Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

АБАРБАНЕЛЬ НАТАЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИОКСИМОВ С НИЗШИМИ АЛКИЛЬНЫМИ И СТИРОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТАМИ

Специальность 1.4.4. – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Смирнова Наталья Николаевна

Нижний Новгород – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	.4
ВВЕДЕНИЕ	. 6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 1	4
1.1 Синтез полиоксимов 1	4
1.2 Свойства полиоксимов 1	9
1.3 Поликетоны, образованные различными мономерными звеньями 2	23
1.3.1 Поликетон на основе этилена2	23
1.3.2 Поликетон на основе стирола	32
1.3.3 Тройные поликетоны	38
1.3.3.1 Сополимер СО-этилен-пропилен с мольной долей пропановых фрагментов 13.3 %	38
1.3.3.2 Сополимер СО-этилен-пропилен с мольной долей пропановых фрагментов 23.4 %	43
1.3.3.3 Сополимер СО-этилен-бутен-1 с мольной долей бутановых фрагментов 14.6 %	1 9
1.3.4 Зависимость теплоемкости поликетонов от их состава 5	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 5	57
2.1 Калориметрическая аппаратура, методики экспериментальных измерений	57
2.1.1 Полностью автоматизированная теплофизическая установка БКТ-3	57
2.1.2 Высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix	57
2.1.3 Термогравиметрический анализатор TG 209 F1 Iris 7	70
2.1.4 Усовершенствованная калориметрическая установка В-08	71
2.2 Обработка экспериментальных результатов 7	76
2.2.1 Теплоемкость 7	76
2.2.2 Определение термодинамических характеристик превращений 7	76
2.2.3 Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости	78
2.2.4 Расчет стандартных термодинамических функций 7	79
2.2.5 Стандартная энтальпия сгорания и стандартные термодинамически параметры образования	ie 30

2.2.6 Расчет термодинамических характеристик синтеза полиоксимов 81
2.3 Характеристики изученных образцов
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ
3.1 Термодинамические свойства изученных полиоксимов
3.1.1 Термодинамические свойства поли(1- гидроксиимино) триметилена 89
3.1.2 Термодинамические свойства сополимера поли(1- гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3- метил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3- метил)триметиленовых фрагментов 13.3 %
3.1.3 Термодинамические свойства сополимера поли(1- гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3- метил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3- метил)триметиленовых фрагментов 23.4 %
3.1.4 Термодинамические свойства сополимера поли(1- гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3- этил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-этил) триметиленовых фрагментов 14.6 %
3.1.5 Термодинамические свойства поли(1-гидроксиимино, 2- фенил)триметилена
3.2 Зависимости основных термодинамических свойств полиоксимов от их состава
3.2.1 Теплоемкость полиоксимов и энтальпия нагревания 119
3.2.2 Термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния
3.2.3 Мультифрактальная обработка теплоемкости 126
3.2.4 Стандартные термодинамические параметры сгорания и образования
3.2.5 Термодинамические параметры реакции синтеза полиоксимов 128
ВЫВОДЫ130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
ПРИЛОЖЕНИЕ144

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

р – давление

Т – температура

С_p[°] – изобарная теплоемкость (здесь и далее индекс «[°]» указывает на то, что величина относится к стандартному давлению 0.1 МПа)

 T_g° – температура стеклования

 $T^{^{\mathrm{o}}}_{decomp}$ – температура начала термического разложения

 $\Delta C_p^{^\circ}(T_g^{^\circ})$ – увеличение теплоемкости при расстекловании

- $H^{\circ}(T) H^{\circ}(0)$ изменение энтальпии при нагревании вещества от 0 К до Т
- $G^{\circ}(T) H^{\circ}(0)$ изменение функции Гиббса при нагревании вещества от 0 К до Т

S°(T) – абсолютная энтропия вещества при температуре Т

- S°(0) нулевая (остаточная) энтропия при 0 К
- $S_{conf}^{\circ}-$ конфигурационная энтропия
- θ_D характеристическая температура Дебая
- D фрактальная размерность
- М_{звена} масса условного звена
- \overline{M}_n- среднечисловая молекулярная масса
- $\overline{M}_{w}-$ средневесовая молекулярная масса
- ΔU_c° стандартная энергия сгорания
- $\Delta H_c^\circ-$ стандартная энтальпия сгорания
- ΔH_{f}° стандартная энтальпия образования
- ΔS_{f}° стандартная энтропия образования
- $\Delta G_{f}^{^{\mathrm{o}}}-$ стандартная функция Гиббса образования
- $\Delta H_r^\circ-$ стандартная энтальпия реакции синтеза полиоксима
- ΔS_r° стандартная энтропия реакции синтеза полиоксима
- ΔG_r° стандартная функция Гиббса реакции синтеза полиоксима
- ПЭО поли(1-гидроксиимино)триметилен

ПЭПО-1 – сополимер поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1гидроксиимино, 3-метил)триметилена с мольной долей поли(1гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 13.3 %

ПЭПО-2 – сополимер поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1гидроксиимино, 3-метил)триметилена с мольной долей поли(1гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 23.4 %

ПЭБО – сополимер поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1гидроксиимино, 3-этил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-этил)триметиленовых фрагментов 14.6 %

ПСО – поли(1-гидроксиимино, 2-фенил)триметилен

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Полиоксимы, представляющие собой функциональные полимеры с способностью, высокой реакционной 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. В частности, высокомолекулярный полиакролеиноксим был предложен в качестве сорбента с сорбционной емкостью 14.3 мг/г для очистки сточных вод от цианидов [1]. Диоксиматы металлов, в свою очередь, применяются как эффективные катализаторы в промышленных синтезах [2]. В частности, оксиматы способны стабилизировать никель, в результате чего он будет катализировать активацию кислорода, то есть способствовать аэробному окислению, что очень важно для некоторых отраслей химической промышленности [3]. Проблему извлечения урана из морской воды авторы [4] предлагают решить с помощью полиоксима, конъюгированного с магнитными наночастицами оксида железа. Функционализированные с помощью полиоксима наночастицы демонстрируют высокую селективность в отношении урана против ванадия и других конкурирующих ионов металлов.

Кроме того, широкое применение полиоксимы нашли в медикобиологической 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 [5]. В работе [6] представлен полиоксимный гель для местного применения, который способен каталитически дезактивировать снижая тем самым токсичное воздействие органофосфаты на коже, пестицидов через дермальный путь во время их распыления в полевых условиях. На основе полиоскимов конструируются новые иммуногены [7, 8, 9]. О ярко выраженной бактерицидной активности амидоксима хитозана с молекулярной массой 1·10⁴ по отношению к наиболее часто встречающимся видам бактерий (Echerichia coli, Pseudomonas acruginosa, Streptococcus salivarius. Staphylococcus aureus) сообщается авторами [10], причем выраженной активности к данным бактериям у низкомолекулярного хитозана не наблюдалось, что обусловлено отсутствием в составе полимера аминогрупп.

Авторами [11] получен трехмерный гиперразветвленный полиоксим, содержащий динамические оксимные связи, сегменты которого могут самостоятельно собираться в наночастицы, что связано со множественными меж- и внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями. Самосборка неамфифильных полимерных структур обеспечивает возможность создания чувствительных к стимулам наноструктур с огромным потенциалом для дальнейшего применения.

Несмотря на многочисленные перспективы использования полиоксимов, комплексное изучение термодинамических свойств ИХ практически не проводилось. В литературе встречаются только данные, полученные методом ДСК, например, о термодинамических параметрах полиолефиноксимов [12] И стеклования плавления температуре неамфифильных гиперразветвленных полиоксимов [11].

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.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось комплексное изучение стандартных термодинамических свойств полиоксимов с низшими алкильными и стирольным 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 ряда полиоксимов в температурной области от 5 до 430-500 К методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии;

• выявление возможных физических переходов полиоксимов и определение их термодинамических характеристик в указанном диапазоне температур;

• оценка структуры полиоксимов с помощью мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости (T < 50 K);

• 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 K;

• калориметрическое определение энергии сгорания ΔU_c , расчет стандартных энтальпий сгорания ΔH_c° и термодинамических параметров образования ($\Delta H_f^\circ, \Delta S_f^\circ, \Delta G_f^\circ$) трех полиоксимов при T = 298.15 K;

 расчет стандартных термодинамических параметров синтеза полиоксимов 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, 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(1гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых с мольной долей фрагментов 13.3 % (ПЭПО-1) и 23.4 % (ПЭПО-2) и сополимера поли(1гидроксиимино)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 было полимеров расстеклование, определены выявлено 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 рассчитаны стандартные термодинамические функции: энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания.

С помощью калориметрии сгорания определены энергии сгорания шести исследуемых образцов, по которым вычислены стандартные термохимические характеристики образования полиокисмов 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

Термодинамические параметры полиоксимов, впервые полученные в настоящей работе, являются справочными величинами, они могут быть использованы при расчетах технологических и теплофизических процессов с их участием, при разработке технологий синтеза новых перспективных материалов на их основе.

Полученные в работе экспериментальные и расчетные данные могут быть использованы в качестве иллюстраций соответствующих разделов курса физической химии, для подготовки лекционных курсов и практических занятий теоретического и прикладного характера.

Методология и методы исследования

Образцы полиоксимов были синтезированы и охарактеризованы в Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область. Термодинамические свойства изучались с помощью калориметрической аппаратуры: низкотемпературный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 использовался для исследования теплоемкости образцов в области 5-350 К, дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Geratebau, Германия) применялся для исследования температурной зависимости теплоемкости в области 350-570 К, калориметр с изотермической оболочкой И статической бомбой

перевернутого типа марки B-08 использовался для определения энергии сгорания полиоксимов, термомикровесы TG 209 F1 Iris (Netzsch Geratebau, Германия) применялись для определения температуры термической деструкции образцов.

Личный вклад автора

Диссертантом 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 RCCT-2022 (Казань, 2022).

Публикации

По материалам диссертации 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

Диссертационная 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.

Во введении представлена информация, обосновывающая актуальность, научную новизну и практическую значимость настоящего исследования, а также сформулированы цель и задачи.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по методам синтеза и известным свойствам полиоксимов, а также термодинамическим свойствам исходных поликетонов.

Во второй главе приведено описание используемой для исследования калориметрической аппаратуры, результаты ее калибровки, изложены методики исследования и обработки полученных данных. Кроме того, в этой главе описаны основные характеристики образцов.

Третья глава представляет собой описание полученных в ходе результатов: термодинамических исследования данные 0 свойствах полиоксимов с различными мономерными звеньями, их зависимости от структуры И состава, а также сопоставление ИХ свойств с термодинамическими свойствами соответствующих исходных поликетонов.

Приложение содержит таблицы экспериментальных значений теплоемкости пяти изученных полиоксимов.

Соответствие диссертации паспорту специальности

2 Настоящая диссертационная работа соответствует п. «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).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Синтез полиоксимов

Синтез данного класса соединений может быть осуществлен двумя способами. Первый – полимеризация мономерных звеньев, имеющих в своем составе оксимную группу. Данный способ позволяет получить полимеры с молекулярной массой 500-2000. Впервые он был осуществлен в середине 20 века посредством полимеризации простейшего оксимсодержащего мономера – акролеиноксима (АОМ) под воздействием катионных и анионных катализаторов [13, 14], γ-облучения [15], нагревания [16, 17].

Катионный катализатор (соляная кислота) способствует образованию олигомеров с низкой молекулярной массой М ~ 500 главным образом за счет присоединения в 1,2-положение. В результате анионной полимеризации АОМ образуются структурные единицы полимера, которые обусловлены присоединением в положениях 1,2 и 1,4, а также переносом протонов. Например, присутствие гидроксида лития при полимеризации АОМ в водном растворе способствует протеканию реакции по свободно-ионному механизму [18]. В данном случае образование стабильного полимера происходит в результате передачи цепи на мономер [13, 14]. При передаче цепи на воду происходит образование гидроксил-аниона, который, в свою очередь, за счёт присоединения к оксимной группе боковой цепи способствует образованию циклических структур, препятствующих растворимости полимера В органических растворителях. Молекулярная масса полученных таким способом полимеров составляет около $(1-2) \cdot 10^3$.

В ходе полимеризации под воздействием γ-облучения реализуются и анионный, и катионный механизмы [15]. В том случае, если полимеризация протекает при температуре ниже 250.15 К, процесс осуществляется исключительно по катионному механизму. С ростом температуры

происходит смена механизма полимеризации, и при комнатной температуре реализуется анионный механизм.

В случае синтеза полиакролеиноксима (ПАО) в присутствии трехфтористого бора был получен полимер, который характеризовался большей однородностью и максимальным выходом, температура плавления его составляла 343-373 К. Полученный полимер способен растворяться в N,N-диметилформамиде, пиридине, в кислых и щелочных водных средах [19, 20].

В ходе дальнейших исследований было обнаружено, что результатом термической полимеризации АОМ при 353 К является образование нерастворимого в органических растворителях, но растворимого в щелочных и кислых средах ПАО с молекулярной массой $(1-2)\cdot10^3$. Авторы [16] утверждают, что процесс термической полимеризации АОМ протекает не по радикальному механизму, а за счет инициации анионами CH₂=CH–CH–N–O⁻, образующимися в результате диссоциации агрегатов АОМ.

Варианты структур, получаемых в процессе полимеризации мономерных звеньев, представлены на схеме 1. Структуры I, II и III получаются путем полимеризации в положении 1,2; 3,4; 1,4 соответственно; а структуры IV и V – в результате переноса протона [16].

Схема 1



Однако число публикаций по получению полиоксимов данным способом невелико ввиду довольно маленького набора исходных мономеров.

Вторым известным способом синтеза данного класса соединений является оксимирование в ходе реакции с солянокислым гидроксиламином полимеров, содержащих карбонильную группу. На схеме 2 представлен предложенный авторами [21] двухстадийный механизм синтеза ПАО, в основе которого лежат данные кинетических исследований.



Ha первой стадии происходит образование тетраэдрического (1), последующая дегидратация которого интермедиата приводит К образованию оксимной группы (2). Было показано [22], что оптимальные проведения реакции оксимирования полиакролеинов с **VСЛОВИЯ** для последующим выходом ПАО с высоким содержанием оксимных групп – 7 часов при 293-298 К и 2 ч при 323 К. Установлено, что максимальная скорость накопления данного полимера достигается при рН 8.6. Полноту протекания реакции определяют по отсутствию на ИК-спектрах характерной для карбонильной группы полосы. Данная реакция может быть использована для определения содержания альдегидных групп в различных химических соединениях и полимерах [22-25].

Из гидрофильных полимеров, содержащих большое число активных оксимных групп, могут быть получены мембраны для разделения разного рода солей, которые будут в 2 раза более прочные, чем мембраны из ацетата целлюлозы. Получение таких полимеров может быть осуществлено в

результате оксимирования солянокислым гидроксиламином в присутствии углекислого натрия продуктов сополимеризации метилвинилкетона с акрилонитрилом, винилпиридином, стиролом или фотохимической прививки этих мономеров на полиметилвинилкетон [26].

В работах [27, 28] описан синтез комплексообразующих полиоксимов с высокой обменной емкостью в ходе оксимирования гидроксиламином полимеров, полученных в реакции нитрозирования метиленовых групп азотистой кислотой. В работе [10] описан синтез амидоксима хитозана в ходе цианэтилирования хитозана в реакции с акрилонитрилом и последующим оксимированием цианэтилхитозанов солянокислым гидроксиламином.

Авторы [29] впервые использовали полярный апротонный растворитель диметилформамид в качестве реакционной среды для синтеза полиоксимэтилена и полиоксимстирола из соответствующих поликетонов в реакции с солянокислым гидроксиламином. Было показано, что данный избирательно образованию растворитель действует И приводит К полиоксимов с чередующимися оксимными группами в цепи. Кроме того, он существенно снижает время протекания реакции с 2-8 дней до 2-3 часов.

Однако очевидно, что применение органических растворителей при синтезе полимера предполагает усложнение технологического процесса введением дополнительной стадии отделения и очистки целевого продукта. В связи с этим авторами [30] был разработан способ получения полиоксима (-CH₂-CH₂-C(=NOH)-)_n с молекулярной массой 1000-700000 путем взаимодействия соответствующего поликетона с гидроксиламином при атмосферном давлении в суспензионном режиме в водной среде. Поскольку конечный продукт синтеза нерастворим в воде, а образующиеся и непрореагировавшие неорганические соединения, напротив, хорошо растворимы, то это значительно упрощает выделение полиоксима. Авторы [30] утверждают, что оксимирование поликетона в данных условиях практически не сопровождается деструкцией его полимерной цепи, что

позволяет получать конечный полиоксим заданной молекулярной массы, причем конверсия кетогрупп в оксимные всегда составляет 100 %.

Авторами [31, 32] впервые был предложен способ получения ненасыщенных полиоксимов, который позволяет регулировать содержание карбонильной и оксимной групп, а также двойных связей С=С. Присутствие в полимере последних вызывает некоторые трудности – в силу своей высокой реакционной способности двойная связь может или изменять реакционную способность карбонильной группы, или же сама вовлекаться в побочные процессы, например, с участием гидроксиламина. Решение данной проблемы авторы [31, 32] нашли в выборе подходящего растворителя и использовании солей гидроксиламина. Растворитель подбирается такой, в котором не растворяется конечный полиоксим, но растворяется исходный поликетон (например, CCl4 или бензол). В результате конечный полимер выделяется в виде осадка в водной фазе, легко отделяется и промывается [33].

Помимо оксимирования карбонилсодержащих полимеров, в литературе [34] имеются данные о химической реакции, представленной на схеме 3, в результате которой может быть получен полиакриламидоксим из полиакрилонитрила нуклеофильным присоединением к нитрильным группам гидроксиламина. В ходе данной реакции не происходит разрушение основной цепи, то есть наблюдается сохранение степени поляризации по сравнению с исходным полимером.

Схема 3



Таким образом, можно сделать вывод, что гораздо больше возможностей для получения рассматриваемого класса полимерных соединений дает именно второй способ синтеза, так как в данном случае нет ограничений по исходным вариантам соединений.

1.2 Свойства полиоксимов

Данный класс полимерных соединений является на настоящий момент малоизученным. Большинство имеющихся данных относятся к простейшему оксимсодержащему полимеру – ПАО.

Сравнение кислотно-основных свойств ПАО, содержащих в макромолекулах менее 50 % (ПАО-1) и более 50 % (ПАО-2) оксимных групп, было проведено авторами [12]. В ходе потенциометрического титрования щелочных растворов ПАО обоих типов было выявлено, что кривая титрования ПАО-1 имеет линейный характер (р $K_a = 10.35$), аналогично АОМ (р $K_a = 10.61$), а кривая титрования ПАО-2 – S-образный (р $K_a = 8.9-9.8$). Полученный результат авторы связывают с отсутствием в макромолекулах ПАО-1 взаимодействия удаленных друг от друга оксимных групп и, соответственно, возможным их взаимодействием в ПАО-2.

Авторами [12] было обнаружено, что стоящие рядом оксимные группы ПАО в результате внутримолекулярного взаимодействия способны образовывать N-гидроксипиперидиновые циклы (схема 4), находящиеся в растворах полимеров в равновесии со свободными оксимными группам, что приводит к уменьшению растворимости ПАО [18].





Качественное и количественное исследование ПАО, полученных в ходе оксимирования полиакролеинов гидроксиламином, показало, что общее содержание в данных полимерах оксимных групп составляет 70-90 мол.% (из них на долю N-Гидроксипиперидиновых циклов приходится 65-83 %, а на долю свободных оксимные групп – всего 6 %), содержание оксивинильных фрагментов – 8-20 мол.%, содержание альдегидных групп – 3-10 мол.% [12].

Авторами [35] было показано, что полиоксимы на основе полиакролеина, полиметилвинилкетона, полиметакролеина и сополимеров акролеина с винилбутиловым эфиром / акриламидом в твердом состоянии являются парамагнитными, в отличие от исходных диамагнитных полимеров. В табл. 1 представлены анизотропные сигналы ЭПР и соответствующие концентрации парамагнитных центров.

Таблица 1

Полиоксим на основе	g1	g2	g3	N·10 ⁻¹⁸ , Γ ⁻¹
полиакролеина	2.026	2.005	1.978	9.8
полиметилвинилкетона	2.024	2.006	1.980	0.2
полиметакролеина	2.026	2.007	1.983	9.1
сополимера акролеина и винилбутилового эфира		2.006	1.981	4.4
сополимера акролеина и акриламида	2.028	2.005	1.980	3.2

Характеристики ЭПР-спектров полиоксимов

Термоокисление относительно устойчивых к нагреванию ПАО с молекулярной массой выше 5·10³ в кислороде воздуха зависит от скорости нагрева. Нагревание, протекающее со скоростью 5 град/мин, приводит к дегидратации и последующему окислительному отрыву оксимных групп [36]. Согласно результатам ИК-спектроскопии, этот процесс описывается схемой 5.

Схема 5

$$\begin{array}{c} -CH-CH_2-CH - \\ \downarrow \\ HC=NOH \end{array} \longrightarrow -CH=CH-CH=CH - + NO_2 + H_2O + CO$$

Реакционноспособные оксимные группы определяют возможность участия данного класса полимеров в различных химических реакциях. Например, образование оксиматов щелочных металлов в водных растворах щелочей, протекающее с высокой конверсией оксимных групп.

С целью получения растворимых в органических растворителях полиоксимов можно провести или их метилирование диметилсульфатом, или их каталитическое гидрирование, процент вовлеченности оксимных групп составляет 70 и 93 соответственно [22].

Улучшения прочностных характеристик полиоксимов можно добиться внутри- и межмолекулярным сшиванием. Например, при модификации полиоксима пятихлористым фосфором прочностные свойства полученных на его основе пленок увеличиваются на 170 %, а разрывное удлинение – на 50 % [37].

Полярные оксимные группы оказывают существенное влияние на поверхностные свойства полимера. В связи с этим авторами [38] были изучены поверхностные энергетические характеристики полиоксимных пленок. Было показано, что они характеризуются высокими значениями свободной поверхностной энергии (СПЭ) и полярности поверхности. Кроме того, была выявлена зависимость СПЭ от молекулярной массы полимера – с ростом последней наблюдается уменьшение СПЭ, что, по мнению авторов [38], объясняется снижением степени кристалличности, a также уменьшением возможных конформационных перестроек макромолекул с высокой молярной массой при адсорбции из растворов в приповерхностных слоях.

Высокая реакционная способность оксимных групп позволила авторам [11] получить трехмерный гиперразветвленный полиоксим с динамическими оксимными связями, который способен самостоятельно собираться в наночастицы посредством имитации структур и взаимодействий природных биомакромолекул. С помощью дифференциального сканирующего

калориметра авторами [11] были определены температуры стеклования для гиперразветвленного полиоксима с различной средневесовой молекулярной массой (\overline{M}_w) (табл. 2), методом термогравиметрического анализа были определены температуры, при которых наблюдается потеря веса 10 % ($T^{\circ}_{decomp,10\%}$).

Таблица 2

$\overline{M}_{\rm W}$	6200	12300	31700	49800
T _g ,	355	360	365	376
T _{decomp,10%} , K	613	610	607	602

Температуры стеклования и разложения гиперразветвленного полиоксима

Как следует из всего вышесказанного, полиоксимы на данный момент являются довольно перспективным, но малоизученным классом полимерных соединений. Это доказывает тот факт, что исследований, посвященных синтезу полиоксимов, в значительной степени больше, чем исследований, посвященных их физико-химическим свойствам, в том числе свойствам термодинамическим.

1.3 Поликетоны, образованные различными мономерными звеньями

Все изученные в данной работе полиоксимы получены оксимированием полимеров, имеющих в своем составе карбонильную группу. Основными полимерами для синтеза полиоксимов являются поликетоны. Для проведения сравнительного анализа этих двух классов полимеров нами были рассмотрены термодинамические свойства исходных поликетонов.

1.3.1 Поликетон на основе этилена

Первые исследования относительно получения поликетонов были проведены в России в начале 90-х годов в научной группе под руководством профессора Г. П. Белова. На сегодняшний день имеется много данных о термодинамических свойствах полиэтиленкетона (ПЭК) [39-43]. Авторами [43] описана термодинамика низкомолекулярного полиэтиленкетона НМПЭК.

Теплоемкость и стандартные термодинамические характеристики физических превращений

В работе [42] изучена температурная зависимость теплоемкости ПЭК методами ABK и DSC в области 8-600 К с погрешностью ± (0.2-2) %, представленная на рис. 1. Авторами показано, что плавное увеличение теплоемкости наблюдается в интервале 8-330 К (участок АВ). Далее на участке BCD, который лежит в температурном интервале 330-460 К, можно наблюдать размытый «горб», связанный превращением с олной кристаллической формы в другую (кристаллы α-формы (crII) переходят в кристаллы β-формы (crI) [44]). Различные по плотности кристаллы crII и crI обладают следующими значениями одинаковых орторомбических кристаллических решеток: для crII a = 6.91, b = 5.12 и c = 7.60 Å, для crI a = 1007.97, b = 4.16 и c = 7.47 Å [40, 44]. Несмотря на одинаковую конформацию макромолекул ПЭК в кристаллах обеих форм, карбонильные группы в кристаллах crI располагаются менее упорядочено, чем в crII.

При температуре от 500 К наблюдается резкое увеличение теплоемкости, что связано, по утверждению авторов [39, 42], с плавлением образца ПЭК Завершение процесса плавления сопровождалось экзотермическим эффектом на кривой температурной зависимости (рис. 1, участок GM), что, согласно результатам TG-анализа [39, 42], объясняется термической деструкцией ПЭК.



Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости **ПЭК**: AB – кристаллы crII, BCD – смесь кристаллов crII и crI, ABLDN – кристаллы crI, DEFG – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов crI, GM – кажущаяся теплоемкость, связанная с началом термического разложения поликетона [42]

При проведении отжига ПЭК при 470 К в температурном интервале, соответствующем концу превращения crII \rightarrow crI и началу плавления crI,

авторами [42] было показано, что в области 340-380 К не воспроизводится аномальное увеличение теплоемкости (участок BLD), однако при T < T[°]_{crII→crI} теплоемкость обеих кристаллических форм совпадала в пределах погрешности измерений.

За температуру перехода одной формы кристалла в другую принята температура, соответствующая максимальному значению кажущейся теплоемкости в интервале 330-460 К – $T_{crII\rightarrow crI}^{\circ}$ = 400 К. Графическое определение значения энтальпии перехода ($\Delta H_{crII\rightarrow crI}^{\circ}$ = 1260 Дж/моль) позволило рассчитать энтропию перехода $\Delta S_{crII\rightarrow crI}^{\circ}$ = 3.15 Дж/моль·К, используя $T_{crII\rightarrow crI}^{\circ}$ [42].

О причинах достаточно широкого интервала плавления ПЭК (500-570 К) написано авторами [45, 46]. Отсутствие расстеклования аморфной части поликетона на температурной зависимости теплоемкости свидетельствует о высокой степени кристалличности полимера [39, 42], что было подтверждено методом рентгенографии авторами работы [40]. На основании этого авторами работ [39, 42] был сделан вывод о том, что ПЭК является полностью кристаллическим.

В литературе [47] представлены термограммы кристаллизации и плавления **ПЭК**, дана оценка температуры и энтальпии плавления. По уменьшению температуры плавления **ПЭК** в результате добавления к системе «расплав – кристалл» примеси, авторы [48] определили его энтальпию плавления $\Delta H_{fus}^{\circ} = 7.49$ кДж/моль (при $\Delta T_{fus}^{\circ} = 217$ K).

На рис. 2 представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплоемкости и усредняющая кривая НМПЭК [39, 43]. Плавный рост теплоемкости с увеличением температуры наблюдается в области от 6 до 340 К. Цепочечное строение НМПЭК характеризуется линейной зависимостью теплоемкости от температуры в интервале 90-220 К, что характерно и для высокомолекулярного поликетона [42]. Неизотермический переход одной кристаллической формы (crII) в другую

(сгІ), как и в случае **ПЭК**, проявляется на кривой (рис. 2) в интервале ~ 375-445 К в виде «горба» (участок ВСD). Температура, соответствующая максимуму кажущейся теплоемкости ($C_p^\circ = 187 \text{ Дж/(K·моль)}$), в этом интервале перехода была принята авторами [39, 43] за температуру превращения кристаллов сгІІ \rightarrow сгІ ($T_{crII \rightarrow crI}^\circ = 387 \text{ K}$). Авторы [43] показали, что в результате остановки нагревания калориметра с веществом в пределах температуры конца превращения сгІІ \rightarrow сгІ и начала плавления кристаллов сгІ, затем охлаждения до температуры меньше $T_{crII \rightarrow crI}^\circ$ и изучения теплоемкости при последующем нагревании, не наблюдается перехода одной формы кристалла в другую по кривой ВСD (рис. 2).



Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости **НМПЭК**: AB – кристаллы crII, BCD – область перехода кристаллов crII и crI, ABKDEM – кристаллы crI, EFGH – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов crI, HL – кажущаяся теплоемкость, сопровождающаяся началом термической деструкции поликетона [39, 43]

Резкое увеличение теплоемкости (участок EF) в результате дальнейшего нагревания **НМПЭК** связано с началом плавления кристаллов crl, которое происходит в широком интервале температур (470-525 K). Авторами [39, 43] получены термодинамические характеристики плавления **НМПЭК**: $T_{fus}^{\circ} = 521\pm1$ K, $\Delta H_{fus}^{\circ} = 7.66$ кДж/моль, $\Delta S_{fus}^{\circ} = 14.7$ Дж/(К·моль).

Резкое уменьшение кажущейся теплоемкости поликетона (участок HL) характеризует начало термического разложения **НМПЭК**, температуру начала которого (T°_{decomp}) авторы [39, 43] приняли равной 528 К. Дальнейшее увеличение температуры сопровождалось уменьшением массы образца поликетона.

В результате сравнения данных низкотемпературной теплоемкости **ПЭК** и **НМПЭК** в области 6-100 К было выявлено, что на C_p° оказывает влияние молекулярная масса полимера – в данном интервале различия в ее значении убывают от 7 до 1 % [39]. В табл. 3 представлены термодинамические характеристики плавления **ПЭК** и **НМПЭК**.

Таблица 3

Полимер	T _{fus} , K	ΔH _{fus} , кДж/моль	ΔS _{fus} , Дж/(К∙моль)	Ссылка
	507	7.79	15.4	[42]
ПЭК	517	7.49	14.5	[48]
	519	6.72	12.9	[47]
НМПЭК	521	7.66	14.7	[43]

Сравнение термодинамических характеристик плавления **ПЭК** и **НМПЭК** в расчете на моль повторяющегося звена полимера, $p^{\circ} = 0.1$ МПа

Термодинамические характеристики плавления (ΔH_{fus}° и ΔS_{fus}°) ПЭК в работах авторов [42] и [48] сопоставимы, однако отличны от данных, представленных в литературе [47], что объясняется различными скоростями

нагрева. Авторами [42] была также определена температура плавления идеальных бездефектных кристаллов **ПЭК**, которая в сравнении с температурой плавления реального полимера выше.

Что же касается влияния различий В молекулярной массе ПЭК рассматриваемого поликетона (сравнение НМПЭК) И на термодинамические характеристики плавления, то из табл. 3 видно, что при одинаковой скорости нагрева (1.5 К/мин) T_{fus}° , ΔH_{fus}° , ΔS_{fus}° совпадают в пределах погрешностей эксперимента [43].

Стандартные термодинамические функции

Полученные значения температурных зависимостей теплоемкости для **ПЭК** и **НМПЭК** позволили рассчитать стандартные термодинамические функции этих полимеров в кристаллическом состоянии для **ПЭК** (табл. 4) при температуре от $T \rightarrow 0$ до 507 K, для **НМПЭК** (табл. 5) при температуре от $T \rightarrow 0$ до 521 K [39, 42, 43].

Экстраполяция значений теплоемкости от температуры начала измерений к 0 К проводилась авторами по формуле (1) модели теплоемкости Дебая:

$$C_{\rm p}^{\circ} = n D(\theta_{\rm D}/T) \tag{1}$$

где D – функция теплоемкости Дебая, n – число степеней свободы и θ_D – характеристическая температура Дебая – специально подобранные параметры. Для ПЭК в области 8-12 К с погрешностью ± 0.8 % уравнение (1) описывает экспериментальные значения теплоемкости при параметрах n = 1 и θ_D = 91.80 K, для НМПЭК в области 9-13 K с погрешностью ± 1.2 % при параметрах n = 2 и θ_D = 137.4 K.

Таблица 4

Т, К	С° _р , Дж/(К∙моль)	Н°(Т) – Н°(0), кДж/моль	<mark>S</mark> °(Т), Дж∕(К∙моль)	-[G°(T) — Н°(0)], кДж/моль				
	Кристаллы стІІ							
5	0.105	0.000141	0.0356	0.00004				
10	0.799	0.00208	0.276	0.00069				
15	2.23	0.00942	0.851	0.00335				
20	4.140	0.02512	1.741	0.00970				
30	8.598	0.08850	4.249	0.03898				
40	13.50	0.1998	7.418	0.09693				
50	18.00	0.3577	10.91	0.1884				
100	32.07	1.664	28.47	1.182				
150	44.10	3.567	43.73	2.992				
200	54.65	6.030	57.83	5.536				
250	66.80	9.057	71.29	8.765				
298.15	79.53	12.44	84.14	12.35				
330	87.50	15.24	92.62	15.32				
		Кристаллы сг	II и crI					
350	93.82	17.05	97.93	17.23				
400	120	22.4	112.3	22.48				
450	105	28.0	125.5	28.43				
Кристаллы стІ								
460	106	29.1	128	29.7				
500	112	33.4	137	35.0				
507	113	34.3	139	36.0				

Термодинамические функции ПЭК в расчете на моль повторяющегося мономерного звена полимера ($M_{_{3BeHa}} = 56.99$ г/моль), р° = 0.1 МПа [39, 42]

Таблица 5

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	H°(T) – H°(0), S°(T), кДж/моль Дж/(К∙мол		-[G [°] (T) — H [°] (0)], кДж/моль				
	Кристаллы стІІ							
5	0.0933	0.00012	0.0311	0.000039				
10	0.738	0.00190	0.249	0.000590				
15	2.072	0.008710	0.7809	0.003056				
20	3.922	0.02351	1.622	0.008938				
30	8.086	0.08310	3.982	0.03634				
40	12.60	0.1864	6.921	0.09047				
50	17.01	0.3348	10.21	0.1759				
100	31.58	1.602	27.19	1.117				
150	43.60	3.507	42.48	2.865				
200	54.72	5.960	56.52	5.343				
250	67.20	9.002	70.04	8.508				
298.15	81.24	12.56	83.03	12.19				
330	91.68	15.31	91.78	14.98				
		Кристаллы сг	II и crI					
350	100.6	17.23	97.42	16.87				
400	149	24.3	116	22.2				
410	135	25.7	120	23.4				
		Кристаллы	ı crI					
460	168	33.3	137	29.8				
500	194	40.5	152	35.6				
521	207	44.8	160	38.8				

Термодинамические функции **НМПЭК** в расчете на моль повторяющегося мономерного звена полимера (М_{звена} = 56.99 г/моль), р° = 0.1 МПа [43]

Стандартные термодинамические параметры образования

Энтальпии сгорания и стандартные термодинамические характеристики образования ПЭК и НМПЭК представлены в табл. 6.

Таблица б

Энтальпия сгоран	ния и стандартны	е термодинамич	неские парам	метры
образова	ания полиэтилени	кетона при Т = 2	298.15 K	

Полимер	-ΔН°с, кДж/моль	-ΔН _° , кДж/моль	-ΔS _f °, Дж/(К∙моль)	-ΔG [°] , кДж/моль
ПЭК [42]	1597.4±1.2	154.8±1.2	296.6±0.5	66.4±1.3
ПЭК [39]	1524.6±1.2	227.6±1.2	296.6±0.5	139.2±1.7
НМПЭК [43]	1517.1±1.0	235.1±1.0	297.9±1.2	146.3±1.3

Энтальпии сгорания были рассчитаны авторами по полученным экспериментальным значениям энергий сгорания при T = 298.15 K и p° = 0.1 МПа. Как видно из табл. 6, данная величина, полученная авторами [42], существенно отличается от величин, представленных в работах [39, 43]. Термохимические образования рассчитывались параметры ПО термодинамическим соотношениям. При расчёте энтропии образования принималось, что нулевая энтропия полимеров в кристаллическом состоянии равна нулю [49]. Для ПЭК и НМПЭК они совпадают в пределах погрешности измерения. Для расчета функции Гиббса образования по ΔH_f° и ΔS_{f}° , авторы воспользовались данными [50]. Полученные величины соответствуют процессу (2).

$$3C(\Gamma p) + 2H_2(\Gamma) + 0.5O_2(\Gamma) \rightarrow -[C_3H_4O] - (\kappa p)$$
 (2)

Стандартные термодинамические характеристики синтеза

Расчет стандартных термодинамических характеристики синтеза ПЭК и НМПЭК производили с использованием стандартных термодинамических 31

характеристик образования этилена [50], монооксида углерода [50] и сополимера ([39, 42] для ПЭК и [43] для НМПЭК) при T = 298.15 К и стандартном давлении (табл. 7). Применяя формулу Кирхгофа, были рассчитаны ΔH_r° для различных температур.

Таблица 7

Полинсор	Физическое	е состоя	яние	$-\Delta H_r^{\circ}$, $-\Delta S_r^{\circ}$,		-ΔG° _r ,
Полимер	-[C ₃ H ₄ O]-	C ₂ H ₄	СО КДж/моль		Дж/(К•моль)	кДж/моль
ПЭК [42]	crII	g	g	97	325	32
ПЭК [39]	crII	g	g	171	325	74
НМПЭК [43]	crII	g	g	177	326	79

Термодинамические характеристики синтеза ПЭК и НМПЭК при T = 298.15 К и $p^\circ = 0.1$ МПа

Отрицательные значения ΔG_r° свидетельствуют о протекании процесса полимеризации в направлении образования полимера. Кроме того, авторами [39, 42, 43] была определена верхняя предельная температура полимеризации T_{ceil}° : для **НМПЭК** она составила 552 К, для **ПЭК** – 292 К, что свидетельствует о влиянии молекулярной массы полимера на предельную температуру полимеризации.

1.3.2 Поликетон на основе стирола

Данный поликетон впервые был получен на гомогенных палладийсодержащих катализаторах [51, 52]. Имеется информация о синтезе высокоизотактических сополимеров монооксида углерода с замещенными стиролами [39, 53, 54]. В работах [55, 56] авторами описаны возможные типы структур поликетона на основе стирола и его замещенных аналогов: атактическая, изоотактическая или синдиотактическая. Авторами [57] было зависимости от условий реакции полимеризации, показано, ЧТО В

присоединение стирола к монооксиду углерода может происходить: «голова к голове», «голова к хвосту», «хвост к хвосту».

Теплоемкость и стандартные термодинамические характеристики физических превращений

Температурная зависимость теплоемкости частично кристаллического ($\alpha = 43$ %) изоотактического полистиролкетона (**ПСК**) в интервале 5-600 К, полученная методами ABK и DSC и представленная на рис. 3, а также температурные характеристики данного полимера изучены авторами [58].



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости **ПСК**: ABCD – частично кристаллический полимер (AB – аморфная часть в стеклообразном состоянии, CD – аморфная часть в высокоэластическом состоянии, BC – интервал расстеклования аморфной части частично кристаллического полимера), DEF – кажущаяся теплоемкость в области плавления кристаллической части полимера, F – расплав, FG – кажущаяся теплоемкость в интервале разложения полимера; AHI – кристаллический, AH – стеклообразный аморфный полимер; JK – полимер в высокоэластическом состоянии, KF – расплав, BJ – интервал расстеклования [58]

Как видно из рис. 3, в интервале температур 5-360 К наблюдается плавный рост теплоемкости полимера (участок AB), который сменяется расстеклованием аморфной части в довольно широкой области температур 360-430 К (участок BC), что можно объяснить армированием макромолекул кристаллической частью **ПСК** [59]. Рост теплоемкости **ПСК** (от 570 K), следующий за областью интервала плавления кристаллической части (500-550 K), связан с процессом разложения сополимера (участок FG). Авторы [58] показали, что в случае быстрого охлаждения полимера из расплава от $T \sim 555$ К до T ниже температуры расстеклования, полимер переохлаждался и полностью стекловался. Его расстеклование проходило в интервале 360-380 К (участок BJ), плавление отсутствовало.

Вычисленные авторами [58] термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния полностью аморфного **ПСК** и термодинамические характеристики плавления частично кристаллического и полностью кристаллического полимера представлены в табл. 8 и табл. 9 соответственно.

Таблица 8

Термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного
состояния ПСК

T _g °, K	ΔС° _p (T°),	Н _{gl} (0) − H _{cr} (0),	S _{conf} ,
	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)
373	45	7.6	12

Таблица 9

Термодинамические характеристики плавления ΠCK , $p^{\circ} = 0.1 M\Pi a$

α, %	T _{fus} , K	$\Delta \mathrm{H}^{^{\mathrm{o}}}_{\mathrm{fus}},$ кДж/моль	$\Delta S_{fus}^{\circ}, $ Дж/(К·моль)
43	538	5.5	10.2
100	538	12.8	24.0

Стандартные термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций ПСК, представленных в табл. 10, проводили экстраполяцию температурной зависимости теплоемкости от 5 до Т \rightarrow 0 К по функции Дебая (параметры n = 2, θ_D = 70.2 К).

Таблица 10

Т, К	С° _р , Дж/(К∙моль)	Н°(Т) − Н°(0), кДж/моль	S°(Т), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — Н°(0)], кДж/моль			
Кристаллическое состояние							
5	0.471	0.0006	0.157	0.0002			
10	3.12	0.0088	1.18	0.0030			
20	11.91	0.0829	5.965	0.0364			
50	35.71	0.8206	26.82	0.5204			
100	61.66	3.287	59.98	2.710			
150	83.52	6.919	89.13	6.451			
200	106.6	11.66	116.3	11.59			
250	131.6	17.61	142.7	18.07			
298.15	157.1	24.56	168.0	25.55			
350	186	33.5	196	35.0			
400	213	43.3	222	45.4			
450	240	54.8	249	57.2			
500	267	67.5	276	70.3			
538	293	78.0	296	81.1			
Жидкое состояние							
538	306	90.8	320	81.1			
550	311	94.0	326	85.0			
555	313	96.1	329	86.7			

Стандартные термодинамические функции ПСК в расчете на моль повторяющегося звена ($M_{_{3BeHa}} = 132.16$ г/моль); p° = 0.1 МПа

Т, К	C _p ,	$\mathrm{H}^{\mathrm{s}}(\mathrm{T})-\mathrm{H}^{\mathrm{s}}(\mathrm{0}),$	S [°] (T),	-[G(T) - H(0)],			
	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль			
Стеклообразное состояние							
0	0	0	12.0	0			
10	3.12	0.0068	12.8	0.1208			
20	11.91	0.0811	17.5	0.2698			
50	35.71	0.8191	38.4	1.100			
100	61.66	3.286	71.6	3.868			
150	83.52	6.918	100.7	8.187			
200	106.6	11.66	127.8	13.91			
250	131.6	17.61	154.3	20.96			
298.15	157.2	24.56	179.6	29.00			
300	158.2	24.85	180.6	29.33			
350	187	33.5	207	39.0			
373	200	37.9	219	43.9			
Высокоэластическое состояние							
373	245	37.9	219	43.9			
400	255	44.7	237	50.1			
450	273	57.9	268	62.7			
500	292	72.0	298	76.9			
538	306	83.4	320	88.6			

Таблица 10 – Продолжение

Стандартная энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования

По результатам шести опытов экспериментального определения энергии сгорания (ΔU_c) поликетона авторами [58] была определена, представленная в табл. 11, стандартная энтальпия сгорания (ΔH_c°) по рассчитанному значению стандартной энергии сгорания (ΔU_c°). Расчет стандартных термохимических параметров образования **ПСК** в полностью
кристаллическом (cr) и полностью аморфном (a) состояниях (T = 298.15 K) выполнен по термодинамическим соотношениям.

Таблица 11

Энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования **ПСК** при T = 298.15 К и р° = 0.1 МПа

Состояние	-ΔН°с, кДж/моль	-ДН°́, кДж/моль	-ΔS _f , Дж/(К·моль)	-ДG°́f, кДж/моль
ПСК (cr)	4560.0±2.0	124.9±2.0	508.3±2.0	26.6±2.0
ПСК (а)	4567.5±2.0	117.4±2.0	496.7±2.0	30.7±2.0

Термодинамические параметры синтеза поликетона на основе стирола

Рассчитанные авторами [58] характеристики синтеза в интервале температур от $T \rightarrow 0$ до 350 К представлены в табл. 12.

Таблица 12

Стандартные термодинамические параметры синтеза **ПСК**, $p^{\circ} = 0.1$ МПа

ти	Физическ	ие сост	гояния	$-\Delta H_r^{\circ}$,	$-\Delta S_{r}^{\circ},$	-ΔG°,
1, K	1, K $-[C_9H_8O]-C_8H_8$ (СО	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
0	cr	cr	cr	86	0	86
0	gl	cr	cr	79	-12	79
100	cr	cr	g	97	158	81
100	gl	cr	g	90	146	75
200	cr	cr	g	101	190	63
200	gl	cr	g	93	178	57
208 15	cr	1	g	118	261	40
290.13	gl	1	g	111	249	37
250	cr	1	g	121	269	27
550	gl	1	g	113	257	23

Поскольку стандартные энтальпия и энтропия полимеризации в рассматриваемом интервале температур принимают отрицательные значения, то для данного полимера можно говорить о верхней предельной температуре полимеризации, которая составляет $T_{ceil}^{\circ} = 450$ К. Отрицательные значения функции Гиббса говорят о термодинамически разрешенном процессе синтеза **ПСК**, равновесие сдвинуто в сторону его образования.

1.3.3 Тройные поликетоны

Результатом включения в полимерную цепь третьего сомономера является уменьшение температуры и энтальпии плавления конечного полимера, снижение степени кристалличности повышение И его эластичности [60, 61], что способствует облегчению дальнейшей переработки и утилизации [62]. Очевидно, что в зависимости от доли третьего сополимера поликетон будет обладать различными свойствами. Термическое поведение полимеров существенно зависит от предыстории образца. Так авторами [63] был изучен поликетон из сополимера СО-этилен-пропилен (ПЭПК) с содержанием пропилена 1.2 мол.% с двумя кристаллическими фазами (α и β) и полностью аморфный ПЭПК с содержанием пропилена 5.1 мол.%. Авторы [64] изучили частично кристаллический порошок ПЭПК, содержащий 9.8 мол.% пропилена.

1.3.3.1 Сополимер СО-этилен-пропилен с мольной долей пропановых фрагментов 13.3 %

Образец сополимера СО-этилен-пропилен с мольной долей пропановых фрагментов 13.3 % (ПЭПК-1) был синтезирован в Институте проблем химической физики РАН с помощью Pd-содержащей каталитической системы.

Теплоемкость и стандартные термодинамические характеристики превращений

38

С помощью адиабатического вакуумного и дифференциального сканирующего калориметров авторами [65, 66] были получены экспериментальные значения теплоемкости ПЭПК-1. На рис. 4 представлена температурная зависимость теплоемкости образца поликетона в интервале от 6 до 500 К. На кривой отчетливо видна область расстеклования (участок BE) и область плавления (участок IJKL), это указывает на то, что образец ПЭПК-1 является частично кристаллическим.



Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости **ПЭПК-1**: AB – кристаллическая часть и аморфная в стеклообразном состоянии, EI –кристаллическая часть и аморфная в высокоэластическом состоянии; BE –расстеклование; FGH – область перехода кристаллов crII в crI, IJKL – кажущаяся теплоемкость в области плавления кристаллов crI

С повышением температуры в области от 6 до 260 К (участок AB) наблюдается плавное увеличение теплоемкости, которое сменяется более резким ее возрастанием в области 260-285 К (участок BE) в связи с расстеклованием аморфной части **ПЭПК-1**. Аномалию в области 340-380 К с максимумом при T = 360 K (участок FGH) авторы [65, 66] связывают с

переходом в этановых фрагментах кристаллов α-фазы (crII) в кристаллы βфазы (crI). Согласно [67, 68], кристаллы crII и crI обладают идентичными (орторомбическими) кристаллическими решетками, различие наблюдается только в их параметрах, как говорилось выше.

Далее на кривой наблюдается эндотермический пик в области 415-485 К (участок IJKL), характеризующийся плавлением кристаллов crl.

Авторами [65, 66] были рассчитаны термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния, представленные в табл. 13.

Таблица 13

Термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПЭПК-1

Температурный	$T^{\circ} + 1 K$	$\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$	S _{conf}	S°(0)		
интервал, К	¹ g <u>1</u> , K	Дж/(К·моль)				
260-285	273	10	3	3		

По значению увеличения теплоемкости при расстекловании авторами [65, 66] была оценена степень кристалличности образца **ПЭПК-1**, $\alpha \approx 60$ %.

В таблице 14 приведены рассчитанные авторами [65, 66] термодинамические параметры плавления: температура плавления $T_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$, энтальпия $\Delta H_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$ и энтропия $\Delta S_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$ плавления, в таблице 15 – стандартные термодинамические параметры неизотермического перехода crII \rightarrow crI: температура превращения $T_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$, энтальпия $\Delta H_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$ и энтропия $\Delta S_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$, авторами СССС перехода сгII \rightarrow crI: температура превращения $T_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$, энтальпия $\Delta H_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$ и энтропия $\Delta S_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$ перехода.

Таблица 14

Температурный нтервал, К	$T_{fus}^{\circ} \pm 1, K$	$\Delta extsf{H}^{\circ}_{ extsf{fus}}$, кДж/моль	$\Delta S_{fus}^{\circ},$ Дж/(К·моль)
415-485	455	4.82 ± 0.09	10.6±0.2

Термодинамические характеристики плавления ПЭПК-1

Таблица 15

Температурный	$T^{\circ}_{crII \rightarrow crI} \pm 1, \\ K$	ΔН° _{сгІІ→сгІ} ,	ΔS° _{crII→crI} ,
интервал, К		Дж/моль	Дж/(К·моль)
340-380	360	275±2	0.764 ± 0.007

Термодинамические параметры перехода crII →crI в ПЭПК-1 с мольной долей пропановых фрагментов 13.3 %

Стандартные термодинамические функции

В таблице 16 приведены стандартные термодинамические функции **ПЭПК-1** с мольной долей пропановых фрагментов 13.3 %, рассчитанные авторами [65, 66]. Значения теплоемкости от температуры начала измерения (6.5 K) до 0 K экстраполировали по функции Дебая, параметры: n = 3, $\theta_D = 139.2$ K.

Таблица 16

Стандартные термодинамические функции ПЭПК-1 в расчете на моль	
повторяющегося звена ($M_{3Beha} = 57.833$ г/моль); $p^{\circ} = 0.1$ МПа	

Т, К	С _р , Дж/(К∙моль)	Н°(Т) − Н°(0), кДж/моль	S°(Т), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — Н°(0)], кДж/моль				
	Частично кристаллическое состояние							
	(аморфна	я часть в стеклоо	оразном состоян	ии)				
10	1.35	0.00371	3.50	0.0313				
15	3.31	0.0151	4.39	0.0508				
20	5.525	0.03712	5.641	0.07570				
25	7.913	0.07062	7.131	0.1076				
50	19.20	0.4174	16.29	0.3971				
100	34.76	1.796	31.77	1.381				
150	46.19	3.818	51.02	3.835				
200	57.29	6.406	65.83	6.760				
250	69.11	9.558	79.85	10.40				
260	71.30	10.26	82.60	11.22				

Таблица 16 – Продолжение

T, K	$C_{\rm p}^{\circ},$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0),$ кЛж/моль	S°(Т), Лж/(К:моль)	- $[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$			
	<u> </u>	ично кристалличе	ское состояние	кджиоль			
	(аморфная	я часть в стеклооб	бразном состояни	ии)			
273	74.60	11.21	86.16	12.31			
	Частично кристаллическое состояние						
	(аморфная ч	асть в высокоэла	стическом состоя	інии)			
273	80.70	11.21	86.16	12.31			
298.15	87.36	13.32	93.56	14.57			
300	87.85	13.48	94.1	14.75			
350	110.3	18.25	108.8	19.83			
400	111	23.8	124	25.8			
455	125	30.3	139	32.9			
	Жидкое состояние						
455	156	35.1	149	32.9			

Термодинамические параметры образования

Авторами [65, 66] были рассчитаны стандартные термодинамические параметры образования частично кристаллического **ПЭПК-1** при 298.15 К (табл. 17) по значению средней энергии сгорания (- $\Delta U_c = 1697.5\pm2.4$ кДж/моль), полученной с помощью калориметрии сгорания.

Таблица 17

Энтальпия сгорания и стандартные термодинамические параметры образования ПЭПК-1

-ΔU _c ,	-ΔН°с,	-ΔН°́,	-∆S _f ,	-ДG° _f ,
кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль
1620.9±2.4	1616.9±2.4	225.7±2.4	307.5±0.7	134.6±2.6

Термодинамические параметры синтеза ПЭПК-1

Значения термодинамических параметров синтеза (энтальпии, энтропии и функции Гиббса) в области от $T \rightarrow 0$ до 340 К (табл. 18) были рассчитаны авторами [65, 66] для процесса синтеза поликетона **ПЭПК-1** с мольной долей пропановых фрагментов 13.3 % по уравнению (3)

$$CO + 0.867C_2H_4 + 0.133C_3H_6 \rightarrow -[C_{3.13}H_{4.27}O] - (\alpha).$$
(3)

Таблица 18

Температура, К	Ф с СО	изическ остояни С ₂ Н4	coe re C ₃ H ₆	-ΔН°́г, кДж/моль	-ΔS°́г, Дж/(К∙моль)	- Δ G°́г, кДж/моль
50	cr	cr	cr	130	33	129
100	g	cr	1	142	180	124
200	g	g	1	160	311	98
298.15	g	g	g	163	322	67
300	g	g	g	163	322	67
340	g	g	g	157	313	51

Стандартные термодинамические параметры синтеза **ПЭПК-1**, $p^{\circ} = 0.1$ МПа

Из таблицы видно, что значения функции Гиббса реакции синтеза **ПЭПК-1** при T < 340 имеют отрицательные значения, что свидетельствует о практически полном сдвиге равновесия реакции в сторону образования поликетона.

1.3.3.2 Сополимер СО-этилен-пропилен с мольной долей пропановых фрагментов 23.4 %

Рассматриваемый частично кристаллический ПЭПК-2 с содержанием пропилена 23.4 мол.% также был получен в Институте проблем химической физики РАН с применением Pd-содержащей каталитической системы [64].

Теплоемкость и стандартные термодинамические характеристики превращений

Методами адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур от 6 до 480 К авторами [64, 69] были получены экспериментальные значения теплоемкости и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости ПЭПК-2 с мольной долей пропановых фрагментов 23.4 % в расчете на моль условного звена (рис. 5).

В области температур 6-248 К (участок AB) наблюдается плавное увеличение теплоемкости с ростом температуры, которое сменяется резким увеличением теплоемкости в интервале 248-282 К, что связано с расстеклованием аморфной части полимера (участок BE).



Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости ПЭПК-2: ABC – частично кристаллический полимер (кристаллы crII и аморфная часть в стеклообразном состоянии); EF – частично кристаллический полимер (кристаллы crII и аморфная часть в высокоэластическом состоянии); HI – частично кристаллический полимер (кристаллы crI и аморфная часть в высокоэластическом состоянии); КL – смесь жидкости и аморфного

полимера в высокоэластическом состоянии; ВЕ – теплоемкость в интервале расстеклования; FGH – кажущаяся теплоемкость в интервале перехода кристаллов crII в crI); IJK – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов crI

Первый аномальный участок на кривой $C_{p}^{\circ} = f(T)$ в области 323-374 К с максимумом при 356 К авторы [64, 69] объяснили переходом кристаллов αформы (crII) в кристаллы β-формы (crI). Следующая область резкого увеличения теплоемкости в температурном интервале 406-448 К (участок IJК) связана с плавлением кристаллов crI. До начала термической деструкции (480 К) теплоемкость ПЭПК-2 увеличивается с ростом температуры. [64, 69] Определенные авторами термодинамические параметры стеклообразного состояния и расстеклования И термодинамические параметры перехода crII \rightarrow crI ПЭПК-2 с мольной долей пропановых фрагментов 23.4 % представлены в табл. 19 и табл. 20 соответственно.

Таблица 19

Термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПЭПК-2

$T^{\circ} + 1 K$	$\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$	S _{conf}	S°(0)		
¹ g <u>1</u> , K	Дж/(К·моль)				
265	17	4	4		

Таблица 20

Термодинамические характеристики перехода crII \rightarrow crI ПЭПК-2

α, %	$T^{\circ}_{crII \rightarrow crI} \pm 1, K$	ΔН° _{стII→стI} , кДж/моль	ΔS° _{crII→crI} , Дж/(К·моль)
17	356	622±6	1.80±0.01

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии авторами [64] было показано, что остановка нагрева калориметра с веществом в

интервале температур конца перехода crII \rightarrow crI и начала плавления кристаллов crI и последующее охлаждение до температуры ниже $T_{crII \rightarrow crI}^{\circ}$, сопровождающееся дальнейшим нагревом до 400 K, не приводит к возникновению в данном температурном интервале аномалии на кривой. Это связано с тем, что кристаллизовалась только α фаза, кристаллизация β фазы кинетически затруднена.

Плавление кристаллов стІ происходит в широком интервале температур, определенные авторами [69] его термодинамические характеристики представлены в табл. 21.

Таблица 21

Термодинамические характеристики плавления ПЭПК-2 с мольной долей пропановых фрагментов 23.4 %

Температурный интервал, К	$T_{fus}^{\circ} \pm 1, K$	ΔH _{fus} , кДж/моль	$\Delta S_{fus}^{\circ}, Дж/(К·моль)$
406-448	421	1.16±0.06	2.80±0.14

Стандартные термодинамические функции

По полученным экспериментальным значениям температурной зависимости теплоемкости были рассчитаны стандартные термодинамические функции **ПЭПК-2**, представленные в табл. 22. Для этого предварительно проводилась экстраполяция значений теплоемкости от температуры начала измерения до 0 К по функции Дебая (параметры n = 3, $\theta_D = 137.9$ K [69].

Стандартная энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования

По результатам шести опытов определения энергии сгорания (ΔU_c) ПЭПК-2 в калориметре сгорания [64, 69] были рассчитаны стандартная энергия сгорания (- $\Delta U_c^{\circ} = 1692.1 \pm 2.4$ кДж/моль) и стандартная энтальпия сгорания (- $\Delta H_c^{\circ} = 1688.1 \pm 2.4$ кДж/моль). Значение ΔH_c° позволило вычислить 46 стандартные термодинамические параметры образования частично кристаллического **ПЭПК-2** при 298.15 К, представленные в табл. 23.

Таблица 22

Стандартные термодинамические функции ПЭПК-2 в расчете на молн	,
повторяющегося звена ($M_{_{3Beha}} = 59.258$ г/моль); $p^{\circ} = 0.1$ МПа	

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Н°(Т) – Н°(0), кДж∕моль	S°(Т), Дж/(К∙моль)	-[G [°] (T) — H [°] (0)], кДж/моль				
	Части	чно кристалличес	ское состояние					
(аморфная часть в стеклообразном состоянии)								
10	1.40	0.00181	4.19	0.0401				
15	3.43	0.0147	5.16	0.0627				
20	5.734	0.03650	6.425	0.09200				
25	8.196	0.07760	8.057	0.1238				
50	19.89	0.4303	17.45	0.4422				
100	35.68	1.852	36.52	1.800				
150	47.82	3.945	53.33	4.055				
200	59.68	6.619	68.63	7.107				
250	71.94	9.913	83.28	10.91				
260	74.20	10.64	86.14	11.76				
265	74.85	10.87	87.00	12.19				
	Части (аморфная ча	чно кристалличес асть в высокоэлас	ское состояние тическом сост	оянии)				
265	91.59	10.87	87.00	12.19				
298.15	100.6	14.24	99.03	15.29				
300	101.2	14.43	99.65	15.47				
310	104.0	15.45	103.02	16.49				
320	106.3	16.50	106.50	17.58				

Таблица 23

Стандартные термодинамические параметры образования **ПЭПК-2** при T = 298.15 K

-ΔН _f ,	-ΔS _f °,	-ΔG _f °,
кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
221.7±2.4	313.9±0.7	128.1±2.6

Термодинамические параметры синтеза ПЭПК-2

Вычисленные авторами [64, 69] стандартные значения энтальпии, энтропии и функции Гиббса синтеза поликетона в области температур 50 до 300 К представлены в табл. 24. Авторы приняли, что уравнение (4) описывает процесс синтеза ПЭПК-2.

$$0.234C_{3}H_{6} + 0.766C_{2}H_{4} + CO \rightarrow C_{3.23}H_{4.47}O$$
(4)

Таблица 24

Температура,	Физическое состояние			$-\Delta H_r^{\circ}$,	-ΔS°,	-ΔG° _r ,
K	СО	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль
50	cr	cr	cr	123	33	121
100	g	cr	1	135	183	116
200	g	g	1	152	307	91
298.15	g	g	g	156	321	60
300	g	g	g	156	325	58

Стандартные термодинамические параметры синтеза **ПЭПК-2**, $p^{\circ} = 0.1$ МПа

Верхняя предельная температура сополимеризации T_{ceil} = 480 K.

1.3.3.3 Сополимер СО-этилен-бутен-1 с мольной долей бутановых фрагментов 14.6 %

Данный образец был синтезирован и охарактеризован в Институте проблем химической физики РАН, в научной группе профессора Г. П. Белова [70]. Согласно данным работы [71] он может использоваться в качестве источника питания (углерода и энергии) некоторыми видами грибов, в частности *Trichoderma viride* и *Penicillium chrysogenum*, что говорит о способности поликетона из сополимера СО-этилен-бутен-1 с мольной долей бутановых фрагментов 14.6 % (ПЭБК) к биодеградации.

Теплоемкость и стандартные термодинамические характеристики физических превращений

На рис. 6 представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости **ПЭБК** в расчете на моль условного повторяющегося звена [69].



Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости **ПЭБК**: АВ – теплоемкость кристаллической части и аморфной части поликетона в стеклообразном состоянии; HIJ –

теплоемкость кристаллической части и аморфной части поликетона в высокоэластическом состоянии; MN – теплоемкости жидкости; BE и FI – теплоемкость поликетона в областях расстекловывания фрагментов макроцепей с относительно большим и относительно меньшим количеством бутановых дефектов соответственно; JKLM – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллической части

В интервале температур 6-247 К наблюдается плавное увеличение теплоемкости с ростом температуры. Дальнейшее увеличение температуры в интервале 247-282 К (участок ВЕ) сопровождается расстеклованием фрагментов макроцепей одного вида. Интервал 303-335 К (участок FI) также отражает рост теплоемкости, связанный с переходом стеклообразного состояния в высокоэластическое фрагментов макроцепей другого вида. В интервале 398-470 К (участок JKLM) аномальный рост теплоемкости вызван плавлением кристаллической части образца. При температуре выше 520 К наблюдается термическая деструкция полимера [71].

По полученным калориметрическим данным были рассчитаны параметры стеклования и стеклообразного состояния ПЭБК (табл. 25).

Таблица 25

Температурный	$T^{\circ}+1$ K	$\Delta C_{p}^{\circ}(T_{g}^{\circ})$	S _{conf}	S °(0)
интервал	r_{g+1}, κ	Дж/(К·моль)		
247-282	263	14	6	6
303-335	317	11	0	0

Термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния **ПЭБК**

На кривой теплоемкости наблюдается два пика плавления, связанных с плавлением кристаллов разных видов. Параметры плавления представлены в табл. 26.

Таблица 26

Температурный интервал, К	$T_{fus}^{\circ} \pm 1, K$	ΔH _{fus} , кДж/моль	$\Delta S_{fus}^{\circ}, Дж/(К·моль)$
414-438	426	1 56+0.07	2 60+0 15
438-454	441	1.30±0.07	5.00 ± 0.15

Термодинамические характеристики плавления ПЭБК

По данным об энтальпии плавления полностью кристаллической βфазы ПЭК [42], авторы [69] оценили степень кристалличности исследованного образца (α = 20±4 %).

Стандартные термодинамические функции

По значениям температурной зависимости теплоемкости **ПЭБК** были рассчитаны его термодинамические функции, представленные в табл. 27. Расчет термодинамических функций производился после предварительной экстраполяции температурной зависимости теплоемкости от температуры начала измерений к 0 К по теории теплоемкости Дебая. При параметрах n = 2 и $\theta_D = 134.4$ К уравнение (1) описывает экспериментальные значения теплоемкости **ПЭБК** с погрешностью $\pm 1.8 \%$ [71].

Таблица 27

тк	C _p ,	$\mathrm{H}^{\circ}(\mathrm{T})-\mathrm{H}^{\circ}(0),$	S °(Τ),	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$					
1, 1	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль					
Частично кристаллическое состояние									
	(аморфная часть в стеклообразном состоянии)								
5	0.287	0.000400	6.12	0.0302					
10	1.44	0.00470	6.68	0.0621					
15	3.51	0.0169	7.63	0.0976					
20	5.883	0.04030	8.968	0.1391					
25	8.416	0.07630	10.53	0.1870					
50	20.50	0.4456	20.31	0.5699					

Стандартные термодинамические функции **ПЭБК** в расчете на моль повторяющегося звена (М_{звена} = 60.160 г/моль); p° = 0.1 МПа

			1 иолице	<i>127 Провольнение</i>
тк	C_{p}° ,	$\mathrm{H}^{\circ}(\mathrm{T})-\mathrm{H}^{\circ}(0),$	S °(T),	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$
1, K	Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
100	36.37	1.903	39.88	2.085
150	49.10	4.046	57.09	4.518
200	60.90	6.797	72.84	7.771
250	73.66	10.16	87.79	11.79
263	76.64	11.14	91.6	12.95
	Частич	чно кристалличе	ское состояние	
(аморфна	ая часть макрог	цепей терполиме	ра с дефектами	присоединения в
	C'	теклообразном с	состоянии)	
263	90.96	11.14	91.6	12.95
298.15	103.6	14.56	103.8	16.39
300	104.3	14.75	104.4	16.58
317	110.6	16.62	110.5	18.41
	Частич	чно кристалличе	ское состояние	2
	(аморфная ча	сть в высокоэла	стическом сост	тоянии)
317	121.3	16.62	110.5	18.41
350	129.1	20.70	122.7	22.25
400	140	27.4	141	29.00
426	146	31.1	150	32.80
		Жидкое сост	ояние	
426	156	32.7	153	32.48
450	161	36.5	162	36.40
500	174	44.8	180	45.20
520	183	48.4	187	48.84

Таблица 27 – Продолжение

Стандартная энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования

По полученным в результате 6 опытов значениям энергии сгорания **ПЭБК** была рассчитана стандартная энергии сгорания и стандартная энтальпия сгорания, что позволило рассчитать стандартные термодинамические параметры образования поликетона при 298.15 K, представленные в табл. 28 [70].

Энтальпия сгорания и стандартные термодинамические параметры образования **ПЭБК** при T = 298.15 K, p° = 0.1 МПа

$-\Delta U_{c}^{\circ},$	$-\Delta H_{c}^{\circ},$	-ΔH _f ,	$-\Delta S_{f}^{\circ}$,	$-\Delta G_{f}^{\circ}$,
кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
1736.6±1.2	1738.2±1.2	211.0±1.2	322.5±0.5	$114.8{\pm}1.7$

Термодинамические параметры синтеза ПЭБК

Авторы [69] принимали, что данный процесс описывается уравнением (5).

$$0.146C_4H_8 + 0.854C_2H_4 + CO \rightarrow C_{3.29}H_{4.58}O$$
(5)

Вычисленные стандартные характеристики синтеза **ПЭБК** в области от 50 до 400 К представлены в табл. 29. Для расчета авторами [69] были использованы литературные данные об энтальпиях образования, абсолютных значениях энтропии, температурах и энтальпиях фазовых превращений монооксида углерода, этилена и бутена-1.

Таблица 29

Стандартные термодинамические характеристики синтеза **ПЭБК**, $\mathbf{p}^{\circ} = 0.1 \text{ M}\Pi a$

ти	Φ	изическ	ое сост	ояние	-ΔH° _r ,	-ΔS _r °,	-ΔG° _r ,	
1, K	СО	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	ПЭБК	кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль	
50	cr	cr	cr	p.cr	111	29	110	
100	g	cr	1	p.cr	114	177	96	
200	g	g	1	p.cr	121	230	86	
298.15	g	g	g	p.cr	135	307	45	
300	g	g	g	p.cr	143	317	48	
350	g	g	g	h.e	143	318	48	
400	g	g	g	h.e	149	307	26	

Отрицательные значения функции Гиббса во всей исследованной области температур свидетельствуют о протекании реакции в сторону образования поликетона. Верхняя предельная температура полимеризации составляет $T_{ceil}^{\circ} = 485$ K.

1.3.4 Зависимость теплоемкости поликетонов от их состава

Согласно литературным данным [42, 48] поликетон, представляющий собой сополимер монооксида углерода и этилена (ПЭК). является кристаллическим, тогда как поликетоны с различной мольной долей третьего мономера – α-олефина являются частично кристаллическими: сополимер монооксид углерода-этилен-бутен с мольной долей бутановых фрагментов 10.7 % [72], 14.6 % [71], 35 % [73], 46 % [74] (ПЭБК-1, ПЭБК-2, ПЭБК-3, ПЭБК-4 соответственно) и сополимер монооксид углерода-этилен-пропилен с мольной долей пропановых фрагментов 13.3 % [66] и 23.4 % [64] (ПЭПК-1 ПЭПК-2). Дo температуры стеклования характер зависимости И теплоемкости от температуры одинаковый для всех представленных поликетонов. Поскольку известно, что теплоемкость полимеров не зависит от степени кристалличности в интервале от температуры начала измерения до температуры стеклования [75], то представляется возможным построить изотермы при 150 и 250 К зависимостей теплоемкости от содержания этановых фрагментов в макромолекулах поликетона (рис. 7). В работе [73] представлены полученные нами результаты изучения теплоемкости частично кристаллического сополимера монооксида углерода-этилен-бутен с мольной долей бутановых фрагментов 35 %. Они также были использованы для построения этих зависимостей совместно с литературными данными.



Рис. 7. Зависимости теплоемкости поликетонов от содержания этановых фрагментов при 150 К (1) и 250 К (2)

Изотерма теплоемкости при 250 К описывается уравнением прямой $C_p^{\circ} = -0.4647x + 111.83$ с погрешностью ± 3.5 %, при 150 К – уравнением прямой $C_p^{\circ} = -0.2711x + 70.661$ с погрешностью ± 4.1 %. В уравнениях х – процентное содержание этановых фрагментов в мономерном звене поликетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа литературных данных о калориметрических исследованиях и термодинамических характеристиках поликосимов было установлено, что:

1. 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;

2. 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;

3. 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.

На основании вышесказанного были сформулированы цель и задачи диссертационной работы, изложенные во введении (см. стр. 8).

56

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Калориметрическая аппаратура, методики экспериментальных измерений

2.1.1 Полностью автоматизированная теплофизическая установка БКТ-3

Изучение теплоемкости, физических температур И энтальпий превращений полимеров в области 5-350 К проводилось на полностью автоматизированной теплофизической установке (БКТ-3), сконструированной и изготовленной в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево Московской области). Установка работает как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Более подробное описание конструкции установки и методики проведения измерений изложено в работах авторов [76, 77].

Установка представляет собой миникриостат погружного типа (CR) с калориметрическим устройством (CA), схемы представлены на рис. 8. СА погружается или в сосуд с жидким гелием для измерения теплоемкости веществ от 5-6 К, или в сосуд с жидким азотом для измерения теплоемкости веществ в области ~ 80 К. Верхняя часть CR представляет собой металлическую коробку с размещенными в ней вентилем (14), патрубком к системе предварительного вакуумирования криостата (15) и герметичным разъемом-колодкой соединительных проводов (16). Нижняя часть CR с верхней герметично соединена через тонкостенную трубку из нержавеющей стали (17). Закрепление CR в горловине сосуда Дьюара с хладагентом осуществляется с помощью гайки (18), одетой на трубку (17), и текстолитового патрубка с резиновыми уплотняющими прокладками.

Адиабатический экран (3) и калориметрическая ампула (1) с крышкой (4) подвешены внутри адиабатического экрана (7) на текстолитовой трубке (10). Нижний конец трубки (10) приклеен к экрану (3), верхний закреплен на

втулке (11). Вакуумное уплотнение стакана (12) с втулкой (11) осуществляется специальной пастой марки «КПТ-8», которой заполняются кольцевые канавки на втулке (13).



Рис. 8. Калориметрическое устройство (СА) и криостат (СR) БКТ-3: 1 – титановая калориметрическая ампула, 2 – медный экран, 3 – медный адиабатический экран, 4 – бронзовая крышка, 5 – железо-родиевый термометр сопротивления, 6 – железо-медная термопара, 7 – экран, покрытый лавсановой пленкой и полированным алюминием, 8 – нейлоновая нить, 9 – стальная пружина, 10 – текстолитовая трубка, 11 – втулка, 12 – вакуумный стакан, 13 – канавки на втулке, 14 – вентиль, 15 – патрубок для соединения с системой предварительного вакуумирования, 16 – разъем - колодка соединительных проводов, 17 – стальная трубка, 18 – гайка, 19 – угольный адсорбер, 20 – алюминиевые диски

Форвакуум в криостате создается с помощью форвакуумного насоса, высокий вакуум создается и поддерживается угольным адсорбером марки «БАУ» (19). Степень разрежения во время измерений контролируется по величине тока в нагревателе экрана (3). Все провода токовых и потенциометрических электрических цепей приклеены к стенкам втулки (11) еще до мест подпайки их к контактным кольцам для того, чтобы они имели температуру хладагента. Провода и втулка образуют тепловой шунт с заданным сопротивлением, что обеспечивает охлаждение калориметра.

Теплообмен между калориметрической ампулой (1), адиабатическим экраном (3) и дисками (20) минимален. Четырехспайная железо-медная термопара (6) служит датчиком разности температур между калориметрической ампулой (1) и адиабатическим экраном (3).

Измерение температуры осуществляется железо-родиевым термометром сопротивления типа ТСЖРН-3 ($R_0 \approx 100$ OM) (5), который находится на внутренней поверхности адиабатического экрана (3) для снижения теплоемкости пустой калориметрической ампулы. Абсолютная погрешность измерений температуры составляет $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ K, чувствительность термометрической схемы – $1 \cdot 10^{-3}$ K в соответствии с МТШ-90.

Прецизионное поддержание заданной разности температур между адиабатическим экраном (3) И калориметрической ампулой (1)осуществляется с помощью блока аналогового регулирования. «Аксамит АК-6» – комплекс аппаратных и программных средств, разработанных на базе персонального компьютера, аналого-цифрового (АЦП) и цифро-аналогового (ЦАП) преобразователей, коммутаторов напряжений. Он предназначен для управления процессом измерения аналоговых сигналов, поступающих с первичных преобразователей физических величин, а также математической обработки результатов измерений. С помощью компьютерно-измерительной системы (КИС) измеряются мощность нагревателя калориметра, время протекания тока через нагреватель и температура калориметрической ампулы. Чувствительность АЦП – 0.1 мкВ, погрешность измерений электрической энергии, введенной в нагреватель, -0.03 %, быстродействие -10 измерений в секунду. Программные средства – составная часть КИС,

которая осуществляет обработку информации и представление ее в виде, пригодном для дальнейшего использования в рабочих управляющих программах. Ввод информации осуществляется с клавиатуры дисплея или с накопителя на гибких магнитных дисках. Вывод информации осуществляется на дисплей или накопитель на гибких магнитных дисках.

Калориметрическая ампула изготовлена из титана в виде цилиндрического сосуда (объем 1.5 см³, масса ~1.7 г), который завинчивается бронзовой крышкой на индиевое уплотнение для герметизации. Ампула, заполненная веществом, плотно вставляется в медную гильзу, на боковую поверхность которой намотан нагреватель.

Калибровку калориметра осуществляли измерением теплоемкости калориметрической системы с пустой ампулой. Зависимость теплоемкости калориметрической системы от температуры представлена на рис. 9. Видно, что с ростом температуры от 5 до 350 К она плавно возрастает от 0.0038 Дж/К до 1.375 Дж/К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от усредняющей кривой составляет ± 0.10 % для области 5-350 К.



Рис. 9. Температурная зависимость теплоемкости пустой калориметрической ампулы

60

Надежность работы калориметрической установки была проверена измерением теплоемкости эталонного образца меди марки «ОСЧ 11-4». По данным табл. 30 видно, что отклонения полученных значений C_p° меди от паспортных данных составляют ± 2 % в интервале 5-17 K, не превышают ± 0.5 % в интервале 40-80 K и составляют ± 0.3 % в области T > 80 K.

Таблица 30

тк	Данные автора	Паспортные ланные	Λ 0/2	ти	Данные автора	Паспортные ланные	A 0/2
1, K	Дж	/(К·моль)	Δ , 70	1, K	Дж/	(К·моль)	Δ , 70
6.59	0.0151	0.0149	1.23	32.33	2.224	2.218	0.27
7.43	0.0212	0.0214	-0.87	35.25	2.697	2.707	-0.37
8.27	0.0318	0.0313	1.61	37.27	3.191	3.185	0.19
9.11	0.0521	0.0525	-0.69	39.29	3.701	3.697	0.11
9.95	0.0649	0.0642	1.06	41.81	4.212	4.198	0.34
10.79	0.0783	0.0769	1.74	44.33	4.768	4.786	-0.37
11.63	0.0924	0.0928	-0.43	46.85	5.532	5.565	-0.6
12.47	0.112	0.111	0.55	49.37	6.101	6.094	0.11
13.44	0.136	0.136	-0.09	51.89	6.728	6.705	0.34
14.41	0.178	0.181	-1.67	54.41	7.413	7.433	-0.27
15.38	0.185	0.182	1.49	56.93	7.986	8.026	-0.5
16.35	0.2267	0.2256	0.48	59.45	8.711	8.701	0.11
17.32	0.2858	0.2853	0.17	62.97	9.155	9.124	0.34
18.29	0.3283	0.3271	0.38	66.49	10.16	10.17	-0.05
19.26	0.3679	0.3689	-0.27	70.01	10.72	10.77	-0.44
20.23	0.4861	0.4891	-0.62	73.53	11.23	11.26	-0.25
22.15	0.6859	0.6835	0.35	77.05	11.73	11.70	0.28
25.57	0.9494	0.9521	-0.28	80.57	12.25	12.24	0.09
27.49	1.264	1.262	0.54	84.09	12.76	12.82	-0.45
29.41	1.741	1.739	-0.67	87.61	13.25	13.28	-0.23

Теплоемкость меди марки «ОСЧ 11-4»

Таблица 30 – Продолжение

	Данные	Паспортные			Данные	Паспортные	
Т, К	Дж/(К·моль)		Δ , %	T, K	Дж/(К·моль)		$\Delta, \%$
91.13	13.72	13.68	0.31	215.49	22.92	22.89	0.11
94.65	14.15	14.14	0.09	221.47	23.15	23.10	0.2
98.17	14.58	14.65	-0.45	227.45	23.28	23.21	0.29
102.69	15.43	15.47	-0.23	233.43	23.63	23.54	0.38
107.21	16.21	16.16	0.31	239.41	23.69	23.58	0.47
111.73	17.02	17.00	0.09	245.39	23.81	23.68	0.29
116.25	17.73	17.81	-0.25	251.37	23.93	23.77	0.25
120.77	18.31	18.37	-0.35	257.35	24.07	23.89	0.34
125.29	18.44	18.40	0.19	263.33	24.13	24.21	-0.35
129.81	18.75	18.73	0.11	269.31	24.19	24.30	-0.34
134.79	19.27	19.36	-0.29	275.29	24.33	24.46	-0.33
139.77	19.68	19.75	-0.37	281.27	24.35	24.50	-0.62
144.75	19.95	19.92	0.15	287.25	24.39	24.56	-0.71
149.73	20.32	20.35	-0.15	293.23	24.42	24.62	-0.8
154.71	20.66	20.77	-0.35	299.21	24.48	24.44	0.18
159.69	20.88	20.86	0.1	305.19	24.51	24.47	0.16
164.67	21.13	21.10	0.15	311.17	24.59	24.56	0.14
169.65	21.41	21.35	0.29	316.01	24.84	24.81	0.12
174.63	21.75	21.71	0.2	320.85	24.79	24.77	0.1
179.61	21.94	21.92	0.11	325.69	24.86	24.84	0.08
185.59	22.13	22.13	0.02	330.53	24.95	24.94	0.06
191.57	22.32	22.34	-0.07	335.37	24.99	24.98	0.04
197.55	22.42	22.46	-0.16	340.21	25.03	25.02	0.02
203.53	22.57	22.59	-0.07	345.05	25.09	25.09	0
209.51	22.84	22.84	0.02	349.89	25.08	25.09	-0.02

Также была измерена С[°]_p эталонной бензойной кислоты марки NIST39J в области 6.97-353.12 К (табл. 31). Отклонения значений С[°]_p от паспортных

значений не превышают ± 1.5 % в интервале 6-40 К, ± 0.5 % в области 40-80 К и ± 0.3 % в области 80-350 К.

Таблица 31

	Данные	Паспортные			Данные	Паспортные	
Т, К	автора	данные	Δ, %	Т, К	автора	данные	Δ , %
	Дж/(К·моль)				Дж/(К·моль)		
6.97	0.598	0.590	1.30	34.13	25.78	25.41	1.42
7.72	0.902	0.909	-0.78	38.53	29.89	29.84	0.18
8.05	1.01	1.02	-1.05	40.79	31.75	31.94	-0.6
8.61	1.27	1.26	0.85	43.94	34.47	34.35	0.36
9.20	1.68	1.70	-1.40	45.36	35.63	35.81	-0.51
9.76	1.94	1.96	-1.25	48.79	38.26	38.09	0.45
10.30	2.23	2.20	1.50	50.97	39.75	39.61	0.36
10.83	2.66	2.68	-0.82	54.59	42.24	42.23	0.02
11.39	3.05	3.01	1.20	57.62	44.28	44.35	-0.15
11.93	3.42	3.40	0.68	61.65	46.73	46.89	-0.35
12.49	3.83	3.81	0.45	65.69	48.87	49.14	-0.55
13.84	4.89	4.88	0.22	67.69	50.04	50.20	-0.31
14.55	5.54	5.50	0.78	75.67	53.91	53.94	-0.07
15.34	6.27	6.28	-0.15	77.34	54.46	54.37	0.17
16.14	6.98	7.01	-0.38	79.22	55.49	55.26	0.41
16.86	7.640	7.687	-0.61	81.46	56.38	56.24	0.24
18.53	9.392	9.471	-0.84	84.03	57.51	57.47	0.07
19.40	10.26	10.37	-1.07	90.14	60.09	60.15	-0.1
20.32	11.27	11.36	-0.84	93.44	61.27	61.44	-0.27
21.26	12.3	12.28	0.16	96.63	62.55	62.61	-0.1
22.20	13.36	13.31	0.39	100.39	63.99	63.84	0.24
23.18	14.45	14.36	0.62	105.39	66.11	65.84	0.41
24.26	15.56	15.66	-0.62	108.27	67.11	67.01	0.14
26.77	18.31	18.57	-1.4	111.08	68.18	68.27	-0.13
29.90	21.43	21.48	-0.22	116.47	70.13	70.41	-0.4
31.41	23.08	23.31	-1	161.26	86.99	86.83	0.18

Теплоемкость эталонной бензойной кислоты NIST39J

Таблица 31 – Продолжение

тк	Данные автора	Паспортные данные	Δ %	ТК	Данные автора	Паспортные данные	Δ %
1, 1	Дж/(К·моль)				Дж/(К·моль)		$\Delta, 70$
163.31	87.89	87.64	0.28	249.37	123.9	123.7	0.13
170.34	91.29	91.50	-0.23	255.77	126.3	126.8	-0.38
175.84	92.79	93.21	-0.45	260.34	128.5	128.6	-0.12
178.03	93.78	94.07	-0.31	265.32	130.8	130.6	0.14
184.93	96.49	96.65	-0.17	270.49	132.8	132.8	-0.03
189.63	98.20	98.23	-0.03	275.85	135.3	135.7	-0.33
194.01	100	99.89	0.11	281.48	137.6	137.7	-0.09
199.56	102.6	102.3	0.25	286.49	139.5	139.4	0.03
202.13	103.4	103.2	0.13	295.33	145.2	145.0	0.15
204.87	104.9	105.1	-0.23	301.92	148.8	148.4	0.27
207.55	106.0	106.0	-0.01	304.83	150.0	149.4	0.39
210.32	107.3	107.1	0.21	308.32	151.4	151.1	0.21
213.19	108.0	108.0	-0.01	315.25	154.8	155.0	-0.15
216.06	109.2	109.4	-0.23	318.72	156.1	156.6	-0.33
218.92	110.6	110.7	-0.11	322.18	157.9	158.3	-0.25
223.59	112.6	112.6	0.01	325.64	159.5	159.8	-0.17
224.63	112.8	112.6	0.13	332.54	162.9	162.9	-0.01
229.97	115.1	114.7	0.37	339.43	167.6	167.4	0.15
232.82	116.6	116.3	0.20	342.86	169.5	169.1	0.23
237.03	117.7	117.6	0.03	346.28	170.2	169.9	0.19
240.61	119.5	119.9	-0.31	349.71	172.2	172.0	0.15
244.03	121.6	121.3	0.26	353.12	172.9	172.7	0.11

Кроме того, был исследован процесс плавления *н*-гептана путем измерения ряда равновесных температур плавления в зависимости от доли расплава. Полученные экспериментальные значения кажущейся теплоемкости в интервале плавления представлены в табл. 32. Значения равновесных температур плавления *н*-гептана (T_F°) в зависимости от доли расплава (F) приведены в табл. 33.

Температуры плавления исследованного образца и 100 % чистого *н*гептана соответственно составляют 182.59±0.01 К и 182.54±0.01 К (ΔT_{fus}° = 0.05 К). Криоскопические константы A = 0.05033±0.00002 К⁻¹ и B = 0.003408±0.000002 К⁻¹. Суммарное содержание примесей в исследуемом образце N₂ = 0.252 мол.%. Результаты сопоставлены с данными, опубликованными НБС США [78]. Полученные нами значения теплоемкости кристаллического *н*-гептана в интервале 147-160 К совпали с данными [78], полученная теплоемкость жидкости немного меньше (максимальное различие в 0.5 % наблюдалось при 192 К). Расхождение теплоемкостей до области плавления (160-182.5) К связано с различием в чистоте исследованных образцов: содержание *н*-гептана в образце HБC составляет 99.999±0.002 мол.%, а в нашем образце – 99.748±0.002 мол.%.

Таблица 32

Т, К	$C_{\rm p}^{\circ},$	Т, К	$C_{\rm p}^{\circ},$	Т, К	$C_{\rm p}^{\circ},$
Дж/(К-моль)			Дж/(К-моль)		Дж/(К-моль)
Серия 1		182.48	86953	198.31	200.9
165.21	134.5	182.50	108412	200.87	200.8
168.44	137.4	182.51	106986	Серия 2	
171.41	140.1	182.52	93132	163.29	129.2
174.58	145.3	182.53	126072	Серия 3	
177.53	156.2	182.54	155977	189.31	201.3
180.19	191.3	184.36	2059.3	Серия 4	
180.98	395.9	187.36	259.3	153.22	154.9
181.89	1253	187.48	201.6	Серия 5	
182.20	3996	190.04	201.3	170.63	139.7
182.32	15834	192.78	200.8	Серия 6	
182.42	46621	195.49	200.7	147.75	121.7

Теплоемкость н-гептана

Таблица 33

F	F ⁻¹	$T_{F \text{ эксп}}^{\circ}, K$	$T_{F pacy}^{\circ}, K$	ΔT_F°
0.3412	2.931	180.401	180.401	0
0.3435	2.911	182.449	182.447	0.002
0.3387	2.952	182.478	182.481	-0.003
0.5362	1.865	182.496	182.501	-0.005
0.6584	1.519	182.527	182.526	0.001
0.7638	1.309	182.531	182.531	0
0.8751	1.143	182.535	182.539	-0.004
0.9785	1.022	182.545	182.541	0.004
1.0000	1	-	182.542	-
	0	-	182.590	-

Равновесные температуры плавления *н*-гептана (**T**[°]_F) в зависимости от доли расплава (F)

Температура плавления 100 % чистого *н*-гептана по данным НБС составляет 182.56±0.01 К, по нашим данным – 182.59±0.01 К. Это практически соответствует экспериментальной погрешности. Значения энтальпии плавления *н*-гептана, полученные в 4 опытах, не различаются между собой более чем на 0.09 %, причем средний результат ($\Delta H_{fus}^{\circ} = 13993\pm14$ Дж/моль) совпадает со значением ΔH_{fus}° НБС в пределах 0.2 %.

Таким образом, используемая калориметрическая установка и методика измерений позволяют получить данные о теплоемкости веществ с погрешностью около ± 1.5 % в интервале 5-40 K, ± 0.5 % в интервале 40-80 K и 0.2 % в интервале 80-350 K.

Методика измерений

Подробная методика измерений теплоемкости изложена, например, в работах [76, 77]. Однако следует отметить, что все калориметрические

эксперименты по измерению теплоемкости выполнялись автоматически программой, заложенной в ПК, которая реализует методику адиабатического вакуумного калориметра с дискретным вводом энергии для нагревания калориметра с веществом.

С помощью аналогового регулятора температуры поддерживается адиабатический режим измерений. Время нагрева калориметра в опыте зависит от термического поведения образца, но обычно составляет от 2 до 10 минут, подъем температуры в интервале от 5 до 20 К составляет 0.3-1.5 К и при T > 20 К – 1.5-3.0 К. Молярная теплоемкость исследуемого полимера рассчитывалась по уравнению

$$C_{p}^{\circ} = \left(\frac{\int_{0}^{t} UIdt}{T_{2} - T_{1}} - C_{\kappa}\right) \cdot \frac{M}{m'},$$
(5)

где C_{κ} – теплоемкость пустого калориметра, $\int_{0}^{t} UIdt$ – количество введенной энергии, U – падение напряжения в нагревателе, I – сила тока, t – время пропускания тока через нагреватель, T₁ и T₂ – температуры калориметра до и после его нагрева соответственно, т и M – масса образца исследуемого полимера и его молекулярная масса соответственно.

2.1.2 Высокочувствительный дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix

Измерения теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений веществ в области температур 350-570 К проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch-Gerätebau, Германия). Схема его измерительной ячейки представлена на рис. 10. Полностью автоматизированный прибор, помимо классических DSC-измерений, позволяет проводить измерения удельной теплоемкости веществ в конденсированном состоянии в температурном интервале 90-1000 К, средняя погрешность ± 2 %.

Важной особенностью проведения DSC-эксперимента является использование всего нескольких миллиграмм вещества, что делает возможным исследование физико-химических свойств новых соединений, синтез которых в граммовых количествах весьма проблематичен.

Методика измерений

Подробное описание конструкции калориметра DSC 204 F1 Phoenix и принцип его работы изложены в работах [79, 80]. Прибор может работать с различными системами охлаждения: охлаждение азотом (газообразным или жидким), воздушное охлаждение (компрессором или через электроклапан), внутреннее охлаждение (механическое или компрессорное).



Рис. 10. Разрез измерительной ячейки калориметра DSC 204 F1: 1 – выходное отверстие для газа; 2 – воздушное охлаждение; 3 – защитный газ; 4 – стандарт; 5 – образец; 6 – сенсор постоянного теплового потока; 7 – печной блок; 8 – продувочный газ; 9 – циркулирующее охлаждение; 10 – охлаждение азотом

Надежность работы калориметра оценивали путем проведения стандартных калибровочных экспериментов по определению термодинамических характеристик плавления олова, индия, цинка, висмута,

ртути, хлорида цезия, нитрата калия и бифенила, в результате которых было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуры фазовых превращений T_{tr}° с погрешностью ± 0.5 K, энтальпии переходов ΔH_{tr}° с погрешностью ± 1 %.

DSC метод позволяет определить удельную теплоемкость различных соединений, методика определения подробно описана в работе [80]. Например, один из методов – метод отношений (Ratio method), где в качестве стандартного образца сравнения используется корунд. Индивидуальные значения теплоемкости исследованного образца при разных температурах рассчитываются по уравнению

$$C_{p,s}^{\circ} = \frac{m_{std}}{m_s} \cdot \frac{DSC_s(T) - DSC_{bl}(T)}{DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)} \cdot C_{p,std}^{\circ},$$
(6)

где $C_{p,s}^{\circ}$ – удельная теплоемкость исследованного образца при температуре T, $C_{p,std}^{\circ}$ – удельная теплоемкость стандарта (корунда) при температуре T, m_s – масса исследованного образца, m_{std} – масса стандарта (корунда), DSC_s – величина DSC-сигнала при температуре T из кривой образца, DSC_{std} – величина DSC-сигнала при температуре T из кривой стандарта (корунда), DSC_{bl} – величина DSC-сигнала при температуре T из базовой линии.

При последовательном измерении теплоемкости базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца, одинаковыми оставались параметры: скорость потока аргона, начальная температура, температурная программа, скорость сканирования (нагревания), масса ампулы, положение ампулы на сенсоре.

Погрешность определения теплоемкости главным образом зависит от воспроизводимости измерений базовой линии. При сравнении результатов измерения теплоемкости корунда и соответствующих литературных данных был сделан вывод о том, что погрешность измерений составляет ± 2 %.

69

2.1.3 Термогравиметрический анализатор TG 209 F1 Iris

На рис. 11 представлена схема измерительной ячейки термогравиметрического анализатора TG 209 *F1 Iris* (NETZSCH, Германия), применяемого с целью получения информации о термической устойчивости исследуемых полиоксимов.

Для исследования образец полиоксима помещался в алюминиевую ампулу, скорость нагревания которой составляет 5 К/мин. Эксперимент проводится в атмосфере аргона высокой чистоты при постоянной скорости потока газа 25 мл/мин. Изменение массы образца фиксировали с помощью термомикровесов TG 209 *F1 Iris*, точность определения составляет \pm 0.1 мкг в широком диапазоне температур. Температуре начала разложения вещества соответствует температура, при которой происходит потеря массы ~ 2 % [81].



Рис. 11. Измерительная ячейка термоанализатора TG 209 F1 Iris: 1 – выходное отверстие для газа; 2 – крышка; 3 – образец; 4 – держатель; 5 – система охлаждения; 6 – вакуум; 7 – входное отверстие для продувочного газа; 8 – система термостатирования; 9 – датчик давления; 10 – подъемник держателя, 11 – предохранительный клапан, 12 – термомикровесы, 13 – входное отверстие для защитного газа

2.1.4 Усовершенствованная калориметрическая установка В-08

Определение энтальпий сгорания полиоксимов осуществляли с помощью калориметрической установки В-08 конструкции ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, усовершенствованной в лаборатории термодинамики полимеров НИИ Химии ННГУ им. Лобачевского с целью уменьшения погрешности измерений. Так, повышение точности измерений температуры, улучшение условий термостатирования, строгая дозировка электроэнергии, необходимой для поджига вещества, применение реле времени и другие усовершенствования [82] привели к повышению точности определения энтальпий сгорания в результате снижения погрешности измерения с 0.1 % до 0.02 %.

Схема калориметра В-08 представлена на рис. 12. Основные части – калориметрический сосуд (6), калориметрическая бомба (1), внутренняя оболочка (3), платиновый термометр сопротивления (7) и внешняя оболочка бомба термостат (4). Самоуплотняющаяся калориметрическая перевернутого типа (рис. 13) имеет 2 клапана – для запуска кислорода и для выхода газообразных продуктов сгорания. Материал стакана и крышки бомбы – коррозионно-устойчивый сплав. Внутренний объем бомбы – 3.0·10⁻⁴ м³, давление кислорода в бомбе – 3.04·10⁶ Па. Постоянство массы калориметрического сосуда с водой во всех опытах с точностью до $\pm 1.10^{-5}$ кг достигалось его взвешиванием с одинаковым набором гирь с точностью 5.10⁻⁵ кг. Температура воды в изотермической оболочке поддерживалась на уровне 298.15±0.005 К. Скорость электромотора, с которой он приводил в движение мешалку, ~ 550 об/мин. Подъем температуры в опытах определяли с помощью платинового термометра сопротивления R (298.15 K) = 53.46 OM, включенным в мостовую электроизмерительную схему. Сила тока в цепи термометра – 5·10⁻³ А, чувствительность мостовой схемы – 1·10⁻⁵ Ом в расчете на одно деление шкалы Ф 116/1, используемого в качестве нульинструмента.



Рис. 12. Калориметрическая установка В-08: 1 – калориметрическая бомба, 2 – кварцевый тигель, 3 – внутренняя оболочка, 4 – внешняя оболочка – термостат, 5 – электроды и держатели тигля, 6 – калориметрический сосуд, 7 – платиновый термометр, 8 – сопротивление мостовой электроизмерительной схемы, 9 – нагреватель, 10 – мешалка, 11 – воздушная оболочка, 12 – водяная изотермическая оболочка, 13 – нагреватель водяной оболочки, 14 – трубчатый холодильник водяной оболочки, 15 – термометр Бекмана, 16 – контактный термометр, 17 – электромотор



Рис. 13. Калориметрическая бомба: 1 – стакан; 2 – нижняя часть бомбы; 3 – накладное кольцо, второе кольцо, прокладка; 4 – клапаны для наполнения бомбы и выпуска из нее газа; 5 – кварцевый тигель
Методика измерений

Эксперименты ПО определению энергии сгорания полимеров энергетического проводили предварительного определения после эквивалента калориметра (W) – количества энергии, которое необходимо для повышения температуры калориметра на 1 К (табл. 34). Для этого сжигали эталонную бензойную кислоту марки NIST39J, значение энергии сгорания которой - $\Delta U_c = 26432.4 \pm 1.9$ Дж/г при взвешивании на воздухе. Метод проведения эксперимента по сжиганию бензойной кислоты и изучаемых в работе полимеров описан в работах [82, 83].

Таблица 34

т, г	т _(х.н.) , г	$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	-ΔU _c , Дж	-ΔU _{с(х.н.)} , Дж	-ΔU _{f(нnоз)} , Дж	W, Дж/К		
1.45873	0.00195	2.60965	38637.2	32.6	7.03	14806		
1.39672	0.00218	2.49943	36999.6	36.5	6.44	14803		
1.40056	0.00256	2.50734	37109.4	42.8	8.20	14800		
1.42674	0.00234	2.55272	37795.4	39.2	5.27	14806		
1.38712	0.00261	2.48222	36752.2	43.7	5.86	14806		
1.39793	0.00187	2.50121	37027.6	31.3	7.61	14804		
1.37561	0.00243	2.46123	36445.8	40.7	7.03	14808		
1.29561	0.00227	2.31881	34327.2	38.0	7.91	14804		
1.42134	0.00201	2.54241	37649.1	33.6	7.32	14808		
14805±4 Дж/К								

Энергетический эквивалент калориметрической установки при сжигании эталонной бензойной кислоты марки NIST39J

В табл. 34, 35: m — масса навески исследуемого вещества, $m_{(x.н.)}$ — масса хлопчатобумажной нити, $\Delta t + \Delta(\Delta t)$ — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, ΔU_c — суммарное количество выделившейся энергии, $\Delta U_{c(x.н.)}$ — поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити, $\Delta U_{f(HNO3)}$ — поправка на энергию образования азотной кислоты.

Среднее значение энергетического эквивалента калориметрической установки W = 14805 ± 4 Дж/К. Соотношение найденного значения массы CO₂ с расчетным значением m(CO₂)₃/ m(CO₂)_p = 1.0000 ± 0.05 .

Сжигали исследуемые образцы в тонкостенном кварцевом тигле совместно с парафином, что обеспечивало более интенсивный подъем температуры и создавало условия для полного окисления исходной навески. Перед сжиганием образцы откачивались в вакууме для удаления влаги при температуре не выше 393 К. Далее в предварительно взвешенный и расплавленный парафин помещалось исследуемое вещество И предварительно взвешенная хлопчатобумажная нить, через которую осуществляется поджигание образца путем подачи электрического тока на платиновую проволочку, с которой соединена нить. Энергию сгорания хлопчатобумажной нити (эмпирическая формула $CH_{1.686}O_{0.843}$) - $\Delta U_{c(x,\mu)}$ = 16736.0±11.1 Дж/г и парафина (n-гексадекан) - $\Delta U_{c(пар.)} = 46744\pm 8$ Дж/г определяли заранее. Во всех опытах проводился анализ газообразных продуктов сгорания.

В случае если сжигаемое вещество имеет очень высокую степень чистоты и его сгорание осуществляется полно, то о его сгоревшей в бомбе массе можно судить по навеске, взятой для сожжения. Если же в веществе содержатся растворенные газы и некоторое количество влаги, то в данном случае сгоревшего вещества необходимо массу определять ПО количественному содержанию образовавшегося в бомбе углекислого газа. Для этого газы из бомбы пропускаются через ряд последовательных индикаторных поглотительных трубок, в одной из которых количественно поглощается СО₂. Масса углекислого газа, образовавшегося при сгорании вещества, соответствует разности масс этой трубки до и после поглощения газа. Соотношение найденного значения со значением, вычисленным по навеске вещества, взятой для сожжения, позволяет судить о чистоте сжигаемого вещества и полноте его сгорания.

74

Надежность работы установки проверялась сжиганием эталонной янтарной кислоты (табл. 35), полученные значения совпали с паспортными (- $\Delta U_{c(ян.к-та)} = 12638.0 \pm 1.7$ Дж/г) с погрешностью ± 0.018 %.

Таблица 35

Значения	Опыт№1	Опыт№2	Опыт№3	Опыт№4	Опыт№5	Опыт№б		
т, г	2.31996	2.39786	2.19295	2.06787	2.28002	2.34789		
т(х.н.), Г	0.00198	0.00271	0.00208	0.00232	0.00261	0.00248		
W, Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805		
$\Delta t + \Delta(\Delta t), K$	1.98365	2.05069	1.87542	1.76833	1.95003	2.00759		
-ΔU _с , Дж	29367.9	30360.5	27765.6	26180.1	28870.2	29722.4		
- <mark>ΔU_{с(х.н.)},</mark> Дж	33.1	45.4	34.8	38.8	43.7	41.1		
-ΔU _{f (HNO3)} , Дж	5.89	6.93	6.12	6.05	6.89	6.52		
-∆U _{с(в-ва)} , Дж/г	12642.0	12639.7	12642.6	12638.7	12640.1	12638.9		
12640.3±1.3 Дж/г								

Результаты опытов по определению энергии сгорания кристаллической янтарной кислоты, T = 298.15 K и p°= 0.1 МПа

Расчет энтальпии сгорания проводили с учетом поправок [84] на сгорание хлопчатобумажной нити и образование раствора азотной кислоты. С учетом поправки Уошберна [84, 85] рассчитывали стандартные величины ΔU_c° и ΔH_c° для реакции сгорания полимеров.

2.2 Обработка экспериментальных результатов

2.2.1 Теплоемкость

С помощью степенных и полулогарифмических полиномиальных уравнений вида (7-9) проводили сглаживание экспериментальных значений теплоемкости.

$$C_{p}^{\circ} = \sum_{i=0}^{n} A_{i} \cdot \left(\frac{T}{30}\right)^{i}, \qquad (7)$$

$$C_{p}^{\circ} = \sum_{i=0}^{n} B_{i} \cdot \left(\ln \left(\frac{T}{30} \right) \right)^{i}, \qquad (8)$$

$$\ln C_p^{\circ} = \sum_{i=0}^{n} C_i \cdot \left(\ln \left(\frac{T}{30} \right) \right)^i, \tag{9}$$

где A_i, B_i, C_i – полиномиальные коэффициенты, n – количество коэффициентов в соответствующих полиномиальных уравнениях.

Подбор полиномов осуществлялся таким образом, чтобы относительное отклонение экспериментальных значений C_p° от усредненной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ не превышало экспериментальной погрешности измерения теплоемкости.

2.2.2 Определение термодинамических характеристик превращений

Расстеклование и стеклообразное состояние

Термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния: температурный интервал стеклования ΔT_g° , температура стеклования T_g° , изменение (увеличение) теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$, конфигурационная S_{conf}° и нулевая $S^{\circ}(0)$ энтропии.

По кривой температурной зависимости теплоемкости определяли температуры начала ($\Delta T_{g,i}^{\circ}$) и конца ($\Delta T_{g,j}^{\circ}$) стеклования (рис. 14, точки A и D на кривой (2)). Температурный интервал стеклования $\Delta T_{g}^{\circ} = \Delta T_{g,i}^{\circ} - \Delta T_{g,i}^{\circ}$.



Рис. 14. Определение температуры стеклования поликетона из сополимера СО-этиленбутен-1 с мольной долей бутановых фрагментов 10.7 % по температурной зависимости энтропии (1) и температурной зависимости теплоемкости (2)

Наиболее точный метод определения температуры стеклования – нахождение точки перегиба на графике температурной зависимости теплоемкости или перегиба на графике температурной зависимости энтропии в интервале стеклования (ширина интервала составляет обычно 15-75 К) [86, 87]. Совпадение результатов по обоим методам составляет ± 1 К.

По графику температурной зависимости теплоемкости определяли увеличение теплоемкости при расстекловании (рис. 14, отрезок ВС на кривой (2)). S[°]_{conf} вычисляли по уравнению (10), предложенному в работе [88]:

$$S_{conf}^{\circ} = \Delta C_{p}^{\circ} (T_{g}^{\circ}) \cdot \ln \frac{T_{g}^{\circ}}{T_{2}^{\circ}}, \qquad (10)$$

где ΔC_p° – разность теплоемкостей полимера в высокоэластическом и стеклообразном состояниях при T_g° ; T_2° – температура Клауцмана [89] –

гипотетическая температура, при которой энтропии полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы.

Согласно [88], соотношение $T_g^{\circ}/T_2^{\circ} = 1.29$, тогда

$$S_{conf}^{\circ} = \Delta C_{p}^{\circ}(T_{g}^{\circ}) \cdot \ln 1.29.$$
⁽¹¹⁾

Оценка абсолютных значений энтропии аморфных полимеров по третьему началу термодинамики с учетом нулевой энтропии возможна благодаря приблизительному равенству значений конфигурационной и нулевой энтропии, поэтому вполне обосновано принимали $S_{conf}^{\circ} = S^{\circ}(0)$.

2.2.3 Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

По теории теплоемкости твердых тел Тарасова [90], температурная зависимость теплоемкости в области низких температур пропорциональна T¹ для тел цепочечной структуры, T² для твердых тел слоистой структуры и T³ для тел пространственной структуры. В мультифрактальной теории о типе топологии твердых тел судят по показателю степени при T в функции теплоемкости, который называется мультифрактальной размерностью D. Она учитывает все фрактальные размерности с соответствующими весами [91, 92]. D = 1 соответствует телам цепочечной структуры, D = 2 соответствует телам слоистой структуры, D = 3 – пространственной структуры. Дробные значения мультифрактальной размерности о пределяют наличие структур смешанного типа: слоисто-цепочечных, пространственно-слоистых и др. Интегрированная форма обобщенного выражения теплоемкости твердых тел в этой теории:

$$C_{v} = 3 \cdot D \cdot (D+1) \cdot k \cdot N \cdot \gamma \cdot (D+1) \cdot \varepsilon \cdot (D+1) \cdot \left(\frac{T}{\theta_{max}}\right)^{D}, \qquad (12)$$

78

где k – постоянная Больцмана, N – число Авогадро, θ_{max} – характеристическая температура, $\gamma(D + 1) - \gamma$ -функция, $\varepsilon(D + 1) - \varepsilon$ -функция Римана.

В уравнении (12) выражение $3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\epsilon(D + 1)/\theta_{max}^{D}$ для конкретного твердого тела является постоянной величиной, можно принять за A, тогда:

$$C_v = A \cdot T^D. \tag{13}$$

После логарифмирования получаем:

$$\ln C_{\rm v} = \ln A + D \cdot \ln T. \tag{14}$$

Численные значения D можно получить из экспериментальных данных температурной зависимости теплоемкости в интервале 20-50 К. Без существенной погрешности можно принять, что при T ниже 50 К $C_v \approx C_p^\circ$, тогда значения D соответствуют наклону прямолинейных участков графика $\ln C_v = f(\ln T)$.

2.2.4 Расчет стандартных термодинамических функций

Подробный расчет стандартных термодинамических функций приведен, например, в работе [93]. Здесь лишь представим уравнения (12-14) для расчета стандартных энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания соответственно:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = \int_{0}^{T} C_{p}^{\circ}(T) dT,$$
 (12)

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0) = \int_{0}^{T} C_{p}^{\circ}(T) d\ln T,$$
 (13)

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - T \cdot S^{\circ}(T).$$
(14)

Экстраполяцию значений теплоемкости от температуры начала измерений (5-7) К до 0 К осуществляли по функции теплоемкости Дебая (уравнение 1) [94]. Параметры подбирались таким образом, чтобы данное уравнение описывало экспериментальные значения теплоемкостей веществ в интервале от (5-7) К до 15 К с погрешностью не более 2 %. При расчете функций принимали, что при температуре ниже 6 К уравнение (1) воспроизводит теплоемкости веществ с той же погрешностью.

Погрешности вычисленных значений функций в интервале 5-15 К составляют ± 2 %, в области 15-40 К не превышают ± 0.5 %, в интервале 40-350 К составляют ± 0.2 % и в интервале 350-570 К составляют $\pm (1.5-2)$ %.

2.2.5 Стандартная энтальпия сгорания и стандартные термодинамические параметры образования

Стандартное состояние полимера – устойчивое состояние при стандартном давлении $p^{\circ} = 0.1$ МПа: жидкое, кристаллическое, высокоэластическое или даже стеклообразное. Стандартные термодинамические параметры вычисляют обычно для T = 298.15 K [95].

По полученным экспериментальным значениям энергии сгорания ΔU_c рассчитывалась стандартная энергия сгорания ΔU_c° полиоксимов с использованием поправки Уошберна [85]:

$$\pi = \frac{0.30Pa}{-(-\Delta \bar{U}_c)} \left(-1 + 1.1 \left(\frac{b-2c}{4a} \right) - \frac{2}{P} \right), \tag{15}$$

где Р – начальное давление кислорода в бомбе (30 атм); ΔU_c – энергия сгорания; a, b, c – индексы в брутто-формуле сжигаемого вещества;

$$-\Delta \bar{\mathrm{U}}_{\mathrm{c}}^{\circ} = -\Delta \bar{\mathrm{U}}_{\mathrm{c}} \frac{100\% - \pi}{100}$$

80

Стандартная энтальпия сгорания ΔH_c° :

$$-\Delta H_{c}^{\circ} = -\Delta U_{c}^{\circ} + \Delta nRT.$$
(16)

Стандартную энтальпию образования ΔH_{f}° вычисляли по значению стандартной энтальпии сгорания и литературным данным о стандартных энтальпиях образования газообразного CO₂ и жидкой H₂O [96]. Стандартную энтропию образования ΔS_{f}° рассчитывали с учетом полученных значений энтропии полиоксима и абсолютной энтропии соответствующих простых веществ C(гр), H₂(г), O₂(г) и N₂(г) [96] при 298.15 К. Стандартную функцию Гиббса образования ΔG_{f}° при 298.15 К вычисляли по значениям ΔH_{f}° и ΔS_{f}° по уравнению:

$$\Delta G_{f}^{\circ} = \Delta H_{f}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{f}^{\circ}.$$
⁽¹⁷⁾

2.2.6 Расчет термодинамических характеристик синтеза полиоксимов

Энтальпию синтеза ΔH_r° при 298.15 К и стандартном давлении $p^{\circ} = 0.1$ МПа вычисляли по энтальпиям образования изученного полиоксима, соответствующего поликетона, жидкой H₂O [96] и кристаллического NH₂OH [97]. При других температурах $\Delta H_r^{\circ}(T)$ рассчитывали по формуле Кирхгоффа:

$$\Delta H_{\rm r}^{\circ}({\rm T}) = \Delta H_{\rm r}^{\circ}(298.15 \,{\rm K}) + \int_{298.15}^{\rm T} \Delta C_{\rm p}^{\circ}({\rm T}) d{\rm t} + \sum \Delta H_{\rm tr}^{\circ}, \qquad (18)$$

где $\Delta C_p^{\circ}(T)$ – температурная зависимость разности теплоемкостей конечных и исходных реагентов, $\sum \Delta H_{tr}^{\circ}$ – сумма энтальпий физических превращений в интервале от 298.15 К до Т.

Значения энтропии реакции синтеза ΔS_r° рассчитывали по абсолютным энтропиям H₂O [97], NH₂OH [97], соответствующего поликетона и полиоксима.

Функцию Гиббса реакции синтеза при заданных Т и р° определяли по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{\rm r}^{\circ} = \Delta H_{\rm r}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{\rm r}^{\circ}.$$
⁽¹⁹⁾

2.3 Характеристики изученных образцов

Изученные образцы поли(1-гидроксиимино)триметилена (ПЭО), поли(1-гидроксиимино, 2-фенил)триметилена (ПСО), сополимера поли(1гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых мольной лолей с фрагментов 13.3 и 23.4 % (ПЭПО-1 и ПЭПО-2 соответственно), сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена 3-И поли(1-гидроксиимино, мольной долей поли(1-гидроксиимино, этил)триметилена с 3-этил) триметиленовых фрагментов 14.6 % (ПЭБО) были синтезированы и охарактеризованы в Институте проблем химической физики РАН [29]. Синтез осуществлялся распространенным методом получения данного класса полимеров – взаимодействием с гидроксиламином полимеров и сополимеров, содержащих кетогруппы, в частности поликетонов.

В реакционную смесь, состоящую из последовательно добавленных диметилформамида (ДМФ), гидроксида натрия и NH₂OH·HCl (pH = 9), предварительно перемешанную и выдержанную в течение 10 минут при 10°С, а затем еще 40 мин при 50°С, добавляли поликетон и смесь интенсивно перемешивали в течение 2-3 ч при 60°С. После гомогенную реакционную смесь выливали в холодную деионизированную воду и перемешивали в течение 30 мин. Полученную суспензию фильтровали на воронке Бюхнера. Фильтрат промывали холодной деионизированной водой и сушили при 45°С с помощью водоструйного насоса в течение 5 ч, затем в эксикаторе над P₂O₅ 20°C. Используемый ДΜΦ был предварительно при высушен активированными молекулярными ситами 4А и очищен фракционной перегонкой, используемые исходные поликетоны были синтезированы по известным методикам [98, 99].

Структура образов была подтверждена методом ИК- и ЯМРспектороскпии. ИК-спектры получали на ИК-Фурье спектрометре (PerkinElmer, США), снабженном приставкой НПВО с кристаллом из германия для измерения в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Основные сигналы на примере ИК-спектра для **ПЭО** (v, см⁻¹): 768 (валентные колебания NO), 1448 (деформационные внеплоскостные колебания OH), 1654 (валентные колебания CN), 3214 (валентные колебания OH); для **ПСО** (v, см-1): 700 (деформационные внеплоскостные колебания C–H, Ph), 752 (валентные колебания NO), 1454 (деформационные внеплоскостные колебания C–H, Ph), 752 (валентные колебания NO), 1454 (деформационные внеплоскостные колебания C–H, Ph), 752 (валентные колебания NO), 1454 (деформационные внеплоскостные колебания OH), 1664 (валентные колебания CN), 1748, 1812, 1882, 1947 (комбинационная частота Ph); 3285 (валентные колебания OH).

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С регистрировали на спектрометре «AVANCE III Bruker BioSpin» (500 и 125.76 МГц соответственно) при комнатной температуре, внутренний стандарт (растворитель) $(CD_3)_2SO$ (диметилсульфоксид), химический сдвиг (сигнал) $\delta - 2.53$ м.д. для ¹Н и 39.52 м.д. для 13 C. Отнесение основных сигналов на примере спектра для **ПЭО**: MP ¹H, δ: 10.33-10.59 (m, N–OH); 2.14-2.77 (m, $C(=N-OH)CH_2$, перекрывается с сигналом растворителя); 0.98-1.06 (m, C(=NOH)CH₂CH₃), ЯМР ¹³С, δ: 157.20-158.05 (m, C=N–OH); для ПСО: ЯМР ¹³С, δ: 155.76-159.05 (m, C=N–OH); 137.52-140.78 (m, C(1), Ph); 126.92-129.2 (m, C(2), C(3), Ph); 52.8 (m, C(O)OCH₃); 43.40-48.23 (all m, C(=N-OH)C(H)PhCH₂); 32.75, 29.09, 25.83 (m, C(=N-OH)CH₂CH(Ph)).

Таким образом, отсутствие сигналов, принадлежащих кетонной группе исходного полимера в спектре ЯМР ¹³С (210-213 м.д.), и полосы поглощения в ИК-спектре (1703-1715 см⁻¹) полученных полиоксимов вместе с наличием сигналов оксимной группы указывают на полную конверсию кетогруппы в оксимную.

Методом элементного анализа был подтвержден состав полиоксимов. По результатам анализа, например, для **ПЭО** – найдено (%): C, 50.84; H, 7.52; N, 19.06, рассчитано (%): C, 50.69; H, 7.09; N, 19.71; для **ПСО** – найдено (%): C, 73.43; H, 6.21; N, 9.64; рассчитано (%): C, 73.16; H, 6.16; N, 9.52.

Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре Xenocs с генератором GeniX3D ($\lambda = 1.54$ Å), формирующим пучок размером 300x300 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 образца бегената дифракционных порядков от серебра. Было семь образец ПЭО представляет собой установлено, что частично кристаллический полимер, а образцы ПЭПО-1, ПЭПО-2, ПЭБО, ПСО – аморфные. На рис. 15 в качестве примера представлены дифрактограммы образцов ПЭО и ПЭБО.

На рис. 15 (1) у образца **ПЭО** в дополнение к интенсивному аморфному гало наблюдается присутствие кристаллического пика на 4.07 Å. Из полуширины пика видно, что кристаллы имеют небольшие поперечные размеры около 12-15 нм. На рис. 15 (2) у образца **ПЭБО** кристаллические пики отсутствуют, наблюдается только аморфный максимум, соответствующий межмолекулярному расстоянию в 5Å.





Рис. 15 Дифрактограммы: 1 – частично кристаллический ПЭО, 2 – аморфный ПЭБО

Молекулярно-массовые характеристики полиоксимов определяли с помощью гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Waters GPCV2000», дополнительно оснащенном детектором светорассеяния DAWN HELEOS II (Wyatt Technology) с колонкой PLgel 5 мм MIXED-С при T = 343 К. Скорость потока элюента – N-метилпирролидона + 0,5 % LiCl – 1 мл/мин. Полученные параметры сведены в табл. 36.

Термическая устойчивость образцов полиоксимов исследовалась с помощью термомикровесов TG 209 Iris (NETZSCH Gerätebau, Германия). В табл. 36 представлены полученные значения температур термической деструкции. На рис. 16 в качестве примера приведены TG-кривые зависимости потери массы полимера от температуры для **ПЭО** и **ПЭПО-2**, кривые других изученных образцов имели аналогичный вид. Температура термической деструкции соответствует температуре, при которой происходит потеря массы образца 2 %.



Рис. 16. ТG-кривые зависимости потери массы образца: 1 – ПЭО, 2 – ПЭПО-2

Таблица 36

Сополимер	Повторяющееся звено		$\overline{\mathrm{M}}_{\mathrm{n}}$	$\overline{\mathrm{M}}_{\mathrm{w}}$	pD^*	T° K	T _e K
	Брутто- формула	М, г/моль	×10 ³	×10 ³	рД	I _{decomp} , K	rg, K
ПЭО	[C ₃ H ₅ NO] _n	71.079	5.9	9.4	1.6	440	353
ПЭПО-1	[C _{3.13} H _{5.27} NO] _n	72.883	6.8	14.9	2.2	415	(414)
ПЭПО-2	[C _{3.23} H _{5.47} NO] _n	74.258	7.5	16.5	2.2	410	(376)
ПЭБО	[C _{3.29} H _{5.58} NO] _n	75.160	7.6	16.7	2.2	415	(414)
ПСО	[C ₉ H ₉ NO] _n	147.173	3.6	5.8	1.6	425	415

Характеристики изученных образцов полиоксимов

*рD – полидисперсность

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Термодинамические свойства изученных полиоксимов

Как уже было сказано выше, на данный момент отсутствует информация комплексном изучении термодинамических свойств 0 полиоксимов. Нами впервые методами адиабатической вакуумной и были дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы температурные зависимости теплоемкости в интервале от 5 до 430-500 К следующих полиоксимов: поли(1-гидроксиимино)триметилена (ПЭО) [100, 101], поли(1-гидроксиимино, 2-фенил)триметилена (ПСО) [102, 103], сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена мольной долей 3c поли(1-гидроксиимино, метил)триметиленовых фрагментов 13.3 и 23.4 % [104] (ПЭПО-1 и ПЭПО-2 соответственно), сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1гидроксиимино, 3-этил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-этил)триметиленовых фрагментов 14.6 % (ПЭБО) [105]; для всех полиоксимов определены температуры расстеклования и характеристики стеклообразного состояния; стандартные термодинамические функции в изученном интервале температур; методом калориметрии сгорания для трех полиоксимов (ПЭО, ПЭПО-2, ПЭБО) определены энергии сгорания, рассчитаны энтальпии сгорания стандартные термодинамические И T = 298.15параметры образования при Κ. а также определены термодинамические характеристики их синтеза.

3.1.1 Термодинамические свойства поли(1-гидроксиимино)триметилена

Полиоксим был получен оксимированием исходного поликетона в ходе следующей реакции:



Теплоемкость и стандартные термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния

Изучение температурной зависимости теплоемкости образца **ПЭО** в интервале от 4.86 до 500.7 К проводили методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии. С целью удаления адсорбционной воды предварительно проводили откачку образца в вакууме при T не выше 400 К до постоянной массы. Масса образца в калориметрической ампуле адиабатического вакуумного калориметра составляла 0.62014 г, в ампуле дифференциального сканирующего калориметра – 0.02512 г.

В результате измерения теплоемкости образца ПЭО было получено 215 сериях, экспериментальных значения В четырех отражающих последовательность измерений (приложение, табл. 1). Теплоемкость образцов, измеренная в адиабатическом вакуумном калориметре, составляла 30-55 % от калориметрической ампулы с веществом. Полученные теплоемкости экспериментальные значения теплоемкости ПЭО в расчете на моль условного звена и сглаженная кривая $C_p^{\circ} = f(T)$ представлены на рис. 17. Относительное отклонение экспериментальных данных от сглаженной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ не превышало погрешности измерений в соответствующем температурном интервале в областях, где отсутствуют какие-либо превращения: ± 1.5 % - 5- $20 \text{ K}, \pm 0.5 \% - 20-50 \text{ K}, \pm 0.2 \% - 50-320 \text{ K}, \pm 2.0 \% - 320-400 \text{ K}.$

Согласно результатам рентгенофазового анализа, изучаемый образец полиоксима является частично кристаллическим, что подтверждает и вид темпераутрной зависимости теплоемкости.

Нагревание от 4.87 до 329 К сопровождается плавным ростом температурной зависимости теплоемкости с увеличением температуры (участок AB). В интервале от 329 до 373 К наблюдается более резкое изменение теплоемкости, что связано с переходом аморфной части полиоксима из стеклообразного состояния в высокоэластическое (участок BE). 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. 17. Температурная зависимость теплоемкости ПЭО: АВ – частично кристаллическое состояние, аморфная часть в стеклообразном состоянии, ВЕ – область расстеклования, ЕF – частично кристаллическое состояние, аморфная часть в высокоэластическом состоянии, FG – кажущаяся теплоемкость в области плавления кристаллической части полимера, GH – кажущаяся теплоемкость в области термического разложения

Термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния аморфной части исследуемого полиоксима представлены в таблице 37. Методы определения температурного интервала стеклования, температуры

стеклования, увеличения теплоемкости при расстекловании, а также нулевой и конфигурационной энтропии описаны в гл. 2 настоящей диссертации.

Таблица 37

Температурный	$T_{\sigma}^{\circ} \pm 1, K$	$\Delta C_p^\circ \big(T_g^\circ \big) \pm 1$	$S_{conf}^{\circ} \pm 1$	$\mathbf{S}^{\circ}(0) \pm 1$		
интервал, К	8 -,	Дж/(моль·К)				
329-373	353	23.4	6	6		

Термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния **ПЭО**

Важно отметить, что значение S_{conf}° приблизительно равно $S^{\circ}(0)$. Это позволяет оценивать абсолютные значения энтропии аморфных полимеров по третьему началу термодинамики с учетом нулевой энтропии – остаточное значение энтропии при 0 К.

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

О типе топологии структуры **ПЭО** судили по значению фрактальной размерности D, которое оценивали по методике, описанной в главе 2 (стр. 78). Полученное на основании экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости (25-50 K) с погрешностью \pm 0.2 % значение D = 1.9 говорит о слоисто-цепочечной структуре полиоксима, характеристическая температура $\theta_{max} = 217.5$ K.

Стандартные термодинамические функции

Стандартные термодинамические функции ПЭО в области 5-400 К представлены в таблице 38. Значения теплоемкости в области от 0 К до температуры начала измерений получали экстраполяцией по функции теплоемкости Дебая (уравнение 1). Со специально подобранными параметрами n = 2 и θ_D = 103.0 К для интервала 6-8 К уравнение (1) воспроизводит экспериментальные значения с погрешностью ± 0.34 %. Было принято, что при T < 6 К уравнение (1) воспроизводит значения

теплоемкости с той же погрешностью. Энтальпия, энтропия и функция Гиббса нагревания были рассчитаны согласно методике, представленной во 2 главе настоящей диссертации.

Таблица 38

Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Н°(Т) − Н°(0), кДж/моль	S°(T) — S°(0), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — Н°(0)], кДж/моль					
Частичн	Частично кристаллическое состояние (аморфная часть в стеклообразном состоянии)								
0	0	0	0	0					
5	0.150	0.00018	0.0492	0.0000616					
10	1.04	0.00285	0.382	0.000966					
15	2.51	0.0114	1.06	0.00445					
20	4.465	0.02881	2.044	0.01207					
25	6.589	0.05637	3.264	0.02523					
50	17.89	0.3677	11.44	0.2044					
100	36.61	1.752	29.88	1.236					
150	51.82	3.965	47.62	3.178					
200	66.64	6.922	64.53	5.984					
250	82.06	10.64	81.04	9.624					
298.15	98.48	14.97	96.87	13.91					
300	99.15	15.16	97.48	14.09					
350	118.1	20.64	114.3	19.42					
353	119	20.9	115	19.8					
	Частично кристаллическое состояние (аморфная часть в								
353	142	20.9	115	19.8					
400	165	28.1	134	25.6					

Стандартные термодинамические функции **ПЭО**; $M_{_{3BeHa}} = 71.079$ г/моль, $p^{\circ} = 0.1$ МПа

Термодинамические характеристики образования

Энтальпию сгорания **ПЭО** определяли в изометрическом калориметре B-08 со статической калориметрической бомбой по методике, которая была приведена во второй главе настоящей диссертации, где также представлены результаты поверки надежности калориметра.

Энергию сгорания **ПЭО** при 298.15 К и стандартном давлении рассчитывали как среднюю величину по результатам шести опытов. Массы образцов, сжигаемых в парафине в тонкостенном кварцевом тигле, составляли 0.12340-0.20867 г.

Визуальный осмотр внутренней поверхности бомбы после опытов не выявил следов, свидетельствующих о неполном сгорании полиоксима. Таким образом, отсутствие сажи в бомбе свидетельствует о полноте протекания реакции по следующему уравнению:

$$[C_{3}H_{5}NO] (\Psi, \kappa p) + 3.75O_{2}(\Gamma) \rightarrow 3CO_{2}(\Gamma) + 2.5H_{2}O(\kappa) + 0.5N_{2}(\Gamma), \quad (20)$$

где ч.кр – частично кристаллическое состояние образца, г – газ, ж – жидкость.

В таблице 39 представлены результаты опытов.

Расчет вели с учетом поправок на энергии сгорания парафина и используемой для поджига хлопчатобумажной нити, а также с учетом энергии образования раствора HNO₃. По полученному значению ΔU_c , используя поправку Уошберна, рассчитали стандартную величину энергии сгорания **ПЭО**. Затем по уравнению (16) с учетом поправки, обусловленной изменением числа молей газов, вычислили ΔH_c° для реакции сгорания **ПЭО**.

Стандартную энтальпию образования ΔH[°]_f полиоксима при 298.15 К вычислили по значению ΔH[°]_c с использованием справочных значений стандартной энтальпии образования жидкой H₂O и газообразного CO₂ [96].

Таблица 39

Значения	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6		
т _(в-ва) , г	0.12340	0.17505	0.20867	0.16168	0.17838	0.16485		
m _(пар.) , Г	0.69679	0.69489	0.69413	0.69293	0.69355	0.695874		
т _(х.н.) , г	0.00276	0.00220	0.00218	0.00211	0.00220	0.00223		
W, Дж/К	14 805	14 805	14 805	14 805	14 805	14 805		
ΔΤ, Κ	2.41287	2.49248	2.54675	2.46317	2.49435	2.47804		
-ΔU _с , Дж	35 722.5	36 901.2	37 704.6	36 467.2	36 928.9	36 687.4		
-ΔU _{с(пар.)} , Дж	32 569.9	32 481.6	32 446.1	32 390.0	32 418.9	32 527.7		
-ΔU _{c(х.н.)} , Дж	46.2	36.8	36.5	35.3	36.8	37.2		
-ΔU _{f(HNO3)} , Дж	14.1	6.44	5.86	6.44	7.03	7.61		
-ΔU _{с(в-ва)} , Дж/г	25 059.8	25 000.4	24 997.2	24 959.7	25 037.1	24 961.3		
- $\Delta ar{\mathrm{U}}_{\mathrm{c(B-Ba)}} = 25\ 002.6{\pm}17.8\ Дж/г$								

Результаты эксперментов по определению энергии сгорания ПЭО при 298.15 К

В табл. 39: W – энергетический эквивалент калориметра; ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; ΔU_c – изменение энергии для изотермической реакции сгорания в условиях калориметрической бомбы; $\Delta U_{c(nap)}$, $\Delta U_{c(x.h)}$, $\Delta U_{f(HNO3)}$ – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити и энергию образования водного раствора азотной кислоты соответственно; ΔU_c – энергия сгорания исследуемого вещества.

Энтропия образования изучаемого полиоксима рассчитывалась по значению энтропии нагревания **ПЭО** (табл. 38) с учетом нулевой энтропии (табл. 37), а также по справочным значениям абсолютных энтропий простых веществ – С(гр) H₂(г), O₂(г), N₂(г) при 298.15 К [96].

Стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К вычисляли по уравнению Гиббса-Гельмгольца по значениям энтальпии и энтропии образования **ПЭО** при 298.15 К.

Все вычисленные значения сведены в таблице 40, они соответствуют уравнению реакции:

3C (гр) + 2.5H₂ (г) + 0.5O₂ (г) + 0.5N₂ (г)
$$\rightarrow$$
 [C₃H₅NO] (ч.кр). (21)

Таблица 40

Энергия сгорания, энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования **ПЭО**, р° = 0.1 МПа

-ΔU _c °,	-ΔН°с,	-ΔН°́,	-ΔS _f ,	ΔG _° ,
кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
1776.5±2.5	1777.6±2.5	117.5±2.5	439.0±1.5	13.4±2.9

Термодинамические характеристики синтеза

По полученным данным были рассчитаны стандартные энтальпии ΔH_{r}° , энтропии ΔS_{r}° , функции Гиббса ΔG_{r}° реакции оксимирования **ПЭК** гидроксиламином для температурной области 298.15-400 К (табл. 41), протекающей по уравнению:

$$[C_{3}H_{4}O](\kappa p) + NH_{2}OH(\kappa p) \rightarrow [C_{3}H_{5}NO](\Psi,\kappa p) + H_{2}O(\kappa).$$
(22)

По энтальпиям образования изученного **ΠЭО**, соответствующего **ΠЭК** [43], жидкой воды [97] и кристаллического NH₂OH [97] была рассчитана энтальпия синтеза ΔH[°]_r при 298.15 К и стандартном давлении.

Энтропии реакции вычисляли по абсолютным энтропиям воды [97], гидроксиламина [97], ПЭК [43] и ПЭО; функцию Гиббса реакции – по

значениям ΔH_r° и ΔS_r° при соответствующих температурах. Погрешности приведенных в табл. 32 значений $\Delta H_r^{\circ} - 1-2 \%$, $\Delta S_r^{\circ} - 1 \%$ и $\Delta G_r^{\circ} - 0$ коло 2 %.

Таблица 41

тк	Фі	Физическое состояние			$-\Delta H_{r}^{\circ}$,	-ΔS _r ,	-ΔG _r ,
1, K	[C ₃ H ₄ O]	H ₂ O	NH ₂ OH	[C ₃ H ₅ NO] ^{КДж/моль}		Цж/моль Дж/(К∙моль)	
298.15	кр	ж	кр	ч.кр	71	-23	78
298.15	кр	ж	Г	ч.кр	119	145	76
350	кр	ж	Г	ч.кр	117	146	65
400	кр	Г	Г	ч.кр	75	42	58

Стандартные термодинамические параметры синтеза ПЭО

Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что равновесие процесса получения **ПЭО** оксимированием **ПЭК** гидроксиламином практически полностью сдвинуто в сторону образования изучаемого **ПЭО** – ΔG_{r}° < 0, образующийся полимер термодинамически стабилен по отношению к **ПЭК** [93].

Термодинамические 3.1.2 свойства поли(1сополимера гидроксиимино)триметилена поли(1-гидроксиимино, 3-U метил)триметилена С мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3метил)триметиленовых фрагментов 13.3 %

Синтез образца полиоксима осуществлялся по схеме:



97

Теплоемкость полиоксима

Температурная теплоемкости сополимера поли(1зависимость гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 13.3 % (ПЭПО-1) в области от 5.31 до 432.2 К исследовалась методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии. Массы образца, взятые на анализ для двух методов калориметрического анализа, соответственно составили 0.83221 г и 0.02973 г. Для измерения теплоемкости вблизи T $\rightarrow 0$ осуществляли предварительное охлаждение калориметрической ампулы установки БКТ-3 до температуры \approx 5 К. В результате в трех сериях измерений были получены 176 экспериментальных значения теплоемкости, которые представлены в приложении, табл. 2. Экспериментальные значения и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости ПЭПО-1, рассчитанные на моль условного звена, приведены на рис. 18.



Рис. 18. Температурная зависимость теплоемкости ПЭПО-1: АВ – стеклообразное состояние, ВС – область начала расстеклования, СВ – термическое разложение

98

Как видно из рис. 18, температурная зависимость теплоемкости полиоксима плавно возрастает с подъемом температуры в интервале от 5.31 360 Κ, ПЭПО-1, до после чего начинается расстеклование характеризующееся более резким увеличением теплоемкости (участок ВС). Термическая деструкция не до конца расстеклованного образца ПЭПО-1 начинается при T = 415 K (участок CD), что позволяет только оценить термодинамические характеристики стеклования И стеклообразного состояния.

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Оценка фрактальной размерности, по которой можно судить о типе ПЭПО-1, топологии структуры была проведена согласно методу, описанному во 2 главе диссертации. Было установлено, что образец ПЭПО-1 имеет слоисто-цепочечную структуру, так как мультифрактальная размерность D = 1.8, характеристическая температура $\theta_{max} = 229.7$. Значения получены для интервала 25-50 К с погрешностью ± 0.2 %.

Стандартные термодинамические функции

Стандартные термодинамические функции **ПЭПО-1** в интервале от $T \rightarrow 0$ до 410 К приведены в табл. 42. Экстраполяция значений теплоемкости от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ К проводилась по закону кубов Дебая. Уравнение 1 описывает экспериментальные значения в интервале 5.5-7.5 К с погрешностью ± 0.83 % (специально подобранные параметры n = 2 и $\theta_D = 104.2$ К). Расчет энтальпии, энтропии и функции Гиббса проводился по методике, описанной во второй главе настоящей диссертации.

Стандартная энтропия образования и синтеза ПЭПО-1

Стандартную энтропию образования полиоксима при 298.15 К рассчитывали по справочным значениям абсолютных энтропий простых веществ С(гр) H₂(г), O₂(г), N₂(г) [96], а также по найденному значению его энтропии нагревания (табл. 42), учитывалось значение нулевой энтропии

 $S^{\circ}(0)$, которая для полимера в аморфном состоянии составляет около 10 % от абсолютного значения энтропии $S^{\circ}(298.15 \text{ K})$ этого полимера [46].

Таблица 42

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Н°(Т) − Н°(0), кДж/моль	S°(T) – S°(0), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — H°(0)], кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.143	0.000179	0.0477	0.0000596
10	1.03	0.00278	0.372	0.000944
15	2.393	0.01094	1.016	0.004303
20	4.312	0.02767	1.965	0.01163
25	6.484	0.05454	3.156	0.02435
50	17.37	0.3578	11.13	0.1985
60	21.24	0.5511	14.64	0.3273
70	25.01	0.7824	18.20	0.4915
80	28.64	1.051	21.78	0.6914
90	31.90	1.354	25.34	0.9270
100	34.83	1.688	28.86	1.198
150	49.05	3.782	45.65	3.065
200	63.37	6.594	61.73	5.751
250	78.55	10.13	77.46	9.232
298.15	94.95	14.30	92.68	13.33
300	95.61	14.48	93.27	13.50
350	114.6	19.73	109.4	18.56
400	136	25.9	126	24.4
410	141	27.3	129	25.7

Стандартные термодинамические функции ПЭПО-1; $M_{_{3BeHa}} = 72.883$ г/моль, р° = 0.1 МПа

Кроме того, для всех исследуемых нами полиоксимов это соотношение выполняется, поэтому для **ПЭПО-1** (согласно данным таблицы 42) прияли $S^{\circ}(0) = 10 \ Дж/(K \cdot моль).$

Полученное значение $\Delta S_{f}^{\circ} = -(457.6 \pm 1.8) \ Дж/(К \cdot моль)$ соответствует уравнению 23.

3.13C (
$$\Gamma p$$
) + 2.635H₂ (Γ) + 0.5O₂ (Γ) + 0.5N₂ (Γ) \rightarrow C_{3.13}H_{5.27}NO (cr) (23)

Стандартную энтропию синтеза **ПЭПО-1** в результате реакции поликонденсации соответствующего поликетона с гидроксиламином (уравнение 24) рассчитывали по значениям абсолютной энтропии воды [97], гидроксиламина [97], **ПЭПК-1** [66] и **ПЭПО-1** (табл. 42) при 298.15 К. Она составила $\Delta S_r^{\circ}(298.15 \text{ K}) = 10 \text{ Дж/(K·моль)}.$

$$[C_{3.13}H_{4.27}O] (\Psi,\kappa p) + NH_2OH (\kappa p) \rightarrow [C_{3.13}H_{5.27}NO] (cT) + H_2O (\kappa)$$
(24)

3.1.3 Термодинамические свойства сополимера поли(1гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3метил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3метил)триметиленовых фрагментов 23.4 %

Образец полиоксима был синтезирован в ходе реакции:



Теплоемкость и термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния

С помошью адиабатической вакуумной дифференциальной И сканирующей калориметрии была исследована температурная зависимость теплоемкости сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1гидроксиимино, 3-метил)триметилена с мольной долей поли(1гидроксиимино, 3-метил)триметиленовых фрагментов 23.4 % (ПЭПО-2) в интервале от 6.21 до 428.7 К. Полученные в трех сериях 201 экспериментальное значение теплоемкости представлены в приложении, табл. 3. На рис. 19 представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости в расчете на моль условного звена.



Рис. 19. Температурная зависимость теплоемкости **ПЭПО-2**: AB – стеклообразного, BE – в области расстеклования, EF – в области термического разложения, CD – увеличение теплоемкости при расстекловании

Массы образцов в калориметрических ампулах адиабатического вакуумного калориметра и дифференциального сканирующего калориметра – 0.78413 г и 0.03024 г соответственно. Теплоемкость образцов, измеренная методом адиабатической вакуумной калориметрии, составляла 20-50 % от 102 суммарной теплоемкости ампулы с веществом. Измерение теплоемкости в БКТ-3 проводили после предварительного охлаждения калориметрической ампулы с ПЭПО-2 до температуры ~ 6 К.

Как видно на рис. 18, нагревание полиоксима от 6.21 до 340 К сопровождается плавным возрастанием температурной зависимости теплоемкости с ростом температуры (участок AB). Далее наблюдается более резкое увеличение теплоемкости, связанное с расстеклованием образца (участок BE), которое, не заканчиваясь, переходит в разложение при T = 410 К (участок EF).

Оценка термодинамических характеристик стеклования и стеклообразного состояния (температурный интервал расстеклования ΔT , температура стеклования T_g° и увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$) ПЭПО-2 была проведена с использованием полученных экспериментальных данных (табл. 43). Подробно методика определения описана во второй главе диссертации. При расчетах было принято равенство конфигурационной и нулевой энтропии S^o(0) = S_{conf}^{\circ}.

Таблица 43

Термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния **ПЭПО-2**

	$T^{\circ} + 1 K$	$\Delta C_p^\circ(T_g^\circ) \pm 1$	$\hat{S_{conf}} \pm 1$	$S^{\circ}(0) \pm 1$		
$\Delta T, K$	$r_g \perp r, \kappa$	Дж/(моль·К)				
342-(410)	(376)	(40)	10	10		

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Согласно методике, описанной во 2 главе настоящей диссертации, была оценена фрактальная размерность, по значению которой можно сделать вывод о типе топологии структуры **ПЭПО-2**. По экспериментальным

значениям низкотемпературной теплоемкости (25-50 K) с погрешностью \pm 0.3 % была установлена слоисто-цепочечная структура полимера, поскольку D = 1.7, характеристическая температура $\theta_{max} = 236.1$ K.

Стандартные термодинамические функции

Рассчитанные стандартные термодинамические функции ПЭПО-2 в интервале от $T \rightarrow 0$ до 400 К приведены в табл. 44. Теплоемкость от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ К экстраполировали по теории теплоемкости Дебая, специально подобранные параметры – n = 2 и $\theta_D = 105.0$ К, с ними уравнение 1 описывает экспериментальные значения исследуемого полиоксима в интервале 6-10 К с погрешностью ± 1.30 %. В главе 2 диссертации описана методика, по которой были рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. При определении абсолютной энтропии S°(T) учитывали нулевую энтропию S°(0) ПЭПО-2.

Таблица 44

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Н°(Т) − Н°(0), кДж/моль	S°(T) — S°(0), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — H°(0)], кДж/моль
0	0	0	0	0
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
50	17.00	0.3520	10.99	0.1973
60	20.68	0.5405	14.41	0.3243

Стандартные термодинамические функции **ПЭПО-2**; $M_{3BeHa} = 74.258 \text{ г/моль, } p^{\circ} = 0.1 \text{ МПа}$

C°, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0),$ $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0),$ $-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ Т, К Дж/(К·моль) кДж/моль кДж/моль Дж/(К∙моль) 24.31 70 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 1.177 150 47.16 3.644 44.24 2.992 60.84 59.73 5.594 200 6.351 250 9.760 75.95 74.87 8.959 298.15 92.40 13.80 89.62 12.92 300 93.06 13.98 90.20 13.08 350 111.8 19.08 105.9 17.98 400 137 25.3 122 23.7

Таблица 44 – Продолжение

Термодинамические характеристики образования

Результаты 6 опытов по определению энергии сгорания **ПЭПО-2** (298.15 K, 0.1 Мпа) на калориметре В-08 представлены в табл. 45. Масса образцов, взятых на сжигание, варьировалась в пределах 0.17342-0.18305 г. По окончании каждого опыта проводился визуальный осмотр внутренней поверхности бомбы на наличие сажи, свидетельствующей о неполном сгорании полимера. Для каждого из 6 опытов не было обнаружено следов неполного протекания реакции, соответствующей уравнению:

$$[C_{3.23}H_{5.47}NO] (cT) + 4.098O_2 (\Gamma) \rightarrow 3.23CO_2 (\Gamma) + 2.735H_2O (\pi) + 0.5N_2 (\Gamma), (25)$$

где ст – полиоксим в стеклообразном состоянии, г – газ, ж – жидкость.

Таблица 45

Значения	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6		
т _(в-ва) , г	0.18305	0.17916	0.17342	0.18102	0.18035	0.17504		
т(пар.), Γ	0.46415	0.45914	0.49123	0.49468	0.47372	0.49845		
т(х.н.), Γ	0.00693	0.00674	0.00752	0.00811	0.00757	0.00699		
W, Дж/К	14 805	14 805	14 805	14 805	14 805	14 805		
ΔΤ, Κ	1.79859	1.77533	1.86767	1.89305	1.82463	1.89318		
-ΔU _c , Дж	26 628.3	26 283.9	27 651.0	28 026.8	27 013.8	28 028.7		
-ΔU _{c(пар.)} , Дж	21 696.0	21 461.9	22 961.9	23 123.1	22 143.4	23 299.3		
-ΔU _{c(х.н.)} , Дж	116.0	112.8	125.9	135.7	126.7	117.0		
-ΔU _{f(HNO3),} , Дж	19.92	22.26	21.67	22.84	23.43	22.26		
-ΔU _{с(в-ва)} , Дж/г	26 202.3	26 160.9	26 188.6	26 212.9	26 173.0	26 223.1		
- $\Delta ar{\mathrm{U}}_{\mathrm{c(B-Ba)}} = 26\ 193.5{\pm}19.5\ Дж/г$								

Результаты опытов по определению энергии сгорания ПЭПО-2

Для расчетов брали среднюю по результатам 6 экспериментов энергию сгорания полиоксима, учитывали поправки на энергию сгорания парафина и х/б нити, а также энергию образования азотной кислоты. Полученное значение энергии сгорания позволило рассчитать с учетом поправки Уошберна (уравнение 15) стандартную энергию сгорания **ПЭПО-2** – ΔU_c° . Стандартную энтальпию сгорания полиоксима (ΔH_c°) вычисляли по уравнению 16. По полученному значению ΔH_c° , с учетом справочных

значений стандартной энтальпии образования жидкой воды и газообразного углекислого газа [97], рассчитывали ΔH[°]_f **ΠЭПО-2** при 298.15 К.

По значению энтропии нагревания **ПЭПО-2** (табл. 44) и с учетом его нулевой энтропии (табл. 43), а также согласно справочным значениям абсолютных энтропий простых веществ С(гр) H₂(г), O₂(г), N₂(г) [96] была рассчитана стандартная энтропия образования **ПЭПО-2** при 298.15 К: $\Delta S_{f}^{\circ} = -(474.3\pm1.6)$ Дж/(К·моль). Полученное значение соответствует уравнению:

3.23C (
$$\Gamma p$$
) + 2.74H₂ (Γ) + 0.5O₂ (Γ) + 0.5N₂ (Γ) \rightarrow C_{3.23}H_{5.47}NO (ct). (26)

По уравнению 17 рассчитали стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К (ΔG_f°) с использованием значений энтальпии и энтропии образования **ПЭПО-2** при 298.15 К.

Все полученные значения представлены в таблице 46.

Таблица 46

Стандартные термодинамические параметры сгорания и образования ПЭПО-2

-ΔU°,	-ΔН°с,	-ΔН _° ,	-ΔS _f ,	ΔG _f ,
кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
1944.2±1.4	1945.1±1.4	107.7±1.5	474.3±1.6	33.7±2.0

Термодинамические параметры синтеза

Синтез ПЭПО-2 по реакции поликонденсации ПЭПК-2 с NH₂OH протекает по уравнению:

$$[C_{3.23}H_{4.47}O] (u.kp) + NH_2OH (kp) \rightarrow [C_{3.23}H_{5.47}NO] (cT) + H_2O (w).$$
(27)

По значениям ΔH[°]_f **ПЭПО-2**, соответствующего **ПЭПК-2** [64], жидкой воды [97] и кристаллического NH₂OH [97] была рассчитана энтальпия синтеза ΔH[°]_r при 298.15 К и стандартном давлении.

Стандартная энтропия реакции синтеза была рассчитана по значениям абсолютной энтропии воды [97], гидроксиламина [97], **ПЭПК-2** [64] и **ПЭПО-2** (табл. 43, 44) при 298.15 К, функция Гиббса реакции рассчитывалась по значениям ΔH_r° и ΔS_r° при стандартных условиях.

Вычисленные значения параметров синтеза полиоксима приведены в таблице 47.

Таблица 47

-ΔН°,	ΔS° _r ,	-ΔG° _r ,
кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
58	7	60

Стандартные термодинамические параметры синтеза ПЭПО-2

Как видно из полученных данных, процесс получения **ПЭПО-2** оксимированием **ПЭПК-2** термодинамически разрешен, равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования изучаемого полиоксима ($\Delta G_r^{\circ} < 0$).

3.1.4 Термодинамические свойства сополимера поли(1гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3этил)триметилена с мольной долей поли(1-гидроксиимино, 3-этил) триметиленовых фрагментов 14.6 %

Реакция синтеза полиоксима осуществлялась по схеме:


Теплоемкость полиоксима

Методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена $C_p^{\circ} = f(T)$ ПЭБО в интервале 6.81-443.7 К. Масса полиоксима в калориметрических ампулах составила 0.56631 и 0.02912 г соответственно. Полученные в трех сериях 205 экспериментальных значения теплоемкости представлены в приложении, табл. 4. Теплоемкость вещества составляла 25-50 % от теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. На рис. 20 представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости ПЭБО в расчете на моль условного звена.

На кривой температурной зависимости теплоемкости наблюдается плавное увеличение теплоемкости с ростом температуры в интервале от 6.81 до 370 K, затем оно сменяется более резким возрастанием теплоемкости, что свидетельствует о расстекловании полиоксима. Поскольку температура термической деструкции ($T^{\circ}_{decomp} = 415$ K) лежит в начале интервала расстеклования, представляется возможным лишь оценить термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния **ПЭБО**.



Рис. 20. Температурная зависимость теплоемкости **ПЭБО**: AB – стеклообразное состояние, BC – область начала расстеклования, CB – термическое разложение

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Оценка фрактальной размерности проводилась согласно методу, описанному в главе 2. Экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости (25-50 K) позволили установить слоисто-цепочечную структуру ПЭБО (мультифрактальная размерность D = 1.5, характеристическая температура $\theta_{max} = 233.4$ K, погрешность $\delta = \pm 0.3$ %).

Стандартные термодинамические функции

В табл. 48 представлены стандартные термодинамические функции **ПЭБО** в интервале от $T \rightarrow 0$ до 400 К. От температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ К теплоемкость экстраполировали по закону кубов Дебая, с параметрами n = 2 и θ_D = 95.29 К уравнение 1 описывает экспериментальные значения в интервале 6-9 К с погрешностью ± 1.51 %. Энтальпия, энтропия и функция Гиббса были рассчитаны по методике, описанной во второй главе диссертации.

Таблица 48

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Н°(Т) — Н°(0), кДж∕моль	S°(T) — S°(0), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — H°(0)], кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.191	0.000239	0.0637	0.0000797
10	1.33	0.00362	0.487	0.00125
15	3.157	0.01454	1.347	0.005662
20	5.378	0.03598	2.566	0.01534
25	7.678	0.06845	4.003	0.03163
50	18.36	0.3983	12.73	0.2379
60	22.17	0.6011	16.41	0.3836
70	25.84	0.8414	20.11	0.5662
80	29.28	1.117	23.79	0.7857
90	32.37	1.426	27.42	1.042
100	35.21	1.763	30.96	1.334
150	49.69	3.887	47.99	3.312
200	64.03	6.731	64.26	6.121
250	78.71	10.29	80.12	9.732
298.15	94.11	14.45	95.27	13.95
300	94.75	14.62	95.85	14.13
350	112.7	19.80	111.8	19.32
400	134	25.9	128	25.3

Стандартные термодинамические функции ПЭБО; $M_{\rm 3Beha} = 75.160 \ {\rm г/моль}, \ p^\circ = 0.1 \ {\rm M}\Pi{\rm a}$

Термодинамические характеристики образования

За энергию сгорания **ПЭБО** при T = 298.15 K, p° = 0.1 МПа принималась средняя энергия сгорания, полученная путем сжигания шести навесок полиоксима массами 0.13345-0.16268 в калориметре B-08. Полученные значения представлены в таблице 49.

Таблица 49

Значения	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6
т _(в-ва) , г	0.15851	0.14243	0.16268	0.15387	0.13345	0.15186
т _(пар.) , г	0.413264	0.40358	0.43891	0.41985	0.40590	0.41005
т _(х.н.) , г	0.00798	0.00676	0.00731	0.00596	0.00612	0.00793
W, Дж/К	14 805	14 805	14 805	14 805	14 805	14 805
ΔΤ, Κ	1.59890	1.53860	1.68665	1.60899	1.52891	1.57661
-ΔU _c , Дж	23 671.8	22 779.1	24 971.0	23 821.2	22 635.6	23 341.8
-ΔU _{c(пар.)} , Дж	19 317.4	18 864.8	20 516.2	19 625.3	18 973.2	19 167.2
-ΔU _{c(х.н.)} , Дж	133.6	113.1	122.3	99.7	102.4	132.7
-ΔU _{f(HNO3)} , Дж	16.99	18.16	16.40	17.57	16.99	17.57
-ΔU _{c(в-ва)} , Дж/г	26 521.1	26 560.6	26 530.7	26 506.9	26 549.3	26 499.6
- $\Delta ar{\mathrm{U}}_{c(B ext{-Ba})} = 26528.0{\pm}19.4\mathrm{Д}{}_{}{\mathrm{X}}/{}_{\mathrm{\Gamma}}$						

Результаты опытов по определению энергии сгорания **ПЭБО**

В результате визуального осмотра внутренней поверхности бомбы после каждого эксперимента обнаруживалось отсутствие сажи, что свидетельствует о полном сгорании полиоксима по уравнению:

$$[C_{3.29}H_{5.58}NO]$$
 (ct) + 4.185O₂ (r) \rightarrow 3.29CO₂ (r) + 2.79H₂O (α) +0.5N₂ (r), (28)

112

где ст – стеклообразное состояние полиоксима, г – газ, ж – жидкость.

Расчет энергии сгорания **ПЭБО** проводили с учетом поправки на энергию сгорания парафина и х/б нити, а также с учетом энергии образования азотной кислоты.

Стандартную энергию сгорания ΔU_c° определяли с помощью поправки Уошберна, рассчитанной по уравнению 15, затем по уравнению 16 находили ΔH_c° , по значению которой, используя справочные значения стандартной энтальпии образования жидкой воды и газообразного CO₂ [97], определяли стандартную энтальпию образования ΔH_f° **ПЭБО** при 298.15 К.

Стандартную энтропию образования **ПЭБО** при 298.15 К вычисляли по справочным значениям абсолютных энтропий простых веществ: углерода (гр), водорода (г), кислорода (г), азота (г) [96], а также по значению энтропии нагревания **ПЭБО** (табл. 48) и с учетом его нулевой энтропии S°(0), которую приняли равной 10 Дж/(К·моль), что составляет около 10 % от абсолютного значения энтропии нагревания S°(298.15 K) (согласно данным таблицы 48) этого полимера в аморфном состоянии [46].

Уравнение, которому соответствует найденная величина:

$$3.29C (rp) + 2.79H_2 (r) + 0.5O_2 (r) + 0.5N_2 (r) \rightarrow C_{3.29}H_{5.58}NO (cr).$$
 (29)

Стандартная функция Гиббса образования при 298.15 К была рассчитана по значениям энтальпии и энтропии образования **ПЭБО** при 298.15 К согласно уравнению 17.

Полученные параметры приведены в таблице 50.

Таблица 50

-ΔU°,	-ΔН°с,	-ΔН°́,	-ΔS _f ,	ΔG _f ,
кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
1992.9±1.5	1993.9±1.5	98.2±1.6	476.1±1.7	43.7±2.1

Стандартные термодинамические параметры сгорания и образования ПЭБО

$$[C_{3.29}H_{4.58}O] (\Psi.\kappa p) + NH_2OH (\kappa p) \rightarrow [C_{3.29}H_{5.58}NO] (cT) + H_2O (\omega).$$
(30)

Энтальпию реакции синтеза ΔH_r° при 298.15 К и стандартном давлении рассчитали по значениям $\Delta H_{f}^{\circ} \Pi \Im FO$, соответствующего $\Pi \Im FK$ [71], жидкой воды [97] и кристаллического NH₂OH [97]. Стандартную энтропию синтеза рассчитывали по значениям абсолютной энтропии воды [97], гидроксиламина [97], ПЭБК [71] и ПЭБО (табл. 48) при 298.15 К. Функцию Гиббса реакции оксимирования – по полученным величинам ΔH_r° и ΔS_r° при Все рассчитанные параметры синтеза стандартных условиях. ПЭБО представлены в таблице 51.

Таблица 51

Стандартные термодинамические параметры синтеза ПЭБО

-ΔН°́г,	ΔS° _r ,	-ДG°,
кДж/моль	Дж/(К∙моль)	кДж/моль
59	5	61

На основании полученных данных можно сделать вывод, что равновесие реакции оксимирования **ПЭБК** практически полностью сдвинуто в сторону образования термодинамически стабильного полиоксима **ПЭБО** $(\Delta G_r^{\circ} < 0)$.

3.1.5 Термодинамические свойства поли(1-гидроксиимино, 2фенил)триметилена

Образец полиоксима был получен в ходе реакции оксимирования поликетона по схеме:



Теплоемкость и стандартные термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния

Полученные экспериментальные значения теплоемкости приведены в приложении, табл. 5 (первые 2 серии получены с помощью адиабатического вакуумного калориметра, серия 3 – с помощью ДСК). Экспериментальные данные и сглаженная кривая температурной зависимости теплоемкости в области 6.95-459.5 К в расчете на моль условного звена представлены на рис. 21.



Рис. 21. Температурная зависимость теплоемкости **ПСО**: AB – в стеклообразном состоянии, BE –область расстеклования, EF – область термического разложения, CD – увеличение теплоемкости при расстекловании

Нагревание от 6.95 до 400 К сопровождается плавным увеличением температурной зависимости теплоемкости (участок AB). Далее наблюдается расстеклование образца, что выражается в резком увеличении C_p° (участок BC), сразу за которым (T = 425 K) идет разложение полиоксима (участок CD).

Термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния **ПСО** (ΔT , T_g° и $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$), полученные на основании экспериментальных данных графическим способом, представлены в табл. 52. При расчетах принимали, что $S^{\circ}(0) = S_{conf}^{\circ}$.

Таблица 52

Стандартные термодин	амические хар	актеристики	расстеклова	ния и
стеклооб	разного состоя	ния ПСО		

ΔΤ, Κ	$T^{\circ} + 1 K$	$\Delta C_{p}^{\circ}(T_{g}^{\circ}) \pm 1 \qquad S_{conf}^{\circ} \pm 1 \qquad S^{\circ}(0) \pm 1$			
	$Ig \perp 1, K$	Дж/(моль·К)			
392-420	415	65	16	16	

Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости (25-50 К) позволили оценить фрактальную размерность (D = 1.9) по методике, описанной во 2 главе диссертации с погрешностью \pm 0.3 %. Согласно полученному значению, можно сделать вывод о слоисто-цепочечной структуре полимера, характеристическая температура $\theta_{max} = 209.8$ К.

Стандартные термодинамические функции

Вычисленные по экспериментальным данным стандартные термодинамические функции полиоксима в интервале от $T \rightarrow 0$ до 400 К представлены в табл. 53. Теплоемкость от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ К экстраполировали по предельному закону кубов Дебая (уравнение 1), который описывает экспериментальные значения **ПСО** в

интервале 7-10 К с погрешностью \pm 1.02 % (n = 2 и θ_D = 86.7 К). Методика расчета энтальпии, энтропии и функции Гиббса описана во 2ой главе диссертации. При определении абсолютной энтропии S°(T) учитывали нулевую энтропию S°(0).

Таблица 53

Т, К	С _р °, Дж/(К·моль)	Н°(Т) − Н°(0), кДж/моль	S°(T) — S°(0), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — H°(0)], кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.264	0.000330	0.0881	0.000110
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
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
150	93.56	7.223	87.46	5.896
200	120.8	12.59	118.1	11.04
250	150.4	19.36	148.2	17.70
298.15	182.7	27.35	177.4	25.54
300	184.0	27.69	178.5	25.87
350	217.2	37.73	209.4	35.56
400	248	49.4	240	46.8

Стандартные термодинамические функции **ПСО**; $M_{_{3BeHa}} = 147.173$ г/моль, р° = 0.1 МПа

Стандартная энтропия образования и синтеза ПСО

Расчет стандартной энтропии образования полиоксима при 298.15 К проводили по значениям его энтропии нагревания (табл. 53), с учетом нулевой энтропии (табл. 52), а также по справочным значениям абсолютных энтропий простых веществ С(гр) H₂(г), O₂(г), N₂(г) [96]. Полученное значение $\Delta S_{f}^{\circ} = -(643.4 \pm 4.9) \ Дж/(K \cdot моль)$ соответствует уравнению:

9C (rp) + 4.5H₂ (r) + 0.5O₂ (r) + 0.5N₂ (r)
$$\rightarrow$$
 C₉H₉NO (cr). (31)

Стандартная энтропия синтеза **ПСО** в ходе реакции поликонденсации **ПСК** с гидроксиламином (уравнение 32) была рассчитана по абсолютной энтропии воды [97], NH₂OH [97], **ПСК** [58] и **ПСО** (табл. 52, 53) при 298.15 К, она составила $\Delta S_r^{\circ}(298.15) = 5 \ Дж/(K \cdot моль).$

$$[C_9H_8O] (\Psi.\kappa p) + NH_2OH (\kappa p) \rightarrow [C_9H_9NO] (cT) + H_2O (m)$$
(32)

3.2 Зависимости основных термодинамических свойств полиоксимов от их состава

3.2.1 Теплоемкость полиоксимов и энтальпия нагревания

На основании полученных данных о температурной зависимости теплоемкости образов ПЭО, ПЭПО-1, ПЭПО-2, ПЭБО было установлено, что для ПЭО, который является частично кристаллическим полимером, наблюдается выраженное расстеклование аморфной части и последующее плавление кристаллической части. При введении второго оксимсодержащего сомономера степень кристалличности изученных полиоксимов уменьшается. Так полиоксимы ПЭПО-1, ПЭПО-2 и ПЭБО находятся в аморфном состоянии, однако на кривых температурной зависимости теплоемкости не наблюдается выраженного интервала расстеклования, так как окончание расстеклования практически совпадает с их температурами разложения.

В таблице 54 приведены стандартные термодинамические функции исследуемых полиоксимов при T = 298.15 K.

Таблица 54

Образец	С°р, Дж/(К∙моль)	Н°(Т) − Н°(0), кДж/моль	S°(T) — S°(0), Дж/(К∙моль)	-[G°(T) — H°(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

Стандартные термодинамические функции полиоксимов; $T = 298.15 \text{ K}, \text{ p}^{\circ} = 0.1 \text{ M}\Pi a$

Экспериментальные данные температурной 0 зависимости ПЭО, ПЭПО-1, ПЭПО-2, теплоемкости образов ПЭБО, a также рассчитанные по ним значения термодинамических функций, позволили построить изотермы ИХ зависимости OT содержания поли(1гидроксиимино)триметиленовых фрагментов при температурах ниже температур стеклования изученных полиоксимов, когда они находятся в одинаковых физических состояниях с учетом того, что до температуры теплоемкостей расстеклования полимеров значения их В пределах погрешности измерения не зависят от степени кристалличности [75]. На рис. 22 и 23 представлены изотермы зависимости теплоемкости изученных образов при 150, 250 и 298.15 К, а также зависимости их энтальпии нагревания при 150, 250 и 298.15 К от состава (от содержания поли(1гидроксиимино)триметиленовых фрагментов.



гидроксиимино)триметиленовых фрагментов при 150 (1), 250 (2) и 298.15 К (3)



Рис. 23. Зависимость стандартной энтальпии нагревания полиокисмов от содержания поли(1-гидроксиимино)триметиленовых фрагментов при 150 (1), 250 (2) и 298.15 К (3)

На рисунках 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. При рассмотрении изотерм ПЭО, ПЭПО-1 и ПЭПО-2, где в качестве второго компонента выступает только поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилен,

были получены линейные зависимости с большей точностью, особенно это касается низкотемпературной области.

В первой диссертации главе приведены изученные ранее термодинамические свойства поликетонов. Поскольку на их основе были синтезированы изученные в настоящей работе полиоксимы, целесообразно свойства термодинамические данных классов сравнить полимерных соединений. В качестве примера на рисунках 24-26 представлено сопоставление термической устойчивости и температурных зависимостей теплоемкости полиоксимов: частично кристаллического ПЭО, аморфных ПЭПО-2 и ПСО с ПЭК. соответствующими поликетонами: кристаллическим частично кристаллическим ПЭПК-2, частично кристаллическим и аморфным ПСК.



Рис. 24. Температурная зависимость теплоемкости **ПЭО**, вставка (а) – температурная зависимость теплоемкости **ПЭК**



Рис. 25. Температурная зависимость теплоемкости ПЭПО-2, вставка (а) – температурная зависимость теплоемкости ПЭПК-2



Рис. 26. Температурная зависимость теплоемкости **ПСО**, вставка (а) – температурная зависимость теплоемкости **ПСК**

Замена кетонной группы на оксимную ожидаемо приводит к изменению межмолекулярных взаимодействий. Одним из следствий этого является что температуры стеклования теплоемкость TO, до всех полиоксимов лежит выше теплоемкости соответствующих поликетонов. Так при сравнении значений теплоемкости ПЭО и ПСО с соответствующими значениями поликетонов 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, колебания которых вносят вклад в значение теплоемкости. 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 взаимодействия возникают новые возможные межмолекулярные ПО сравнению с ПЭО.

3.2.2 Термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния

Термодинамические параметры стеклования И стеклообразного состояния всех образцов представлены в табл. 55. Для ПЭО, ПЭПО-2, ПСО параметры определяли по методике, описанной во второй главе диссертации (стр. 76). Для них нулевая энтропия приравнивалась к конфигурационной энтропии. Поскольку для образцов ПЭПО-1 и ПЭБО не представлялось возможным определить параметры стеклования этим методом ввиду 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 S°(298.15 K) этого полимера [46].

Увеличение теплоемкости при расстекловании частично кристаллического ПЭО меньше, чем у полностью аморфных ПЭПО-1, ПЭПО-2 и ПЭБО, самое высокое значение $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$ у ПСО. Это объясняется наличием большего числа групп, способных к самостоятельным движениям Что касается температуры стеклования, в ряду при расстекловании. полиоксимов она возрастает при введении в мономерное звено второго оксимсодержащего сомономера. Это связано С увеличением взаимодействий межмолекулярных В макромолекулах, затрудняющих возбуждение колебаний отдельных групп.

В сравнении с соответствующими поликетонами (табл. 56), расстеклование полиоксимов протекает при более высоких температурах, а их термическая деструкция начинается при более низких.

Таблица 55

			$\Delta C_p^{°}(T_g^{°}) \pm 1$	$\hat{S_{conf}} \pm 1$	$S^{\circ}(0) \pm 1$		
Образец	Т _{нач} , К	Т _{кон} , К	$T_g^{\circ} \pm 1, K$	Дж/(К·моль)			T _{decomp} , K
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

Термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния изученных полиоксимов

Таблица 56

Образец	$T_g^{\circ} \pm 1, K$	T _{decomp} , K
ПЭК	-	528
ПЭПК-1	273	500
ПЭПК-2	265	480
ПЭБК	263	520
	313	520
ПСК	373	570

Температуры стеклования и термической деструкции поликетонов

3.2.3 Мультифрактальная обработка теплоемкости

Методика расчета подробно описана во второй главе диссертации. Рассчитанные в интервале температур 25-50 К значения числа степеней свободы n, мультифрактальной размерности D, характеристической температуры $\theta_{\rm max}$, а также погрешности полученных значений δ представлены в таблице 57. Кроме того, в таблице представлены перечисленные параметры для соответствующих поликетонов.

Как видно из таблицы, значение числа степеней свободы в ряду полиоксимов на основе этилена совпадает, что позволяет сравнить их между собой и на основании рассчитанных параметров мультифрактальной размерности сделать вывод об их относительно одинаковой структуре – цепочечно-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.

Таблица 57

Полимер	n	θ_{max}, K	D	δ, %
ПЭО	4	217.5	1.9	0.2
ПЭПО-1	4	229.7	1.8	0.2
ПЭПК-1	4	206.2	1.7	0.6
ПЭПО-2	4	236.1	1.7	0.3
ПЭПК-2	4	207.0	1.7	0.4
ПЭБО	4	233.4	1.5	0.3
ПЭБК	4	205.6	1.9	0.6
ПСО	7	209.8	1.9	0.3
ПСК	7	200.1	1.4	0.2

Результаты обработки низкотемпературной зависимости теплоемкости полимеров

Значения характеристической температуры полиоксимов выше значений θ_{max} соответствующих поликетонов, что, вероятно, связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полиоксимов. Высокое значение числа степеней свободы у **ПСО** и соответствующего **ПСК** по сравнению с другими полиоксимами связано с большим размером мономерного звена.

3.2.4 Стандартные термодинамические параметры сгорания и образования

Стандартные энергии и энтальпии сгорания, а также термодинамические параметры образования образцов **ПЭО**, **ПЭПО-2**, **ПЭБО** при T = 298.15 K и стандартном давлении приведены в табл. 58.

Образец	-ΔU°, кДж/моль	-ΔН°с, кДж/моль	-ΔН _f , кДж/моль	-ΔS _f , Дж/(К∙моль)	ΔG°́, 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

Стандартные энергии и энтальпии сгорания, термодинамические параметры образования полиоксимов; T = 298.15 K, p° = 0.1 МПа

На основании полученных значений, представленных в таблице 58, можно сделать вывод, что абсолютные значения энергий сгорания и, соответственно, энтальпий сгорания увеличиваются с ростом доли атомов углерода в мономерном звене полиоксима. Энтропии образования полиоксимов сопоставимы между собой в пределах погрешности их определения.

3.2.5 Термодинамические параметры реакции синтеза полиоксимов

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. 59).

Из таблицы 59 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 59

Образец	-ΔН°, кДж/моль	ΔS _° , Дж/(К·моль)	-∆G _° , кДж/моль
ПЭО	71	23	78
ПЭПО-1	-	10	-
ПЭПО-2	58	7	60
ПЭБО	59	5	61
ПСО	-	5	-

Стандартные термодинамические параметры реакции синтеза полиоксимов

Полученные впервые в настоящей работе термодинамические характеристики полиоксимов являются справочными величинами, которые могут быть использованы при расчетах технологических и теплофизических процессов с их участием, при разработке технологий синтеза новых перспективных материалов на их основе.

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 цепочечнослоистую 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 K. 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 $(\Delta H_r^\circ, \Delta S_r^\circ, \Delta G_r^\circ)$ 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 ЛИТЕРАТУРЫ

Анненкова, В.З. Способ извлечения цианидов из щелочных растворов /
 В.З Анненкова, В.М Анненкова, В.Ф. Петров, А.Г. Хабибулина // Патент РФ
 № 2 164 254. – 2001.

Пешкова, В.М. Оксимы / В.М. Пешкова, В.М. Савостина, Е.К. Иванова
 // М.: Наука, 1977. – С. 54.

3. Deters, E.A. Novel dinucleating poly(oxime) amine ligands and their nickel and zinc complexes: oxygen and hydrolysis reactivity / E.A. Deters. – PhD Thesis: University of Cincinnati, 2007. – 115.

4. Xu, M. Polyoxime-functionalized magnetic nanoparticles for uranium adsorption with high selectivity over vanadium / M. Xu, X. Han, D. Hua // Journal of Materials Chemistry A – 2017. – V. 24. – N_{2} 5.

5. Rose, K. Hetero-polyoxime compounds and their preparation by parallel assembly / K. Rose, R. E. Offord // United States Patent № US6001364A. – 1999.

6. Thorat, K. Prevention of pesticide-induced neuronal dysfunction and mortality with nucleophilic poly-Oxime topical gel / K. Thorat, P. Subhashini, Ch. Sandeep // Science advances. $-2018. - V. 10. - N_{2} 4.$

7. Chen, J. A novel method for the rational construction of well-defined immunogens: the use of oximation to conjugate cholera toxin B subunit to a peptide-polyoxime complex / J. Chen, W. Zeng, R. Offord, K. Rose // Bioconjug Chem. $-2003. - V. 14. - N_{\odot} 3. - P. 614-618.$

8. Zeng, W. Totally synthetic lipid-containing polyoxime peptide constructs are potent immunogens / W. Zeng, D. C. Jackson, J. Murraya, K. Rose, L. E. Brown // Vaccine. – 2000. – V. 18. – P. 1031-1039.

 9. Nardin, E.H. A totally synthetic polyoxime malaria vaccine containing Plasmodium falciparum B cell and universal T cell epitopes elicits immune responses in volunteers of diverse HLA types / E.H. Nardin, J.M. Calvo-Calle, G.A. Oliveira, et all. // J. Immunol. – 2001. – V. 166. – №1. – P. 481-489.

132

Федосеева, Е.Н. Синтез амидоксима хитозана / Е.Н. Федосеева, Л.А.
 Смирнова, О.Н. Смирнова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.
 Лобачевского – 2007. – №4. – С. 62-66.

11. Jin, Y. Synthesis and self-assembly of nonamphiphilic hyperbranched polyoximes / Y. Jin, L. Song, D. Wang, et all. // Soft Matter. – 2012. – V. 39. – № 8. – P. 10017-10025.

12. Хабибулина, А.Г. Полиакролеиноксимы / А.Г. Хабибулина, Л.М. Антоник, Т.Н. Вакульская, М.Г. Воронков // Доклады академии наук. – 2002. – Т. 385. – № 5. – С. 641-643.

13. Masuda, S. Studies on the Polymerization of Acrolein Oxime. III. Kinetics of the thermopolymerization / S. Masuda, T. Ota // Polym. J. – 1978. – V. $10. - N_{\odot} 4. - P. 387.$

14. Masuda, S. Studies on the Polymerization of Acrolein Oxime. III. Kinetics of the thermopolymerization / S. Masuda, T. Ota // Polym. J. – 1978. – V. $10. - N_{\odot} 4. - P. 397.$

15. Masuda, S. Studies on the Polymerization of Acrolein Oxime. VI.
Radiation Induced Polymerization / S. Masuda, H. Tamai, M. Torii, M. Tanaka,
T. Ota // Polym. J. – 1979. – V. 11. – № 3. – P. 213.

16. Masuda, S. Studies on the Polymerization of Acrolein Oxime. II. Thermal polymerization / S. Masuda, T. Ota // Polym. J. – 1977. – V. 9. – № 5. – P. 459.

17. Masuda, S. Studies on the Polymerization of Acrolein Oxime. II. Thermal polymerization / S. Masuda, T. Ota // Polym. J. – 1977. – V. 9. – № 5. – P. 465.

18. Masuda, S. Studies on the Polymerization of Acrolein Oxime VII. Thermal and Lithium Hydroxide-Catalyzed Polymerization of Acrolein Oxime in Aqueous Solution / S. Masuda, T. Ota // Kobunshi Ronbunshu. – 1979. – V. 36. – № 7. – P. 437. 19. Коральник, Н.Г. Исследование процесса полимеризации акролеиноксима / Н.Г. Коральник // Ташкент: Изд-во Фан УзССР, 1967. – С. 15.

20. Toi, Y. Polymerization of acroleinoxime and resulting polymers / Y. Toi, Y. Hachihama // Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sci. – 1961. – V. 64. – № 3. – P. 595.

21. Chaturvedi, R.K. Activation parameters for semicarbazone formation / R.K. Chaturvedi, E.H. Cordes // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89. – P. 4631.

22. Kern, W. Synthetische makromolekulart Stoffe mit reaktiven Gruppen / W. Kern, R.C. Schulz // Angew. Chem. – 1957. – V. 69. – № 5. – P. 153.

23. Schulz, R.C. Polymere Acroleine. III. Mitt. Oximierung und guantitative Bestimmung der Aldehydgruppen / R.C. Schulz, W. Kern, H. Fauth // Makromol. Chem. 1956. V. 20. № 2. P. 161.

24. Muller, E. Methoden der Organischen Chemie. Makromolekulare Stoffe / E. Muller/ Ed. by, Stuttgart: Thieme Verlag, 1963. – T. 2. – P. 733.

25. Панарин, Е.Ф. Синтез и свойства сополимеров винилпирролидона с диэтилацеталем акролеина / Е.Ф. Панарин, И.И. Гаврилова, В.В. Нестеров // Высокомолек. соед. – 1978. – Т. 20. – № 1. – С. 66.

26. Oikawa E., Watanabe K.-Y., Aoki T. // J. Macromol. Sci. A. – 1990. – V. 27. – № 7. – P. 911.

27. Andelmann, J.B. Metal Polyelectrolyte Complexes. VI. Preparation and properties of a new polychelate-polyvinylmethylglyoxime / J.B. Andelmann, G.K. Hoeschele, H.P. Gregor // J. Physk. Chem. – 1959. – V. 62. – № 2. – P. 206.

28. Manecke, G. Chemische Umsetrungen an unvernetzten und an vernetzten Polyacennaphtylen harzen / G. Manecke, J. Danhauser // Makromol. Chem. – 1962. – V. 56. – P. 208.

29. Golodkov, O.N. Polyoximes based on the alternating carbon monoxide copolymers / O.N. Golodkov, G.P. Belov // Russian Chemical Bulletin. – 2013. – V. 62. – № 12. – P. 2624.

30. Голодков, О.Н. Способ получения полиоксима / О.Н. Голодков, Г.П. Белов // Патент РФ № 2 571 227. – 2015.

31. Харитонов, А.С. Ненасыщенный полиоксим и способы его получения / А.С. Харитонов, Л.В. Приютко, Г.И. Панов, К.А. Дубков, С.В. Семиколенов // Патент РФ № 2 345 100. – 2007.

32. Приютко, Л.В. Ненасыщенный полиоксим и способы его получения / Л.В. Приютко, А.С. Харитонов, Г.И. Панов, С.В. Семиколенов, К.А. Дубков // Патент РФ № 2 356 916. – 2008.

33. Дубков, К.А. Окисление алкенов в карбонильные соединения и кетонизация ненасыщенных полимеров закисью азота: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.15 / Дубков Константин Александрович. – Новосибирск, 2015. – 301 с.

34. Серенсон, У. Препаративные методы химии полимеров / У. Серенсон,
Т. Кемпбел // М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – С. 211.

35. Антоник, Л.М. Полиоксимы: синтез, строение, свойства / Л.М. Антоник,
А.Г. Хабибулина // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46. – № 12. – С. 2172.

36. Хабибулина, А.Г. Полимераналогичные превращения полиакролеина и полиакриловой кислоты: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Хабибулина Альфия Галимулловна. – Иркутск, 2002. – 125 с.

37. Henry, M.R. Modification of polymeric polyoximes of polyketones / Michel Rudolph Henry // Pat. 3179624 USA. – 1965.

38. Шаймухаметова, И.Ф. Поверхностные свойства поликетонов и полиоксимов / И.Ф. Шаймухаметова, С.А. Богданова, Г.П. Белов, О.Н. Голодков, С.Р. Аллаяров // Сборник трудов Всероссийской научной конференции Актуальные проблемы науки о полимерах-2018. – Казань, 2018. – С. 53.

39. Колесникова, Л.В. Химическая термодинамика поликетонов – чередующихся сополимеров монооксида углерода: дис. ... канд. хим. наук:

02.00.04 / Колесникова Любовь Владимировна. – Нижний Новгород, 2012. – 207 с.

40. Lommerts, B.J. Structure and melting of perfectly alternating ethylene– carbon monoxide copolymers / B.J. Lommerts, E.A. Klop, J. Aerts // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. – 1993. – V. 31. – № 10. – P. 1319.

41. Lagaron, J.M. Crystalline structure in aliphatic polyketones / J.M. Lagaron,
M.E. Vickers, A.K. Powell, N.S. Davidson // Polymer. – 2000. – V. 41. – № 8. – P.
3011.

42. Лебедев, Б.В. Термодинамика альтернантного сополимера этилена и монооксида углерода в области 0-600 К / Б.В. Лебедев, О.Н. Голодков, К.Б. Жогова, Я.В. Денисова, Г.П. Белов // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 1998. – № 2. – С. 284.

43. Смирнова, Н.Н. Термодинамика низкомолекулярного регулярно чередующегося сополимера этилена с монооксидом углерода в области 0-520 К / Н.Н. Смирнова, Л.В. Никищенкова, Л.Я. Цветкова, Г.Н. Черноруков, Г.П. Белов, О. Н. Голодков // Вест. ННГУ. – 2010. – № 4. – С. 86.

44. Брус, А. Структурные фазовые переходы / А. Брус, Р. Каули // М.: Наука, 1984. – 409 с.

45. Ash, C.E. Alternating olefin/carbon monoxide polymers: a new family of thermoplastics / C.E. Ash // Int. J. Polym. Mater. $-1995. - V. 30. - N_{\odot} 1. - P. 1.$

46. Лебедев, Б.В. Термодинамика полимеров / Б. В. Лебедев // Н. Новгород: ГГУ, 1989. – 96 с.

47. Herman, F.M. Encyclopedia of polymer science and engineering, second edition / F.M. Herman // New York: John Wiley & Sons, Inc, 1987. – 829 p.

48. Starkweather, H.W. Melting and internal motion in highly alternating copolymers of ethylene and carbon monoxide / H.W. Starkweather // J. Polym. Sci.
B: Polym. Phys. – 1977. – V. 15. – № 2. – P. 247.

49. Лебедев, Б.В. Различие энтропии и энтальпии стеклообразного и кристаллического полипентенамера при 0 К / Б.В. Лебедев, И.Б. Рабинович // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1976. – Т. 18. – С. 416.

50. Термические константы веществ: справочник / Под ред. В. П. Глушко. – М.: ВИНИТИ, 1965-1972. – Вып. 1-6. – 26 с.

51.Barsacchi, M. Syndiotactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene): on the mode of the chain growth under palladium catalysis / M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci, U. W. Suter // Angew. Chemie Int. Ed. – 1991. – V. 30. – № 8. – P. 989.

52. Privalko, V.P. Thermodynamic properties and thermoelastic behavior of the alternating terpolymers of ethene, propene, and carbon monoxide in the melt state / V.P. Privalko, V.V. Korskanov, E.G. Privalko, V.I. Dolgoshey, W. Huhn, B. Rieger // J. Macromol. Sci. B. $-2001. - V. 40. - N_{\rm P} 1. - P. 83.$

53. Kaita, S. Copolymerization of vinyl monomers with Gd(OCOCCl3) 3-(i-Bu)₃-Al-Et₂AlCl / S. Kaita, T. Otaki, E. Kobayashi, S. Aoshima, J. Furukawa // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. – 1997. – V. 35 – № 13. – P. 2591.

54. Milani, B. Bis-chelated palladium(II) complexes with nitrogen-donor chelating ligands are efficient catalyst precursors for the CO/styrene copolymerization reaction / B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrando, S. Geremia, G. Mestroni // Organometallics. – 1997. – V. 16. – N_{23} . – P. 5064.

55. Brookhart, M. Polymers with main-chain chirality. Synthesis of highly isotactic, optically active poly(4-tert-butylstyrene-alt-CO) using Pd(II) catalysts based on C2-symmetric bisoxazoline ligands / M. Brookhart, M.I. Wagner, G.G.A. Balavoine, H.A. Haddou // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – N_{2} 8. – P. 3641.

56. Feng, Y. Alternating copolymerizations of styrene derivatives and carbon monoxide in the presence of a palladium(II) catalyst / Y. Feng, J. Sun, Y. Zhu, W. Chen // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. – 1997. – V. 35. – № 7. – P. 1283.

57. Белов, Г.П. Синтез и свойства полистирола и его сополимеров, полученных на металлоорганических катализаторах / Г.П. Белов // Пластические массы. – 1998. – №. 3. – С. 25.

58. Арапова, А.В. Термодинамика чередующегося сополимера стирола и монооксида углерода в области 0-600 К / А.В. Арапова, Б.В. Лебедев, Н.Н. Смирнова, Т.Г. Кулагина // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2001. – № 12. – С. 2264.

59. Trifuoggi, M. Crystalline structure of some alternate copolymers between carbon monoxide and styrene derivatives / M. Trifuoggi, C. De Rosa, F. Auriemma,
P. Corradini, S. Bruckner // Macromolecules. – 1994. – V. 27. – № 13. – P. 3553.

60. Lommerts, B.J. Structure development in polyketone and polyalcohol fibers /B. J. Lommerts // PhD Thesis: University of Groningen, 1994. – 139 p.

61. Белов, Г.П. Каталитическая сополимеризация олефинов с монооксидом углерода / Г.П. Белов // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 503.

62. Анохин, Д.В. Кристаллическая структура чередующихся сополимеров пропилена и оксида углерода различной стерео- и региорегулярности / Д.В. Анохин, В.М. Неверов, С.Н. Чвалун, Н.П. Бессонова, Ю.К. Годовский // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2004. – Т. 46. – № 1. – С. 69.

63. Lagaron, J.M. On the effect of the nature of the side chain over the crystalline structure in aliphatic polyketones / J.M. Lagaron, M.E. Vickers, A.K. Powell, J.G. Bonner // Polymer. $-2002. - V. 43. - N_{\odot} 6. - P. 1877.$

64. Смирнова, Н.Н. Термодинамика тройного чередующегося сополимера этилен-монооксид углерода-пропилен / Н.Н. Смирнова, М.С. Козлова, О.Н. Голодков, Ю.А. Захарова, А.В. Маркин, Т.Г. Кулагина, Л.Я. Цветкова, Г.П. Белов // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2014. – № 3. – С. 621.

65. Smirnova, N.N. Thermodynamics of an alternating carbon monoxideethylene-propylene copolymer in the region of $T \rightarrow 0$ to 500 K / N.N. Smirnova, L.Y. Tsvetkova, A.V. Markin, P.D. Afonin, O.N. Golodkov, G.P. Belov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – T. 89. – № 3. – C. 351.

66. Смирнова, Н.Н. Термодинамика чередующегося сополимера монооксид углерода-этилен-пропилен в области от Т → 0 до 500 К / Н.Н. Смирнова, О.Н. Голодков, Л.Я. Цветкова, А.В. Маркин, П.Д. Афонин, Г.П. Белов // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89. – № 3. – С. 365.

67. Ohsawa, O. Preparation and characterization of polyketone fibrous membrane via electrospinning / O. Ohsawa, K.H. Lee, B.S. Kim, S. Lee, I.S. Kim // Polymer. $-2010. - V. 51. - N_{2} 9. - P. 2007.$

68. Sen, A. Novel nitrogen-containing heterocyclic polymers derived from the alternating ethylene-carbon monoxide copolymer / A. Sen, Z. Jiang, J.T. Chen // Macromolecules. – 1989. – V. 22. – N_{0} 4. – P. 2012.

69. Афонин, П.Д. Термодинамика терполимеров монооксида углерода с αолефинами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Афонин Павел Дмитриевич. Нижний Новгород, 2018. – 227 с.

70. Афонин, П.Д. Термохимические характеристики поли(олефин)кетона на основе монооксида углерода, этилена и бутена-1 / П.Д. Афонин, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, Г.П. Белов, О.Н. Голодков, В.Н. Ларина // Вестник ЮУрГУ. Сер. хим. – 2016. – Т. 8. – № 4. – С. 45.

71. Afonin, P.D. Calorimetric study of polyketone formed from carbon monoxide, ethylene and butene-1 / P.D. Afonin, N.N. Smirnova, A.V. Markin, G.P. Belov, O.N. Golodkov, O.N. Smirnova, Yu.A. Rybakova // Вестник ЮУрГУ. Сер. хим. – 2016. – Т. 8. – № 2. – С. 29.

72. Смирнова, Н.Н. Термодинамика тройного сополимера монооксида углерода с этиленом и бутеном-1 / Н.Н Смирнова, О.Н. Голодков, А.В. Маркин, Л.Я. Цветкова, П.Д. Афонин, О.Н. Смирнова, Е.А. Захарычев, Г.П. Белов // Изв. акад. наук. Сер. хим. – 2015. – № 12. – С. 1451.

73. Абарбанель, Н.В. Термодинамические характеристики терполимера монооксида углерода-этилен-бутен-1 с мольной долей бутановых фрагментов

35% в области от Т → 0 до 525 К / Н.В. Абарбанель, Н.Н. Смирнова, С.С. Сологубов, Л.В. Колесникова, А.В. Маркин // Журн. физ. химии. – 2022. – Т. 96. – № 7. – С. 1023.

74. Афонин, П.Д. Зависимость термодинамических характеристик сополимера монооксид углерода-этилен-бутен-1 от содержания бутановых фрагментов в макромолекулах // П.Д. Афонин, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин и др. // Журн. физ. химии. – 2018. – Т. 92. – № 9. – С. 1369.

75. Лебедев, Б.В. Термодинамика полиолефинов / Б.В. Лебедев // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 12. – С. 1124.

76. Varushchenko, R.M. Low temperature heat capacity of 1bromoperfluorooctane / R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina, E.L. Sorkin // J. Chem. Thermodyn. – 1997. – V. 29. – № 6. – P. 623.

77. Малышев, В.М. Автоматический низкотемпературный калориметр /
В.М. Малышев, Г.А. Мильнер, Е.Л. Соркин, В.Ф. Шибакин // Приб. техн.
экспер. – 1985. – № 6. – С. 195.

78. Douglas, T.B. Calorimetric properties of normal heptane from 0 to 520 K /
T.B. Douglas, G.T. Furukava, R.E. Mc.Coskey, A.F. Bull // J. Res. Natl. Bur.
Standards. – 1954. – V. 53. – № 3. – P. 139.

79. Höhne, G. W. H. Differential scanning calorimetry / G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim. – Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH, 2003. – 310 p.

80. Drebushchak, V.A. Calibration coefficient of heat-flow DSC. Part II. Optimal calibration procedure / V.A. Drebushchak // J. Therm. Anal. Calorim. – 2005. – V.
79. – № 1. – P. 213.

81. ASTM E1131-08 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA, United States – 2014. 82. Кирьянов, К.В. Использование калориметра В-08 для прецизионного измерения теплоты сгорания / К.В. Кирьянов, В.И. Тельной // Труды по химии и хим. технологии. Горький: Горьк. гос. ун-т. – 1975. – Вып. 4(43). – С. 109.

83. Емельяненко, В.Н. Термодинамические свойства 4-пентеновой кислоты / В.Н. Емельяненко, С.П. Веревкин, Е.Н. Буракова и др // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1708.

84. Скуратов, С.М. Термохимия / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев // М.: МГУ. – 1966. – Т. 2. – С. 104.

85. Washburh E.W. Standard states for bomb calorimeter. / E.W. Washburh // J.
Res. Natl. Bur. Standards. – 1933. – V. 10. – № 4. – P. 525.

86. Alford, S. Specific heat of synthetic high polymers. VI. A study of the glass transition in polyvinyl chloride / S. Alford, M. Dole // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. – № 18. – P. 4774.

87. Лебедев, Б.В. Термодинамика полимеризации N-(β-триметилсилилэтил)этиленимина / Б.В. Лебедев, Л.Я. Цветкова, В.Н. Перченко // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1975. – Т. 17. – № 3. – С. 626.

88. Bestul, A.B. Excess Entropy at Glass Transformation / A.B. Bestul, S.S. Chang // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 40. – P. 3781.

89. Kauzmann, W. The nature of the glassy state and the behaviour of liquids at low temperatures / W. Kauzmann // Chem. Rev. – 1948. – V. 43. – P. 218.

90. Тарасов, В.В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур / В.В. Тарасов // Журнал физической химии. – 1950. – Т. 24. – № 1. – С. 111.

91. Lazarev, V.B. Fractal model of heat capacity for substances with diamondlike structures / V.B. Lazarev, A.D. Izotov, K.S. Gavrichev, O.V. Shebershneva // Thermochim. Acta. – 1995. – V. 269. – P. 109.

92. Шебершнева, О.В. Метод обработки данных низкотемпературной калориметрии с учетом мультифрактальности колебательных состояний атомов / О.В. Шебершнева, А.Д. Изотов, К.С. Гавричев, В.Б. Лазарев // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32. – № 1. – С. 36.

93. Lebedev, B.V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes / B.V. Lebedev // Thermochim. Acta. – 1997. – V. 297. – № 1. – P. 143.

94. Debye, P. Zur theorie der spezifischen wärmen / P. Debye // Ann. Phys. – 1912. – V. 344. – № 14. – P. 789.

95. Лебедев, Б.В. Термохимические характеристики ряда углеводородных виниловых полимеров при T = 298.15 K и p = 101.325 кПа / Б.В. Лебедев, Е.Г. Кипарисова // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70. – № 8. – С. 1351.

96. Chase, Jr.M.W. NIST-JANAF thermochemical tables / Jr.M.W. Chase // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. – № 9. – 1998. – V. 1 – 1951 p.

97. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ. – 1965-1981. – Вып. 1-10.

98. Алферов, К.А. Механические и термические свойства тройных чередующихся сополимеров монооксида углерода с олефинами / К.А. Алферов, О.М. Чуканова, М.Л. Бубнова и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2013. – Т. 55. – № 12. – С. 1402.

99. Белов, Г.П. Альтернантная сополимеризация этилена и оксида углерода в среде уксусной кислоты на каталитической системе Pd(C₅H₇O₂)₂-P(C₆H₅)₃-n-CH₃C₆H₄SO₃H / Г.П. Белов, Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, В.И. Смирнов // Высокомолек. соед. Сер. А. – 1993. – Т. 35. – № 10. – С. 1585.

100. 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. – N 12. – 6 p.

101. Горюнова, П.Е. Термохимические свойства полиэтиленоксима / 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.

102. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства поли (1-(гидроксиимино)-2-фенилтриметилена) в области $T \rightarrow 0$ до 460 K / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, Н.В. Абарбанель, С.С. Сологубов, О.Н. Голодков, Д.В. Анохин, Е.О. Перепилицина // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 12. – С. 1817-1824.

103. 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.

104. Абарбанель, Н.В. Термодинамические свойства сополимера поли(1гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3-метил)триметилена в области Т → 0 до 430 K / 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.

105. Абарбанель, Н.В. Термохимические свойства полиоксима из сополимера поли(1-гидроксиимино)триметилена и поли(1-гидроксиимино, 3этил)триметилена / Н.В. Абарбанель, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин // XXI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки», 2022. – С. 356-357. приложение
| Т, К | С _р °,
Дж/(К∙моль) | Т, К | С _р °,
Дж/(К∙моль) | Т, К | С _р °,
Дж/(К∙моль) |
|-------|----------------------------------|-------|----------------------------------|--------|----------------------------------|
| C | серия 1 | 28.81 | 8.387 | 92.20 | 34.12 |
| 4.86 | 0.137 | 31.20 | 9.596 | 94.58 | 34.88 |
| 5.19 | 0.167 | 33.59 | 10.79 | 96.96 | 35.67 |
| 5.56 | 0.206 | 35.99 | 11.90 | 99.33 | 36.40 |
| 5.92 | 0.248 | 38.41 | 13.03 | 102.29 | 37.28 |
| 6.30 | 0.299 | 40.83 | 14.07 | 105.82 | 38.40 |
| 6.86 | 0.382 | 43.26 | 15.12 | 109.36 | 39.56 |
| 7.52 | 0.499 | 45.70 | 16.12 | 112.89 | 40.66 |
| 8.20 | 0.644 | 48.14 | 17.18 | 116.43 | 41.69 |
| 8.96 | 0.808 | 50.59 | 18.15 | 119.96 | 42.81 |
| 9.60 | 0.955 | 53.04 | 19.15 | 123.49 | 43.79 |
| 10.31 | 1.11 | 55.49 | 20.12 | 127.03 | 44.85 |
| 11.05 | 1.29 | 57.94 | 21.10 | 130.56 | 45.88 |
| 11.80 | 1.47 | 60.40 | 22.03 | 134.09 | 47.05 |
| 12.62 | 1.72 | 62.86 | 23.10 | 137.61 | 48.09 |
| 13.31 | 1.92 | 65.31 | 24.09 | 141.13 | 49.16 |
| 14.04 | 2.17 | 67.77 | 25.07 | 144.68 | 50.16 |
| 14.83 | 2.46 | 70.00 | 25.99 | 148.21 | 51.30 |
| 15.54 | 2.714 | 72.69 | 27.06 | 151.74 | 52.33 |
| 16.23 | 2.972 | 75.15 | 28.08 | 155.26 | 53.19 |
| 16.92 | 3.247 | 77.84 | 29.05 | 158.78 | 54.30 |
| 17.60 | 3.512 | 80.08 | 29.92 | 162.29 | 55.34 |
| 18.28 | 3.785 | 82.90 | 30.89 | 165.81 | 56.40 |
| 18.95 | 4.040 | 85.01 | 31.64 | 169.32 | 57.34 |
| 19.72 | 4.346 | 87.47 | 32.51 | 173.30 | 58.60 |
| 20.28 | 4.592 | 90.42 | 33.55 | 176.33 | 59.49 |
| C | серия 2 | С | ерия 3 | 179.83 | 60.52 |
| 20.17 | 4.549 | 83.10 | 30.96 | 183.32 | 61.66 |
| 21.74 | 5.203 | 85.06 | 31.60 | 186.83 | 62.68 |
| 24.08 | 6.162 | 87.45 | 32.55 | 190.33 | 63.71 |

Экспериментальные значения теплоемкости **ПЭО**, M_{3BeHa} [C₃H₅NO] = 71.079 г/моль

Таблица 1 – Продолжение

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
26.44	7.250	89.10	32.98	193.82	64.77
197.31	65.80	305.82	101.3	384.1	156
200.79	66.86	309.25	102.6	385.6	157
204.28	67.91	312.66	103.9	387.1	157
207.77	68.96	316.04	105.1	389.1	158
211.26	70.10	319.40	106.4	391.1	160
214.75	71.12	322.74	107.9	393.1	161
218.25	72.25	326.04	109.4	395.1	162
221.75	73.25	329.32	110.7	397.1	164
225.25	74.25	332.56	112.3	399.1	165
228.75	75.43	335.79	113.9	401.1	165
232.24	76.62	338.97	115.9	403.1	166
235.74	77.52	342.10	117.9	405.1	167
239.25	78.71	345.16	121.1	407.1	168
242.78	79.75	348.20	125.4	409.1	169
246.29	80.89	С	серия 4	411.1	170
249.79	81.91	344.9	122	413.1	171
253.30	83.02	347.5	125	415.1	172
256.82	84.14	350.9	129	417.1	175
260.33	85.39	353.9	133	419.1	179
263.85	86.59	356.9	137	421.1	188
267.36	87.75	360.0	140	423.1	203
270.88	88.94	363.1	143	425.1	230
274.39	90.30	366.2	147	427.1	274
277.90	91.29	368.1	148	429.1	368
281.41	92.57	370.1	150	431.4	455
284.92	93.79	372.1	151	434.0	495
288.42	94.95	374.1	152	436.0	506
291.91	96.41	376.1	153	438.0	508
295.40	97.53	378.1	154	440.0	501
298.90	98.61	380.1	154	442.9	489
302.37	99.80	382.1	155	445.8	476

Таблица I – Продолжение

Т, К	$C_{\rm p}^{\circ},$ $\Pi_{\rm W}/(K\cdot_{\rm MOIIE})$	Т, К	$C_p^{\circ},$ $\Pi_{\mathfrak{W}}/(K\cdot MOILE)$	Т, К	C_p° , $\Pi_{\mathbf{W}}/(\mathbf{K}\cdot\mathbf{MOIIE})$
447.8	474	469.4	432	490.9	395
449.4	471	471.3	432	491.9	391
451.9	456	473.3	425	492.9	390
453.4	445	475.2	433	493.9	385
455.6	443	477.2	434	494.8	381
457.6	444	479.2	429	495.8	377
459.6	450	481.1	416	496.8	369
461.5	449	483.1	407	497.8	362
463.5	444	485.0	397	498.8	358
465.4	441	487.0	400	499.7	351
467.4	435	489.9	396	500.7	365

Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
C	Серия 1	38.37	12.62	98.09	34.26
5.31	0.176	40.38	13.42	100.27	34.87
5.81	0.224	42.22	14.35	103.39	35.80
6.29	0.283	44.43	15.15	106.51	36.63
6.77	0.354	46.75	16.02	109.63	37.49
7.25	0.431	48.67	16.90	113.00	38.37
7.73	0.526	50.94	17.72	115.87	39.25
8.22	0.631	52.85	18.56	118.99	40.13
8.71	0.740	54.72	19.26	122.12	41.09
9.19	0.850	57.03	20.13	125.25	41.92
9.87	1.01	59.12	20.91	128.38	42.83
10.55	1.13	61.21	21.71	131.51	43.73
11.23	1.29	63.22	22.46	134.64	44.64
12.29	1.53	65.31	23.24	138.20	45.57
13.35	1.82	67.38	24.01	140.88	46.42
14.41	2.20	69.47	24.80	143.99	47.37
15.47	2.550	71.56	25.56	147.10	48.17
16.49	2.962	73.65	26.35	150.21	49.18
17.51	3.370	75.74	27.11	153.32	50.08
18.59	3.750	77.83	27.88	156.43	50.98
19.55	4.130	79.95	28.67	159.54	51.81
21.08	4.776	82.07	29.38	162.65	52.78
22.61	5.402	82.83	29.63	165.76	53.62
24.14	6.079	С	ерия 2	169.60	54.56
25.67	6.783	82.49	29.50	171.98	55.38
27.18	7.494	85.01	30.30	175.09	56.26
28.69	8.205	87.19	31.04	178.23	57.22
30.22	8.926	89.37	31.71	181.37	58.10
32.26	9.878	91.55	32.37	184.51	58.99
34.29	10.83	93.73	33.01	187.65	59.82

Экспериментальные значения теплоемкости ПЭПО-1, $M_{\rm 3BeHa} [C_{3.13}H_{5.27}NO] = 72.883 \ г/моль$

Таблица 2 – Продолжение

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)
36.33	11.77	95.60	33.60	190.79	60.77
193.93	61.66	286.07	90.68	351.2	115
197.07	62.51	289.25	91.84	354.2	116
200.40	63.60	292.43	92.95	357.2	117
203.35	64.31	295.30	94.00	360.2	118
206.49	65.24	298.79	95.21	363.2	120
209.63	66.15	302.12	96.36	366.2	121
212.77	67.06	305.45	97.60	369.2	122
216.00	67.90	308.78	98.60	372.2	123
218.99	68.92	312.11	100.0	375.2	124
222.22	69.87	315.44	101.2	378.2	125
225.45	70.84	318.77	102.5	381.2	127
228.68	71.86	322.04	103.4	384.2	128
231.91	72.81	325.31	105.0	387.2	130
235.14	73.82	328.58	106.2	390.2	131
238.70	74.97	331.85	107.5	393.2	133
242.50	76.00	335.12	108.7	396.2	134
244.73	77.00	338.39	110.0	399.2	136
247.91	77.87	341.66	111.3	402.2	137
251.09	78.91	344.93	112.5	405.2	138
254.70	80.10	348.15	113.8	408.2	140
257.45	80.99	351.42	115.0	411.2	142
261.30	82.14	C	серия 3	414.2	142
263.81	83.11	330.2	107	417.2	141
267.40	84.26	333.2	108	420.2	137
270.17	85.00	336.2	109	423.2	131
273.35	86.50	339.2	111	426.2	121
276.53	87.42	342.2	111	429.2	111
279.30	88.52	345.2	113	432.2	98
282.89	89.62	348.2	114		

Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
С	Серия 1	36.88	11.81	103.71	34.39
6.21	0.277	39.09	12.65	106.25	34.94
6.71	0.333	41.30	13.66	108.78	35.66
7.12	0.397	43.51	14.53	111.33	36.30
7.53	0.469	45.72	15.34	113.87	36.93
7.94	0.552	47.93	16.22	116.42	37.58
8.35	0.657	50.14	17.03	118.98	38.26
8.76	0.753	52.45	17.82	121.53	38.94
9.31	0.862	54.76	18.78	124.11	39.56
9.85	0.981	57.07	19.58	126.67	40.26
10.39	1.13	59.38	20.49	129.23	41.09
10.93	1.23	61.69	21.28	131.79	41.76
11.47	1.40	64.00	22.16	134.35	42.57
12.02	1.53	66.41	23.06	136.92	43.28
12.87	1.79	68.82	23.88	139.48	43.99
13.72	2.06	71.23	24.75	142.05	44.75
14.58	2.26	73.64	25.55	144.62	45.48
15.43	2.583	76.05	26.50	147.18	46.24
16.28	2.908	78.46	27.23	149.75	46.95
17.13	3.234	80.87	28.06	152.32	47.74
17.99	3.564	83.28	28.75	154.88	48.50
18.84	3.896	С	ерия 2	157.45	49.38
19.69	4.224	80.63	28.09	160.02	50.07
20.55	4.553	82.66	28.42	162.58	50.79
22.49	5.306	86.04	29.49	165.15	51.59
24.43	6.100	88.56	30.21	167.72	52.18
26.37	6.968	91.08	30.94	170.28	52.88
28.31	7.893	93.60	31.67	172.84	53.67
30.25	8.764	96.12	32.36	175.39	54.34
32.46	9.816	98.65	33.04	177.94	55.09

Экспериментальные значения теплоемкости **ПЭПО-2**, $M_{\rm 3BeHa} [C_{3.23}H_{5.47}NO] = 74.258 \ г/моль$

Таблица 3 – Продолжение

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
34.67	10.73	101.18	33.85	180.49	55.70
183.04	56.36	260.70	79.46	345.91	110.7
185.58	56.73	263.17	80.31	(Серия 3
188.13	57.56	265.64	80.84	330.7	104
190.67	58.29	268.09	81.82	332.7	104
193.20	59.03	270.55	82.68	334.7	105
195.73	59.71	273.00	83.58	336.7	106
198.26	60.39	275.45	84.71	338.7	107
200.78	60.88	277.90	85.60	340.7	108
203.29	61.66	280.34	86.33	342.7	108
205.78	62.59	282.78	87.16	344.7	109
208.30	63.08	285.13	88.00	346.7	110
210.82	63.70	287.57	88.88	348.7	111
213.33	64.35	290.00	89.52	350.7	112
215.84	65.23	292.43	90.50	352.7	113
218.36	65.78	294.85	91.04	354.7	114
220.87	66.50	297.26	92.13	356.7	115
223.38	67.35	299.67	93.10	358.7	116
225.88	68.21	302.39	93.79	360.7	117
228.38	69.13	305.60	95.05	362.7	118
230.87	69.80	308.80	96.49	364.7	119
233.37	70.84	311.99	97.35	366.7	120
235.89	71.81	315.50	98.69	368.7	121
238.40	72.52	318.33	99.62	370.7	122
240.89	73.44	322.70	101.0	372.7	123
243.38	73.89	324.62	101.7	374.7	124
245.82	74.67	327.75	102.6	376.7	125
248.32	75.59	330.86	103.9	378.7	126
250.80	75.93	333.96	105.1	380.7	127
253.28	76.85	337.04	106.3	382.7	128
255.76	77.59	339.74	107.6	384.7	129
258.23	78.56	342.84	109.1	386.7	130

Таблица 3 – Продолжение

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
388.7	131	402.7	137	416.7	124
390.7	132	404.7	138	418.7	116
392.7	133	406.7	138	420.7	105
394.7	134	408.7	137	422.7	91
396.7	135	410.7	136	424.7	73
398.7	136	412.7	133	426.7	51
400.7	137	414.7	130	428.7	25

Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
C	Серия 1	28.77	9.442	81.75	29.89
6.81	0.474	30.29	10.11	83.87	30.62
7.15	0.548	31.82	10.83	86.00	31.30
7.73	0.688	33.36	11.50	88.13	31.96
8.07	0.777	34.92	12.21	90.27	32.47
8.31	0.841	36.49	12.87	(Серия 2
8.66	0.938	38.07	13.52	83.82	30.48
8.80	1.01	39.65	14.17	86.43	31.30
9.24	1.12	41.25	14.85	88.56	31.86
9.69	1.24	42.85	15.53	90.69	32.44
10.16	1.37	44.47	16.16	92.82	33.05
10.70	1.55	46.09	16.76	94.95	33.69
11.32	1.78	47.72	17.39	97.08	34.25
11.97	1.95	49.35	18.11	99.22	34.89
12.63	2.17	50.98	18.69	101.35	35.63
13.30	2.43	52.62	19.44	103.48	36.23
13.97	2.71	54.27	20.03	105.61	36.89
14.64	3.01	55.92	20.70	107.75	37.61
15.33	3.325	57.58	21.34	109.89	38.16
16.02	3.639	59.24	22.01	112.03	38.79
16.72	3.969	60.90	22.54	114.17	39.38
17.43	4.257	62.57	23.12	116.31	39.99
18.15	4.569	64.24	23.73	118.48	40.67
18.87	4.903	65.92	24.33	120.63	41.29
19.60	5.215	67.59	24.91	122.78	41.84
20.33	5.521	69.27	25.50	124.93	42.47
21.41	6.052	71.16	26.20	127.09	43.09
22.84	6.694	73.27	26.95	129.25	43.73
24.30	7.342	75.39	27.72	131.41	44.36
25.77	8.016	77.50	28.45	133.57	45.09

Экспериментальные значения теплоемкости ПЭБО, $M_{\rm 3BeHa} [C_{3.29}H_{5.58}NO] = 75.160 \ г/моль$

Таблица 4 – Продолжение

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
27.26	8.700	79.62	29.17	135.74	45.58
137.90	46.21	206.84	66.10	295.19	93.16
140.07	46.81	209.50	66.74	298.24	94.09
142.24	47.48	212.18	67.51	302.00	95.58
144.41	48.02	214.86	68.33	305.89	96.59
146.58	48.64	217.56	69.14	309.75	98.05
148.75	49.36	220.27	69.86	313.60	99.44
150.93	49.92	222.98	70.68	317.44	100.8
153.13	50.59	225.70	71.70	321.27	102.2
155.31	51.21	228.52	72.42	325.11	103.5
157.49	51.86	231.25	73.06	328.94	105.0
159.67	52.34	234.02	73.96	332.78	106.3
161.84	53.13	236.81	74.88	336.63	107.6
164.02	53.68	239.60	75.70	340.50	109.1
166.21	54.38	242.38	76.74	344.41	111.0
168.39	55.12	245.19	77.44		Серия 3
170.58	55.63	248.02	78.01	338.2	108
172.76	56.30	250.86	78.86	341.2	109
174.95	56.97	253.70	79.75	344.2	111
177.14	57.46	256.56	80.62	347.2	112
179.33	58.12	259.43	81.73	350.2	113
181.52	58.78	262.32	82.30	353.2	114
183.71	59.42	265.22	83.14	356.2	115
185.90	60.02	268.14	84.27	359.2	116
188.13	60.61	271.07	85.12	362.2	116
190.32	61.29	274.23	86.17	365.2	118
192.52	61.75	277.20	87.09	368.7	119
194.72	62.39	280.17	88.16	371.1	119
196.91	63.20	283.15	89.06	374.3	121
199.11	63.74	286.14	89.84	377.3	123
201.53	64.59	289.15	91.21	380.3	124
204.18	65.36	292.16	92.02	383.3	125

Таблица 4 – Продолжение

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
386.3	128	407.3	137	428.0	115
389.3	129	410.3	139	431.2	102
392.3	130	413.3	140	434.2	89
395.3	132	416.3	140	437.2	70
398.3	133	419.3	137	440.7	47
401.3	135	422.5	130	443.7	25
404.3	136	425.7	122		

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
C	Серия 1	45.92	30.47	111.94	72.39
6.95	0.687	48.45	32.35	114.51	73.87
7.52	0.832	50.75	34.05	117.08	75.05
8.20	1.08	53.28	35.87	119.66	76.50
8.96	1.36	55.69	37.68	122.24	77.76
9.60	1.65	58.24	39.42	124.83	79.23
10.35	2.04	60.65	41.27	127.42	80.60
11.05	2.43	63.57	43.38	130.01	81.98
11.80	2.84	65.62	44.83	132.60	83.39
12.49	3.22	69.08	47.45	135.24	84.84
13.31	3.67	70.55	48.50	137.85	86.12
14.04	4.14	72.92	50.19	140.45	87.92
14.83	4.70	75.62	52.04	143.19	89.55
15.74	5.301	78.54	54.11	145.67	91.06
16.44	5.882	80.95	55.67	148.29	92.37
17.13	6.313	С	ерия 2	150.91	94.04
17.87	6.885	78.54	54.11	153.53	95.71
18.41	7.303	80.95	55.67	156.15	97.40
19.30	7.917	80.63	55.38	158.77	98.63
19.95	8.418	82.49	56.67	161.40	100.1
20.42	8.778	84.30	57.72	164.03	101.6
21.92	9.848	86.07	59.04	166.66	103.1
24.31	11.80	87.80	60.00	169.29	104.6
26.65	13.94	89.78	61.16	171.93	105.9
29.00	16.20	93.20	62.99	174.56	107.1
31.22	18.19	96.64	64.69	177.25	108.8
33.79	20.46	99.18	66.30	179.89	110.0
36.25	22.69	101.72	67.56	182.52	111.3
38.63	24.63	104.26	68.83	185.17	112.9
41.18	26.74	106.82	70.11	187.81	113.6

Экспериментальные значения теплоемкости ПСО, $M_{_{3BeHa}} [C_9H_9NO] = 147.173 \ г/моль$

Таблица 5 – Продолжение

Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С°́р, Дж/(К∙моль)
43.47	28.59	109.37	71.10	191.60	115.8
194.67	117.7	278.89	169.0	333.5	206
197.31	119.1	281.63	170.5	336.5	208
199.95	120.8	284.37	172.4	339.5	210
202.59	122.4	287.09	174.7	342.5	212
205.24	123.4	289.81	176.2	345.5	214
207.89	124.9	292.52	178.4	349.1	216
210.55	126.5	295.21	180.7	351.5	218
213.22	128.3	297.90	182.2	354.5	220
215.88	129.8	300.63	184.6	357.5	222
218.56	131.1	303.73	186.8	360.3	224
221.70	133.1	307.15	189.2	363.5	226
225.20	135.3	310.55	191.8	366.5	228
228.40	137.5	313.92	193.9	369.5	230
231.40	139.5	317.25	196.5	372.5	232
232.80	140.2	320.55	198.0	375.5	233
235.40	141.9	323.83	200.2	378.5	235
237.60	143.3	327.07	202.2	381.5	238
240.34	144.8	330.28	205.2	384.5	239
243.06	145.8	333.46	207.3	387.5	241
245.80	147.5	336.61	208.8	390.5	243
248.56	149.7	339.74	210.4	393.5	245
251.32	151.4	342.84	212.8	396.5	247
254.09	152.9	345.91	215.1	399.5	251
256.15	154.0	Серия 3		402.5	254
259.69	156.0	312.5	191	405.5	258
262.42	158.4	315.5	194	408.5	263
265.16	159.9	318.5	197	411.5	270
267.91	161.8	321.5	199	414.5	279
270.65	163.6	324.5	201	417.5	287
273.40	165.0	327.5	202	420.5	297
276.15	167.5	330.5	204	423.5	306

Таблица 5 – Продолжение

Т, К	С°р, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)	Т, К	С _р °, Дж/(К∙моль)
426.5	314	447.5	295	454.5	204
429.5	320	448.5	287	455.5	180
432.5	325	449.5	278	456.5	152
435.5	327	450.5	267	457.5	118
438.5	326	451.5	255	458.5	76
441.5	322	452.5	241	459.5	25
444.5	312	453.5	224		