

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ(ОЛЕФИН)КЕТОНА НА ОСНОВЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, ЭТИЛЕНА И БУТЕНА-1

П.Д. Афонин¹, Н.Н. Смирнова¹, А.В. Маркин¹,
Г.П. Белов², О.Н. Голодков², В.Н. Ларина¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка

Методом калориметрии сгорания определена энергия сгорания тройного сополимера монооксид углерода-этилен-бутен-1 с содержанием бутановых фрагментов 14,6 мол. %, рассчитаны энтальпия сгорания и стандартные термодинамические параметры образования при температуре 298,15 К. По полученным, а также литературным данным рассчитаны стандартные термодинамические параметры синтеза сополимера в области температур от $T \rightarrow 0$ до 400 К.

Ключевые слова: тройной сополимер, энергия сгорания, термодинамические параметры образования, термодинамические параметры сополимеризации.

Введение

Поликетоны – класс полимерных материалов, одним из способов получения которых является сополимеризация монооксида углерода с различными олефинами [1]. Эти полимеры обладают рядом ценных свойств и находят своё применение в различных областях промышленности [2]. Так, благодаря высокой термостабильности, химической стойкости и биоразлагаемости из поликетонов изготавливают пищевую упаковку, защитные покрытия для химических контейнеров, труб, шлангов [1]. Из поликетонов изготавливают высокопрочные волокна, сохраняющие свои свойства даже при высоких температурах [3]. Низкий коэффициент трения и сравнительно низкий удельный вес позволяют использовать поликетоны в электротехнике, машино- и приборостроении. Низкая газопроницаемость и стойкость к УФ- и γ -излучениям позволяет изготавливать из поликетонов детали медицинских принадлежностей.

В предыдущих работах нами были исследованы термодинамические свойства двойных чередующихся сополимеров (1 : 1) монооксида углерода с этиленом (СОЭ), пропиленом (СОП), рядом циклодиенов [4–9], а также образцы тройных сополимеров монооксид углерода–этилен–пропилен (мольная доля звеньев пропилена до 30 %) [10], монооксид углерода–этилен–бутен-1 (СОЭБ-1) (мольная доля бутановых фрагментов 10,7 %) [11] и температурная зависимость теплоёмкости сополимера монооксид углерода–этилен–бутен-1 (СОЭБ-2) (мольная доля бутановых фрагментов 14,6 %) [12]. Данная работа является продолжением исследований тройных сополимеров.

Целью данной работы является калориметрическое определение энергии сгорания образца поли(олефин)кетона на основе монооксида углерода, этилена и бутена-1, с содержанием бутановых фрагментов 14,6 мол. %, расчёт энтальпии сгорания и стандартных термодинамических параметров образования при $T = 298,15$ К, а также расчёт стандартных термодинамических параметров синтеза сополимера в широком интервале температур.

Экспериментальная часть

Характеристика образца. Образец изученного в настоящей работе тройного сополимера монооксид углерода–этилен–бутен-1 (СОЭБ-2) был синтезирован и охарактеризован в Институте проблем химической физики РАН, в научной группе профессора Г.П. Белова. Методика синтеза сополимера описана в работе [13].

Молекулярно-массовые характеристики были получены методом гель-проникающей хроматографии [12] при $T = 313$ К на жидкостном хроматографе Waters GPCV-2000: $M_n = 8000$, $M_w = 11200$, $M_p = 7100$, показатель полидисперсности – 1,4.

Биоразлагаемость **СОЭБ-2** изучали по методике [14]. Результаты подробно описаны в работе [12]. Было установлено, что сополимер наиболее активно разрушается такими видами грибов, как *Trichoderma viride* и *Penicillium chrysogenum* (степень развития грибов 5 баллов по шести-балльной шкале [14]).

Структура и состав повторяющихся звеньев **СОЭБ-2** были доказаны методом ЯМР спектроскопии на ^1H и ^{13}C [12]. Было показано, что в макромолекуле имеются протяжённые фрагменты $(-\text{этан}-\text{CO}-)_n$, а также менее протяжённые $(-\text{бутан}-\text{CO}-)_m$. Мольная доля бутановых звеньев составляет 14,6 % от общего числа мономерных звеньев. Брутто формула $\text{C}_{3,29}\text{H}_{4,58}\text{O}$, молекулярная масса мономерного звена $M = 60,1605$ г/моль.

Термическая устойчивость образца **СОЭБ-2** была изучена с использованием термомикровесов TG-209 F1 производства фирмы Netzsch Gerätebau (Германия). Было показано, что в инертной среде образец устойчив до температуры 520 К.

Аппаратура и методики измерений. Для измерения энергии сгорания использован калориметр В-08МА с изотермической бомбой и статической оболочкой. Конструкция калориметра аналогична описанной в работе [15]. С целью повышения точности авторами работы [16] были выполнены усовершенствования, которые позволили получать результаты измерений с погрешностью 0,02 %. Методика проведения опытов по измерению энергии сгорания принципиально не отличается от описанной в работах [16, 17]. Давление кислорода в бомбе составляло $2,5 \cdot 10^6$ Па. Используемый в опытах кислород по данным хроматографического анализа содержал в качестве примесей 0,8 мол. % азота, 0,002 мол. % оксида и диоксида углерода, 0,001 мол. % углеводов.

Энергетический эквивалент калориметра $W = 14805 \pm 3$ Дж/К (средний результат 10 опытов) определяли путём сжигания эталонной бензойной кислоты марки К-1 ($-\Delta U_c = 26460$ Дж/г при взвешивании на воздухе). Значение энергии сгорания эталонной янтарной кислоты, полученное при поверке, соответствовало паспортному с погрешностью 0,02 %.

Энергию сгорания **СОЭБ-2** определяли в шести опытах. Сжигание производили тонкостенном кварцевом тигле, в качестве вспомогательного вещества использовали расплавленный парафин, наличие которого, с одной стороны, обеспечивало стандартный подъем температуры в опытах, с другой – создавало условия для полного окисления исходной навески. Для поджига образца использовали хлопчатобумажную нить. Массы образца сополимера составляли 0,24519 – 0,30698 г. Газообразные продукты сгорания после каждого опыта анализировались на содержание CO_2 , по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Полноту сгорания вещества определяли по отсутствию CO в продуктах сгорания путём пропускания их через специальные индикаторные трубки. В пределах погрешности анализа ($5 \cdot 10^{-6}$ г) монооксид углерода не был обнаружен. Визуальный осмотр поверхности бомбы не обнаружил никаких следов неполного сгорания вещества.

Обсуждение полученных результатов

Энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования. В табл. 1 приведены экспериментальные данные шести опытов по сжиганию образца сополимера **СОЭБ-2**. Среднее значение энергии сгорания образца сополимера составило $-\Delta \bar{U}_c = 1737,4 \pm 1,2$ кДж/моль. При расчёте учитывали соответствующие поправки на энергии сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, а также энергию образования раствора азотной кислоты. Удвоенное среднеквадратичное отклонение S_x , рассчитанное по формуле

$$S_x = 2 \sqrt{\frac{\sum x^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (1)$$

составило 0,070 %. Здесь x – отклонение каждого результата от среднего: $x = (\Delta U_{c,i} - \Delta \bar{U}_c)$, n – число опытов.

Таблица 1

Данные опытов по сжиганию частично кристаллического сополимера СОЭБ-2

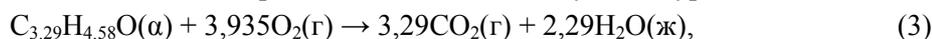
Значения	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
$m_{в-ва}$, Г	0,24519	0,26035	0,30698	0,29144	0,25341	0,29062
$m_{пар}$, Г	0,46586	0,52071	0,57601	0,55956	0,50429	0,54346
$m_{х.б.н}$, Г	0,00201	0,00238	0,00195	0,00206	0,00209	0,00203
W , Дж/К	14805±3	14805±3	14805±3	14805±3	14805±3	14805±3
$\Delta T + \Delta(\Delta T)$, К	1,95137	2,15466	2,42039	2,33853	2,08929	2,28511
$-\Delta U_c$, Дж	28,890,0	31899,7	35833,8	34621,9	30932,1	33831,0
$-\Delta U_{c пар}$, Дж	21776,0	24339,9	26924,8	26155,9	23572,3	25403,3
$-\Delta U_{c х.б.н}$, Дж	33,6	39,8	32,6	34,5	34,9	34,0
$-\Delta U_f(\text{HNO}_3)$, Дж	5,27	9,08	4,69	5,27	5,02	4,81
$\frac{m^3 \text{CO}_2}{m^B \text{CO}_2} \cdot 100\%$	99,96	99,97	100,02	100,03	100,02	99,97
$-\Delta U_c$, Дж/г	28855,7	28849,3	28900,0	28912,4	28885,5	28865,5

Для приведения величины энергии сгорания к стандартным условиям использовали поправку Уошберна [18]:

$$\pi = \frac{0,30 \cdot P \cdot a}{\Delta U_c} \left(-1 + 1,1 \left(\frac{b-2c}{4a} \right) - \frac{2}{20} \right). \quad (2)$$

Здесь P – начальное давление кислорода в бомбе, ΔU_c – энергия сгорания, a , b и c – индексы в брутто-формуле сжигаемого вещества. Исходя из полученной величины поправки $\pi = -0,042\%$, энергия сгорания $-\Delta U_c^0$ составила $1736,6 \pm 1,2$ кДж/моль.

Принимали, что протекающий в бомбе процесс описывается следующим уравнением:

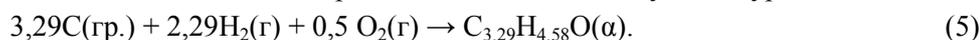


где α – степень кристалличности, г – газ, ж – жидкость.

Исходя из полученного значения энергии сгорания сополимера СОЭБ-2, была рассчитана стандартная энтальпия сгорания $-\Delta H_c^0$. Расчёт производили с учётом поправки на изменение числа моль газообразного вещества $\Delta n = -0,645$ моль:

$$-\Delta H_c^0(T) = -\Delta U_c^0 + \Delta nRT. \quad (4)$$

По величине энтальпии сгорания $-\Delta H_c^0$, а также литературным данным об энтальпиях образования газообразного CO_2 и жидкой воды [19], а также абсолютным значениям энтропии $\text{C}(\text{гр.})$ [20], $\text{H}_2(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$ [21] и энтропии СОЭБ-2 [12], были рассчитаны стандартные энтальпия $-\Delta H_f^0$ и энтропия $-\Delta S_f^0$ образования при $T = 298,15$ К. Энергию Гиббса $-\Delta G_f^0$ образования рассчитали по уравнению Гиббса – Геймгольца. Процесс описывается следующим уравнением



Полученные значения представлены в табл. 2. В таблице для сравнения также приведены ΔU_c^0 , ΔH_c^0 , ΔH_f^0 , ΔS_f^0 и ΔG_f^0 для изученного ранее образца СОЭБ-1.

Таблица 2

Энтальпия сгорания и стандартные термодинамические параметры образования СОЭБ-1 и СОЭБ-2 при $T = 298,15$ К

Сополи- мер	$-\Delta U_c^0$, кДж/моль	$-\Delta H_c^0$, кДж/моль	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	$-\Delta S_f^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
СОЭБ-1	$1690,4 \pm 1,2$	$1690,4 \pm 1,2$	$207,3 \pm 1,2$	$322,7 \pm 0,5$	$111,0 \pm 1,7$
СОЭБ-2	$1736,6 \pm 1,2$	$1738,2 \pm 1,2$	$211,0 \pm 1,2$	$322,5 \pm 0,5$	$114,8 \pm 1,7$

Термодинамические характеристики сополимеризации монооксида углерода с этиленом и бутеном-1. Полученные выше данные были использованы для расчёта стандартных термодинамических характеристик сополимеризации монооксида углерода, этилена и бутена-1 при $T = 298,15$ К. Необходимые для расчётов данные об энтальпиях образования, абсолютных значениях энтропии, температурах и теплотах фазовых превращений монооксида углерода, этилена и бутена-1 взяты из [19, 20, 22–24]. Для расчёта термодинамических параметров сополимеризации при других температурах использовали формулу Кирхгофа. Принимали, что процесс описывается следующим уравнением:



Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчитанные термодинамические характеристики синтеза сополимера СОЭБ-2 ($p = 0,1$ МПа)

T, К	Физическое состояние				$-\Delta H_{cop}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{cop}^0$, Дж/(К·моль)	$-\Delta G_{cop}^0$, кДж/моль
	CO	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈	Соп.			
50	cr	cr	cr	p.cr	111	29	110
100	gas	cr	l	p.cr	114	177	96
150	gas	gas	l	p.cr	121	230	86
200	gas	gas	gas	p.cr	135	307	74
298,15	gas	gas	gas	p.cr	143	314	49
300	gas	gas	gas	p.cr	143	318	48
400	gas	gas	gas	h.e	149	307	26

Значения энергии Гиббса сополимеризации ΔG_f^0 отрицательны практически во всей температурной области. Исходя из этого можно заключить, что процесс термодинамически разрешён при $T < 400$ К и практически полностью сдвинут в сторону образования продуктов.

Полученные величины являются справочными величинами и могут быть использованы при разработке и проектировании процессов синтеза этого сополимера.

Литература

1. Белов, Г.П. Поликетоны – чередующиеся сополимеры монооксида углерода / Г.П. Белов, Е.В. Новикова // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 3. – С. 292–319.
2. Zehetmaier, P.C. Functionalization of aliphatic polyketones / P.C. Zehetmaier, S.I. Vagin, B. Rieger // MRS Bulletin. – 2013. – V. 38. – P. 239–243. DOI: 10.1557/mrs.2013.49.
3. Lommerts, B.J. Structure development in polyketone and polyalcohol fibres: Ph.D. thesis / B.J. Lommerts. – University of Groningen, 1994. – 139 p.
4. Термодинамика альтернантного сополимера этилена и монооксида углерода в области 0–600 К / Б.В. Лебедев, К.Б. Жогова, Я.В. Денисова, Г.П. Белов и др. // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 1998. – № 2. – С. 284–288.
5. Термодинамика чередующегося сополимера пропилена и СО в области 0–550 К / Б.В. Лебедев, А.В. Цветкова, Н.Н. Смирнова, Г.П. Белов и др. // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 1999. – № 8. – С. 1527–1532.
6. Термодинамика чередующегося сополимера стирола и монооксида углерода в области 0–600 К / А.В. Арапова, Б.В. Лебедев, Н.Н. Смирнова, Г.Г. Кулагина и др. // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2001. – № 12. – С. 2264–2268.
7. Быкова, Т.А. Термодинамика чередующегося сополимера эндо-дициклопентадиена и монооксида углерода в области 0–550 К / Т.А. Быкова, Н.Н. Смирнова, Г.П. Белов, Е.В. Новикова // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 374–378.
8. Термодинамические свойства чередующегося сополимера бицикло[2,2,1]гепта-2,5-диена и монооксида углерода в области от $T \rightarrow 0$ до 550 К / Т.А. Быкова, Н.Н. Смирнова, Т.Г. Кулагина и др. // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2005. – Т. 54. – С. 1483–1487.
9. Calorimetric study of alternating copolymer of bicyclo[2,2,1]-hepta-2,5-diene and carbon monoxide in the range from $T \rightarrow 0$ to 510 К / N.N. Smirnova, L.V. Nikishchenkova, T.A. Bykova et al. // Thermochim. Acta. – 2006. – V. 451. – P. 156–162. DOI: 10.1016/j.tca.2006.09.018.

10. Термодинамика чередующегося сополимера монооксид углерода-этилен-пропилен в области от $T \rightarrow 0$ до 500 К / Н.Н. Смирнова, Л.Я. Цветкова, А.В. Маркин и др. // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 3. – С. 365–372. DOI: 10.7868/S0044453715030292.
11. Термодинамика чередующегося тройного сополимера бутена-1, этилена и монооксида углерода / Н.Н. Смирнова, О.Н. Голодков, А.В. Маркин и др. // Известия Академии наук. Серия Химическая. – 2016. – № 1. – С. 75–81.
12. Calorimetric study of polyketone formed from carbon monoxide, ethylene and butene-1 / P.D. Afonin, N.N. Smirnova, A.V. Markin, Yu.A. Rybakova et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 29–39. DOI: 10.14529/chem160204.
13. Белов, Г.П. Чередующаяся сополимеризация этилена и монооксида углерода в уксуснокислой среде, катализируемая $PD(C_5H_7O_2)_2-P(C_6H_5)_3-N-CH_3C_6H_4SO_3H$ / Г.П. Белов, Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1993. – Т. 35. – С. 1585–1589.
14. ГОСТ 9.049-91. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 13 с.
15. Колесов, В.П. Основы термохимии / В.П. Колесов. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 205 с.
16. Кирьянов, К.В. Труды по химии и химической технологии / К.В. Кирьянов, В.И. Тельной // Межвузовский сб. – Горький: Изд-во ГГУ, 1975. – Вып. 4. – С. 109–110.
17. Washburn, E.W. Standard states for bomb calorimetry / E.W. Washburn // Journal of Research Past Papers. – 1933. – V. 10. – P. 525–531. DOI: 10.6028/jres.010.037.
18. Термические константы веществ / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965–1972. – Вып. 1–6.
19. Chase, M.W. NIST–JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition / M.W. Chase J. – Phys. Chem. Ref. Data: Monograph, 1998. – V. 9. – 1951 p.
20. Термодинамика низкомолекулярного регулярно чередующегося сополимера этилена с монооксидом углерода в области 0–520 К / Н.Н. Смирнова, Л.В. Никищенко, Л.Я. Цветкова и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского – 2010. – № 4. – С. 86–91.
21. Cox, J.D. Codata key values for thermodynamics / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. – New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984. – 93 p.
22. Kobe, K.A. The Critical Properties of Elements and Compounds / K.A. Kobe, R.E. Lynn // Chemical Reviews. – 1953. – V. 52. – P. 177–236. DOI: 10.1021/cr60161a003
23. Takeda, K. Thermodynamic study of 1-butene. Exothermic and endothermic enthalpy relaxations near the glass transition / K. Takeda, O. Yamamuro, H. Suga // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1991. – V. 52. – P. 607–615. DOI:10.1016/0022-3697(91)90155-S

Афонин Павел Дмитриевич – аспирант, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: pavel_aphonin@live.ru

Смирнова Наталья Николаевна – профессор, зав. лабораторией химической термодинамики НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Маркин Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Белов Геннадий Петрович – доктор химических наук, профессор, зав. лаб. каталитических превращений олефинов, Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Семенова, 1. E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Голодков Олег Николаевич – с.н.с. лаб. каталитических превращений олефинов, Институт проблем химической физики РАН. 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Семенова, 1. E-mail: oleg@icp.ac.ru

Ларина Вера Николаевна – научный сотрудник лаборатории химической термодинамики НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: vnlarina@yandex.ru

Поступила в редакцию 14 сентября 2016 г.

THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLY(OLEFINS)KETONES, BASED ON CARBON MONOXIDE, ETHYLENE AND BUTENE-1

P.D. Afonin¹, pavel_aphonin@live.ru
N.N. Smirnova¹, smirnova@ichem.unn.ru
A.V. Markin¹, markin@calorimetry-center.ru
G.P. Belov², gbelov@cat.icp.ac.ru
O.N. Golodkov², oleg@icp.ac.ru
V.N. Larina¹, vnlarina@yandex.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² The Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

The combustion energy of carbon monoxide-ethylene-butene terpolymer was determined in six experiments by the combustion calorimetry method. The combustion enthalpy and standard thermodynamic parameters of formation were calculated at temperature 298.15 K, the standard thermodynamic parameters of copolymer synthesis were calculated in the range between $T \rightarrow 0$ and 400 K from the obtained and reference data.

Keywords: combustion energy of terpolymer, thermodynamic parameters of formation, thermodynamic parameters of copolymerization.

References

1. Belov G.P., Novikova E.V. Polyketones as Alternating Copolymers of Carbon Monoxide. *Russian Chemical Reviews*, 2004, vol. 73, no. 3, pp. 267–291. DOI: 10.1070/RC2004v073n03ABEH000840.
2. Zehetmaier P.C., Vagin S.I., Rieger B. Functionalization of Aliphatic Polyketones. *MRS Bulletin*, 2013, vol. 38, pp. 239–243. DOI: 10.1557/mrs.2013.49.
3. Lommerts B. J. Structure Development in Polyketone and Polyalcohol Fibres. Ph.D. thesis, University of Groningen, 1994, 139 p.
4. Lebedev B.V., Zhogova K.B., Denisova Ya.V., Belov G.P., Golodkov O.N. Thermodynamics of Alternating Copolymer of Ethylene and Carbon Monoxide in the 0–600 K Region. *Russian Chemical Bulletin*, 1998, vol. 47, pp. 277–281. DOI: 10.1007/BF02498949.
5. Lebedev B.V., Tsevtkova A.V., Smirnova N.N., Belov G.P., Golodkov O.N., Kurskii Yu.A. Thermodynamics of Alternating Copolymer of Propylene and CO in the 0–550 K Region. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, vol. 48, pp. 1507–1512. DOI: 10.1007/BF02496401.
6. Arapova A.V., Lebedev B.V., Smirnova N.N., Kulagina T.G., Belov G.P., Golodkov O.N. Thermodynamics of Alternating Copolymer of Styrene and CO in the 0–600 K Region. *Russian Chemical Bulletin*, 2001, vol. 50, pp. 2372–2376. DOI: 10.1023/A:1015031412516.
7. Bykova T.A., Smirnova N.N., Belov G.P., Novikova E.V. Thermodynamics of the Alternating Copolymer of endo-Dicyclopentadiene and Carbon Monoxide in the 0–550 K Range. *Polymer science. Series B*, 2004, vol. 46, no. 2, pp. 51–54.
8. Bykova T.A., Smirnova N.N., Kulagina T.G., Nikishchenkova L.V., Belov G.P., Novikova E.V. Thermodynamic Properties of an Alternating Copolymer of Bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-diene and Carbon Monoxide in a Region from $T \rightarrow 0$ to 550 K. *Russian Chemical Bulletin*, 2005, vol. 54, pp. 1527–1531. DOI: 10.1007/s11172-005-0441-y.
9. Smirnova N.N., Nikishchenkova L.V., Bykova T.A., Kulagina T.G., Belov G.P., Novikova E.V. Calorimetric Study of Alternating Copolymer of Bicyclo[2,2,1]-hepta-2,5-diene and Carbon Monoxide in the Range from $T \rightarrow 0$ to 510 K. *Thermochim. Acta*, 2006, vol. 451, pp. 156–162. DOI: 10.1016/j.tca.2006.09.018.
10. Smirnova N.N., Tsevtkova L.Y., Markin A.V., Aphonin P.D., Golodkov O.N., Belov G.P. Thermodynamics of an Alternating Carbon Monoxide-Ethylene-Propylene Copolymer in the Region of

T → 0 to 500 K. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, vol. 89, no. 3. pp. 351–358. DOI: 10.1134/S0036024415030292.

11. Smirnova N.N., Golodkov O.N., Markin A.V., Tsevtkova L.Ya., Aphonin P.D., Smirnova O.N., Belov G.P., Zaharychev E.A. Thermodynamics of Alternating Terpolymer of Butene-1, Ethylene and CO. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, no. 1, pp. 75–81.

12. Afonin P.D., Smirnova N.N., Markin A.V., Belov G.P., Golodkov O.N., Smirnova O.N., Rybakova Yu.A. Calorimetric Study of Polyketone Formed from Carbon Monoxide, Ethylene and Butene-1. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 2, pp. 29–39. DOI: 10.14529/chem160204

13. Belov G.P., Chepajkin E.G., Bezruchenko A.P., Smirnov V.I. [Alternating Copolymerization of Ethylene and Carbon Oxide in an Acetic Acid Medium Catalyzed by $\text{PD}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-N-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$]. *Polymer Science. Series A*, 1993, vol. 35, pp. 1585–1589. (in Russ.)

14. GOST 9.049-91. *Materialy polimernye i ikh komponenty. Metody laboratornykh ispytaniy na stoykost' k vozdeystviyu plesnevykh gribov* [State Standard 9.049-91. Polymeric Materials and Their Components. Laboratory Test Methods for Resistance to Mold Fungi]. Moscow, Publ. of Standarts, 1992, 13 p.

15. Kolesov V.P. *Osnovy termokhimii* [Fundamentals of thermochemistry]. Moscow, Pub. of MSU, 1996, 205 p.

16. Kiryanov A.V., Telnov V.I. [Proceedings of Chemistry and Chemical Technology. Interuniversity collection], Gorky, Publ. UNN, 1975, vol. 4, pp. 109–110. (in Russ.)

17. Washburn E.W. Standard States for Bomb Calorimetry. *Journal of Research Past Papers*, 1933, vol. 10, pp. 525–531. DOI: 10.6028/jres.010.037.

18. Glushko V.P. *Termicheskie konstanty* [Thermal Constants of Substances], Moscow, Pub. VINITI, 1965–1972, V. 1–6.

19. Chase M.W. NIST–JANAF Thermochemical Tables. Fourth Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data: Monograph*, 1998, no. 9, 1951 p.

20. Smirnova N.N., Nikishchenkova L.V., Tsvetkova L.Ya., Zakharova Yu.A., Markin A.V., Smirnov V.F., Golodkov O.N., Belov G.P. [Thermodynamics of Low-Molecular Alternant Copolymer of Ethylene and Carbonmonoxide in the 0–520 K Region]. *Vestnik NNGU* [Bulletin of UNN], 2010, no. 4-1, pp. 86–91. (in Russ.)

21. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. *Codata key values for thermodynamics*. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984, V. 1, 93 p.

22. Kobe K.A., Lynn R.E. The Critical Properties of Elements and Compounds. *Chemical Reviews*, 1953, V. 52, pp. 177–236. DOI: 10.1021/cr60161a003.

23. Takeda K., Yamamuro O., Suga H. Thermodynamic Study of 1-Butene. Exothermic and Endothermic Enthalpy Relaxations near the Glass. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991, vol. 52, pp. 607–615. DOI: 10.1016/0022-3697(91)90155-S

Received 14 September 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Термохимические характеристики поли(олефин)кетона на основе монооксида углерода, этилена и бутена-1 / П.Д. Афонин, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 4. – С. 45–51. DOI: 10.14529/chem160406

FOR CITATION

Afonin P.D., Smirnova N.N., Markin A.V., Belov G.P., Golodkov O.N., Larina V.N. Thermochemical Characteristics of Poly(olefins)ketones, Based on Carbon Monoxide, Ethylene and Butene-1. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 4, pp. 45–51. DOI: 10.14529/chem160406