ К. Кроме того, нами измерена C_p° эталонной бензойной кислоты марки “К–3” в области 6–350 К. Отклонения значений C_p° от паспортных значений не превышают $\pm 1.5\%$ в интервале 6–15 К, $\pm 0.5\%$ в области 15–80 К и $\pm 0.3\%$ в области 80–350 К. Таким образом, использованная нами calorиметрическая установка и методика измерений позволяют определять теплоемкости веществ с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.005$ в интервале температур 15–80 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.002$ в температурной области 80–350 К; стандартная неопределенность $u(T) = 0.01$ К.

Для исследования температурной зависимости теплоемкости в области 312–460 К использовали дифференциальный сканирующий calorиметр DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH Gerätebau, Германия) [23]. Конструкция calorиметра и методика работы описаны в работах [23, 24]. Калибровка calorиметра осуществлялась посредством измерений термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Измерения теплоемкости проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона. Установлено, что используемый calorиметр позволяет определять теплоемкости веществ в указанном диапазоне температур с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^\circ) = 0.02$, $u(T) = 0.5$ К.

В calorиметрические ампулы БКТ-3 и ДСК помещали соответственно 0.1735 и 0.0397 г ПСО. Теплоемкость вещества составляла 20–50% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом во всем интервале температур. Усреднение экспериментальных точек в области, где отсутствовали какие-либо превращения, проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов по специальным компьютерным программам так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от

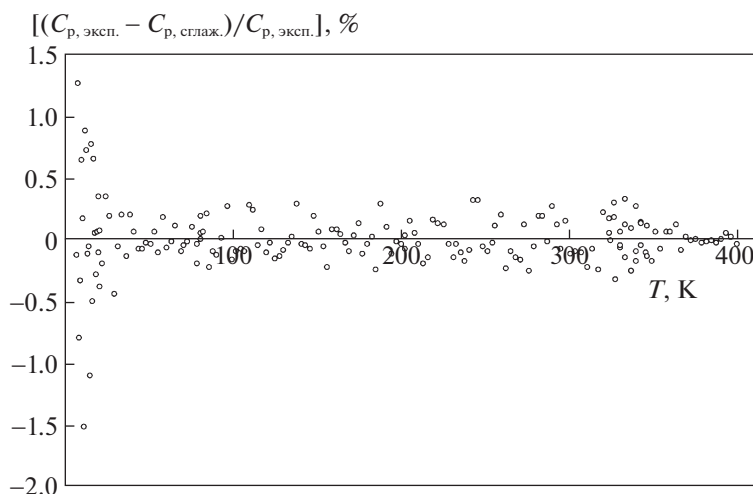


Рис. 1. Относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости полистиролоксима от усредняющей кривой: $C_{p, \text{эксп.}}$, $C_{p, \text{сглаж.}}$ – экспериментальные и сглаженные значения теплоемкости соответственно.

сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Относительное отклонение экспериментальных значений C_p° от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ приведено на рис. 1, видно, что в областях, где отсутствуют какие-либо превращения изученного соединения, отклонения не превышали $\pm 1.5\%$ в интервале 7–20 К, $\pm 0.5\%$ – в интервале 19–80 К, $\pm 0.3\%$ – в области 80–400 К.

Термическая устойчивость ПСО была исследована с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris (NETZSCH Gerätebau, Германия) в атмосфере аргона в области 300–500 К. Прибор позволяет фиксировать изменение массы до 0.1 мкг. Средняя скорость нагрева тигля с веществом составляла 5 К/мин. Методика проведения ТГ-анализа стандартная, согласно NETZSCH Software Proteus. Установлено, что температура начала разложения исследуемого полимера составила 420 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Перед началом измерений теплоемкости в БКТ-3 калориметрическую ампулу с образцом ПСО охлаждали от комнатной температуры до ≈ 6.5 К. Экспериментальные значения теплоемкости приведены в табл. 1 (серии 1, 2 получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра, серия 3 – с использованием ДСК). Сглаженная кривая $C_p^\circ = f(T)$ вместе с экспериментальными значениями приведена на рис. 2а. В процессе нагревания от 6.5 до 400 К температурная зависимость теплоемкости плавно возрастает с ростом температуры (рис. 2а, участок АВ). Начиная с 400 К, наблюдается более резкое возрастание C_p° , что связано с расстеклованием образца (рис. 2а, участок ВС), практически сразу же после

расстеклования ($T = 420$ К) наблюдается его разложение (рис. 2а, участок СД).

Нами проведено сопоставление верхнего предела термической устойчивости и теплоемкостей изученного в настоящей работе образца ПСО и полистиролкетона (ПСК), изученного ранее [25]; температурная зависимость теплоемкости последнего представлена на рис. 2б. Замена кетогруппы на оксимную значительно снижает верхний предел термической устойчивости ПСО по сравнению с ПСК. Температура термического разложения ПСО на 100 К ниже, чем ПСК. Теплоемкость исходного частично кристаллического ПСК монотонно увеличивается в области 5–360 К (рис. 2б, кривая АВ). Далее в интервале 360–430 К (рис. 2б, кривая ВГ) рост несколько ускоряется из-за расстеклования аморфной части полимера. Этот эффект наблюдается в широком интервале температур (~ 70 К), что авторы связывают с вероятным влиянием кристаллической части сополимера [25]. В интервале 490–550 К имеет место аномальный рост теплоемкости, что связано с плавлением кристаллической части ПСК (рис. 2б, кривая ДЕР), рост теплоемкости при $T > 570$ К обусловлен разложением ПСК (рис. 2б, участок РМ). Авторами [25] сделана оценка степени кристалличности изученного ими образца ПСК ($\alpha = 43\%$). По данным работы [25] при охлаждении расплава от $T \sim 555$ К до $T < T_g^0$ ПСК переохлаждался и стекловался в интервале 360–390 К, авторами работы была изучена теплоемкость ПСК и в аморфном состоянии. Таким образом, изученный в данной работе ПСО находился в аморфном состоянии, а ПСК находился как в аморфном, так и частично кристаллическом состоянии [25]. Теплоемкость ПСО всюду выше теплоемкости ПСК, различия составляют от 3 до 15%, в области до 100 К

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) полистиролоксима $M(C_3H_9ON) = 147.173$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

| T, K | C_p° | T, K | C_p° | T, K | C_p° | T, K | C_p° | T, K | C_p° | T, K | C_p° |
|---------|-------------|---------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|---------|-------------|--------|-------------|
| Серия 1 | | 53.28 | 35.87 | 127.42 | 80.60 | 218.56 | 131.1 | 310.55 | 191.8 | 372.5 | 232 |
| 6.95 | 0.687 | 55.69 | 37.68 | 130.01 | 81.98 | 221.70 | 133.1 | 313.92 | 193.9 | 375.5 | 233 |
| 7.52 | 0.832 | 58.24 | 39.42 | 132.60 | 83.39 | 225.20 | 135.3 | 317.25 | 196.5 | 378.5 | 235 |
| 8.20 | 1.08 | 60.65 | 41.27 | 135.24 | 84.84 | 228.40 | 137.5 | 320.55 | 198.0 | 381.5 | 238 |
| 8.96 | 1.36 | 63.57 | 43.38 | 137.85 | 86.12 | 231.40 | 139.5 | 323.83 | 200.2 | 384.5 | 239 |
| 9.60 | 1.65 | 65.62 | 44.83 | 140.45 | 87.92 | 232.80 | 140.2 | 327.07 | 202.2 | 387.5 | 241 |
| 10.35 | 2.04 | 69.08 | 47.45 | 143.19 | 89.55 | 235.40 | 141.9 | 330.28 | 205.2 | 390.5 | 243 |
| 11.05 | 2.43 | 70.55 | 48.50 | 145.67 | 91.06 | 237.60 | 143.3 | 333.46 | 207.3 | 393.5 | 245 |
| 11.80 | 2.84 | 72.92 | 50.19 | 148.29 | 92.37 | 240.34 | 144.8 | 336.61 | 208.8 | 396.5 | 247 |
| 12.49 | 3.22 | 75.62 | 52.04 | 150.91 | 94.04 | 243.06 | 145.8 | 339.74 | 210.4 | 399.5 | 251 |
| 13.31 | 3.67 | 78.54 | 54.11 | 153.53 | 95.71 | 245.80 | 147.5 | 342.84 | 212.8 | 402.5 | 256 |
| 14.04 | 4.14 | 80.95 | 55.67 | 156.15 | 97.40 | 248.56 | 149.7 | 345.91 | 215.1 | 405.5 | 262 |
| 14.83 | 4.70 | 83.27 | 57.23 | 158.77 | 98.63 | 251.32 | 151.4 | Серия 3 | | 408.5 | 268 |
| 15.74 | 5.301 | Серия 2 | | 161.40 | 100.1 | 254.09 | 152.9 | 312.5 | 191 | 411.5 | 275 |
| 16.44 | 5.882 | 79.21 | 55.33 | 164.03 | 101.6 | 256.15 | 154.0 | 315.5 | 194 | 414.5 | 284 |
| 17.13 | 6.313 | 80.63 | 55.38 | 166.66 | 103.1 | 259.69 | 156.0 | 318.5 | 197 | 417.5 | 301 |
| 17.87 | 6.885 | 82.49 | 56.67 | 169.29 | 104.6 | 262.42 | 158.4 | 321.5 | 199 | 420.5 | 323 |
| 18.41 | 7.303 | 84.30 | 57.72 | 171.93 | 105.9 | 265.16 | 159.9 | 324.5 | 201 | 423.5 | 325 |
| 19.30 | 7.917 | 86.07 | 59.04 | 174.56 | 107.1 | 267.91 | 161.8 | 327.5 | 202 | 426.5 | 325 |
| 19.95 | 8.418 | 87.80 | 60.00 | 177.25 | 108.8 | 270.65 | 163.6 | 330.5 | 204 | 429.5 | 322 |
| 20.42 | 8.778 | 89.78 | 61.16 | 179.89 | 110.0 | 273.40 | 165.0 | 333.5 | 206 | 432.5 | 318 |
| 21.92 | 9.848 | 93.20 | 62.99 | 182.52 | 111.3 | 276.15 | 167.5 | 336.5 | 208 | 435.5 | 310 |
| 24.31 | 11.80 | 96.64 | 64.69 | 185.17 | 112.9 | 278.89 | 169.0 | 339.5 | 210 | 438.5 | 298 |
| 26.65 | 13.94 | 99.18 | 66.30 | 187.81 | 113.6 | 281.63 | 170.5 | 342.5 | 212 | 441.5 | 286 |
| 29.00 | 16.20 | 101.72 | 67.56 | 191.60 | 115.8 | 284.37 | 172.4 | 345.5 | 214 | 444.5 | 277 |
| 31.22 | 18.19 | 104.26 | 68.83 | 194.67 | 117.7 | 287.09 | 174.7 | 349.1 | 216 | 447.5 | 267 |
| 33.79 | 20.46 | 106.82 | 70.11 | 197.31 | 119.1 | 289.81 | 176.2 | 351.5 | 218 | 448.5 | 277 |
| 36.25 | 22.69 | 109.37 | 71.10 | 199.95 | 120.8 | 292.52 | 178.4 | 354.5 | 220 | 449.6 | 255 |
| 38.63 | 24.63 | 111.94 | 72.39 | 202.59 | 122.4 | 295.21 | 180.7 | 357.5 | 222 | 452.5 | 239 |
| 41.18 | 26.74 | 114.51 | 73.87 | 205.24 | 123.4 | 297.90 | 182.2 | 360.3 | 224 | 455.5 | 204 |
| 43.47 | 28.59 | 117.08 | 75.05 | 207.89 | 124.9 | 300.63 | 184.6 | 363.5 | 226 | 457.5 | 118 |
| 45.92 | 30.47 | 119.66 | 76.50 | 210.55 | 126.5 | 303.73 | 186.8 | 366.5 | 228 | 458.5 | 76 |
| 48.45 | 32.35 | 122.24 | 77.76 | 213.22 | 128.3 | 307.15 | 189.2 | 369.5 | 230 | 459.5 | 25 |
| 50.75 | 34.05 | 124.83 | 79.23 | 215.88 | 129.8 | | | | | | |

Примечание. Стандартные неопределенности $u(p) = 10$ кПа, $u(T) = 0.01$ К. Относительная стандартная неопределенность $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в области температур 6.95–14.83 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.005$ в интервале температур 15.74–83.27 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.002$ в области температур 79.21–345.91 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в интервале температур 312.5–459.5 К (ДСК). Серия 3 – приведено каждое третье значение теплоемкости.

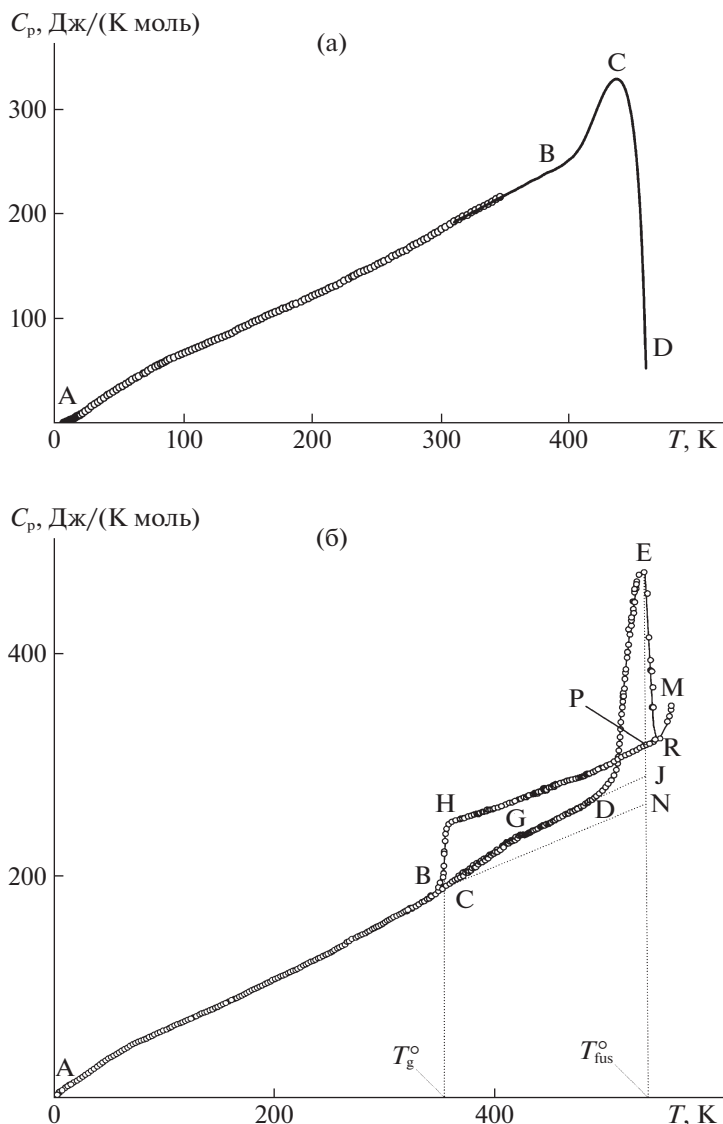


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости полистиролоксиа (а) и полиэтилентерфталата (ПЭТ)(б); а: АВ – стеклообразного, ВС – в области расстеклования, CD – в области термического разложения; б: АВGD – частично кристаллический образец (АВ – аморфная часть сополимера в стеклообразном состоянии, GD – аморфная часть в высокоэластическом состоянии, ВG – в интервале расстеклования аморфной части частично кристаллического сополимера), DER – кажущаяся теплоемкость в области плавления кристаллической части сополимера, R – расплав, RM – кажущаяся теплоемкость в интервале разложения сополимера; ACN – кристаллический, AC – стеклообразный аморфный образец; HP – полимер в высокоэластическом состоянии, PR – расплав, BH – в интервале расстеклования

значения теплоемкости ПСК и ПСО близки, что можно объяснить схожей структурой полимеров.

Термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Полученные данные позволили оценить термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПСО (табл. 2). Температуру стеклования ($T_g^0 = 415$ K), температурный интервал расстеклования и увеличение теплоемкости при расстекловании определяли графически. За температуру начала расстеклования приняли температуру начала аномальной зависимости теплоемкости от

температуры от нормального хода (рис. 2а, участок BC), что на 20 K ниже T_g^0 ; за температуру окончания расстеклования приняли температуру начала его разложения. Конфигурационную энтропию (S_{conf}^0) рассчитывали по предложенному в работе [26] уравнению:

$$S_{conf}^0 = \Delta C_g^0(T_g^0) \ln T_g^0 / T_2, \tag{1}$$

где T_2 – температура Каузмана [27], для полимеров отношение $T_g^0 / T_2 \approx 1.29$ [26]. Важным об-

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПСО и ПСК при $p^\circ = 0.1$ МПа

| Полимеры | ΔT , К | $(T_g \pm 1)$, К | $\Delta C_p^\circ(T_g)$ | S_{conf}^0 | Ссылка |
|-----------------|----------------|-------------------|-------------------------|---------------------|------------------|
| | | | Дж/(К моль) | | |
| Полистиролоксим | | | | | |
| $(C_9H_9NO)_n$ | 394–420 | 415 | 65 | 16 | Настоящая работа |
| Полистиролкетон | | | | | |
| $(C_9H_8O)_n$ | 361–380 | 373 | 45 | 11 | [25] |

стоятельством является то, что значение S_{conf}^0 приблизительно равно $S^0(0)$. Это дает возможность оценки абсолютных значений энтропии аморфных полимеров по третьему началу термодинамики с учетом нулевой энтропии – остаточное значение энтропии при 0 К.

Авторами [25], используя те же методики расчетов, что и в настоящей работе, были определены термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния полностью аморфного ПСК, которые также представлены в табл. 2. Видно, что, несмотря на более высокую термическую устойчивость ПСК, температура расстеклования его значительно ниже, чем у ПСО. Как и следовало ожидать, изменение теплоемкости при температуре расстеклования ПСО выше, чем у ПСК, так же как и конфигурационная энтропия. Это согласуется с правилом Вундерлиха [28], согласно которому увеличение теплоемкости при расстекловании бусинок полимера (наименьших частиц, способных к самостоятельному движению при расстекловании – является величиной практически постоянной и равной 11.7 ± 0.7 Дж/(К моль бусинок)), что соответствует большему количеству условных бусинок в ПСО по сравнению с ПСК в повторяющихся звеньях полимеров.

Стандартные термодинамические функции. По полученным экспериментальным данным были вычислены стандартные термодинамические функции изученного полимера (табл. 3). Теплоемкость от 7 до 0 К определяли по предельному закону кубов Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (2)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, $n = 1$ и $\theta_D = 81.4$ К – специально подобранные параметры. С этими параметрами уравнение (2) описывает экспериментальные значения C_p° исследуемого образца в интервале 7–11 К с погрешностью $\pm 1.7\%$. Энтальпию $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропию

$S^\circ(T) - S^\circ(0)$ нагревания вычисляли интегрированием зависимостей C_p° от T и $\ln T$ соответственно, а энергию Гиббса – по значениям энтальпии и энтропии:

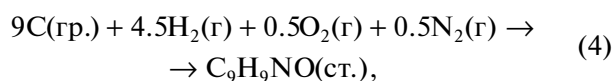
$$G^\circ(T) - H^\circ(0) = [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - T[S^\circ(T) - S^\circ(0)]. \quad (3)$$

Детали расчета функций подробно описаны в работе [29].

Стандартные энтропия образования и синтеза ПСО. Стандартную энтропию образования ПСО при $T = 298.15$ К рассчитали с учетом значений его энтропии нагревания (табл. 3) и нулевой энтропии, приравненной к конфигурационной энтропии (табл. 2), и абсолютных энтропий соответствующих простых веществ С(гр.), H_2 (г), O_2 (г) и N_2 (г) [30] при $T = 298.15$ К.

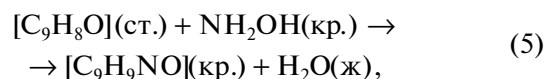
$$\begin{aligned} \Delta_f S^0(298.15, C_9H_9NO) = \\ = -(659.5 \pm 1.2) \text{ Дж/(К моль)}. \end{aligned}$$

Полученное значение соответствует уравнению:



где гр. – графит, г – газ, ст. – аморфное стеклообразное состояние.

Полученные и литературные данные также позволили рассчитать стандартную энтропию синтеза ПСО (по реакции поликонденсации ПСК с NH_2OH). Принимали, что этот процесс описывается уравнением:



здесь кр. – кристаллическое состояние, ж – жидкость.

$$\Delta_f S^0(298.15) = 33.5 \pm 1.2 \text{ Дж/(К моль)}.$$

Энтропию реакции ($\Delta_r S^0$) рассчитали по абсолютным энтропиям H_2O [31], H_2NOH [31], ПСК [25] и ПСО (табл. 2 и 3).

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции полистиролоксиа ($M(C_9H_9ON) = 147.173$ г/моль), $p^\circ = 0.1$ МПа

| T, K | $C_p^\circ(T),$ Дж/(К моль) | $H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль | $S^\circ(T) - S^\circ(0),$ Дж/(К моль) | $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль |
|--------|--------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.264 | 0.000330 | 0.0881 | 0.000110 |
| 7 | 0.699 | 0.00125 | 0.240 | 0.000422 |
| 10 | 1.86 | 0.00490 | 0.660 | 0.00171 |
| 15 | 4.794 | 0.02120 | 1.941 | 0.007911 |
| 20 | 8.455 | 0.05426 | 3.819 | 0.02212 |
| 25 | 12.46 | 0.1060 | 6.112 | 0.04677 |
| 30 | 17.05 | 0.1797 | 8.787 | 0.08388 |
| 35 | 21.57 | 0.2764 | 11.76 | 0.1351 |
| 40 | 25.80 | 0.3950 | 14.92 | 0.2018 |
| 45 | 29.75 | 0.5339 | 18.19 | 0.2845 |
| 50 | 33.49 | 0.6921 | 21.52 | 0.3838 |
| 60 | 40.77 | 1.063 | 28.27 | 0.6326 |
| 70 | 48.08 | 1.508 | 35.10 | 0.9494 |
| 80 | 55.05 | 2.024 | 41.98 | 1.335 |
| 90 | 61.21 | 2.606 | 48.83 | 1.789 |
| 100 | 66.62 | 3.246 | 55.57 | 2.311 |
| 110 | 71.61 | 3.937 | 62.15 | 2.900 |
| 120 | 76.59 | 4.678 | 68.60 | 3.554 |
| 130 | 81.91 | 5.470 | 74.93 | 4.271 |
| 140 | 87.63 | 6.317 | 81.21 | 5.052 |
| 150 | 93.56 | 7.223 | 87.46 | 5.896 |
| 160 | 99.40 | 8.188 | 93.69 | 6.801 |
| 170 | 104.9 | 9.210 | 99.88 | 7.769 |
| 180 | 110.0 | 10.29 | 106.0 | 8.799 |
| 190 | 115.1 | 11.41 | 112.1 | 9.889 |
| 200 | 120.8 | 12.59 | 118.1 | 11.04 |
| 210 | 126.1 | 13.82 | 124.2 | 12.25 |
| 220 | 132.2 | 15.11 | 130.2 | 13.52 |
| 230 | 138.4 | 16.47 | 136.2 | 14.86 |
| 240 | 144.5 | 17.88 | 142.2 | 16.25 |
| 250 | 150.4 | 19.36 | 148.2 | 17.70 |
| 260 | 156.5 | 20.89 | 154.2 | 19.21 |
| 270 | 162.9 | 22.49 | 160.3 | 20.78 |
| 280 | 169.7 | 24.15 | 166.3 | 22.42 |
| 290 | 176.8 | 25.88 | 172.4 | 24.11 |
| 298.15 | 182.7 | 27.35 | 177.4 | 25.54 |
| 300 | 184.0 | 27.69 | 178.5 | 25.87 |
| 310 | 191.2 | 29.56 | 184.7 | 27.68 |
| 320 | 197.8 | 31.51 | 190.8 | 29.56 |
| 330 | 204.3 | 33.52 | 197.0 | 31.50 |
| 340 | 210.7 | 35.59 | 203.2 | 33.50 |
| 350 | 217.2 | 37.73 | 209.4 | 35.56 |

Таблица 3. Окончание

| T, K | $C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль) | $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль | $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/(К моль) | $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль |
|---------------|---------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 360 | 224 | 39.9 | 216 | 37.7 |
| 370 | 230 | 42.2 | 222 | 39.9 |
| 380 | 236 | 44.5 | 228 | 42.1 |
| 390 | 243 | 46.9 | 234 | 44.4 |
| 400 | 248 | 49.4 | 240 | 46.8 |
| 410 | 255 | 51.9 | 247 | 49.2 |
| 415 | 258 | 53.2 | 250 | 50.5 |

Примечание. Стандартные неопределенности $u(p) = 10$ кПа, $u(T) = 0.01$ К в температурной области 5–350 К, $u(T) = 0.5$ К в температурном интервале 350–400 К. Расширенные относительные неопределенности $U_r(C_p^\circ(T)) = 0.02, 0.005, 0.002$ и 0.02 ; $U_r[H^\circ(T) - H^\circ(0)] = 0.022, 0.007, 0.005$ и 0.022 ; $U_r[S^\circ(T) - S^\circ(0)] = 0.023, 0.008, 0.006$ и 0.023 ; $U_r[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = 0.03, 0.01, 0.009$ и 0.03 в температурных интервалах 5–15 К, 15–40 К, 40–350 К и 350–415 К соответственно (уровень достоверности 0.95, $k \approx 2$).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антоник Л.М., Хабибуллина А.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 2004. Т. 46. № 12. С. 2172.
2. Wang X., Chen L., Wang L. et al. // Sci. China Chem. 2019. V. 62. P. 933.
3. Goldcamp M.J., Robison S.E., Bauer J.A.K. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 9. P. 2307.
4. Kim S.J., Takizawa T. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974. V. 9. P. 356.
5. Takohiro H., Shunsaku K., Manabu S. et al. // Separ. Sci. and Technol. 1986. V. 21. № 10. P. 1101.
6. Nardin E.H., Calvo-Calle J.M., Oliveira G.A. et al. // Vaccine. 1998. V. 16. P. 590.
7. Zeng W., Jackson D.C., Murray J. et al. // Ibid. 2000. V. 18. P. 1031.
8. Chen J., Zeng W., Offord R. // Bioconjugate Chem. 2003. V. 3. P. 614.
9. Ratković A., Pavlović K., Barić D. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1200. P. 127149.
10. Хабибуллина А.Г., Антоник Л.М., Вакульская Т.И. и др. // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 5. С. 641.
11. Thorat K., Pandey S., Chandrashekhara S. et al. // Sci. Adv. 2018. V. 4. P. 1.
12. Brubaker M.M., Coffman D.D., Hoehn H.H. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1509.
13. Белов Г.П., Новикова Е.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
14. Lu S.-Y., Paton R.M., Green M.J. et al. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. P. 1285.
15. Hanessian S., Fu J.M. // Can. J. Chem. 2001. V. 27. P. 1812.
16. Marsman A.W., Leussink E.D., Zwicker J.W. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 1484.
17. Hanessian S., Fu J.M., Tu Y.X. et al. // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 4153.
18. Xu M., Han X., Hua D. // J. Mater. Chem. 2017. V. 24. P. 12278.
19. Jin Y., Song L., Wang D. et al. // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 10017.
20. Голодков О.Н., Белов Г.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 12. С. 2624.
21. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorokin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
22. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
23. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Scanning Calorimetry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
24. Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
25. Аранова А.В., Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2264.
26. Bestul A., Chang S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3781.
27. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 218.
28. Wunderlich B., Gaur U. // Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 445.
29. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
30. Chase Jr. M.W. NIST-JANAF thermochemical tables, 4-th ed., J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. 1998; 9: 1951. Database <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
31. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1965–1981. Вып. I–X.