

ТЕПЛОЕМКОСТЬ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА
ПОЛИ(1-ГИДРОКСИИМИНО)ТРИМЕТИЛЕНА
И ПОЛИ(1-ГИДРОКСИИМИНО, 3-МЕТИЛ)ТРИМЕТИЛЕНА
В ОБЛАСТИ $T \rightarrow 0$ ДО 430 К

© 2022 г. Н. В. Абарбанель^а, Н. Н. Смирнова^а, С. С. Сологубов^а, А. В. Маркин^{а,*},
О. Н. Голодков^б, Д. В. Анохин^б, Е. О. Перепелицина^б

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

^бИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

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

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино,3-метил)триметилена с мольной долей пропановых фрагментов 23.4% в интервале от 6 до 430 К. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны его 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 интервала от $T \rightarrow 0$ до 400 К. Проведено сравнение термодинамических свойств сополимера со свойствами ранее изученного соответствующего поликетона, а также с поли(1-гидроксиимино)триметилена.

Ключевые слова: сополимер поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453722090023

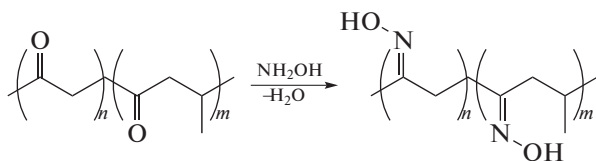
Сополимер поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена относится к ряду полиоксимов, содержащих в своем составе оксимную группу. Они представляют собой относительно новый и малоизученный класс функциональных полимерных соединений. Их высокая реакционная способность обусловлена наличием в макромолекулах оксимных групп, что позволяет использовать их в медико-биологических целях [1–5], в аналитической химии [6] и в различных областях промышленности. Кроме того, способность оксимных групп к комплексообразованию с ионами металлов позволяет использовать их в качестве сорбентов тяжелых металлов при очистке промышленных сточных вод [7–10], а их подверженность фотодеградации под воздействием ультрафиолетового излучения при связях =N–O– способствует легкой утилизации полимерных материалов [11]. Однако, несмотря на многочисленные перспективы использования полиоксимов, практически отсутствуют данные о комплексном исследовании их

термодинамических свойств. Ранее нами опубликованы результаты калориметрических исследований термодинамических свойств поли(1-гидроксиимино)триметилена [12] и поли(1-гидроксиимино,2-фенил)триметилена [13].

Данная работа – продолжение исследований термодинамических свойств различных представителей полиоксимов. Проведено калориметрическое изучение сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена с содержанием поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 23.4 мол. % (ПЭПО): температурной зависимости теплоемкости в интервале от 6 до 430 К, определение возможных фазовых превращений в изученной температурной области, расчет стандартных термодинамических функций в интервале от $T \rightarrow 0$ до 400 К и стандартной энтропии образования полиоксима при $T = 298.15$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца. Образец ПЭПО охарактеризован и синтезирован в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московская область) оксимированием соответствующего поликетона гидроксиламином по методике, описанной в работе [14]:



Структура образца подтверждена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, состав – элементным анализом [14]. Полная конверсия кетогруппы в оксимную определяется отсутствием сигналов в спектре ЯМР ^{13}C (относящегося к кетогруппе исходного поликетона) и наличием в ИК-спектре полос поглощения, характерных для полученного полимера.

Молекулярно-массовые характеристики ПЭПО определяли методом геля-проникающей хроматографии при $T = 343\text{ K}$ 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 полиоксима составила 7500, полидисперсность – 2.2.

Эксперименты по порошковому большеугловому рентгеновскому рассеянию проводили на дифрактометре Xepocs с генератором GeniX3D ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$), формирующим пучок размером $300 \times 300\text{ мкм}$. Двумерные дифрактограммы регистрировали при помощи детектора Pilatus 300k, установленного на расстоянии $\sim 9\text{ см}$ от образца. Модуль волнового вектора s ($s = 2\sin\theta/\lambda$, где θ – угол Брегга) калибровали, используя семь дифракционных порядков от образца бегената серебра. Элементный анализ образца соответствовал формуле условного повторяющегося звена сополимера.

На дифрактограмме ПЭПО кристаллические пики отсутствуют, наблюдается лишь один аморфный максимум с характерным межмолекулярным расстоянием 5 \AA , что соответствует аморфному изученному ПЭПО. Полимер представлял собой тонкодиспергированный коричневатый порошок.

Аппаратура и методика измерений. Измерение теплоемкости ПЭПО в интервале 6.71–345.91 K проводили по известной методике [15] с использованием автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3, сконструиро-

ванного и изготовленного в АОЗТ “Термис” (пос. Менделеево Московской области) [16]. Все измерения автоматизированы и управляются компьютерно-измерительной системой, включающей персональный компьютер, аналого-цифровой и цифроаналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Подробное описание конструкции калориметра и методики измерений опубликовано, например, в работах [15, 16]. Проверку надежности работы калориметрической установки проводили посредством измерения теплоемкости эталонной бензойной кислоты марки “NIST39J” в области 6–350 K. Отклонения значений C_p^o от паспортных значений не превышали $\pm 1.5\%$ в интервале 6–15 K, $\pm 0.5\%$ – в области 15–80 K и $\pm 0.3\%$ – в области 80–350 K. Таким образом, использованные нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют определять теплоемкости веществ с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^o) = 0.02, 0.005, 0.002$ и в области температур 6–15, 15–80 и 80–350 K соответственно; стандартная неопределенность $u(T) = 0.01\text{ K}$.

Исследование температурной зависимости теплоемкости в интервале 270–430 K проводили с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH Gerätebau, Германия) [17]. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работах [17, 18]. Калибровку калориметра осуществляли 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 K/мин в атмосфере аргона. Установлено, что используемый калориметр позволяет определять теплоемкости веществ в указанном диапазоне температур с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^o) = 0.02$; $u(T) = 0.5\text{ K}$.

Термическая устойчивость ПЭПО исследована с помощью термоанализатора TG 209 F1 Iris (NETZSCH Gerätebau, Германия) в атмосфере аргона в области 296–850 K. Прибор позволяет фиксировать изменение массы до 0.1 мкг. Средняя скорость нагрева тигля с веществом составляла 5 K/мин. Методика проведения ТГ-анализа стандартная, согласно NETZSCH Software Proteus. На рис. 1 представлена зависимость потери массы ПЭПО от температуры. Установлено, что температура начала разложения исследуемого полиоксима составляет 410 K.

В калориметрические ампулы БКТ-3 и ДСК помещали соответственно 0.2388 и 0.0212 г ПЭПО. Теплоемкость вещества при использовании БКТ-3 составляла 20–50% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом в изученном интервале температур. Усреднение эксперимен-

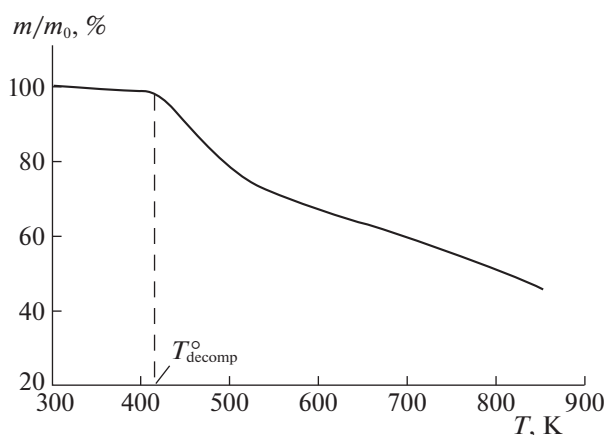


Рис. 1. ТГ-кривая: зависимость потери массы образца сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 2-метил)триметилена с содержанием пропановых фрагментов 23.4 мол. % от температуры; T_{decomp}° — температура термической деструкции.

тальных 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 сглаженной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. В табл. 1 приведены экспериментальные значения теплоемкости: первые две серии измерений получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра, третья серия — с помощью ДСК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Перед измерением теплоемкости в БКТ-3 калориметрическую ампулу с образцом ПЭПО предварительно охлаждали от комнатной температуры до температуры начала измерений (≈ 6 К). На рис. 2а представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости ПЭПО в области от 6 до 430 К. В процессе нагревания от 6 до 340 К температурная зависимость теплоемкости плавно возрастает с ростом температуры (рис. 2а, участок *AB*). Начиная с 340 К, наблюдается более резкое увеличение теплоемкости, что связано с расстеклованием образца (рис. 2а, участок *BE*), которое, не заканчиваясь, переходит в разложение при $T = 410$ К (рис. 2а, участок *EF*).

Ранее в работе [19] был изучен соответствующий поликетон — тройной чередующийся терполимер “монооксид углерода—этилен—пропилен” с содержанием пропановых фрагментов 23.4 мол. % (ПЭПК) температурная зависимость теплоемкости которого представлена на рис. 2б.

При сопоставлении термической устойчивости и теплоемкостей изученного в настоящей работе ПЭПО и исходного ПЭПК, было установлено, что введение оксимной группы значительно снижает температуру термической устойчивости полимера: температура термической деструкции ПЭПО на 70 К ниже, чем ПЭПК. Теплоемкость ПЭПК с ростом температуры плавно возрастает в интервале 6–248 К (рис. 2б, участок *AB*), после чего наблюдается более резкое увеличение теплоемкости в интервале 248–282 К, свидетельствующее о расстекловании аморфной части (рис. 2б, участок *BE*). Аномалию на кривой зависимости теплоемкости в интервале 323–374 К с максимумом при 356 К (рис. 2б, участок *FGH*) авторы [19] связывают с переходом кристаллов α -формы (*cgII*) в кристаллы β -формы (*cgI*). Плавление кристаллов *cgI* сопровождается резким изменением теплоемкости в области 406–448 К (рис. 2б, участок *IJL*). Теплоемкость жидкого ПЭПК увеличивается с ростом температуры вплоть до температуры начала его термического разложения (480 К) (рис. 2б, участок *LM*). Таким образом, если изученный в данной работе ПЭПО находился в аморфном состоянии, то соответствующий ПЭПК находился в частично кристаллическом состоянии. Известно, что в случае поликетонов введение третьего сомономера в цепь полимера способствует повышению эластичности и снижению хрупкости конечного материала [20, 21]. Поэтому интересно было сравнить термодинамические свойства ПЭПО с ранее изученным частично-кристаллическим полиоксимом — поли(1-гидроксиимино)триметиленом (ПЭО) [12], температурная зависимость теплоемкости которого представлена на рис. 2в. В интервале от 6 до 329 К наблюдается плавное увеличение температурной зависимости теплоемкости с ростом температуры (рис. 2в, участок *AB*). Далее, в интервале температур 329–373 К (рис. 2в, участок *BE*) наблюдаемое аномальное изменение теплоемкости связано с расстеклованием аморфной части. Плавление кристаллической части ПЭО начинается при $T \sim 410$ К (рис. 1в, точка *F*), которое, не заканчиваясь, переходит в разложение образца (рис. 1в, участок *GH*). Таким образом, так же, как и для поликетонов, введение третьего компонента в полимерную цепь полиоксимов приводит к увеличению его аморфной части, и соответственно к увеличению его эластичности. Сопоставление значений температуры термической деструкции аморфного ПЭПО (410 К) и ПЭО (440 К) показало, что введение третьего компонента в цепь полимера снижает температуру его термической устойчивости.

Термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Полученные экспериментальные значения позволили оценить термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПЭПО (табл. 2).

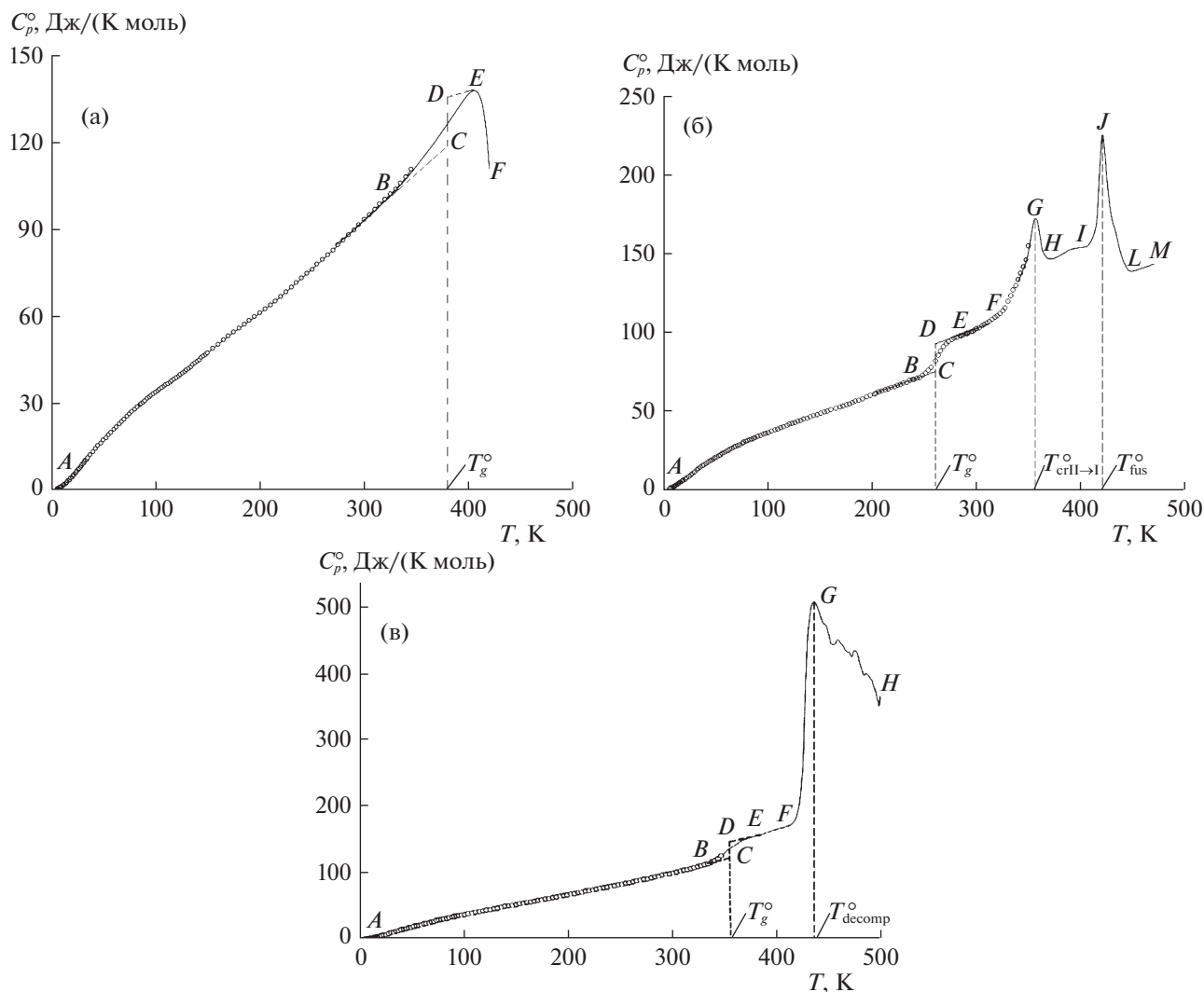


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 2-метил)триметилена (а) и “монооксид углерода–этилен–пропилен” (б), с содержанием пропановых фрагментов 23.4 мол. %, и поли(1-гидроксиимино)триметилена (в); а: *AB* – стеклообразное состояние, *BE* – в области расстеклования, *EF* – в области термического разложения, *CD* – увеличение теплоемкости при расстекловании; б: *AB* – смесь кристаллической части (кристаллы *сгII*) и аморфной части в стеклообразном состоянии, *EF* – смесь кристаллической части (кристаллы *сгI*) и аморфной части в высокоэластическом состоянии, *HI* – смесь кристаллической части (кристаллы *сгI*) и аморфной части в высокоэластическом состоянии, *LM* – жидкость, *BE* – теплоемкость в интервале расстеклования, *FGH* – кажущаяся теплоемкость в интервале перехода кристаллов *сгII* в *сгI*, *IJL* – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов *сгI*; в: *AB* – частично кристаллическое состояние, аморфная часть в стеклообразном состоянии, *BE* – область расстеклования, *CD* – увеличение теплоемкости при расстекловании, *EF* – частично кристаллическое состояние, аморфная часть в высокоэластическом состоянии; *FG* – кажущаяся теплоемкость в области плавления кристаллической части полимера, *GH* – кажущаяся теплоемкость в области термического разложения.

Температуру стеклования, температурный интервал расстеклования и увеличение теплоемкости при расстекловании определяли графически. За температуру начала расстеклования приняли температуру начала аномальной зависимости теплоемкости от температуры по сравнению с нормальным ходом (рис. 2а, участок *BC*), что на 34 К ниже температуры стеклования; за температуру окончания расстеклования приняли температуру начала его разложения. Конфигурацион-

ную энтропию (S_{conf}°) рассчитывали по предложенному в работе [22] уравнению:

$$S_{\text{conf}}^{\circ} = \Delta C_g^{\circ}(T_g^{\circ}) \ln(T_g^{\circ}/T_2), \quad (1)$$

где T_2 – температура Кауцмана [23], для полимеров отношение $T_g^{\circ}/T_2 \approx 1.29$ [24]. Важным обстоятельством является то, что значение S_{conf}° приблизительно равно $S^{\circ}(0)$. Это дает возможность оценки абсолютных значений энтропии аморфных

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) ПЭПО $M(C_{3.23}H_{5.47}ON) = 74.258$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа^a

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		54.76	18.78	130.01	41.36	221.24	66.91	313.92	97.81	333.7	105
6.71	0.334	57.07	19.58	132.60	42.07	223.93	67.78	317.25	99.13	336.7	106
7.53	0.469	59.38	20.49	135.24	42.81	226.63	68.41	320.55	100.3	339.7	107
8.35	0.657	61.69	21.28	137.85	43.45	229.43	69.36	323.83	101.4	342.7	108
8.76	0.753	64.00	22.16	140.45	44.36	232.01	70.55	327.07	102.2	345.7	110
9.85	0.981	66.41	23.06	143.06	45.19	234.86	71.44	330.28	103.6	348.7	111
10.39	1.13	68.82	23.88	145.67	45.79	237.60	72.37	333.46	104.6	351.7	112
11.47	1.40	71.23	24.75	148.29	46.89	240.34	72.77	336.61	106.3	354.7	114
12.02	1.53	73.64	25.55	150.91	47.45	243.06	73.66	339.74	107.6	357.7	115
12.87	1.79	76.05	26.50	153.53	48.29	245.80	74.78	342.84	109.1	360.7	117
13.72	2.06	78.46	27.23	156.15	49.46	248.56	75.30	345.91	110.7	363.7	118
14.58	2.26	80.87	28.06	158.77	49.76	251.32	76.38	Серия 3 ^b		366.7	120
15.43	2.583	83.28	28.75	161.40	50.52	254.09	77.16	270.7	82.3	369.7	121
16.28	2.908	Серия 2		164.03	51.28	256.15	77.69	273.7	84.7	372.7	123
17.13	3.234	80.63	28.09	166.66	52.04	259.69	78.56	276.7	85.7	375.7	124
17.99	3.564	82.49	28.59	169.29	52.79	262.42	79.92	279.7	86.5	378.7	126
18.84	3.896	84.30	29.12	171.93	53.22	265.16	80.69	282.7	87.4	381.7	127
19.69	4.224	86.07	29.79	174.56	54.06	267.91	81.62	285.7	88.3	384.7	129
20.55	4.553	87.80	30.05	177.25	54.88	270.65	82.56	288.7	89.2	387.7	130
22.49	5.306	89.50	30.60	179.89	55.51	273.40	83.69	291.7	90.2	390.7	132
24.43	6.099	93.20	31.68	182.52	56.29	276.15	84.80	294.7	91.2	393.7	134
26.37	6.968	96.64	32.64	185.17	56.73	278.89	85.84	297.7	92.1	396.7	135
28.31	7.893	99.18	33.24	187.81	57.33	281.63	86.29	300.7	93.1	399.7	136
30.25	8.764	101.72	34.09	191.15	58.15	284.37	87.48	303.7	94.0	402.7	137
32.46	9.816	104.26	34.76	194.67	59.40	287.09	88.17	306.7	95.0	405.7	138
34.67	10.73	106.82	35.38	197.31	60.11	289.81	89.33	309.7	96.0	408.7	137
36.88	11.81	109.37	35.88	199.95	60.93	292.52	90.01	312.7	97.1	411.7	136
39.09	12.65	111.94	36.76	202.59	61.77	295.21	91.16	315.7	98.1	414.7	130
41.30	13.66	114.51	37.27	205.24	62.25	297.90	91.93	318.7	99.2	417.7	120
43.51	14.53	117.08	37.87	207.89	63.01	300.63	93.16	321.7	100	420.7	105
45.72	15.34	119.66	38.60	210.55	63.99	303.73	94.25	324.7	101	423.7	82
47.93	16.22	122.24	39.24	213.22	64.55	307.15	95.48	327.7	102	426.7	51
50.14	17.03	124.83	39.98	215.88	65.03	310.55	96.79	330.7	104	429.7	10
52.45	17.82	127.42	40.67	218.56	65.74						

^a Стандартные неопределенности $u(p) = 10$ кПа, $u(T) = 0.01$ К. Относительная стандартная неопределенность $u_r(C_p^\circ) = 0.02, 0.005$ и 0.002 в области температур 6.71–14.58, 15.43–83.28 и 80.63–345.91 К соответственно; $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в интервале температур 270.7–429.7 К (ДСК).

^b Приведено каждое третье значение теплоемкости.

полимеров по третьему началу термодинамики с учетом остаточной энтропии при 0 К.

Стандартные термодинамические функции. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны стандартные термодинамические функции ПЭПО в области от $T \rightarrow 0$ до 400 К (табл. 3). Теплоемкость от температуры на-

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

$\Delta T, K$	T_g, K	$\Delta C_p^\circ(T_g)$	S_{conf}°
		Дж/(К моль)	
342 – 410	376 ± 1	40	10

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции ПЭПО ($M(C_{3.23}H_{5.47}ON) = 74.258$ г/моль), $p^\circ = 0.1$ МПа^a

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
5	0.140	0.000174	0.0466	0.0000583
10	1.02	0.00273	0.366	0.000927
15	2.405	0.01118	1.033	0.004286
20	4.320	0.02807	1.989	0.01174
25	6.385	0.05470	3.169	0.02454
30	8.658	0.09227	4.533	0.04374
35	10.93	0.1412	6.039	0.07011
40	13.08	0.2013	7.638	0.1042
45	15.09	0.2717	9.296	0.1466
50	17.00	0.3520	10.99	0.1973
60	20.68	0.5405	14.41	0.3243
70	24.31	0.7654	17.87	0.4857
80	27.77	1.026	21.35	0.6818
90	30.71	1.319	24.80	0.9126
100	33.48	1.640	28.18	1.177
110	36.06	1.988	31.49	1.476
120	38.60	2.361	34.74	1.807
130	41.29	2.761	37.93	2.170
140	44.17	3.188	41.10	2.566
150	47.16	3.644	44.24	2.992
160	50.10	4.131	47.38	3.450
170	52.89	4.646	50.50	3.940
180	55.53	5.188	53.60	4.460
190	58.14	5.756	56.68	5.012
200	60.84	6.351	59.73	5.594
210	63.56	6.973	62.76	6.206
220	66.51	7.623	65.78	6.849
230	69.63	8.304	68.81	7.522
240	72.78	9.016	71.84	8.225
250	75.95	9.760	74.87	8.959
260	79.17	10.54	77.92	9.723
270	82.50	11.34	80.96	10.52
280	85.94	12.19	84.03	11.34
290	89.49	13.06	87.10	12.20
298.15	92.40	13.80	89.62	12.92
300	93.06	13.98	90.20	13.08
310	96.57	14.92	93.31	14.00
320	100.0	15.91	96.43	14.95
330	103.6	16.92	99.56	15.93
340	107.7	17.98	102.7	16.94
350	111.8	19.08	105.9	17.98
360	116.1	20.22	109.1	19.06
370	120.9	21.40	112.4	20.17
380	126.4	22.64	115.7	21.31
390	132.1	23.93	119.0	22.48
400	136.5	25.28	122.4	23.69

^a 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, 15–40, 40–350 и 350–400 К, соответственно (уровень достоверности 0.95, $k \approx 2$).

чала измерений к 0 К экстраполировали по закону Дебая:

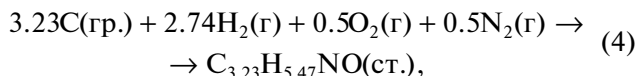
$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (2)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, $n = 1$ и $\theta_D = 83.34$ К – специально подобранные параметры. С этими параметрами уравнение (2) описывает экспериментальные значения исследуемого образца в интервале 6.5–8 К с погрешностью $\pm 1.18\%$. 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:

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

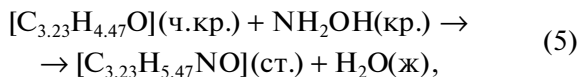
Детали расчета функций подробно описаны в работе [25].

По значению энтропии нагревания изученного образца ПЭПО (табл. 3) и с учетом его нулевой энтропии (табл. 2), а также по значениям абсолютных энтропий соответствующих простых веществ $C(\text{гр.})$, $H_2(\text{г.})$, $O_2(\text{г.})$ и $N_2(\text{г.})$ [26] при $T = 298.15$ К была рассчитана стандартная энтропия образования ПЭПО при $T = 298.15$ К: $\Delta_r S^\circ(298.15, C_{3.23}H_{5.47}NO) = -484.1 \pm 1.6$ Дж/(К моль). Полученное значение соответствует уравнению:



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

По полученным (табл. 2 и 3) и литературным данным (абсолютные энтропии H_2O [27], NH_2OH [27], ПЭПК [19]) была рассчитана стандартная энтропия синтеза ПЭПО по реакции поликонденсации ПЭПК с NH_2OH :



где ч.кр. – частично кристаллическое состояние, кр. – кристаллическое состояние, ст. – аморфное стеклообразное состояние, ж – жидкость; $\Delta_r S^\circ(298.15) = 6.87 \pm 0.209$ Дж/(К моль).

Изученный образец ПЭПО был синтезирован и охарактеризован в Институте проблем химической физики РАН при финансовой поддержке Минобрнауки РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 0729-2020-0053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nardin E.H., Calvo-Calle J.M., Oliveira G.A. et al. // *Vaccine*. 1998. V. 16. P. 590.
2. Zeng W., Jackson D.C., Murray J. et al. // *Ibid.* 2000. V. 18. P. 1031.
3. Chen J., Zeng W., Offord R. // *Bioconjugate Chem.* 2003. V. 3. P. 614.
4. Ratković A., Pavlović K., Barić D. et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1200. P. 127149.
5. Thorat K., Pandey S., Chandrashekharappa S. et al. // *Sci. Adv.* 2018. V. 4. P. 1.
6. Антоник Л.М., Хабибуллина А.Г. // *Высокомолек. соед.* 2004. Т. 46. № 12. С. 2172.
7. Wang X., Chen L., Wang L. et al. // *Sci. China Chem.* 2019. V. 62. P. 933
8. Goldcamp M.J., Robison S.E., Bauer J.A.K. et al. // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. № 9. P. 2307.
9. Kim S.J., Takizawa T. // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1974. V. 9. P. 356.
10. Takohiro H., Shunsaku K., Manabu S. et al. // *Separ. Sci. and Technol.* 1986. V. 21. № 10. P. 1101.
11. Hong S.I., Kurosaki T., Okawara M. // *J. Polymer Sci.* 1972. V. 10. P. 3405.
12. Smirnova N.N., Markin A.V., Abarbanel N.V. et al. // *J. Chem. Thermodyn.* 2021. V. 159. P. 106475.
13. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Абарбанель Н.В. и др. // *Журн. физ. химии.* 2021. № 12. С. 1817.
14. Голодков О.Н., Белов Г.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 12. С. 2624.
15. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623.
16. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // *Приборы и техника эксперимента.* 1985. Т. 6. С. 195.
17. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. *Differential Scanning Calorimetry.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
18. Drebushchak V.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 79. P. 213.
19. Смирнова Н.Н., Козлова М.С., Голодков О.Н. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 3. С. 621.
20. Белов Г.П., Новикова Е.В. // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
21. Анохин Д.В., Неверов В.М., Чвалун С.Н. и др. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2004. Т. 46. № 1. С. 69.
22. Bestul A., Chang S. // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 3781.
23. Kauzmann W. // *Chem. Rev.* 1948. V. 43. P. 218.
24. Wunderlich B., Gaur U. // *Pure and Appl. Chem.* 1980. V. 52. P. 445.
25. Lebedev B.V. // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 297. P. 143.
26. Chase Jr. MW. *NIST-JANAF thermochemical tables, 4-th ed., J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr.* 1998; 9: 1951. Database <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
27. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1965–1981. Вып. I–X.