

На правах рукописи

АФОНИН ПАВЕЛ ДМИТРИЕВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИКА ТЕРПОЛИМЕРОВ
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И α -ОЛЕФИНОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2018

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

Научный руководитель: **Смирнова Наталья Николаевна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Мирошниченко Евгений Александрович**
доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории термодинамики высокоэнергетических систем Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва)

Бубнов Михаил Павлович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии элементоорганических соединений Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург)

Защита диссертации состоится «15» ноября 2018 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/837> и в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Терполимеры, полученные сополимеризацией монооксида углерода и α -олефинов, относятся к поликетонам – относительно новому классу полимеров, имеющих в своем составе кетонную группу. Эти полимеры обладают комплексом ценных свойств (высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам, высокой ударопрочностью и стойкостью к истиранию, термической стабильностью и хорошими барьерными свойствами в отношении кислорода), что дает возможность изготавливать из этих полимеров пищевую упаковку, защитные покрытия для химических контейнеров, труб или шлангов, разнообразные детали медицинских принадлежностей, а также получать высокопрочные волокна, сохраняющие свои свойства даже при высоких температурах. Кроме того, поликетоны являются одним из компонентов при изготовлении специальной защиты от подделки ценных документов с возможностью последующей проверки их подлинности.

Отдельно стоит отметить способность поликетонов к фото- и биodeградации. Получение биоразлагаемых полимеров, сохраняющих заданные эксплуатационные характеристики в период потребления, а затем разлагающихся под воздействием природных факторов (света, температуры, влаги, микроорганизмов), является приоритетным направлением научных разработок.

Регулярно чередующиеся двойные поликетоны, полученные на основе монооксида углерода и одного олефина, как правило, высококристалличны и обладают повышенной хрупкостью, что осложняет процесс их переработки. Для улучшения эластичности в полимер вводят третий сомономер. Если термодинамические свойства двойных сополимеров достаточно подробно изучены, то аналогичные свойства терполимеров монооксида углерода с различными олефинами практически не исследованы.

В связи с этим изучение термодинамических свойств терполимеров и выявление их зависимости от состава и структуры является важной и актуальной задачей современной науки.

Настоящая диссертационная работа проводилась совместно с научной группой проф. Г.П. Белова (Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская область), при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Гос. задания № 16.740.11.0035 и № 4.6138.2017/6.7), с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского (проект № RFMEFI59414X0005 «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии»).

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы – комплексное изучение термодинамических свойств терполимеров монооксида углерода с этиленом и различными α -олефинами в качестве третьего мономера в широком диапазоне температур; физико-химическая интерпретация полученных результатов; выяв-

ление зависимостей термодинамических свойств терполимеров от их состава и структуры.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- калориметрическое изучение температурных зависимостей теплоемкости ряда терполимеров монооксида углерода с этиленом и различными третьими мономерами в области температур 6–(350–570) К;
- выявление возможных фазовых и физических переходов в изучаемых соединениях и расчет их стандартных термодинамических характеристик;
- расчет стандартных термодинамических функций ($C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T) - H^0(0)$) в области от $T \rightarrow 0$ до (350–570) К;
- калориметрическое определение энергии сгорания терполимеров, расчет энтальпии сгорания и стандартных термодинамических параметров образования (ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0) соединений при $T = 298.15$ К;
- расчет стандартных термодинамических характеристик сополимеризации монооксида углерода с этиленом и различными α -олефинами в широкой температурной области;
- сопоставление и анализ полученных результатов, выявление закономерностей изменения термодинамических свойств изученных соединений в зависимости от их состава и структуры.

Научная новизна работы. Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкостей двух образцов терполимеров «монооксид углерода–этилен–пропилен» с мольной долей пропановых фрагментов в макромолекулах 13.3 и 23.4%, а также четырех образцов терполимеров «монооксид углерода–этилен–бутен-1» с мольной долей бутановых фрагментов в макромолекулах 10.7, 14.6, 35.0 и 46.0% в области температур 6–(350–570) К. В исследованном интервале температур выявлены фазовые и физические превращения; для каждого из превращений изучена его природа и определены стандартные термодинамические характеристики.

Для всех образцов вычислены стандартные термодинамические функции ($C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T) - H^0(0)$) в изученном интервале температур.

В усовершенствованном калориметре сгорания определены энергии сгорания пяти исследованных образцов терполимеров, рассчитаны энтальпии их сгорания и термодинамические параметры образования (ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0) при $T = 298.15$ К.

Получен комплекс стандартных термодинамических параметров сополимеризации монооксида углерода с этиленом и пропиленом или бутеном-1 в области температур от 0 до (300–400) К.

Выявлены зависимости термодинамических свойств изученных терполимеров от содержания третьего мономера и структуры макромолекул.

Практическая значимость работы. Полученный в настоящей работе массив термодинамических свойств терполимеров «монооксид углерода–этилен–пропилен» и «монооксид углерода–этилен–бутен-1» представляет собой справочные величины, которые могут использоваться в расчетах технологических и теплофизических процессов синтеза и переработки указанных полимеров. Эти данные могут быть использованы при подготовке специальных курсов лекций.

Степень обоснованности и достоверность результатов диссертационного исследования. Достоверность полученных результатов обусловлена широкой апробацией работы и надежностью использованных экспериментальных методов исследования, высокой воспроизводимостью и взаимной согласованностью полученных экспериментальных значений термодинамических свойств и термодинамических параметров синтеза рассмотренных объектов, современными методами обработки результатов измерений.

Методология и методы исследования. Все изученные образцы были синтезированы и охарактеризованы в научной группе профессора Г.П. Белова (Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл.). Для исследования использовался комплекс современной калориметрической аппаратуры: адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 фирмы «ТЕРМИС», дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия, термомикровесы TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия, усовершенствованный калориметр сгорания В-08.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора. Диссертантом был проведен анализ представленных в научной литературе данных о термодинамических характеристиках со- и терполимеров монооксида углерода с олефинами, полностью выполнены все экспериментальные исследования по определению ряда термодинамических свойств соединений, проведены их обработка и физико-химическая интерпретация, сформулированы общие положения, выносимые на защиту.

Совместно с научным руководителем проводилась постановка задач исследования, обсуждение результатов, подготовка и оформление научных публикаций.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены на XX и XXI International Conferences on Chemical Thermodynamics in Russia [RCCT-2015] и [RCCT-2017] (Нижний Новгород, 2015 г., Новосибирск, 2017 г.), XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Санкт-Петербург, 2016 г.), Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ [PKTC-14] (Казань, 2014 г.), 11-ой и 12-ой Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых [«Современные проблемы науки о полимерах»] (Санкт-Петербург, 2015,

2016 гг.), XXI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием, Нижний Новгород, 2018 г.) и региональных конференциях [«Нижегородская сессия молодых ученых»] (Нижний Новгород, 2014–2017 гг.).

По результатам исследований автору были присуждены стипендия им. академика Г. А. Разуваева (2016–2017 гг.), стипендия Ученого совета ННГУ (2017 г.), а также дипломы за лучшие доклады на ряде научных конференций.

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликованы 12 научных работ: 4 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России, из них две – индексируемых в Web of Science и Scopus и 8 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных научных конференциях; одна статья принята к печати:

Афонин, П. Д. Зависимость термодинамических характеристик чередующегося сополимера монооксид углерода–этилен–бутен-1 от содержания бутановых фрагментов в макромолекулах / **П. Д. Афонин**, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, Е. В. Хабарова, О. Н. Голодков, Г. П. Белов // Журн. физ. химии. – 2018. – Т. 92. – № 9 (в печати).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 227 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка цитируемой литературы (140 наименований) и Приложения. Материал диссертации содержит 50 рисунков и 68 таблиц в основном тексте, а также 12 таблиц и 9 рисунков в Приложении.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своей актуальности, цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 2 («Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов») и п. 11 («Физико-химические основы процессов химической технологии») паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СО- И ТЕРПОЛИМЕРОВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С РАЗЛИЧНЫМИ МОНОМЕРАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В главе 1 (литературный обзор) приведены имеющиеся в научной литературе данные о методиках синтеза, а также о теплоемкости и различных термодинамических характеристиках сополимеров монооксида углерода с различны-

ми мономерами, такими, как этилен (СОЭ), пропилен (СОП), стирол (СОС), *эндо*-дициклопентадиен (СОД), норборнен и его производные (СОНБ, СОЭНБ, СОВНБ), норборнадиен различной структуры (СОН-экзо и СОН-эндо). Температурные зависимости теплоемкости указанных соединений получены методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии, энергии сгорания – методом калориметрии сгорания. В случае сополимеров монооксида углерода с этиленом или пропиленом рассмотрено влияние молекулярной массы на термодинамические свойства. На примере сополимеров СОН-экзо и СОН-эндо рассмотрено влияние изомерии повторяющегося мономерного звена на термодинамические свойства этих полимеров. Сделано сопоставление термодинамических характеристик поликетонов и соответствующих им полиалканов.

В то же время термодинамические свойства терполимеров монооксида углерода с различными олефинами практически не изучены. Методом ДСК исследованы температуры стеклования и плавления терполимеров монооксида углерода, этилена, пропилена или бутена, которые носят скорее качественный, а не количественный характер. Сведения о термодинамических свойствах терполимеров с высшими олефинами в качестве третьего мономера (бутен-1, пентен-1, гексен-1 и т.д.) практически полностью отсутствуют. Имеющихся к настоящему времени данных о термодинамических свойствах терполимеров недостаточно, чтобы сделать заключение о влиянии строения и состава терполимеров на их физико-химические свойства. Исходя из этого были сформулированы цель и задачи данной работы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе 2 приводятся принципиальные схемы использованной калориметрической аппаратуры, результаты калибровок и поверок с указанием соответствующих погрешностей измерения, описание методик проведения эксперимента и методы обработки полученных экспериментальных данных.

Температурную зависимость теплоемкости в области от 6 до 350 К изучали с помощью полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3, а в области от 350 до (500–570) К – при помощи дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия). Энергию сгорания терполимеров определяли в усовершенствованном калориметре сгорания В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой. Для изучения термической устойчивости соединений использовали термомикровесы TG 209 F1 Iris (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия).

Полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 изготовлен в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево Московской области). Установка состоит из миникриостата погружного типа с калориметри-

ческим устройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы (КИС) «Аксамит АК-6». Калориметрическое устройство погружается в сосуд с жидким гелием для измерения теплоемкости веществ от 5–6 К, либо в сосуд с жидким азотом – в области от температур ~80 К. Температура измеряется железо-родиевым термометром сопротивления типа ТСЖРН-3 ($R_0 \approx 100$ Ом). Чувствительность термометрической схемы $1 \cdot 10^{-3}$ К, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ К в соответствии с МТШ-90.

«Аксамит АК-6» – комплекс аппаратных и программных средств, разработанных на базе персонального компьютера, и предназначен для автоматизации процесса.

Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана (объем ~ 1.5 см³, масса ~ 1.8 г), закручивающийся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации.

Калибровку калориметра проводили путем измерения теплоемкости калориметрической системы с пустой ампулой. Для проверки надежности работы калориметрической установки измерена теплоемкость эталонного образца меди марки «ОСЧ 11-4» и эталонной бензойной кислоты марки «К-1», а также *n*-гептана. Отклонения экспериментальных точек от паспортных значений не превышают $\pm 2.0\%$ в интервале 6–15 К, $\pm 0.5\%$ в области 15–50 К и $\pm 0.2\%$ в области 50–350 К.

Термодинамические характеристики фазовых и физических переходов определяли по результатам трех последовательных серий измерений.

Дифференциальный сканирующий калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix позволяет проводить классические DSC-измерения, а также измерения удельной теплоемкости веществ в конденсированном состоянии в температурном интервале 90–1000 К с погрешностью в среднем $\pm 2\%$. Для DSC-эксперимента достаточно использовать несколько миллиграммов вещества, что дает возможность исследовать физико-химические свойства новых соединений, синтез которых в граммовых количествах весьма проблематичен.

Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по определению термодинамических характеристик плавления олова, индия, цинка, висмута, ртути, хлорида цезия, нитрата калия и бифенила. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют определять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпии переходов $\pm 1\%$. Для расчета теплоемкости проводили три последовательных измерения: базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца. В этих измерениях скорость потока аргона, начальная температура, температурная программа, скорость сканирования (нагрева), масса ампулы, положение ампулы на сенсоре сохранялись идентичными.

При измерении теплоемкости образец выдерживался при постоянной температуре в течение 30 минут в атмосфере аргона, скорость потока которого

составляла 25 мл/мин. Затем проводилось нагревание ампулы с веществом до (480–520) К со скоростью (1–5) К/мин. Измерения завершались последующим охлаждением системы. В аналогичном режиме проводились измерения базовой линии и стандартного образца (корунда).

Изотермический калориметр В-08 сконструирован ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и усовершенствован в лаборатории НИИ химии Нижегородского государственного университета. Усовершенствования касаются, главным образом, повышения точности измерений температуры, улучшения условий термостатирования и автоматизации измерений, что привело к снижению погрешности определения энтальпий сгорания веществ от 0.1% до 0.02%.

Калориметрическая бомба – самоуплотняющаяся, перевернутого типа с двумя вентилями (для впуска кислорода и выпуска газообразных продуктов сгорания). Внутренний объем бомбы $3.0 \cdot 10^{-4}$ м³. Давление кислорода в бомбе 3.04 ± 0.01 МПа. Масса калориметрического сосуда с водой во всех опытах была одинаковой с точностью до $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ кг, причем взвешивание его производили с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ кг, всегда используя один и тот же набор гирь. Температура воды в изотермической оболочке поддерживалась автоматически равной 298.15 ± 0.05 К. Мешалка приводилась в движение электромотором. Подъем температуры в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления $R(298.15 \text{ К}) = 53.46$ Ом.

Перед началом опытов по определению энергии сгорания веществ определяли энергетический эквивалент калориметра – сжиганием эталонной бензойной кислоты марки NIST 39J со значением энергии сгорания $W = 26460$ Дж/г. Надежность работы калориметра проверена сжиганием эталонной янтарной кислоты, приготовленной во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

Сжигание исследуемых терполимеров проводили совместно с парафином. При этом в предварительных опытах тщательно определили энергию его сгорания. Перед сжиганием образцы терполимеров были откачены в вакууме для удаления влаги. Во всех опытах выполняли анализ газообразных продуктов сгорания.

Методы обработки экспериментальных результатов. При изучении температурных зависимостей теплоемкости на кривых были выявлены различные фазовые и физические превращения: расстеклование аморфной части, полиморфный переход кристаллов α -формы в β -форму и плавление кристаллической части терполимеров. Их термодинамические характеристики определяли по известным методикам¹.

Для расчета стандартных термодинамических функций температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от температуры начала измерений к 0 К по уравнению Дебая. Значения $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ получали численным

¹Лебедев, Б. В. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов / Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова. – Н. Новгород: Изд-во Нижегородского ун-та, 1999. – 274 с.

интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, энергию Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ рассчитывали по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Стандартные термодинамические характеристики образования терполимеров (ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f°) из углерода в форме графита, газообразных водорода и кислорода определяли по известной методике¹.

Энтальпию сополимеризации $\Delta H_{\text{cop}}^\circ$ при $T = 298.15$ К рассчитывали исходя из значений энтальпий образования изученных терполимеров и исходных мономеров при этой температуре, при других температурах – по формуле Кирхгофа. Энтропию сополимеризации $\Delta S_{\text{cop}}^\circ$ рассчитывали по абсолютным значениям энтропий терполимера и сомономеров. Энергию Гиббса сополимеризации $\Delta G_{\text{cop}}^\circ$ рассчитывали по энтальпии и энтропии сополимеризации при заданных T и p по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Верхнюю предельную температуру сополимеризации оценивали по методу Дейнтона.

Характеристики изученных образцов. Образцы терполимеров «монооксид углерода–этилен–пропилен» с мольным содержанием пропановых фрагментов 13.3 и 23.4%, а также «монооксид углерода–этилен–бутен-1» с мольным содержанием бутановых фрагментов 10.7, 14.6, 35.0 и 46.0% были синтезированы и охарактеризованы в Институте химической физики РАН в научной группе проф. Г.П. Белова.

Структура и состав повторяющихся звеньев были подтверждены методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементным анализом. Было установлено, что третий сомономер встраивается в полимерную цепь в качестве дефектов, при этом в макромолекулах имеются два типа блоков: с относительно большим или относительно меньшим содержанием пропановых или бутановых фрагментов.

Молекулярно-массовые характеристики были определены методом гелепроникающей хроматографии: среднечисловая молекулярная масса $\bar{M}_n$ составляла $(5.0-9.2) \cdot 10^{-3}$, полидисперсность – от 1.4 до 1.7.

Биоразлагаемость исследуемых терполимеров изучали в соответствии с ГОСТ 9.049_91. Исследование показало, что терполимеры наиболее активно разрушаются грибами *Trichoderma viride* и в меньшей степени – *Penicillium chrysogenum*. Роста других видов грибов на испытуемых образцах не обнаружено.

ТГ-кривые для всех изученных образцов терполимеров имели аналогичный вид. За температуру термической деструкции T_{decomp}° ((480–500) К) принимали температуру, соответствующую потере массы образца 2%.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В главе 3 представлены результаты изучения температурных зависимостей теплоемкости, температур фазовых и физических превращений, их термодинамических характеристик, энергий сгорания, стандартных характеристик образования и синтеза терполимеров. Проанализированы и обобщены зависимости термодинамических свойств терполимеров от их состава и структуры.

На рис. 1–4 приведены типичные температурные зависимости теплоемкости изученных терполимеров.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости терполимера **СОЭП-1** (13.3 мол.% пропановых фрагментов) в интервале температур 6–500 К. Зависимость $C_p^0 = f(T)$ для терполимера **СОЭП-2** (23.4 мол.% пропановых фрагментов) имела аналогичный характер.

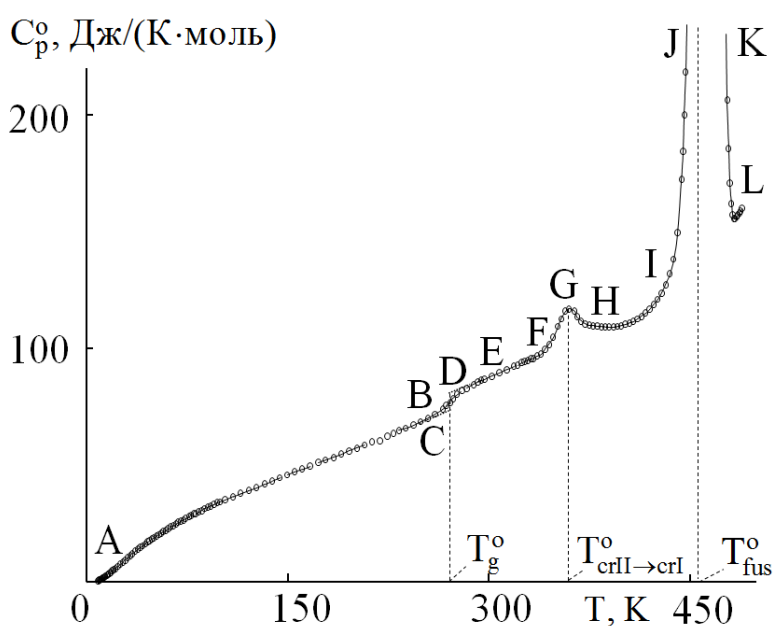


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости **СОЭП-1**: АВ — смесь кристаллической части и аморфной в стеклообразном состоянии, EI — смесь кристаллической части и аморфной в высокоэластическом состоянии; BE — интервал расстеклования; FGH — область перехода кристаллов crII в crI, IJKL — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов crI

По характеру зависимости $C_p^0 = f(T)$ **СОЭП-1** видно, что терполимер частично кристаллический, что подтверждено методом рентгенофазового анализа. В процессе повышения температуры теплоемкость **СОЭП-1** плавно возрастает в интервале 6–260 К (участок АВ), более быстрое увеличение теплоемкости в области 260–285 К связано с расстеклованием аморфной части образца (участок BE). Затем в интервале температур 340–380 К на кривой $C_p^0 = f(T)$ проявляется аномалия (участок FGH) с максимумом при 360 К. Наличие указанной аномалии связано, вероятнее всего, с переходом в этановых фрагментах кристаллов α -фазы (crII) в кристаллы β -фазы (crI), наблюдавшимся и в чередующемся сополимере **СОЭ**. Кристаллы crII и crI имеют одинаковые орторомбические кристаллические решетки, отличающиеся только параметрами, конформации макромолекул в обоих формах идентичны, но в crII карбонильные группы расположены ближе друг к другу. Эндотермический пик в области 415–485 К (уча-

сток IJKL) связан с плавлением кристаллов crI . Определенная нами степень кристалличности $\alpha \approx 60\%$. При температурах выше 500 К начиналась термическая деструкция терполимера.

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости терполимера **СОЭБ-1** (10.7 мол.% бутановых фрагментов). Для терполимера **СОЭБ-2** (14.6 мол.% бутановых фрагментов) зависимость $C_p^0 = f(T)$ имела аналогичный вид.

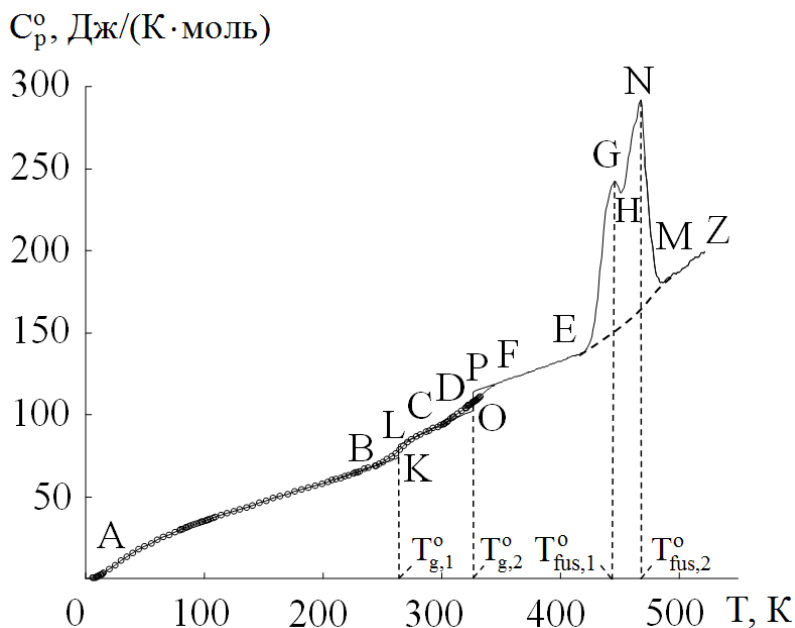


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости **СОЭБ-1**: АВ — смесь кристаллической части и аморфной в стеклообразном состоянии; PFE — смесь кристаллической части и аморфной в высокоэластическом состоянии; MZ — жидкость; BC и DF — теплоемкости в интервалах расстеклования участков макроцепей с дефектами; EGHNM — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллической части терполимера

Образец **СОЭБ-1** был частично кристаллическим, это также было подтверждено и методом рентгенофазового анализа. В процессе повышения температуры от 6 до 244 К C_p^0 плавно возрастает (участок АВ). Далее в интервалах 244–278 (участок BC) и 310–341 К (участок DF) наблюдается более резкий рост теплоемкости, связанный с расстеклованием аморфной части терполимера. Наличие двух областей расстеклования исследуемого терполимера обусловлено переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое фрагментов макромолекул с относительно большим и относительно меньшим содержанием бутановых дефектов. В интервале 420–486 К (участок кривой EGHNM) имеет место резкое возрастание теплоемкости, вызванное плавлением кристаллической части **СОЭБ-1**. Наличие двух пиков плавления также обусловлено плавлением двух блоков **СОЭБ-1** с различными степенями дефектности. В условиях нашей аппаратуры нам не удалось разделить две области плавления, была рассчитана суммарная энтальпия плавления исследуемого образца $\Delta H_{\text{fus}}^0(\alpha) = 4.30 \pm 0.09$ кДж/моль. При температурах выше 520 К происходит деструкция терполимера, что подтверждено термогравиметрическим анализом.

Несколько иначе ведут себя терполимеры с содержанием бутановых фрагментов более 30%. На рис. 3 в качестве примера представлена температурная зависимость теплоемкости $C_p^0 = f(T)$ терполимера **СОЭБ-4** (46.0 мол.% бу-

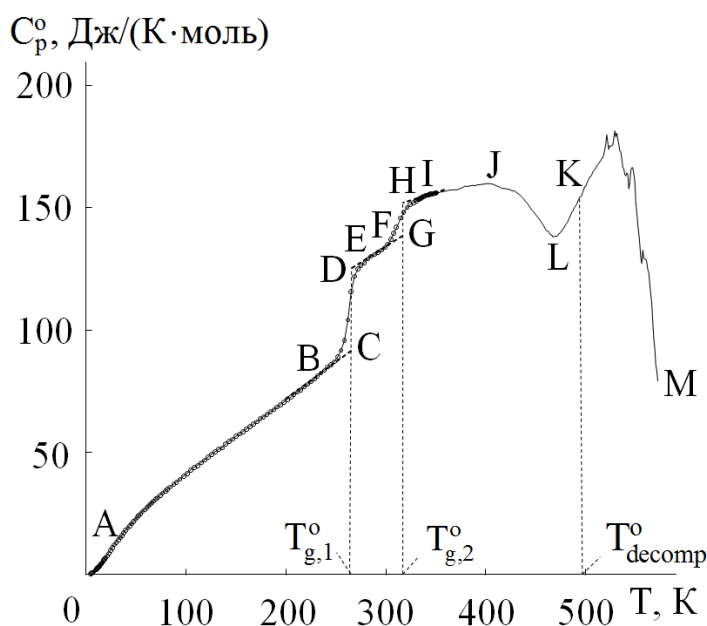


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости терполимера **СОЭБ-4**: АВ – стеклообразное состояние, И – высокоэластическое; ВЕ и FI – теплоемкость в интервалах расстеклования участков макроцепей с разной микроструктурой; JLK – кажущаяся теплоемкость в интервале кристаллизации терполимера, переходящей в плавление образовавшихся кристаллов; КМ – термическая деструкция терполимера

тановых фрагментов), зависимость для терполимера **СОЭБ-3** (35 мол.% бутановых фрагментов) имела схожий вид.

В процессе нагревания от 6 до 240 К наблюдается плавный рост C_p с увеличением температуры (участок АВ). В интервалах 240–285 К и 297–330 К (участки ВЕ и FI, соответственно) наблюдается более быстрый рост теплоемкости с увеличением температуры, что вызвано расстеклованием терполимера. Аномальное изменение теплоемкости в интервале 402–496 К (экзо-эффект, участок JLK) связано с кристаллизацией **СОЭБ-4** и начинающимся плавлением образовавшихся кристаллов, которое не заканчивается из-за начала его термической деструкции (участок КМ) при $T = 500$ К (определено методом термогравиметрии). Двойное расстеклование связано с расстеклованием двух блоков **СОЭБ-4** с различными степенями дефектности.

Для уточнения природы экзо-эффекта на кривой в области 402–496 К образец терполимера нагрели до температуры 460 К и выдержали при этой температуре в течение двух часов. После охлаждения образца (**СОЭБ-4***) до 200 К была изучена его теплоемкость до температуры термического разложения (рис. 4). Полученные данные показали, что суммарное увеличение теплоемкости отожженного **СОЭБ-4*** оказалось на 20 Дж/(К·моль) меньше, чем для **СОЭБ-4**, это согласуется с предположением о его частичной кристаллизации последнего. Затем, начиная с 466 К, кристаллическая часть **СОЭБ-4*** плавится. Определить параметры плавления не представлялось возможным из-за протекающего одновременно процесса его термического разложения.

Интересно отметить, что в интервале от 200 К до температуры начала расстеклования теплоемкости отожженного и исходного образцов совпадали в пределах погрешности измерения.

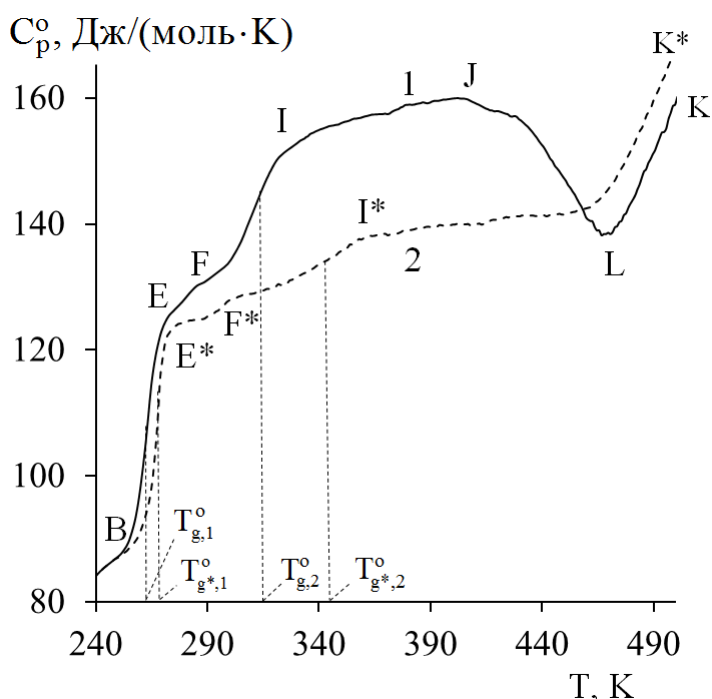


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости терполимеров: 1 – первоначально загруженного СОЭБ-4; 2 – после отжига СОЭБ-4* при $T = 460$ К

Основные зависимости термодинамических свойств терполимеров от их состава и структуры

Теплоемкость. Анализ экспериментальных значений теплоемкости показал, что терполимеры **СОЭП** в области от 6 К до температуры их термического разложения находятся в частично кристаллическом и жидком состояниях. Причем, на зависимости $C_p^o = f(T)$ наблюдаются одна область расстеклования аморфной части терполимеров, переход из одной кристаллической модификации в другую (α -фазы (сгII) в β -фазу (сгI)) и плавление кристаллической части. Интересно отметить, что если плавление **СОЭ** практически сразу заканчивается начинающимся разложением, то в случае терполимеров имеются участки, где они существуют в жидком состоянии.

Терполимеры **СОЭБ** в изученной области температур также находятся либо в частично кристаллическом и жидком состоянии, либо в аморфном состоянии. На зависимости $C_p^o = f(T)$ проявляются две области расстеклования и две области плавления, соответствующие двум блокам в терполимере с различными степенями дефектности. Согласно литературным данным в случае **СОЭБ** образуется одна кристаллическая β -фаза (сгI) для обоих блоков.

Полученные данные о зависимостях $C_p^o = f(T)$ терполимеров, а также имеющиеся в литературе данные о теплоемкости двойных сополимеров позволили построить зависимость теплоемкости при одной и той же температуре от мольного содержания третьего мономера в макромолекулах (рис. 5 и 6). В пределах погрешности измерения теплоемкости при данных температурах эти зависимости описываются линейными уравнениями.

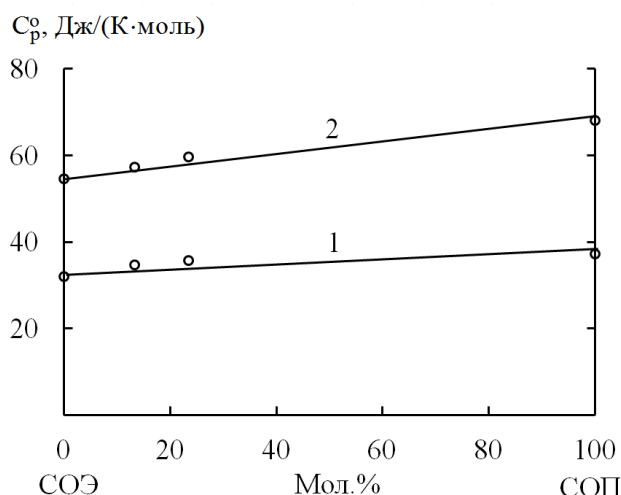


Рис. 5. Зависимость теплоемкости терполимеров **СОЭП** от содержания пропановых фрагментов при 100 (1: $C_p^\circ = 0.1292n + 55.537$) и 200 К (2: $C_p^\circ = 0.0406n + 33.551$)

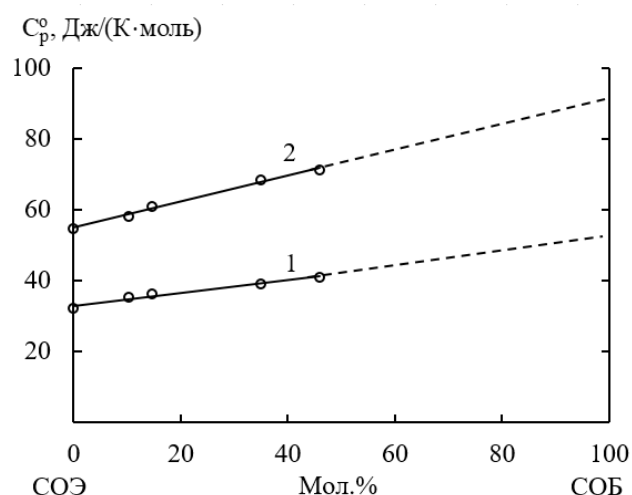


Рис. 6. Зависимость теплоемкости терполимеров **СОЭБ** от содержания бутановых фрагментов при 100 (1: $C_p^\circ = 0.3566n + 54.866$) и 200 К (2: $C_p^\circ = 0.1725n + 33.057$)

Приведенные выше линейные зависимости $C_p^\circ = f(T)$ терполимеров от их состава указывают на аддитивный вклад в пределах погрешности измерений в теплоемкость третьего сомономер, то есть при увеличении его концентрации характер межмолекулярного взаимодействия не изменяется.

Термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния изученных терполимеров и соответствующего им двойного сополимера **СОП** приведены в табл. 1.

Увеличение теплоемкости при расстекловании частично кристаллических терполимеров меньше, чем полностью аморфного двойного сополимера **СОП**. Анализ данных (табл. 1) показал отсутствие симбатной зависимости температуры стеклования от содержания пропановых фрагментов в цепи терполимера, что связано с различной степенью кристалличности **СОЭП-1** ($\alpha \approx 62\%$) и **СОЭП-2** ($\alpha \approx 15\%$): при высокой степени кристалличности затрудняется расстеклование аморфной части терполимера (имеет место ее «армирование»), поэтому $T_g^\circ(\text{СОЭП-1})$ выше $T_g^\circ(\text{СОЭП-2})$. В случае терполимеров **СОЭБ** с ростом концентрации бутановых фрагментов степень кристалличности уменьшается. Наличие двух областей расстеклования терполимеров **СОЭБ** объяснено, как говорилось выше переходом макроцепей терполимеров с двумя различными степенями дефектности из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Значение $T_{g,1}^\circ$ терполимеров **СОЭБ** с ростом содержания бутановых фрагментов остается неизменным в пределах погрешности определения, в то время как $T_{g,2}^\circ$ уменьшается.

Таблица 1. Термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния изученных терполимеров и СОП

Образец	ΔT_g^0 , К	$T_g^0 \pm 1$, К	$\Delta C_p^0(T_g^0)$	S_{conf}^0
			Дж/(К·моль)	
СОЭП-1	260–285	273	10	3
СОЭП-2	248–282	265	17	4
СОЭБ-1	244–278	264	8	5
	310–341	327	11	
СОЭБ-2	247–282	263	14	6
	303–335	317	11	
СОЭБ-3	249–284	265	30	10
	297–324	313	14	
СОЭБ-3*	245–280	264	20	6
	297–348	325	5	
СОЭБ-4	240–285	263	34	13
	297–330	311	17	
СОЭБ-4*	247–276	264	25	8
	310–370	335	6	
СОП**	255–340	280	46	12

** – литературные данные.

Термодинамические характеристики перехода кристаллов α -формы в β -форму для терполимеров монооксида углерода с этиленом и пропиленом представлены в табл. 2. Исходя из литературных данных, полиморфные фазы $crII$ и crI со- и терполимеров имеют одинаковые (орторомбические) кристаллические решетки, отличающиеся только параметрами. Конформации макромолекул **СОЭП-1** и **СОЭП-2** в кристаллах $crII$ и crI идентичны, однако в кристаллах $crII$ карбонильные группы расположены ближе друг к другу, чем в кристаллах crI .

Таблица 2. Термодинамические характеристики перехода кристаллов $crII \rightarrow crI$ для изученных терполимеров и сополимера «монооксид углерода–этилен»

Образец	$\Delta T_{crII \rightarrow crI}^0$, К	$T_{crII \rightarrow crI}^0 \pm 1$, К	$\Delta H_{crII \rightarrow crI}^0$, Дж/моль	$\Delta S_{crII \rightarrow crI}^0$, Дж/(К·моль)
СОЭП-1	340–380	360	275	0.764
СОЭП-2	323–374	356	622	1.80
СОЭ**	330–460	400	1260	3.15

Термодинамические параметры плавления терполимеров приведены в табл. 3. Температура, энтальпия и энтропия плавления кристаллов **СОЭП-1** выше чем **СОЭП-2**, что связано с большей степенью кристалличности изученного нами **СОЭП-1**.

Таблица 3. Стандартные термодинамические параметры плавления изученных терполимеров и соответствующих им двойных сополимеров

Образец	$\Delta T_{\text{fus}}^{\circ}$, К	$T_{\text{fus}}^{\circ} \pm 1$, К	$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{fus}}^{\circ}$, Дж/(К·моль)	α , %
СОЭ**	500–570	507	7.79±0.08	15.4±0.15	100
СОЭП-1	415–485	455	4.82±0.09	10.60±0.20	62
СОЭП-2	406–448	421	1.16±0.06	2.80±0.14	15
СОП**	290–410	364	8.30±0.08	22.8±0.23	0
СОЭБ-1	420–452	448	4.30±0.09	9.60±0.20	50
	452–486	468			
СОЭБ-2	414–438	426	1.56±0.07	3.60±0.15	20
	438–454	441			
СОЭБ-3	375–413	408	—	—	14
	413–462	421			

Плавление **СОЭБ** для образцов с содержанием бутановых звеньев 10.7 и 14.6 мол.% протекает в два этапа и связано с двумя блоками кристаллов в изучаемых образцах.

С увеличением содержания третьего сомономера значение степени кристалличности понижается, следовательно, понижаются и температура, суммарные значения энтальпии и энтропии плавления.

Стандартные термодинамические функции были рассчитаны в широком интервале температур и представлены в табл. 4 в расчете на моль повторяющегося мономерного звена при $T = 298.15$ К.

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции терполимеров в расчете на моль повторяющегося мономерного звена; $T = 298.15$ К.

Образец	ФС*	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль	$S^{\circ}(T)$, Дж/(К·моль)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$, кДж/моль
СОЭП-1	p.cr	87.36	13.32	93.56	14.57
СОЭП-2	p.cr	100.6	14.24	95.03	15.29
СОЭБ-1	p.cr	93.16	13.72	97.89	15.47
СОЭБ-2	p.cr	103.6	14.56	103.8	16.39
СОЭБ-3	p.cr	125.3	16.40	117.9	18.75
СОЭБ-4	a	132.4	17.38	126.6	20.37
СОЭ	cr	79.53	12.44	84.14	12.35
СОП	cr	96.15	15.21	101.9	15.17
	h.e	140.3	16.00	116.7	18.79

*ФС – физическое состояние.

Полученные данные позволили построить зависимости стандартных термодинамических функций ($H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$) от мольного содержания третьего компонента. Эти зависимости, как и в случае теплоемкости, имеют линейный характер, в качестве примера эти уравнения для температур 100 и 200 К приведены в (табл. 5).

Таблица 5. Изотермы зависимостей стандартных термодинамических функций терполимеров **СОЭП** и **СОЭБ** при температурах 100 К и 200 К

Терполимер	Т, К	$H^\circ(T) - H^\circ(0) = f(n)$	$S^\circ(T) = f(n)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = f(n)$
СОЭП	100	$0.0015n + 1.7459$	$0.156n + 31.141$	$0.0141n + 1.3682$
	200	$0.0100n + 6.2134$	$0.212n + 61.234$	$0.0324n + 6.0334$
СОЭБ	100	$0.0088n + 1.7185$	$0.4361n + 31.256$	$0.0348n + 1.4065$
	200	$0.0356n + 6.1394$	$0.6144n + 61.026$	$0.0873n + 6.0659$

Полученные зависимости дают возможность рассчитать энтальпии, энтропии и энергии Гиббса нагревания терполимеров других составов при 100 и 200 К.

Стандартные термодинамические параметры образования при $T = 298.15$ К приведены в табл. 6. Значение энергии Гиббса образования для всех изученных соединений является большой отрицательной величиной, что говорит о термодинамической стабильности терполимеров по отношению к простым веществам. Полученные данные позволили построить зависимости стандартной энтальпии сгорания, а также энтальпии, энтропии и энергий Гиббса образования от состава терполимеров.

Таблица 6. Энтальпия сгорания и стандартные термодинамические характеристики образования изученных терполимеров; $T = 298.15$ К.

Образец	ФС	$-\Delta H_c^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/(К·моль)	$-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль
СОЭ**	cr	1524.6 ± 1.2	227.6 ± 1.2	296.6 ± 0.5	139.2 ± 1.7
СОЭП-1	p.cr	1616.9 ± 2.4	225.7 ± 2.4	307.5 ± 0.7	134.6 ± 2.7
СОЭП-2	p.cr	1704.2 ± 2.4	221.7 ± 2.4	313.9 ± 0.7	128.1 ± 2.7
СОП**	cr	2191.8 ± 1.0	239.7 ± 1.0	415.0 ± 1.0	116.0 ± 1.2
	h.e	2197.5 ± 1.0	234.0 ± 1.0	400.3 ± 1.0	114.7 ± 1.0
СОЭБ-1	p.cr	1690.4 ± 1.2	207.3 ± 1.2	322.7 ± 0.5	111.0 ± 1.7
СОЭБ-2	p.cr	1738.2 ± 1.2	211.0 ± 1.2	322.5 ± 0.5	114.8 ± 1.7
СОЭБ-4	a	2115.8 ± 2.9	261.5 ± 2.9	392.4 ± 0.5	144.5 ± 3.4

На рис. 7 и 8 приведены зависимости энтальпии сгорания ΔH_c° терполимеров **СОЭП** и **СОЭБ** от содержания пропановых или бутановых фрагментов. С погрешностью 0.5% для **СОЭП** и 0.4% для **СОЭБ** эти зависимости описываются уравнениями прямых линий.

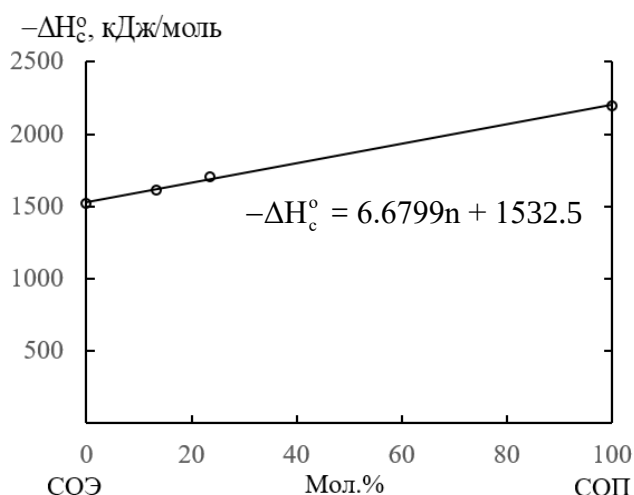


Рис. 7. Зависимость энтальпии сгорания терполимеров **СОЭП** от содержания пропановых фрагментов

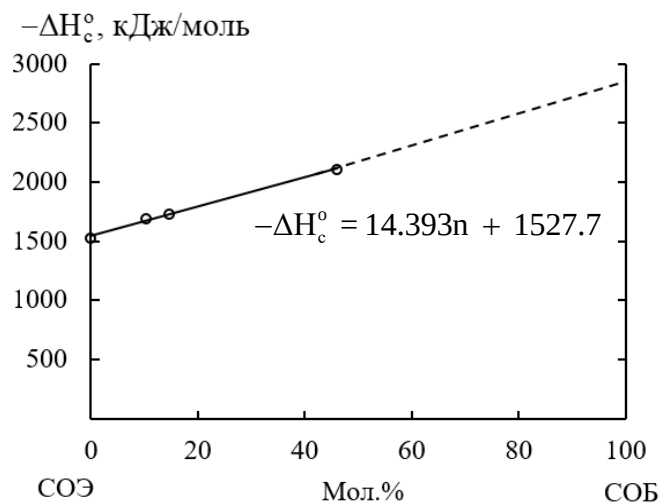


Рис. 8. Зависимость энтальпии сгорания терполимеров **СОЭБ** от содержания бутановых фрагментов

С увеличением числа углеродных атомов в повторяющемся мономерном звене терполимера абсолютное значение энтальпии сгорания возрастает.

На рис. 9 и 10 представлены зависимости энтальпии образования терполимеров **СОЭП** и **СОЭБ** от содержания пропановых или бутановых фрагментов.

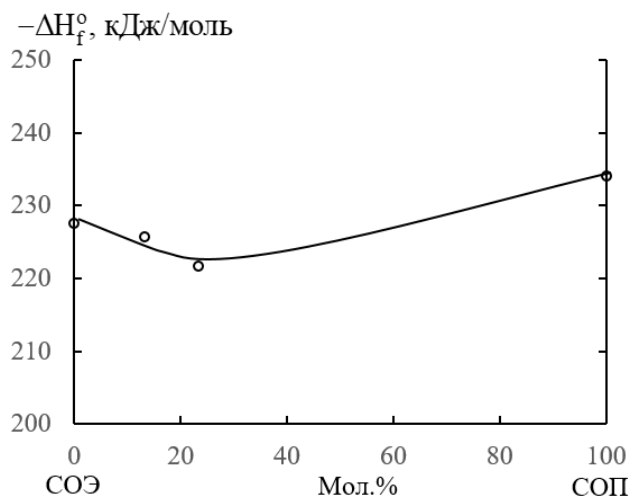


Рис. 9. Зависимость энтальпии образования терполимеров **СОЭП** от содержания пропановых фрагментов

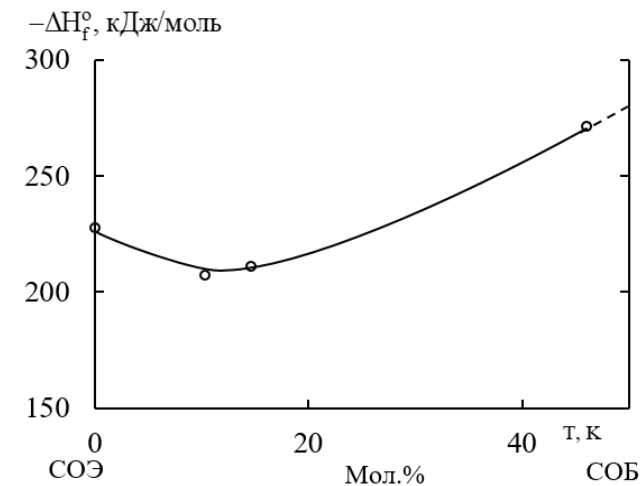


Рис. 10. Зависимость энтальпии образования терполимеров **СОЭБ** от содержания бутановых фрагментов

Как в случае терполимеров **СОЭП**, так и в случае **СОЭБ**, зависимость ΔH_f° от содержания третьего мономера имеет более сложный характер, связан-

ный с различиями в строении макромолекул и, как следствие, с разным взаимодействием в них.

На рис. 11 и 12 приведены изотермы зависимостей энтропии образования **СОЭП** и **СОЭБ** от содержания пропановых или бутановых фрагментов. Обе зависимости с погрешностью 1.5% хорошо описываются линейными зависимостями.

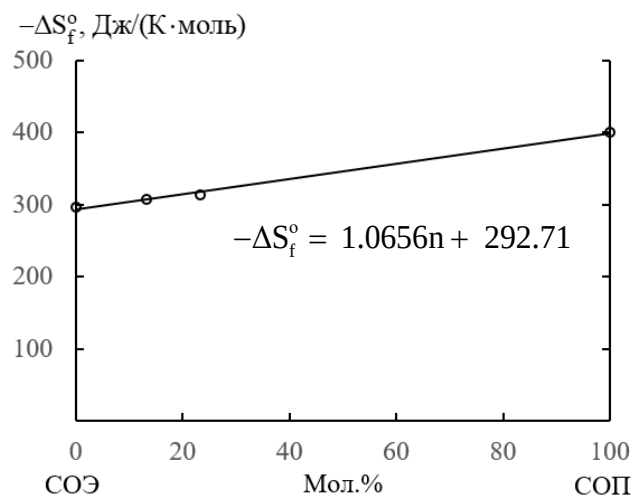


Рис. 11. Зависимость энтропии образования терполимеров **СОЭП** от содержания пропановых фрагментов

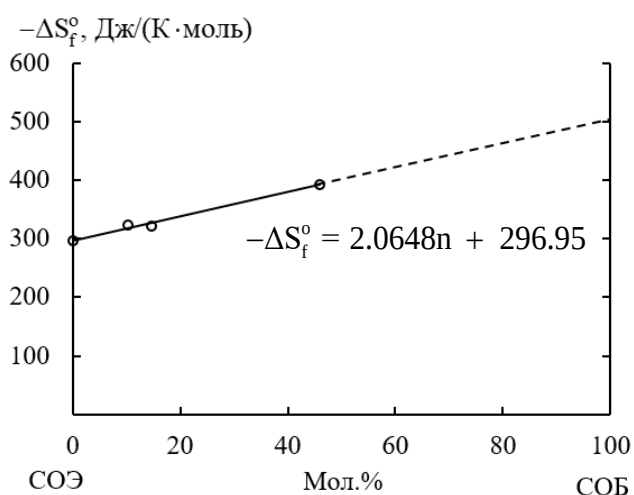


Рис. 12. Зависимость энтропии образования терполимеров **СОЭБ** от содержания бутановых фрагментов

Термодинамические параметры синтеза пяти изученных терполимеров (**СОЭП-1**, **СОЭП-2**, **СОЭБ-1**, **СОЭБ-2** и **СОЭБ-4**) были рассчитаны в широкой области температур. В качестве примера в табл. 7 представлены значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса процессов синтеза указанных полимеров, исходя из монооксида углерода, этилена, а также пропилена или бутена-1, при $T = 298.15$ и стандартном давлении, в ней также приведены значения этих величин и для соответствующих сополимеров **СОЭ** и **СОП**.

Таблица 7. Термодинамические параметры синтеза терполимеров, а также соответствующих им двойных сополимеров; $T = 298.15$ К; $p^0 = 0.1$ МПа

Образец	ФС	$-\Delta H_{\text{сop}}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{сop}}^0$, Дж/(К·моль)	$-\Delta G_{\text{сop}}^0$, кДж/моль
СОЭП-1	p.cr	163	322	67
СОЭП-2	p.cr	156	321	60
СОЭ**	cr	171	325	74
СОП**	cr	150	356	41
	h.e	144	341	39
СОЭБ-1	p.cr	143	316	49
СОЭБ-2	p.cr	135	317	45
СОЭБ-4	a	179	323	83

Энтальпии синтеза определяются, в основном, разницей энергий разрывающихся связей в исходных веществах и образующихся связей в терполимерах, разницей энтальпий межмолекулярного взаимодействия в терполимерах и в исходных системах и разными физическими состояниями реагентов. Как и следовало ожидать, основной вклад в энергию Гиббса процессов при низких температурах вносит энтальпийная составляющая, вклад энтропийного фактора мал. При повышении температуры его влияние на значение $\Delta G_{\text{сop}}^{\circ}$ значительно увеличивается. Значения энтропии синтеза практически не зависят от состава терполимеров в пределах рядов **СОЭП** и **СОЭБ**.

На рис. 13 и 14 представлены зависимости энтальпии и энергии Гиббса синтеза терполимеров **СОЭП** и **СОЭБ** от содержания пропановых или бутановых фрагментов при $T = 298.15 \text{ K}$.

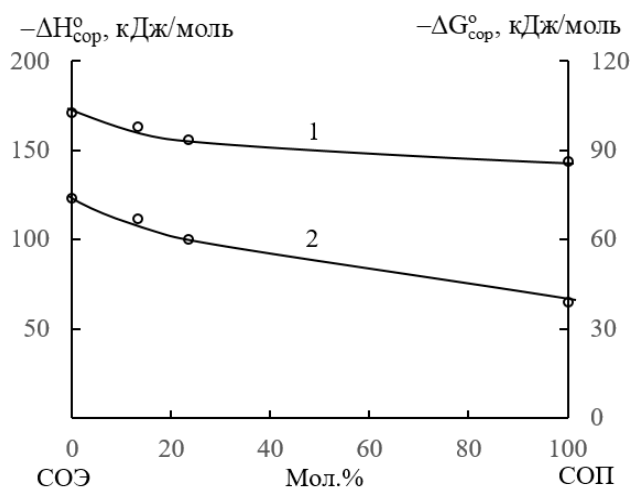


Рис. 13. Зависимость энтальпии (1) и энергии Гиббса (2) синтеза терполимера «монооксид углерода-этилен-пропилен» от содержания пропановых фрагментов при $T = 298.15 \text{ K}$

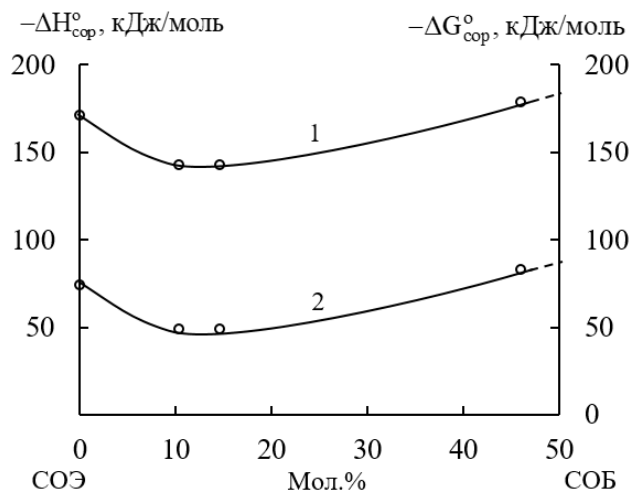


Рис. 14. Зависимость энтальпии (1) и энергии Гиббса (2) синтеза терполимера «монооксид углерода-этилен-бутен-1» от содержания бутановых фрагментов при $T = 298.15 \text{ K}$

Так же, как и в случае ΔH_f° , зависимости $\Delta G_{\text{сop}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{сop}}^{\circ}$ от концентрации пропановых или бутановых фрагментов отклоняются от линейной. Вероятнее всего это связано с различиями в строении макромолекул, в частности, с образованием подобных водородным связей между макромолекулами терполимера за счет взаимодействий между атомом кислорода $-\text{CO}-$ группы одной макромолекулы с атомом водорода в пропильном фрагменте другой макромолекулы, что приводит к разным межмолекулярным взаимодействиям.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости шести образцов терполимеров на основе монооксида углерода, этилена, а также пропилена или бутена-1 в области температур 6–(350–570) K.

2. В указанной области температур выявлены фазовые и физические превращения: для всех терполимеров – расстеклование аморфной части и плавление кристаллической части, для **СОЭП** – полиморфный переход кристаллов из α -формы в β -форму; определены и проанализированы их термодинамические характеристики.

3. Показано, что терполимеры **СОЭБ** и **СОЭП** имеют, соответственно, два и одно расстеклование. Установлено, что температура стеклования **СОЭП** уменьшается с ростом содержания пропиленовых звеньев; в случае терполимеров **СОЭБ** температура первого расстеклования не зависит от концентрации бутановых фрагментов, а температура второго – уменьшается с повышением концентрации. Степень кристалличности изученных терполимеров уменьшается с ростом концентрации третьего сомономера.

4. Получен комплекс стандартных термодинамических функций терполимеров: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ в области от $T \rightarrow 0$ до (320–520) К. Установлены линейные зависимости энтропии, энтальпии и энергии Гиббса нагревания терполимеров от содержания третьего сомономера, позволяющие прогнозировать соответствующее свойство для других составов.

5. Методом калориметрии сгорания определены энергии сгорания терполимеров, на основании которых получен массив данных, включающий энтальпии сгорания ΔH_c° и стандартные термодинамические параметры образования ($\Delta H_f^\circ, \Delta S_f^\circ, \Delta G_f^\circ$) при температуре 298.15 К. Установлено, что абсолютные значения энтальпии сгорания, а также энтропии образования терполимеров линейно возрастают с увеличением содержания пропановых или бутановых фрагментов.

6. Получен комплекс термодинамических характеристик синтеза терполимеров в области от $T \rightarrow 0$ до (350–450) К. Построены зависимости энтальпии и энергии Гиббса синтеза терполимеров от содержания третьего сомономера. Установлено, что энтропия сополимеризации практически не зависит от содержания пропановых или бутановых фрагментов. Равновесие сополимеризации практически полностью сдвинуто в сторону образования терполимеров. Изменение энтальпии и энергии Гиббса сополимеризации от содержания третьего сомономера имеет характер, отличный от линейного.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Смирнова, Н. Н. Термодинамика чередующегося сополимера монооксид углерода–этилен–пропилен в области от $T \rightarrow 0$ 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. 365–372.
2. 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. 1451–1459.
3. **Aphonin, P. D.** Calorimetric study of polyketone formed from carbon monoxide, ethylene and butene-1 / **P. D. Aphonin**, N. N. Smirnova, A. V. Markin, G. P. Be-

lov, O. N. Golodkov, O. N. Smirnova, Yu. A. Rybakova // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2016. – V. 8. – № 2. – P. 29–39.

4. **Aphonin, P. D.** Thermochemical characteristics of poly(olefins)ketones, based on carbon monoxide, ethylene and butene-1 / **P. D. Aphonin**, N. N. Smirnova, A. V. Markin, G. P. Belov, O. N. Golodkov, V. N. Larina // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. – 2016. – V. 8. – № 4. – P. 45–51.

5. **Афонин, П. Д.** Термодинамика тройного сополимера монооксида углерода с этиленом и бутеном-1 в температурном интервале $T \rightarrow 0$ до 500 К / **П. Д. Афонин**, Н. Н. Смирнова, О. Н. Голодков // XIV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14): Тезисы. – 2014. – Казань. – С. 124–125.

6. **Aphonin, P. D.** Calorimetric study of the copolymer of carbon monoxide–ethylene–butene-1 over the range from $T \rightarrow 0$ to 500 K / **P. D. Aphonin**, N. N. Smirnova, A. V. Markin, L. Ya. Tsvetkova, O. N. Golodkov, Belov G. P. // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia-2015 (RCCT-2015): Abstracts. – 2015. – Nizhni Novgorod. – P. 77.

7. **Афонин, П. Д.** Термодинамические характеристики поли(олефин)кетона в температурном интервале от $T \rightarrow 0$ до 500 К / **П. Д. Афонин**, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин // XX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: Тезисы. – 2015. – Нижний Новгород. – С. 73.

8. **Aphonin, P. D.** Chemical thermodynamics of polyketone obtained by copolymerization of carbon monoxide, ethylene and butene-1 / **P. D. Aphonin**, N. N. Smirnova, G. P. Belov, O. N. Golodkov // «Modern problems of polymer science», 11th International Saint-Petersburg Young Scientists Conference: Abstracts. – 2015. – Saint-Petersburg. – P. 120.

9. **Aphonin, P. D.** The dependence of the thermodynamic properties of carbon monoxide copolymers with ethylene and 1-butene from content of butane fragments / **P. D. Aphonin**, N. N. Smirnova, A. V. Markin, O. N. Golodkov, G. P. Belov // XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2016): Abstracts. – 2016. – Saint-Petersburg. – P. 540–543.

10. **Aphonin, P. D.** Dependences of thermodynamic properties of poly(olefin)ketones on the mole fraction of butane fragments / **P. D. Aphonin**, N. N. Smirnova, A. V. Markin, G. P. Belov, O. N. Golodkov // «Modern problems of polymer science», 12th International Saint-Petersburg Young Scientists Conference: Abstracts. – 2016. – Saint-Petersburg. – P. 98.

11. **Афонин, П. Д.** Исследование термодинамических свойств поли(олефин)кетона на основе монооксида углерода, этилена и бутена-1 / **П. Д. Афонин**, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин // XXI Нижегородская сессия молодых ученых. Естественные, математические науки: Тезисы. – 2016. – Нижний Новгород. – С. 41

12. **Афонин, П. Д.** Химическая термодинамика терполимеров монооксида углерода и α -олефинов / **П. Д. Афонин**, Н. Н. Смирнова // XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): Тезисы. – 2018. – Нижний Новгород. – С. 377.