

На правах рукописи



АБАРБАНЕЛЬ НАТАЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИОКСИМОВ С НИЗШИМИ АЛКИЛЬНЫМИ
И СТИРОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТАМИ**

1.4.4. – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета и в НИИ химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Смирнова Наталья Николаевна**
доктор химических наук, профессор, заведующий научно-исследовательской лабораторией химической термодинамики НИИ химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты: **Федосеев Виктор Борисович**
доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник сектора оптики неоднородных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН» (г. Нижний Новгород)

Дружинина Анна Ивановна
кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита диссертации состоится «15» декабря 2022 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1301> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан « _____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Полиоксимы, представляющие собой функциональные полимеры с высокой реакционной способностью, обусловленной наличием в макромолекулах оксимных групп, обладают ценными в практическом отношении характеристиками. Присутствие в полимере групп с высокой химической активностью позволяет легко его функционализировать, допуская многочисленные химические модификации, в результате которых полиоксимы будут демонстрировать новые свойства по сравнению с исходными веществами. Например, благодаря высокой реакционной способности оксимных групп, полимеры могут быть использованы как сорбенты тяжелых металлов при очистке промышленных сточных вод. Проблема извлечения урана из морской воды может быть решена с помощью полиоксима, конъюгированного с магнитными наночастицами оксида железа. Функционализированные с помощью полиоксима наночастицы демонстрируют высокую селективность конкурирующих ионов металлов относительно урана.

Кроме того, широкое применение полиоксимы нашли в медико-биологической сфере. Имеются сведения о создании и использовании гомогенных гетерополиоксимных композиций для фармацевтической промышленности, основой которых является каркас с некоторым числом оксимных групп, а каждая оксимная связь специфически связана с активной молекулой. На основе полиоксимов конструируются новые иммуногены.

Получен трехмерный гиперразветвленный полиоксим, содержащий динамические оксимные связи, сегменты которого могут самостоятельно собираться в наночастицы. Самосборка неамфифильных полимерных структур обеспечивает возможность создания чувствительных к стимулам наноструктур с огромным потенциалом для дальнейшего применения.

Таким образом, ввиду того, что полиоксимы содержат в своем составе высоко реакционноспособную оксимную группу, область их потенциального применения довольно широкая, что свидетельствует о перспективности и важности для современной науки исследования свойств данного класса полимерных соединений.

Однако, несмотря на многочисленные перспективы использования полиоксимов, комплексное изучение их термодинамических свойств практически не проводилось. В литературе встречаются только данные, полученные методом ДСК, например, о термодинамических параметрах плавления полиолефиноксимов и температуре стеклования неамфифильных гиперразветвленных полиоксимов.

В связи с вышеизложенным изучение термодинамических свойств полиоксимов и выявление их зависимостей от состава и структуры является важной и актуальной задачей современной науки.

Настоящая диссертационная работа является продолжением исследований и проводилась совместно с Институтом проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание Проект № 0729-2020-0053).

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось комплексное изучение стандартных термодинамических свойств полиоксимов с низшими алкильными и стирольными фрагментами в широком интервале температур; установление зависимостей изменения их термодинамических свойств от состава на основе анализа и интерпретации полученных данных.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- экспериментальное изучение температурных зависимостей теплоемкости пяти полиоксимов с низшими алкильными и стирольными фрагментами в температурной области от 5 до 430-500 К методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии;
- выявление возможных физических переходов полиоксимов с низшими алкильными и стирольными фрагментами и определение их термодинамических характеристик в указанном диапазоне температур;
- оценка структуры полиоксимов с низшими алкильными и стирольными фрагментами с помощью мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ К);
- вычисление стандартных термодинамических функций: теплоемкости C_p° , энтальпии нагревания $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии нагревания $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ изученных полимеров в области от $T \rightarrow 0$ до 400 К;
- калориметрическое определение энергии сгорания ΔU_c , расчет стандартных энтальпий сгорания ΔH_c° и термодинамических параметров образования (ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f°) трех полиоксимов с низшими алкильными фрагментами при $T = 298.15$ К;
- расчет стандартных термодинамических параметров синтеза полиоксимов с низшими алкильными фрагментами из соответствующих поликетонов по реакции поликонденсации с гидроксиламином (ΔH_r° , ΔS_r° , ΔG_r°);
- сравнительный анализ полученных результатов, выявление зависимостей термодинамических характеристик от состава полиоксимов с низшими алкильными и стирольными фрагментами, а также их сопоставление с соответствующими поликетонами.

Научная новизна

В настоящей работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале от 5 до 430-500 К были исследованы температурные зависимости теплоемкости пяти

образцов полиоксимов: поли(1-гидроксиимино)триметилена (ПЭО), поли(1-гидроксиимино, 2-фенил)триметилена (ПСО), сополимеров поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 13.3 % (ПЭПО-1) и 23.4 % (ПЭПО-2) и сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-этил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-этил) триметиленовых фрагментов 14.6 % (ПЭБО). В изученной температурной области для всех исследуемых полимеров было выявлено расстеклование, определены его термодинамические параметры. Температура термической деструкции образцов была установлена с помощью термогравиметрического анализа. Тип топологии структуры исследуемых полиоксимов был установлен мультифрактальной обработкой низкотемпературной теплоемкости.

Для всех полиоксимов в интервале от $T \rightarrow 0$ до 400 К впервые рассчитаны стандартные термодинамические функции: энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания.

Впервые определены энергии сгорания трех исследуемых образцов, по которым вычислены стандартные термохимические характеристики образования полиоксимов при $T = 298.15$ К, а также термодинамические параметры их синтеза из соответствующих поликетонов.

Установлено влияние на термодинамические свойства состава и структуры макромолекул полиоксимов, что позволит прогнозировать свойства новых неизученных соединений этого класса полимеров. Проведено сопоставление термодинамических свойств полиоксимов с соответствующими исходными поликетонами, проанализировано влияние на свойства полимеров замены кетонной группы на оксимную.

Практическая значимость

Данные о термодинамических свойствах полиоксимов с низшими алкильными и стирольными фрагментами, а также термодинамических характеристиках их синтеза, полученные впервые в настоящей работе, представляют собой справочные величины, которые могут быть использованы при разработке термодинамических основ технологии синтеза и переработки указанных полимеров и материалов на их основе.

Полученные в работе экспериментальные и расчетные данные, сформулированные на их основе обобщения могут быть использованы в качестве иллюстраций при подготовке монографий и лекционных курсов по физической химии.

Личный вклад автора

Автором был проведен поиск и анализ литературы по теме работы, выполнены все экспериментальные измерения, необходимые расчеты, обработка и

интерпретация полученных данных по определению термодинамических свойств полиоксимов, сформулированы общие положения, выносимые на защиту.

Апробация работы

Основные результаты настоящей работы были представлены на 8^й Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020» (Москва, 2020), XIX Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2020), XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020), XXVIII Международной конференции молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021), XX и XXI Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2021 и 2022), XXVI Нижегородской сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2021), XXV Всероссийской конференции молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2022), XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России RCST-2022 (Казань, 2022).

Публикации

По материалам работы опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus: 4 – в российской печати, 1 – в зарубежной; 9 тезисов докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

Структура и объем диссертации

Работа изложена на 158 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка используемой литературы (105 наименований) и приложения. Работа содержит 26 рисунков, 59 таблиц в основном тексте, а также 5 таблиц в приложении.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Настоящая диссертационная работа соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В первой главе представлен обзор литературы по методам синтеза и известным свойствам полиоксимов. Кроме того, поскольку все изученные в данной работе полиоксимы получены оксимированием полимеров, содержащих кетонную группу, для дальнейшего проведения сравнительного анализа двух классов полимерных соединений были рассмотрены термодинамические свойства исходных поликетонов.

В результате анализа литературных данных о калориметрических исследованиях и термодинамических характеристиках полиоксимов было установлено, что: на момент выполнения диссертационной работы сведения о способах синтеза данного класса полимерных соединений значительно преобладают над данными об их физико-химических свойствах, в частности термодинамических, что делает невозможным проведение различных технологических расчетов с участием полиоксимов; отсутствует информация о термодинамических свойствах полиоксимов, которая бы поддавалась систематизации и позволяла бы сделать обоснованные выводы и выявить практически важные качественные и аналитические зависимости термодинамических свойств от состава; имеются данные о теплоемкости и термодинамических свойствах поликетонов – исходных полимеров для синтеза полиоксимов, однако из-за отсутствия данных о термодинамических свойствах полиоксимов не представляется возможным оценить влияние замены карбонильной группы на оксимную.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вторая глава включает описание используемой аппаратуры, методик измерений и методов обработки экспериментальных данных, а также краткую характеристику исследуемых полиоксимов.

Адиабатическая теплофизическая автоматизированная установка БКТ-3 (АОЗТ «Термис», п. Менделеево, Московская область) была использована для изучения теплоемкости веществ в области 6-350 К, а также определения характеристик их превращения. Схема калориметра представляет собой совокупность трех основных частей: миникриостат погружного типа, блок аналогового регулирования и компьютерно-измерительная система, при помощи которой измерения производятся автоматически. В качестве хладагентов использовали жидкий гелий и азот.

Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана. Для измерения температуры ампулы с веществом используется железо-родиевый термометр сопротивления ($R = 100 \text{ Ом}$). Чувствительность термометрической схемы $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$, аналого-

цифрового преобразователя – 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы – 10 измерений в секунду.

Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой калориметрической ампулы. Поверку надежности работы калориметра проводили путем измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов (бензойной кислоты, корунда, меди особой чистоты). В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определить теплоемкость веществ с погрешностью около $\pm (1.5-2) \%$ в интервале 5-15 К, $\pm 0.5 \%$ в области 15-80 К и $\pm 0.2 \%$ в интервале 80-350 К, температуры фазовых и релаксационных превращений – с погрешностью ± 0.01 К, энтальпии переходов – с погрешностью $\pm 0.2 \%$.

Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau, Германия) применяли для оценки термического поведения исследуемых сополимеров в области 310-570 К. Возможность использования небольших масс (несколько мг) при проведении эксперимента позволяет изучать физико-химические свойства соединений, синтез которых количественно ограничен.

Надежность работы калориметра была проверена путем определения температур и энтальпий плавления стандартных калибровочных образцов (индия, висмута, цинка, олова, дифенила, ртути, хлорида цезия и нитрата калия). Установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуру фазовых переходов с погрешностью ± 0.5 К, энтальпии переходов – $\pm 1.0 \%$. ДСК позволяет определить теплоемкости веществ с погрешностью $\pm 2 \%$ в области температур 310-500 К.

Образцы измеряли со скоростью нагрева и охлаждения 5 К/мин. В качестве продувочного газа был использован аргон высокой чистоты.

Термогравиметрический анализатор TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) был использован для получения информации о термической устойчивости исследуемых веществ. Изучаемые образцы загружались в алюминиевые ампулы, исследование проводилось в атмосфере аргона высокой чистоты. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 5 К/мин. Изменение массы веществ фиксировали с точностью до ± 0.1 мкг во всем диапазоне температур. Согласно стандартной методике ТГ-анализа за температуру начала разложения вещества принимали температуру, соответствующую потере массы $\sim 2 \%$.

Усовершенствованный калориметр сгорания В-08 (Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург) представляет собой прецизионную калориметрическую установку для определения энергии сгорания вещества в кислороде с точностью $\pm 0.02 \%$.

Калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки NIST39J ($-\Delta U_c = 26432.4 \pm 1.9$ Дж/г при взвешивании на

воздухе). Результаты были использованы для определения энергетического эквивалента калориметра $W = 14805 \pm 4$ Дж/К.

Массы и энергии сгорания всех участвующих в процессе материалов определялись в серии предварительных измерений в условиях калориметрической бомбы. В качестве вспомогательного вещества в экспериментах по сгоранию использовался парафин, для поджига навески вещества – хлопчатобумажная нить.

Методы обработки экспериментальных результатов. Экспериментальные значения теплоемкости в изученном интервале температур были сглажены с использованием экспоненциальных и полулогарифмических полиномиальных уравнений. Относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало экспериментальной погрешности определения теплоемкости: $\pm 2\%$ в области 5-15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15-80 К, $\pm 0.2\%$ в области 80-350 К.

При измерении теплоемкостей полиоксидов обнаружено расстеклование, характеристики которого были определены по известным методикам.

С помощью мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ К) проведена оценка структуры полиоксидов по показателю мультифрактальной размерности D . Телам цепочечной структуры соответствует $D = 1$, телам слоистой структуры соответствует $D = 2$, пространственной структуры – $D = 3$. Дробные значения мультифрактальной размерности определяют наличие структур смешанного типа: слоисто-цепочечных, пространственно-слоистых и др.

Для расчета стандартных термодинамических функций полученные значения теплоемкости C_p° экстраполировали от температуры начала измерений к 0 К с использованием предельного закона кубов Дебая. Расчет энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, и энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, соответственно; функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ вычисляли по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Стандартные энергии и энтальпии сгорания трех образцов полиоксидов рассчитаны исходя из средних значений экспериментально полученных энергий сгорания, молярной массы, с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов в соответствующих уравнениях.

Стандартные термодинамические параметры синтеза (ΔH_r° , ΔS_r° , ΔG_r°) и энтропии синтеза полиоксидов из соответствующих поликетонов в реакции поликонденсации с гидроксиламином были рассчитаны по стандартным термодинамическим функциям и термохимическим характеристикам изученных в работе полиоксидов, исходных поликетонов, жидкой воды и кристаллического гидроксилamina. Функцию Гиббса реакции синтеза вычисляли по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Характеристики изученных образцов. Изученные образцы поли(1-гидроксиимино)триметилена (**ПЭО**), поли(1-гидроксиимино, 2-фенил)триметилена (**ПСО**), сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 13.3 и 23.4 % (**ПЭПО-1** и **ПЭПО-2** соответственно), сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-этил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-этил) триметиленовых фрагментов 14.6 % (**ПЭБО**) были синтезированы и охарактеризованы в Институте проблем химической физики РАН. Структуры образцов были подтверждены с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, состав подтвержден элементным анализом. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе. Рентгенофазовый анализ показал, что **ПЭО** является частично кристаллическим, остальные – аморфные.

Все термодинамические характеристики были рассчитаны на моль условного мономерного звена полиоксима.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Третья глава представляет собой описание полученных в ходе исследования результатов: данные о термодинамических свойствах полиоксимов с различными мономерными звеньями, их зависимости от состава, а также сопоставление их свойств с термодинамическими свойствами соответствующих исходных поликетонов.

Термическая устойчивость

Термическая устойчивость образцов полиоксимов исследовалась с помощью термоанализатора TG 209 Iris (NETZSCH Gerätebau, Германия). Установлено, что изученные полимеры устойчивы до температуры около 410-440 К. На рис. 1 в качестве примера приведена TG-кривая зависимости потери массы полимера от температуры для **ПЭО**.

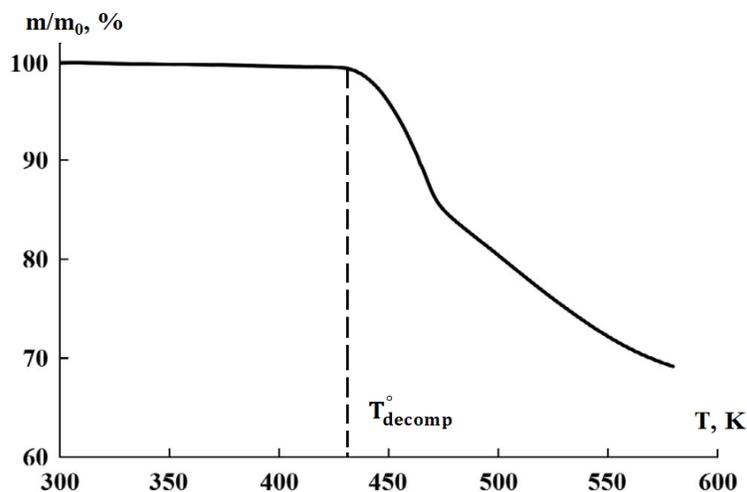


Рис. 1. TG-кривая образца **ПЭО**

Теплоемкость и стандартные термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния

Температурные зависимости теплоемкостей полиоксидов изучены в интервале от 5 до 430-500 К. На рис. 2 представлена зависимость $C_p^\circ = f(T)$ образца ПЭО. Нагревание от 4.86 до 329 К сопровождается плавным ростом температурной зависимости теплоемкости с увеличением температуры (участок АВ). В интервале от 329 до 373 К наблюдается более резкое изменение теплоемкости, что связано с переходом аморфной части полиоксида из стеклообразного состояния в высокоэластическое (участок ВЕ), температура расстеклования – 353 К, изменение теплоемкости при температуре расстеклования CD. При 410 К (точка F) начинается плавление кристаллической части ПЭО, которое не заканчивается в связи с его термическим разложением при 440 К (участок GH).

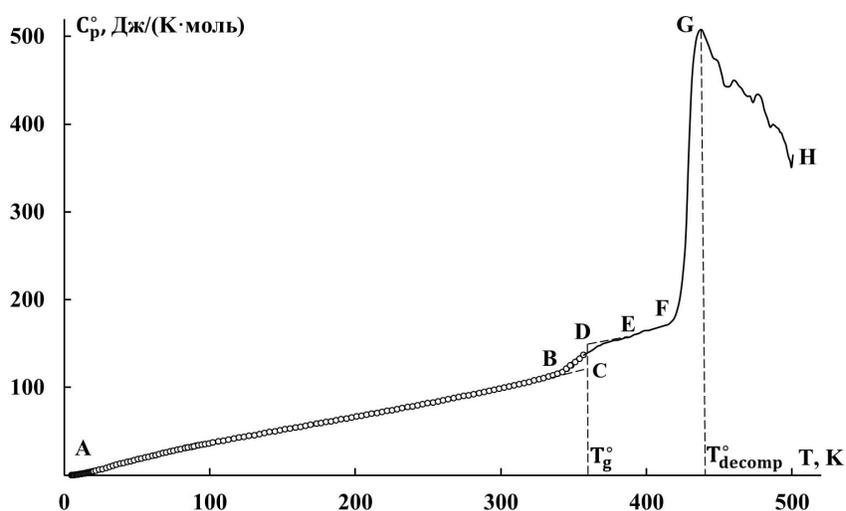


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ПЭО

На рис. 3 приведена температурная зависимость теплоемкости аморфного образца ПСО.

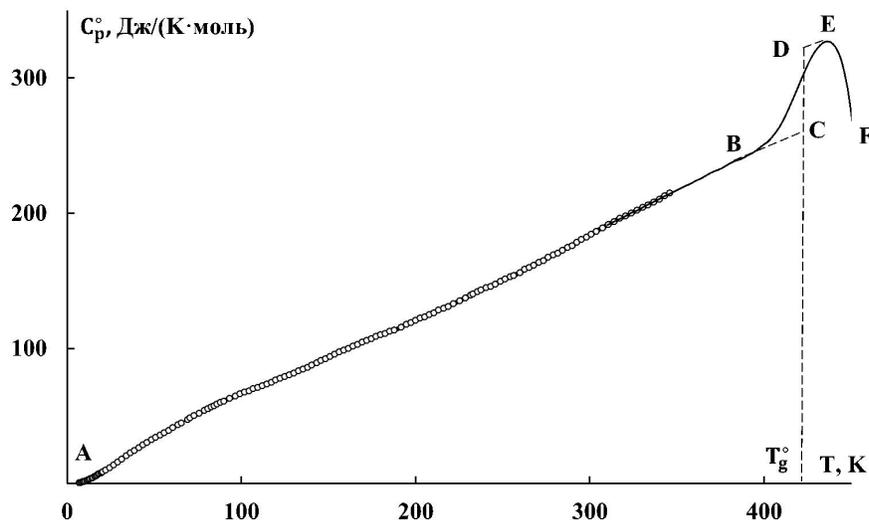


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости ПСО

Его нагревание от 6.95 до 400 К сопровождается плавным увеличением температурной зависимости теплоемкости (участок АВ). Далее наблюдается расстеклование образца, что выражается в резком увеличении теплоемкости (участок ВС), сразу за которым ($T = 425$ К) идет разложение полиоксима (участок CD).

Характер температурных зависимостей теплоемкости остальных аморфных полимеров (**ПЭПО-1**, **ПЭПО-2**, **ПЭБО**) одинаков. Теплоемкости образцов сначала плавно увеличиваются с ростом температуры, затем наблюдается более резкое увеличение теплоемкости, связанное с расстеклованием образцов, которое, не заканчиваясь, переходит в разложение. На рис. 4 в качестве примера приведена температурная зависимость теплоемкости **ПЭПО-2**.

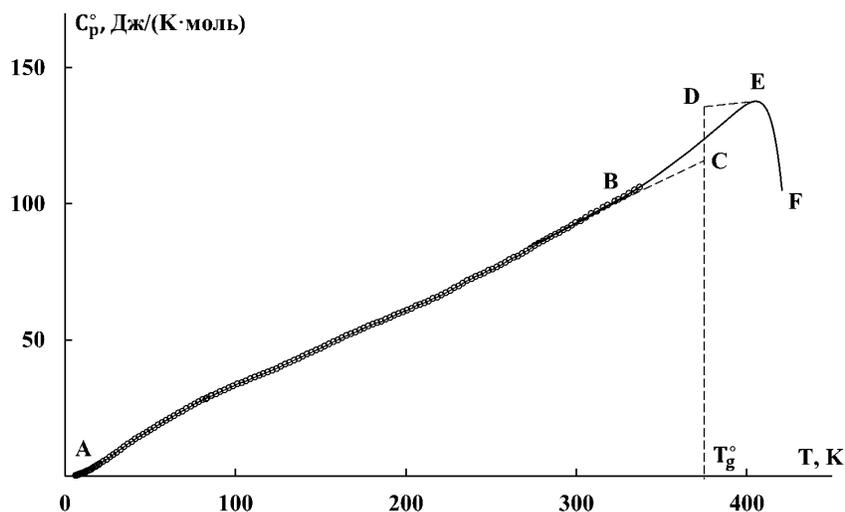


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости **ПЭПО-2**: АВ – стеклообразного, BE – в области расстеклования, EF – в области термического разложения, CD – увеличение теплоемкости при расстекловании

Исходя из полученных данных видно, что введение второго оксимсодержащего сомономера снижает степень кристалличности полиоксимов.

В табл. 1 представлены стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния полиоксимов. Для **ПЭО**, **ПЭПО-2**, **ПСО** параметры определяли по известной методике, описанной во второй главе диссертации. Для них нулевая энтропия приравнивалась к конфигурационной энтропии. Поскольку для образцов **ПЭПО-1** и **ПЭБО** не представлялось возможным определить параметры стеклования этим методом в виду отсутствия на графике температурной зависимости теплоемкости четкого интервала расстеклования, то для них за температуру начала стеклования принимали температуру начала резкого изменения зависимости теплоемкости, за температуру стеклования условно принимали температуру, при которой наблюдается максимальное значение теплоемкости при расстекловании, значение нулевой энтропии принимали равной 10 % от абсолютного значения энтропии при 298.15 К этого полимера.

Термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния

Образец	$T_{нач}, K$	$T_{кон}, K$	$T_g^{\circ}, \pm 1 K$	$\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ}) \pm 1$	$S_{conf}^{\circ} \pm 1$	$S^{\circ}(0) \pm 1$	T_{decomp}°, K
				Дж/(К·моль)			
ПЭО	329	373	353	23.4	6	6	440
ПЭПО-1	360	-	(414)	(40)	(10)	(10)	415
ПЭПО-2	342	(410)	(376)	(40)	10	10	410
ПЭБО	370	-	(414)	(40)	(10)	(10)	415
ПСО	392	420	415	65	16	16	425

Увеличение теплоемкости при расстекловании частично кристаллического **ПЭО** меньше, чем у полностью аморфных полимеров, состоящих из двух оксимсодержащих сомономеров, самое высокое значение $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$ у **ПСО**. Это объясняется наличием большего числа наименьших частиц, способных к самостоятельным движениям при расстекловании. Что касается температуры стеклования, в ряду полиоксимов она возрастает при введении в мономерное звено второго оксимсодержащего сомономера, что связано с увеличением межмолекулярных взаимодействий в макромолекулах при введении вторых сомономеров.

Стандартные термодинамические функции

По экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости образцов **ПЭО**, **ПЭПО-1**, **ПЭПО-2**, **ПЭБО** и **ПСО** были рассчитаны значения термодинамических функций в широком интервале температур. В табл. 2 приведены стандартные термодинамические функции исследуемых полиоксимов при $T = 298.15 K$.

Экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости образцов **ПЭО**, **ПЭПО-1**, **ПЭПО-2**, **ПЭБО**, а также рассчитанные по ним значения термодинамических функций позволили построить изотермы их зависимости от содержания поли(1-гидроксиимино)триметиленовых фрагментов при температурах ниже температур стеклования изученных полиоксимов, когда они находятся в одинаковых физических состояниях с учетом того, что до температуры расстеклования полимеров значения их теплоемкостей в пределах погрешности измерения не зависят от степени кристалличности. На рис. 5 представлены изотермы зависимости энтальпии нагревания изученных образцов при 150, 250 и 298.15 K от содержания поли(1-гидроксиимино)триметиленовых фрагментов.

Стандартные термодинамические функции полиоксимов
при $T = 298.15 \text{ K}$

Образец	C_p° , 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
ПЭО	98.48	14.97	96.87	13.91
ПЭПО-1	94.95	14.30	92.68	13.33
ПЭПО-2	92.40	13.80	89.62	12.92
ПЭБО	94.11	14.45	95.27	13.95
ПСО	182.7	27.35	177.4	25.54

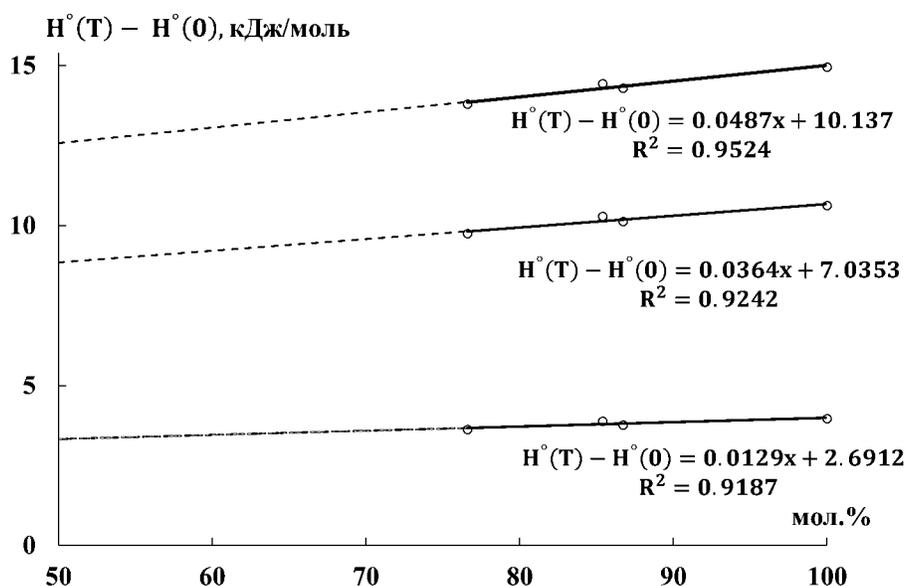


Рис. 5. Зависимость стандартной энтальпии нагрева полиоксимов от содержания поли(1-гидроксиимино)триметиленовых фрагментов при 150 (1), 250 (2) и 298.15 К (3)

На рис. 5 видна линейная зависимость изотерм термодинамических функций полиоксимов, причем значения функций уменьшаются с увеличением мольной доли второго оксимсодержащего сомономера в звене, то есть с уменьшением содержания поли(1-гидроксиимино)триметиленовых фрагментов. Для температур 250 и 298.15 К эти изменения составляют около 4 %, что больше погрешности измерений значений теплоемкости. Это свидетельствует об образовании новых межмолекулярных взаимодействий в ПЭПО-1, ПЭПО-2 и ПЭБО, которые затрудняют возбуждение колебаний по сравнению с ПЭО.

Таким образом, по представленным изотермам до температур расстеклования можно прогнозировать свойства новых полиоксимов с иным содержанием поли(1-гидроксиимино)триметиленовых фрагментов.

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Чтобы сделать вывод о типе топологии изученных полиоксимов, нами была проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной зависимости теплоемкости. Рассчитанные в интервале температур 25-50 К значения мультифрактальной размерности D (по ее значению можно сделать вывод о структуре полимеров), характеристической температуры θ_{\max} , погрешности полученных значений δ для полиоксимов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты обработки низкотемпературной зависимости теплоемкости полимеров

Полимер	θ_{\max} , К	D	δ , %
ПЭО	217.5	1.9	0.2
ПЭПО-1	229.7	1.8	0.2
ПЭПО-2	236.1	1.7	0.3
ПЭБО	233.4	1.5	0.3
ПСО	209.8	1.9	0.3

На основании рассчитанных параметров мультифрактальной размерности можно сделать вывод об относительно одинаковой структуре изученных полиоксимов – цепочно-слоистой. Значения характеристических температур в ряду полиоксимов согласуются с полученными значениями температурных зависимостей теплоемкости: θ_{\max} возрастает при введении в мономерное звено полимера второго оксимсодержащего сомономера, что говорит о возникновении новых возможных межмолекулярных взаимодействий, затрудняющих возбуждение колебаний.

Стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования

Для образцов полиоксимов **ПЭО**, **ПЭПО-2** и **ПЭБО** впервые были определены энергии сгорания, на основании полученных данных были рассчитаны стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования, представленные в табл. 4. Из данных табл. 4 видно, что абсолютные значения энергий сгорания и, соответственно, энтальпий сгорания увеличиваются с введением второго сомономера, то есть с ростом доли атомов углерода в мономерном звене полиоксима.

Таблица 4

Стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования при $T = 298.15 \text{ K}$

Образец	$-\Delta U_c^\circ$ кДж/моль	$-\Delta H_c^\circ$ кДж/моль	$-\Delta H_f^\circ$ кДж/моль	$-\Delta S_f^\circ$ Дж/(К·моль)	ΔG_f° кДж/моль
ПЭО	1776.5±2.5	1777.6±2.5	117.5±2.5	439.0±1.5	13.4±2.9
ПЭПО-2	1944.2±1.4	1945.1±1.4	107.7±1.5	474.3±1.6	33.7±2.0
ПЭБО	1992.9±1.5	1993.9±1.5	98.2±1.6	476.1±1.7	43.7±2.1

Термодинамические характеристики синтеза

По полученным в ходе эксперимента данным для трех образцов полиоксимов (**ПЭО**, **ПЭПО-2**, **ПЭБО**) были рассчитаны все параметры реакции синтеза (ΔH_r° , ΔS_r° , ΔG_r°), для двух образцов (**ПЭПО-1** и **ПСО**) – энтропии реакции синтеза при температуре 298.15 К и стандартном давлении (табл. 5).

Из таблицы видно, что энтальпия реакции вносит основной вклад в функцию Гиббса реакции. Что касается энтропии реакции синтеза, для всех полиоксимов, кроме **ПЭО**, ее значения сопоставимы в пределах погрешности измерений. Отрицательные значения функции Гиббса реакции свидетельствуют о практически полном сдвиге равновесия реакции в сторону образования полиоксимов.

Таблица 5

Стандартные термодинамические параметры реакции синтеза полиоксимов;
 $T = 298.15 \text{ K}$, $p^\circ = 0.1 \text{ МПа}$

Образец	$-\Delta H_r^\circ$ кДж/моль	ΔS_r° Дж/(К·моль)	$-\Delta G_r^\circ$ кДж/моль
ПЭО	71	23	78
ПЭПО-1	-	10	-
ПЭПО-2	58	7	60
ПЭБО	59	5	61
ПСО	-	5	-

Сравнение термодинамических свойств изученных полиоксимов с соответствующими термодинамическими свойствами исходных поликетонов

На рис. 6 представлено сопоставление температурных зависимостей теплоемкости частично кристаллического ПЭО с соответствующим практически полностью кристаллическим поликетонном, кристаллы которого по мере нагревания образца переходят из одной формы (crII) в другую (crI).

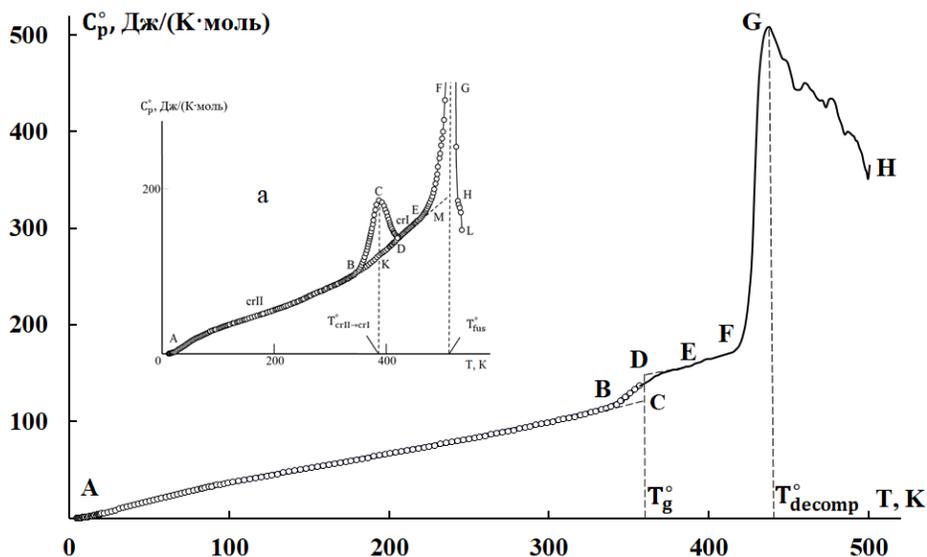


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости ПЭО, вставка (а) – исходного поликетона

Аналогичная картина наблюдалась при сравнении всех полиоксимов с соответствующими поликетонами, в результате чего было установлено, что расстеклование полиоксимов протекает при более высоких температурах, а их термическая деструкция начинается при более низких, что согласуется с результатами термогравиметрического анализа.

Замена кетонной группы на оксимную приводит к увеличению значений теплоемкости полиоксимов по сравнению с соответствующими поликетонами. Так при сравнении ПЭО и ПСО с соответствующими поликетонами при температурах 100, 150, 200 и 250 К было установлено, что замена кетонной группы на оксимную приводит к увеличению теплоемкости полимера в среднем на 5, 10, 13 и 17 Дж/(К·моль) соответственно. Вероятно, это связано с наличием в полиоксимах большего числа групп, частоты колебаний которых вносят вклад в значение теплоемкости, по сравнению с поликетонами. Для остальных изученных полиоксимов эти положительные изменения имеют более сложный характер в зависимости от температуры, что связано с различным характером межмолекулярных взаимодействий в двойных полиоксимах с нижними алкильными фрагментами. Однако следует отметить, что если значения теплоемкости в поликетонах при введении третьего компонента приводят к увеличению теплоемкости терполимеров, то в случае с полиоксимами введение третьего

компонента уменьшает теплоемкость полимеров, то есть в **ПЭБО**, **ПЭПО-1** и **ПЭПО-2** возникают новые возможные межмолекулярные взаимодействия по сравнению с **ПЭО**.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкостей пяти полиоксимов: **ПЭО**, **ПЭПО-1**, **ПЭПО-2**, **ПЭБО** и **ПСО** в интервале от 5 до 430-500 К.

2. В указанном диапазоне температур для исследуемых полиоксимов было выявлено расстеклование, определены его термодинамические характеристики. Установлено, что температура стеклования в ряду полиоксимов возрастает при введении в мономерное звено второго оксимсодержащего сомономера, а степень кристалличности уменьшается.

3. На основании данных, полученных в результате мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости, была оценена структура исследуемых полиоксимов. Показано, что все образцы имели цепочно-слоистую структуру.

4. Получен комплекс стандартных термодинамических функций пяти изученных образцов полиоксимов: энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ нагревания в диапазоне от $T \rightarrow 0$ до 400 К.

5. С помощью калориметрии сгорания определены энергии сгорания ΔU_c трех изученных полиоксимов (**ПЭО**, **ПЭПО-2** и **ПЭБО**); получен массив стандартных термохимических параметров их образования (ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f°) при $T = 298.15$ К. Установлено, что абсолютные значения энергий сгорания и, соответственно, энтальпий сгорания увеличиваются с ростом доли атомов углерода в мономерном звене полиоксима.

6. Рассчитаны стандартные термодинамические параметры синтеза (ΔH_r° , ΔS_r° , ΔG_r°) **ПЭО**, **ПЭПО-2**, **ПЭБО** и энтропии синтеза **ПЭПО-1** и **ПСО** из соответствующих поликетонов в реакции с гидроксиламином. Показано, что основной вклад в функцию Гиббса вносит энтальпия реакции. Функция Гиббса отрицательна, что говорит о том, что равновесие реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования полиоксимов.

7. Выявлены зависимости термодинамических свойств полиоксимов на основе этилена от содержания поли(1-гидроксиимино)триметиленовых фрагментов, позволяющие прогнозировать свойства данного класса полимерных соединений других составов. Проведена оценка влияния замены кетонной группы на оксимную. Установлено, что в сравнении с соответствующими поликетонами, расстеклование полиоксимов протекает при более высоких температурах, а их термическая деструкция начинается при более низких.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus):

1. Smirnova, N.N. Heat capacity and thermodynamic functions of poly(1-(hydroxyimino)trimethylene) / N.N. Smirnova, A.V. Markin, **N.V. Abarbanel**, P.E. Goryunova, S.S. Sologubov, L.V. Kolesnikova, O.N. Golodkov, E.O. Perepelitsyna, D.V. Anokhin // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2021. – V. 159. – № 12. – P 106475.

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК:

2. Горюнова, П.Е. Термохимические свойства полиэтиленоксида / П.Е. Горюнова, **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, А.В. Князев, О.Н. Голодков, Д.В. Анохин // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 10. – С. 1454-1457.
3. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства поли (1-(гидроксиимино)-2-фенилтриметилена) в области $T \rightarrow 0$ до 460 К / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, **Н.В. Абарбанель**, С.С. Сологубов, О.Н. Голодков, Д.В. Анохин, Е.О. Перепелицина // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 12. – С. 1817-1824.
4. **Абарбанель, Н.В.** Термодинамические характеристики терполимера монооксида углерода–этилен–бутен-1 с мольной долей бутановых фрагментов 35 % в области от $T \rightarrow 0$ до 525 К / **Н.В. Абарбанель** Н.Н. Смирнова, С.С. Сологубов, Л.В. Колесникова, А.В. Маркин // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 7. – С. 1023-1030.
5. **Абарбанель, Н.В.** Термодинамические свойства сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена в области $T \rightarrow 0$ до 430 К / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, С.С. Сологубов, А.В. Маркин, О.Н. Голодков, Д.В. Анохин, Е.О. Перепелицина // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 9. – С. 1282-1288.

Тезисы докладов научных конференций:

1. Голодков, О.Н. Новые эффективные способы оксимирования линейных алифатических поликетонов, термодинамические свойства полученных продуктов / О.Н. Голодков, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, **Н.В. Абарбанель**, Я.С. Самосудова, П.Д. Афонин // Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» Сборник тезисов Восьмой Всероссийской Каргинской конференции, 2020. – С. 86.

2. **Абарбанель, Н.В.** Термодинамические свойства полиэтиленоксима в области $T \rightarrow 0$ до 500 К / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, О.Н. Голодков // XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», 2020. – С. 75-76.
3. **Абарбанель, Н.В.** Термодинамика полистиролоксима при $T \rightarrow 0$ до 450 К / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, О.Н. Голодков // XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 2020. – С. 49.
4. **Абарбанель, Н.В.** Калориметрическое изучение полиэтиленпропиленоксима с мольной долей пропановых фрагментов 23.4 % при $T \rightarrow 0$ до 400 К / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин // XXVIII Международная конференция молодых ученых «Ломоносов», 2021. – С. 915.
5. **Абарбанель, Н.В.** Термодинамические характеристики полиэтиленпропиленоксима в интервале от 6 до 430 К / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин // XXVI Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные науки), 2021. – С. 189-191.
6. **Абарбанель, Н.В.** Калориметрическое изучение полиэтиленбутенноксима с мольной долей бутановых фрагментов 14.6 % в интервале 80-340 К / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин // XX Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки», 2021. – С. 311-312.
7. **Абарбанель, Н.В.** Термохимические свойства полиоксима из сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-этил)триметилена / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин // XXI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки», 2022. – С. 356-357.
8. **Абарбанель, Н.В.** Калориметрическое изучение поли (1-(гидроксиимино)-2-фенилтриметилена) в области от $T \rightarrow 0$ до 500 К / **Н.В. Абарбанель**, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием, 2022. – С. 262.
9. **Abarbanel, N.V.** Dependence of the standard thermodynamic properties of polyoximes on the composition / **N.V. Abarbanel**, N.N. Smirnova, A.V. Markin // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 2022. – P. 156.