

На правах рукописи

**КОЛЕСНИКОВА ЛЮБОВЬ ВЛАДИМИРОВНА**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИКЕТОНОВ –  
ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном  
учреждении высшего профессионального образования  
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Смирнова Наталья Николаевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Князев Александр Владимирович**  
(ФГБОУ ВПО «Нижегородский  
государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского»)

доктор химических наук  
**Бубнов Михаил Павлович**  
(ФГБУН «Институт металлоорганической  
химии им. Г.А. Разуваева РАН»)

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Самарский  
государственный технический  
университет»

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г. в \_\_\_ часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 в Нижегородском государ-  
ственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний  
Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского  
государственного университета им. Н.И. Лобачевского

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Чередующиеся сополимеры монооксида углерода (СО) с алициклическими и циклическими олефинами, диенами, стиролом и его производными – поликетоны – представляют собой обширный класс высокомолекулярных функциональных соединений, отнесенных по своим специфическим свойствам к полимерам инженерного назначения.

Промышленный синтез поликетонов был начат фирмой Shell Chemicals (Англия) в конце прошлого столетия. Затем разработки в этом направлении поддержали крупнейшие мировые химические концерны. В Российской Федерации систематические исследования синтеза поликетонов изначально были связаны с работами научной группы проф. Г.П. Белова (ИПХФ РАН, г. Черноголовка).

Наличие таких свойств, как высокая механическая прочность при повышенных температурах, высокая стойкость к агрессивным средам, растворителям, смазкам и топливу, а также стойкость к износу, позволяет успешно использовать поликетоны в электротехнике и приборостроении. Присутствие в полимерной цепи химически активной карбонильной группы обуславливает легкость получения на основе поликетонов различных классов модифицированных полимеров. Применение СО в процессах тонкого органического синтеза исключительно перспективно с экологической точки зрения для его эффективной утилизации, а также в целях экономии олефинов. Особый интерес исследователей к изучению чередующейся сополимеризации СО с различными мономерами подтверждается постоянным увеличением числа научных публикаций и патентов по этой тематике.

Физико-химические, в частности термодинамические, свойства поликетонов, их производных и материалов на их основе интенсивно изучаются в крупнейших научных центрах мира. Исследования термодинамики и кинетики чередующейся сополимеризации СО с различными мономерами, свойств поликетонов и их производных активно поддерживаются Министерством образования и науки РФ, Российской академией наук, Конкурсным Центром фундаментального естествознания Минобрнауки РФ (КЦФЕ).

Настоящая диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ НИИ химии ННГУ, программой Минпромнауки РФ, поддерживалась ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № 16.740.11.0035), грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-03-32061, 05-03-32363), грантом Конкурсного центра фундаментального естествознания Минобрнауки РФ (КЦФЕ) (№ А04-2.11-1166), грантом Немецкого общества академических обменов (DAAD).

**Цель работы.** Целью настоящей работы являлось установление общих закономерностей изменения термодинамических свойств ряда поликетонов (чередующихся сополимеров СО с ациклическими и алициклическими олефиновыми и диеновыми углеводородами) в широком диапазоне температур, а также

термодинамических параметров реакций их получения от состава, структуры и физических состояний мономеров и сополимеров.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- экспериментальное определение теплоемкости ряда поликетонов в широком диапазоне температур и вычисление на основе полученных данных значений энтальпии нагревания, абсолютной энтропии и функции Гиббса изученных соединений, а также термодинамических параметров фазовых и физических превращений;
- определение энергии сгорания и расчет стандартных термодинамических характеристик образования ряда поликетонов при  $T = 298.15$  К;
- вычисление стандартных термодинамических параметров синтеза некоторых поликетонов в широкой температурной области;
- сравнение термодинамических свойств поликетонов между собой, а также с соответствующими полиалканами.

**Научная новизна работы.** Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии в области от  $T \rightarrow 0$  до (340–510) К измерена теплоемкость семи образцов поликетонов, в том числе низкомолекулярных чередующихся сополимеров СО с этиленом и пропиленом (**НМСОЭ** и **НМСОП** соответственно), чередующихся сополимеров СО с бицикло[2.2.1]-гепта-2,5-диеном (норборнадиеном, **НБД**) различной структуры (**СОН-экзо** и **СОН-эндо** соответственно), с бицикло[2.2.1]-гепта-2-еном (**СОНБ**), с 5-этилиденбицикло[2.2.1]-гепта-2-еном (этилиденнорборненом, **ЭНБ**; сополимер **СОЭНБ**) и 5-винилиденбицикло[2.2.1]-гепта-2-еном (винилиденнорборненом, **ВНБ**; сополимер **СОВНБ**), а также мономеров **НБД**, **ЭНБ** и **ВНБ**. Определены термодинамические характеристики фазовых и физических переходов, происходящих в указанной температурной области, и вычислены стандартные термодинамические функции указанных сополимеров и мономеров:  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  во всем интервале температур.

Для семи соединений методом калориметрии сжигания (в стационарной калориметрической бомбе) определена энергия сгорания и характеристики образования  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$  и  $\Delta_f G^\circ$  при  $T = 298.15$  К и  $p^\circ = 0.1$  МПа.

Вычислены стандартные термодинамические характеристики чередующейся сополимеризации СО с перечисленными мономерами  $\Delta_{\text{cop}} H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{cop}} S^\circ$  и  $\Delta_{\text{cop}} G^\circ$  для области 0–(340–500) К и оценена предельная температура сополимеризации  $T_{\text{ceil}}^\circ$ .

По экспериментальным и расчетным данным, полученным для **НМСОЭ** и **НМСОП**, а также литературным данным были сделаны некоторые заключения о влиянии среднечисловой молекулярной массы  $\bar{M}_n$  поликетонов (а более точно – степени полимеризации  $P$ ) на их термодинамические свойства.

Оценено влияние изомерии на термодинамические свойства поликетонов на основе сравнения чередующихся сополимеров СО с **НБД** различной структуры (**СОН-экзо** и **СОН-эндо** соответственно).

**Практическая значимость работы.** Данные о термодинамических свойствах поликетонов, а также термодинамических характеристиках их синтеза, полученные впервые в настоящей работе, представляют собой справочные величины, которые впоследствии могут быть использованы при разработке термодинамических основ технологии синтеза и переработки указанных соединений и материалов на их основе.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при подготовке монографий и в курсах лекций по физической химии теоретического и прикладного характера.

**На защиту выносятся основные положения, сформулированные в выводах.**

**Личный вклад автора.** Соискателем выполнены все экспериментальные исследования в полном объеме, сделаны необходимые расчеты, проведены обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, и выводы.

**Апробация работы.** Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены на Юбилейной научной конференции «Герасимовские чтения» (Москва, 2003), Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004» и «Ломоносов-2005» (Москва, 2004 и 2005), Международной научно-технической конференции «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений» (Самара, 2004), Всероссийском научном симпозиуме по термохимии и калориметрии (Н. Новгород, 2004), I и II Всероссийских конференциях молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2005 и 2006), X и XI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2005 и 2006), XV и XVII Международных конференциях по химической термодинамике в России (Москва, 2005 и Казань, 2009).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы **семь** статей в ведущих рецензируемых журналах: **шесть** – в российской печати, **одна** – в зарубежной, **девять** тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 207 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка используемых литературных источников (155 наименований) и приложения. Материал диссертации содержит 28 рисунков и 50 таблиц в основном тексте, а также 18 таблиц в приложении.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИКА РЕГУЛЯРНО ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ, ДИЕНАМИ И ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

*(литературный обзор)*

В первой главе (литературный обзор) сообщается об опубликованных данных по термодинамике поликетонов, соответствующих сомономеров и процессов сополимеризации с указанием характеристик изученных образцов и описанием применяемых методов. Исходя из имеющихся в литературе сведений о калориметрических исследованиях и данных о термодинамических свойствах чередующихся сополимеров СО с различными мономерами, выявлено, что ранее (в лаборатории химической термодинамики НИИ химии ННГУ) была детально изучена теплоемкость, термодинамические свойства и характеристики синтеза в области от  $T \rightarrow 0$  до  $\sim 500$  К лишь нескольких представителей чередующихся сополимеров СО с непредельными углеводородами (а именно с этиленом, пропиленом, стиролом и *эндо*-дициклопентадиеном). В большинстве остальных работ приведены результаты исследований поликетонов методами ДСК с указанием значений величин, имеющих скорее качественный, а не количественный характер. Таким образом, практически отсутствуют надежные количественные данные о теплоемкости поликетонов в широком диапазоне температур, обеспечивающие оценку термодинамических характеристик физических превращений, стандартных термодинамических функций и параметров синтеза. Кроме того было установлено, что опубликованные результаты не поддаются систематизации, необходимой для выявления зависимостей физических свойств поликетонов от их состава и структуры и обоснования выводов. Сделано заключение о необходимости дополнительных исследований, сформулированы их задачи и цели.

### ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе диссертации приведены принципиальные схемы применяющихся калориметрических установок, результаты их калибровок и поверок, соответствующие погрешности измерений, описаны методики измерений, а также методы обработки экспериментальных данных и характеристики исследуемых объектов.

Для измерения теплоемкости веществ в областях 6–370 и 320–510 К и определения характеристик физических превращений применяли полностью автоматизированные теплофизические установки БКТ-3 и АДКТТМ. Энергию сгорания образцов измеряли в калориметре сгорания В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой.

**Калориметрическая установка БКТ-3**, изготовленная в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево Московской обл.) представляет собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии. Установка состоит из миникриостата погружного типа, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы (КИС) «Аksamит АК-6». Быстродейст-

вие КИС – 10 измерений в секунду. Высокий вакуум внутри криостата поддерживается угольным адсорбером. Температура ампулы с веществом измеряется железородиевым термометром сопротивления ТСЖРН-3. Абсолютная погрешность измерений температуры составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  К в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и первым адиабатическим экраном контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой дифференциальной термопарой.

Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом  $1.5 \text{ см}^3$  и массой 1.8 г.

Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения  $C_p^\circ$  эталонных образцов меди, корунда и бензойной кислоты марки «К-1», а также характеристик плавления *n*-гептана. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют получать  $C_p^\circ$  веществ с погрешностью не более  $\pm 2\%$  при  $T < 15 \text{ К}$ ,  $\pm 0.5\%$  в интервале 15–40 К и  $\pm(0.3-0.2)\%$  в области 40–370 К; температуру – с погрешностью около  $\pm 0.01 \text{ К}$ , энтальпии переходов –  $\pm 0.2\%$ . При определении термодинамических характеристик переходов веществ соответствующие измерения проводили не менее трех раз.

**Калориметрическая установка АДКТТМ** – это автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр. Он состоит из четырех взаимодействующих систем: измерительного блока, устройства для откачки и заполнения вакуумной камеры инертным газом (аргоном), автоматизированной системы управления, регистрации и обработки экспериментальных данных, базирующейся на ПК, аналогового преобразователя на основе цифрового вольтметра марки «В2-36», программного обеспечения. Поверку надежности работы калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда и меди, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате было установлено, что отклонения полученных значений  $C_p^\circ$  корунда и меди от соответствующих паспортных значений всюду не превышают  $\pm(2-1.5)\%$  для корунда и  $\pm 1\%$  для меди. Однако поскольку теплоемкость исследуемых веществ в интервале 320–350 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью  $\pm 0.2\%$ , и значения, полученные на обоих калориметрах, совпадали, то полагали, что используемые аппаратура и методика измерений позволяют получать  $C_p^\circ$  веществ с погрешностью  $\pm(0.5-1.5)\%$  в интервале 320–500 К, измерять температуры физических превращений с погрешностью не более  $\pm 0.5 \text{ К}$ , энтальпии переходов – 0.8%.

**Калориметр сгорания В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой** конструкции ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, усовершенствованный в НИИ химии ННГУ, предназначен для измерения энергии сгорания веществ и состоит из трех основных частей: калориметрической бомбы – самоуплотняющейся, перевернутого типа (с внутренним объемом  $300 \text{ см}^3$ ), с платиновым тиглем, в который помещается образец; калориметрического сосуда, заполненного

водой при  $T = 298.15$  К, в который помещается калориметрическая бомба; устройств заполнения бомбы кислородом и анализа газообразных продуктов. Усовершенствования касаются уменьшения погрешности измерений температуры, улучшений условий термостатирования, строгой дозировки электроэнергии, необходимой для поджига вещества, и ряда других операций, что привело к снижению погрешности определения энтальпии сгорания до 0.02% (по результатам опытов по сжиганию янтарной кислоты). Перед началом опытов по определению энергии сгорания веществ определяли энергетический эквивалент калориметра сжиганием эталонного образца бензойной кислоты марки «К-1». Сжигание образцов проводили в полиэтиленовых ампулах. При обработке экспериментальных результатов вводили соответствующие термохимические поправки. О полноте сгорания образцов судили по количеству  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в продуктах сгорания.

**Методы обработки результатов экспериментов.** При измерении теплоемкости были обнаружены расстеклование, плавление и фазовые переходы кристалл  $\rightleftharpoons$  кристалл. Стандартные термодинамические характеристики стеклования, плавления и фазовых переходов находили по известным методикам<sup>1</sup>.

Для расчета термодинамических функций веществ значения  $C_p^\circ$  экстраполировали от температуры начала измерений к 0 К по уравнению Дебая. Расчет  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , и  $S^\circ(T)$  выполняли численным интегрированием зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно, а  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  – по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

Стандартные термодинамические характеристики образования сополимеров из простых веществ ( $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$  и  $\Delta_f G^\circ$ ) при  $T = 298.15$  К вычислили по известной методике<sup>1</sup>.

Энтальпию сополимеризации  $\text{CO}$  с соответствующими мономерами ( $\Delta_{\text{cop}} H^\circ$ ) в массе при  $T = 298.15$  К рассчитали по значениям  $\Delta_f H^\circ$  сополимеров и исходных соединений, при других температурах – по уравнению Кирхгоффа с учетом  $C_p^\circ = f(T)$ . Значения  $\Delta_{\text{cop}} S^\circ$  вычислили по абсолютным значениям энтропий исходных веществ и сополимеров при соответствующих температурах, функцию Гиббса – по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Предельную температуру сополимеризации  $T_{\text{ceil}}^\circ$  оценили методом Дейнтонна по пересечению графиков  $\Delta_{\text{cop}} H^\circ = f(T)$  и  $T \cdot \Delta_{\text{cop}} S^\circ = f(T)$ .

**Характеристики образцов.** Образцы чередующихся сополимеров  $\text{CO}$  с различными непредельными углеводородами синтезированы и охарактеризованы в Институте проблем химической физики РАН научной группой д.х.н. Г.П. Белова. Структура и состав повторяющихся звеньев подтверждены методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементного анализа. Молекулярно-массовое распределение получено методом гель-проникающей хроматографии. Полидисперсность образцов составляла от 1.23 до 1.95,  $M_n$  – от  $0.8 \cdot 10^3$

<sup>1</sup> Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351–1358.



до  $3.3 \cdot 10^3$ . По данным предварительного рентгенофазового анализа и по калориметрическим данным было установлено, что изученные сополимеры были аморфными или частично кристаллическими (за исключением практически полностью кристаллического **НМСОЭ**). Образцы исходных соединений (**НБД**, **ЭНБ** и **ВНБ**) являлись коммерческими продуктами (Aldrich, ОАО «Нижекамскнефтехим» и Fluka соответственно). Образцы **НБД** и **ВНБ** дополнительно очищены вакуумной ректификацией, **ЭНБ** – методом сверхчеткой ректификации. Содержание примесей в **НБД** –  $0.81 \pm 0.02$  мол.%, в **ЭНБ** –  $0.53 \pm 0.02$  мол.% и в **ВНБ** –  $0.32 \pm 0.02$  мол.%. Во всех случаях примеси не идентифицированы, но показано, что они не образуют твердых растворов с основным веществом.

### ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термодинамические свойства поликетонов и соответствующих исходных веществ.** Результаты измерения теплоемкости в широком диапазоне температур, определения температур и термодинамических характеристик физических превращений, а также описание их обработки, интерпретации и выявленные закономерности приведены в главе 3 диссертации и в приложении.

Ниже в качестве примера приведены типичные зависимости  $C_p^o = f(T)$  изученных веществ.

На рис. 1 представлена сглаженная кривая  $C_p^o = f(T)$  для **НМСОП**.

Резкое повышение теплоемкости в интервале 200–250 К (участок кривой ВЕ) обусловлено расстеклованием образца. Также видно, что на кривой  $C_p^o = f(T)$  отсутствуют признаки начала плавления сополимера, что характерно для полностью аморфных образцов.

Следует отметить, что аналогичный вид имели зависимости  $C_p^o = f(T)$  для **ЭНБ** и **ВНБ** (рис. 1), а физические превращения соответствовали переходу соединений из аморфного в переохлажденное жидкое состояние.

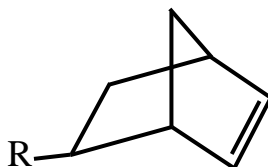


Рис. 1. Структура **ЭНБ** и **ВНБ**, где R:  $\text{= CH - CH}_3$  для **ЭНБ**  
и  $\text{= C = CH}_2$  для **ВНБ**

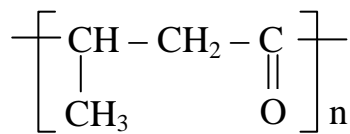
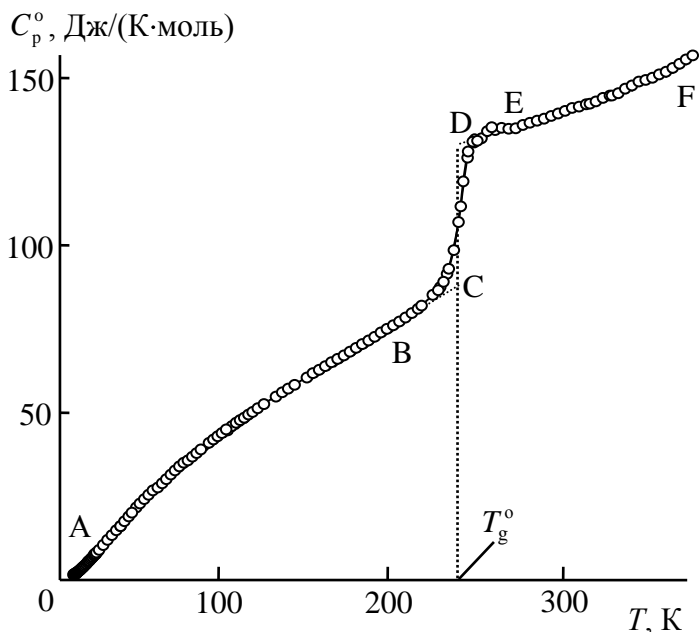


Рис. 2. Теплоемкость **НМСОП**: ABC – в стеклообразном состоянии, DEF – в высокоэластическом состоянии, BE – в интервале расстеклования, CD – скачок теплоемкости при расстекловании

Из всех изученных поликетонов по результатам рентгенофазового анализа только степень кристалличности у **НМСОЭ** была близка к 100%. Температурная зависимость теплоемкости **НМСОЭ** в области 6–510 К и схема повторяющегося мономерного звена приведены на рис. 3.

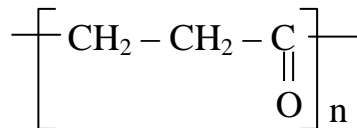
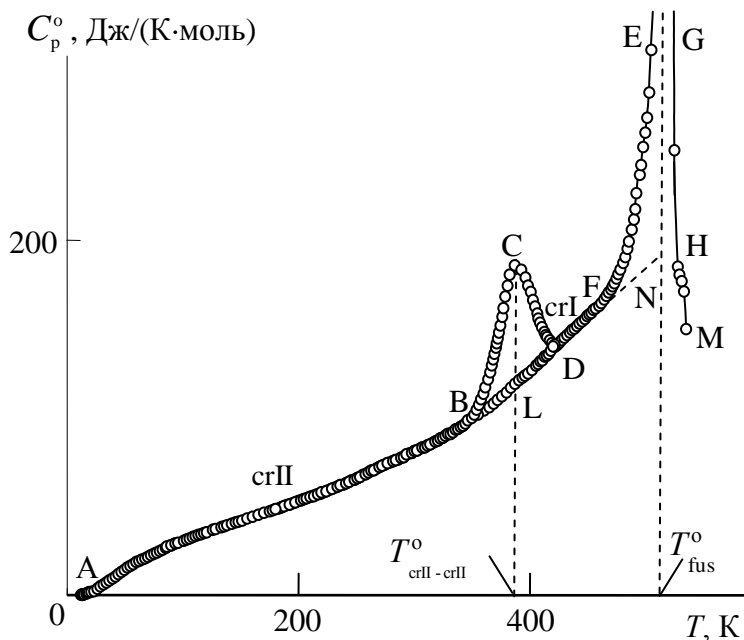


Рис. 3. Теплоемкость **НМСОЭ**: АВ – кристаллы crII, BCD – смесь кристаллов crII и crI, ABLDFN – кристаллы crI, FEGH – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов crI, HM – кажущаяся теплоемкость, связанная с началом термической деструкции сополимера

В области 340–410 К был выявлен неизотермический переход, отнесенный нами к превращению одной кристаллической формы в другую (кристаллов  $\alpha$ -формы (crII) в кристаллы  $\beta$ -формы (crI)), а в области 450–500 К – плавление. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что кристаллы  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм имеют одинаковые орторомбические кристаллические решетки, разли-

чающиеся только их параметрами. При охлаждении калориметра с веществом и повторном нагревании значения  $C_p^o$  в интервале данного перехода описывались кривой BLD – переход не воспроизводился.

На рис. 4 представлена температурная зависимость теплоемкости **СОН-экзо**, изученного в области 6–500 К.

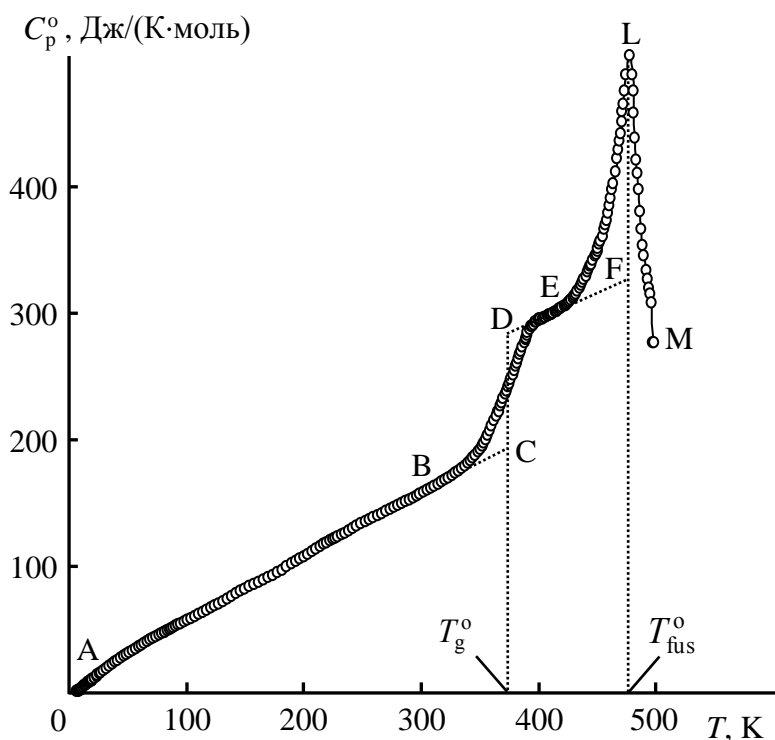


Рис. 4. Теплоемкость **СОН-экзо**: ABC – аморфная часть в стеклообразном состоянии; DEF – аморфная часть в высокоэластическом состоянии; BE – в интервале расстеклования; CD – скачок теплоемкости при расстекловании аморфной части; ELM – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллической части и начала термической деструкции сополимера

Аналогичный вид имели кривые  $C_p^o = f(T)$  для **СОН-эндо** и **СОНБ**. Схемы повторяющегося мономерного звена **СОН-экзо**, **СОН-эндо** и **СОНБ** приведены на рис. 5.

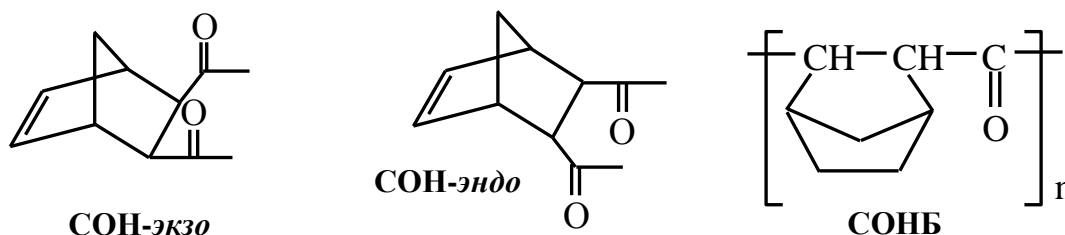


Рис. 5. Схемы повторяющегося звена **СОН-экзо**, **СОН-эндо** и **СОНБ**

Установлено, что образцы в указанном интервале температур существовали в частично кристаллическом и жидком состояниях; выявлено два физических превращения: расстеклование аморфной части и плавление кристаллической части; последнее, однако, не завершается из-за начинающейся деструкции сополимера.

Исходя из калориметрических данных, не представлялось возможным оценить степень кристалличности указанных частично кристаллических образ-

цов, поскольку в условиях нашей аппаратуры не удалось получить надежных данных о теплоемкости сополимеров в жидком состоянии.

Теплоемкость  $C_p^\circ$  **СОЭНБ** монотонно возрастала в области от 60 до 200 К, а при  $T > 200$  К происходило резкое ее увеличение в связи с начинающимся расстеклованием аморфной части образца.

Температурная зависимость  $C_p^\circ = f(T)$  **СОВНБ** (рис. 6) типична для поликетонов, в составе мономерных звеньев которых остаются двойные связи между атомами углерода.

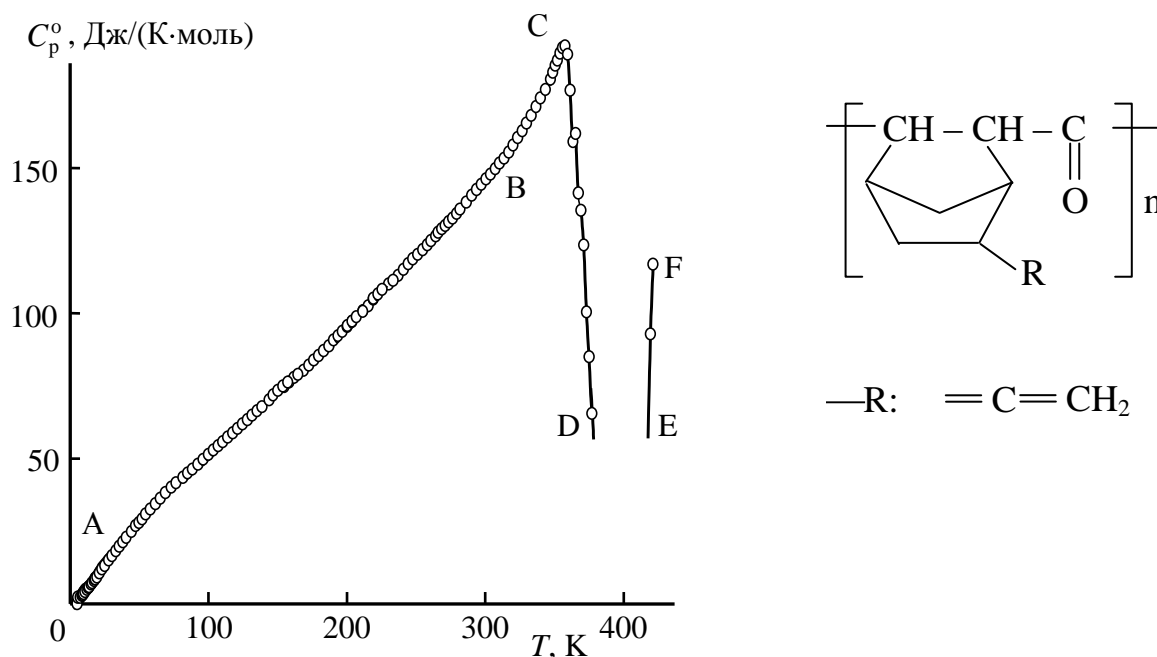


Рис. 6. Теплоемкость **СОВНБ**: АВ – в стеклообразном состоянии; ВС – теплоемкость в области начала расстеклования аморфной части сополимера; CDEF – кажущаяся теплоемкость в интервале, где происходит сшивка макромолекул по двойным связям

В области от 6 до 300 К зависимость  $C_p^\circ = f(T)$  **СОВНБ** имеет обычный вид, а при  $T > 300$  К происходит относительно быстрое увеличение  $C_p^\circ$ , связанное, очевидно, с начинающимся расстеклованием образца. Однако оно не завершается, теплоемкость, достигнув максимального значения  $C_p^\circ = 181.3$  Дж/(К·моль) при 357.7 К, резко уменьшается из-за экзотермического процесса, протекающего в интервале 360–420 К (участок кривой CDEF) и обусловленного сшивкой макромолекул **СОВНБ** по оставшимся двойным связям.

На графике  $C_p^\circ = f(T)$  для **НБД** (рис. 7) наблюдали два фазовых перехода (при 202 и 256 К соответственно), связанных с превращением кристаллов  $crII$  в кристаллы  $crI$  и плавлением кристаллов  $crI$  соответственно. Исходя из значения энтропии перехода  $crI \rightleftharpoons l$  [ $\Delta_{tr}S^\circ = 7.47 \pm 0.12$  Дж/(К·моль)], участок EF на кривой теплоемкости был отнесен к жидкокристаллическому состоянию, а переход  $crII \rightleftharpoons crI$  был принят за истинное плавление **НБД**.

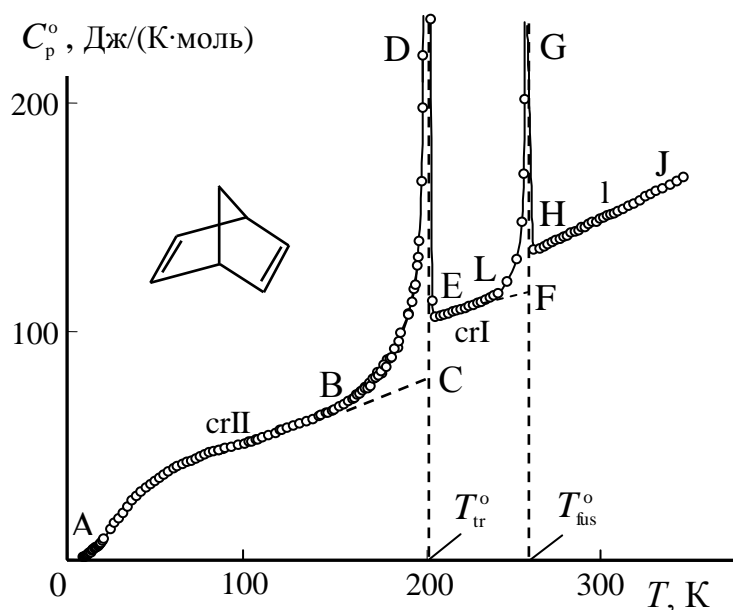


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости **НБД**: ABC – кристаллический, EF – жидкокристаллический, HJ – жидкий, BDE и LGH – кажущаяся теплоемкость в интервале фазовых переходов  $crII \rightleftharpoons crI$  и  $crI \rightleftharpoons l$

### Основные закономерности в термодинамических свойствах поликетонов и термодинамических характеристиках их синтеза

**Теплоемкость.** Температурные зависимости теплоемкости исследованных поликетонов изучены в области от 6 до (340–510) К. В области низких температур зависимости  $C_p^\circ = f(T)$ , полученные методом АВК, в целом, имеют одинаковый вид: теплоемкость монотонно возрастает и в некотором интервале температур, составляющем 100–200 К, линейно зависит от температуры.

Влияние среднечисловой молекулярной массы  $\bar{M}_n$  (а более точно – степени полимеризации  $P$ ) поликетонов на их теплоемкость было рассмотрено на основе сравнения зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  для **НМСОЭ** и **НМСОП** с соответствующими литературными данными для высокомолекулярных образцов (**СОЭ** и **СОП**).

Теплоемкости **СОЭ** и **НМСОЭ** в области 6–300 К практически совпадают в пределах погрешностей измерения теплоемкости в соответствующих температурных интервалах (рис. 8, кривые 1 и 2 соответственно). При  $T > 300$  К наблюдается относительно более быстрый рост  $C_p^\circ$  **НМСОЭ**, его значения  $C_p^\circ$  лежат выше соответствующих значений **СОЭ** на (1–5)%.

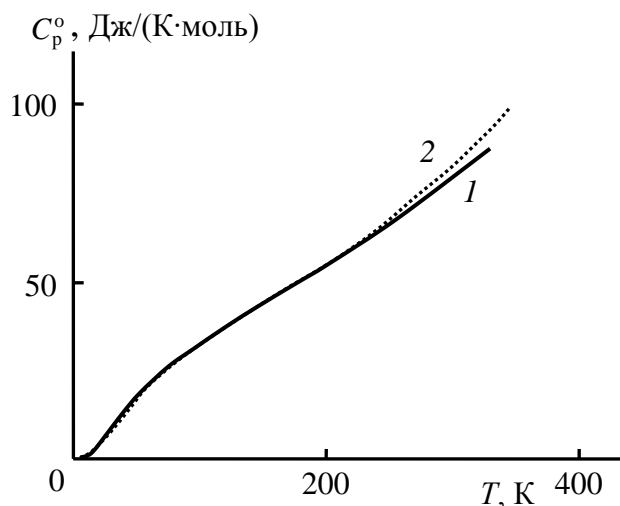


Рис. 8. Теплоемкость кристаллических **СОЭ** и **НМСОЭ** (кривые 1 и 2 соответственно)

Теплоемкости  $C_p^o$  **СОП** и **НМСОП** (рис. 9, кривые 1 и 2 соответственно) в высокоэластическом состоянии практически совпадают. В области температуры 7–200 К в отсутствии физических превращений  $C_p^o$  **НМСОП** ниже соответствующей теплоемкости **СОП** на (4–20)%. Таким образом, подобная разница является результатом влияния  $\bar{M}_n$  на  $C_p^o$  сополимера.

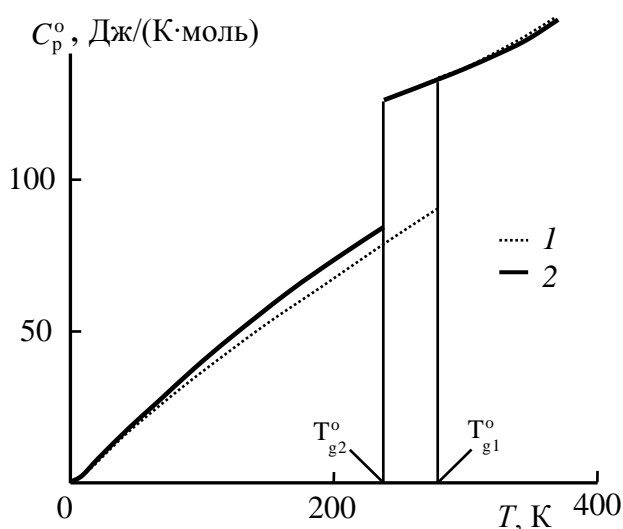


Рис. 9. Теплоемкость **СОП** (кривая 1) и **НМСОП** (кривая 2) в стеклообразном и высокоэластическом состоянии

Полученные результаты показывают, что для ряда поликетонов при степени полимеризации больше 20 (**НМСОЭ**) термодинамические свойства практически перестают зависеть от  $\bar{M}_n$ , при меньших степенях полимеризации (как для **НМСОП** с  $P < 10$ ) необходимо учитывать как значения  $C_p^o$ , так и характеристики физических превращений сополимеров.

Влияние структурной изомерии повторяющегося мономерного звена поликетонов на их теплоемкость было рассмотрено путем сопоставления зависимостей  $C_p^o = f(T)$  частично кристаллических **СОН-экзо** и **СОН-эндо** (рис. 10, кривые 1 и 2 соответственно).

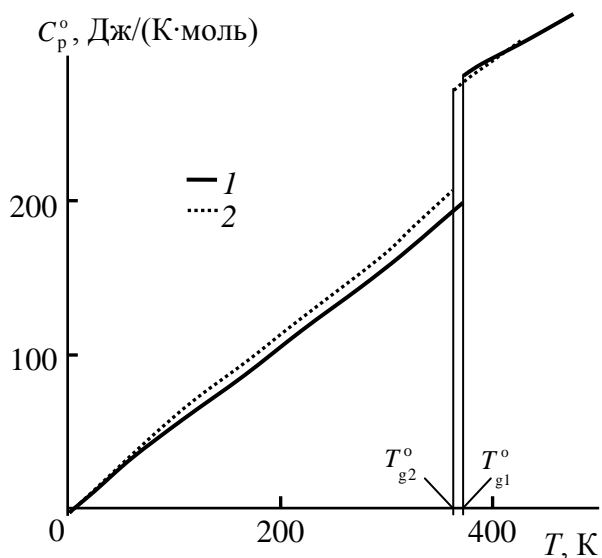


Рис. 10. Теплоемкость частично кристаллических **СОН-экзо** (кривая 1) и **СОН-эндо** (кривая 2). Аморфная часть образцов в стеклообразном и высокоэластическом состояниях соответственно

Теплоемкость **СОН-экзо** и **СОН-эндо** в области  $T < 100$  К практически совпадает в пределах погрешности измерения  $C_p^\circ$  в этом диапазоне температуры. Начиная со 100 К до температуры начала физических превращений (приблизительно 300 К) наблюдается следующая закономерность:  $C_p^\circ$  **СОН-экзо** в этой области выше  $C_p^\circ$  **СОН-эндо** в среднем на 8%. Наблюдаемые различия, по-видимому, обусловлены различными вкладами колебательных степеней свободы в теплоемкость сополимеров.

Для всех рассмотренных поликетонов относительный вклад СО-группы в теплоемкость приблизительно одинаков, но значительно зависит от температуры и физических состояний.

**Параметры расстеклования и стеклообразного состояния** поликетонов и некоторых полиалканов приведены в табл. 1. Стеклование сополимеров проявлялось на кривых температурной зависимости теплоемкости как аморфных, так и частично кристаллических образцов. Расстеклование сополимеров происходило в температурных интервалах от 30 К для аморфного **НМСОП** до 70 К для частично кристаллического сополимера СО со стиролом (**СОС**). Температуры стеклования всех изученных поликетонов находятся в пределах от 239 К у **НМСОП** до 373 К у **СОС**, **СОНБ** и **СОН-экзо**. Температуры стеклования поликетонов на основе бициклических углеводородов (**СОНБ**, **СОН-экзо**, **СОН-эндо**, **СОЭНБ** и **СОВНБ**) сравнительно выше  $T_g^\circ$  линейных поликетонов **СОП** и **НМСОП**.

**Таблица 1.** Характеристики стеклования и стеклообразного состояния полностью аморфных или частично кристаллических поликетонов

(Со)полимер	$\Delta T_g^\circ$ , К	$T_g^\circ (\pm 1)$ , К	$\Delta C_p^\circ (T_g^\circ) (\pm 3)$ Дж/(К·моль)	$S_{\text{conf}}^\circ (\pm 1)$
<b>СОП*</b>	255–340	280	46.4	12
<b>НМСОП</b>	220–250	239	41.5	11
Полипропилен	–	276	19.0	4.0
<b>СОС*</b>	360–430	373	45.0	12
Полистирол*	340–380	370	27	7
<b>СОД*</b>	–	> 360	–	–
<b>СОНБ</b>	360–380	373	11.1	2.8
<b>СОН-экзо</b>	350–395	373	79	20
<b>СОН-эндо</b>	335–380	363	67	17
<b>СОЭНБ</b>	–	> 360	–	–
<b>СОВНБ</b>	–	> 360	–	–

\* Литературные данные. **СОД** – чередующийся сополимер СО с *эндо*-дициклопентадиеном.

Температуры стеклования поликетонов незначительно выше  $T_g^\circ$  соответствующих полиалканов. Значения  $\Delta C_p^\circ (T_g^\circ)$  для **СОС** и полистирола (**ПС**) отличаются значительно. В соответствии с правилом Вундерлиха, повторяющееся

мономерное звено **ПС** содержит, в среднем, около 2.5 «бусинок» (кинетически самостоятельных атомных групп) и каждая «бусинка» вносит вклад в  $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$  в размере 11.7 Дж/(К·моль). Расчет для **СОС** приводит к значению 3.8 «бусинок», что вполне согласуется с положениями, принятыми для полиолефинов, и позволяет использовать их для последующих оценок и прогнозирования некоторых термодинамических свойств поликетонов.

Из данных табл. 1 виден ряд закономерностей. Значение  $T_g^\circ$  **СОП** больше значения  $T_g^\circ$  **НМСОП** практически на 40 К, что вполне ожидаемо, так как изученный нами низкомолекулярный образец **НМСОП** был олигомером (с  $P < 10$ ), и эта разница обусловлена теми же причинами, что и разница в их теплоемкости.

Для изомерных **СОН-экзо** и **СОН-эндо** также заметно влияние изомерии на температуру расстеклования. В данном случае  $T_g^\circ$  и  $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$  **СОН-экзо** больше соответствующих значений для **СОН-эндо** на 10 К и 12 Дж/(К·моль) соответственно, а интервалы расстеклования близки.

**Стандартные термодинамические характеристики плавления поликетонов** приведены в табл. 2. Плавление всех изученных образцов было неизотермичным и происходило в температурных интервалах 50–100 К.

**Таблица 2.** Стандартные термодинамические характеристики плавления изученных поликетонов и некоторых полиалканов

(Со)полимер	$T_{\text{fus}}^\circ$ , К	$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{fus}} S^\circ$ , Дж/(К·моль)
<b>СОЭ</b>	507	7.79	15.4
<b>НМСОЭ</b>	521	7.66	14.7
<b>ПЭ*</b>	415	8.78	21.2
<b>СОП</b>	364	8.3	22.8
Полипропилен*	461	9.2	20.0
<b>СОС</b>	538	12.8	20.8
<b>ПС*</b>	558	8.8	15.8
<b>СОН-экзо</b> (ч.кр)	> 477	—	—
<b>СОН-эндо</b> (ч.кр)	> 428	—	—

\* Литературные данные.

Значения  $T_{\text{fus}}^\circ$  **СОЭ** и **НМСОЭ** значительно выше  $T_{\text{fus}}^\circ$  полиэтилена (**ПЭ**). Повышение  $T_{\text{fus}}^\circ$  у статистических сополимеров **СОЭ** по сравнению с **ПЭ** обусловлено особенностями строения кристаллической решетки, а именно уменьшением свободы вращения сегментов из-за присутствия карбонильных групп. Высокие значения  $T_{\text{fus}}^\circ$  обуславливают основной недостаток сополимеров **СО** с этиленом – усложняют процессы их обработки и утилизации. Включение пропилена в полимерную цепь при тройной сополимеризации этилена, пропилена и **СО** приводит к заметному уменьшению  $T_{\text{fus}}^\circ$  образующегося тройного сополимера, что положительно сказывается на условиях его переработки. В связи с этим в последнее время ведутся работы по получению тройных сополимеров.



### Стандартные термодинамические функции поликетонов

Стандартные термодинамические функции:  $C_p^\circ$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  всех изученных веществ вычислены в диапазоне от  $T \rightarrow 0$  до (340–510) К. В качестве примера в табл. 3 приведены стандартные термодинамические функции для исследуемого ряда поликетонов при  $T = 298.15$  К. Необходимо отметить, что для высокомолекулярных и низкомолекулярных поликетонов ( $P > 20$ ) численные значения термодинамических функций для одних и тех же температур и одних и тех же физических состояний различаются так же, как и для изомерных *эндо*- и *экзо*-поликетонов, что, вероятно, обусловлено влиянием  $\bar{M}_n$ .

**Таблица 3.** Термодинамические функции изученных поликетонов на моль повторяющегося мономерного звена при  $T = 298.15$  К

Поликетон	ФС*	$C_p^\circ$ ,	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,	$S^\circ(T)$ ,	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ ,
		Дж/(К·моль)	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
<b>СОЭ</b>	кр	79.53	12.44	84.14	12.35
<b>НМСОЭ</b>	кр	81.24	12.56	83.03	12.19
<b>СОП</b>	кр	96.15	15.21	101.9	15.19
	в.э	140.3	16.00	116.7	18.80
<b>НМСОП</b>	в.э	134.5	18.96	135.7	21.49
<b>СОС</b>	кр	157.1	24.56	168.0	25.55
	с	157.2	24.56	179.6	29.00
<b>СОД</b>	ч.кр	194.1	27.77	180.1	25.92
<b>СОН-экзо</b>	ч.кр	155.9	23.87	178.0	29.21
<b>СОН-эндо</b>	ч.кр	166.3	25.62	185.1	29.56
<b>СОНБ</b>	ч.кр	121.7	22.76	168.8	27.56
<b>СОЭНБ</b>	ч.кр	195.3	28.05	184.3	26.89
<b>СОВНБ</b>	ч.кр	176.3	26.34	174.7	25.74

\* ФС – физическое состояние сополимера: кр – кристаллическое, ч.кр – частично кристаллическое, в.э – высокоэластическое, с – стеклообразное.

**Стандартные термодинамические параметры образования поликетонов из простых веществ** в кристаллическом, аморфном или частично кристаллическом состояниях при  $T = 298.15$  К представлены в табл. 4.

Из таблицы видно, что для всех поликетонов  $\Delta_f G^\circ$  имеет большое отрицательное значение, свидетельствующее об их термодинамической стабильности по отношению к простым веществам при  $p^\circ = 0.1$  МПа и  $T = 298.15$  К.

Для **СОЭ** и **НМСОЭ** значения  $\Delta_c H^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ , и  $\Delta_f G^\circ$  близки, для **СОП** и **НМСОП**, а также для **СОН-экзо** и **СОН-эндо** наблюдаются несколько большие различия, обусловленные влиянием  $\bar{M}_n$  и изомерии соответственно.

**Таблица 4.** Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования изученных поликетонов на моль повторяющегося мономерного звена;  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $p^{\circ} = 0.1 \text{ МПа}$

Поликетон	ФС	$-\Delta_c H^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_f H^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_f S^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	$-\Delta_f G^{\circ}$ , кДж/моль
<b>СОЭ</b>	кр	1524.6±1.2	227.6±1.2	296.6±0.5	139.2±1.7
<b>НМСОЭ</b>	кр	1517.1±0.3	235.0±1.5	297.9±1.2	146.3±1.3
<b>СОП*</b>	кр	2191.8±1.0	239.7±1.0	415.0±1.0	116.0±1.0
	в.э	2197.5±1.0	234.0±1.0	400.3±1.0	114.7±1.0
<b>НМСОП</b>	в.э	2201.5±4.8	230.2±4.8	381.8±0.5	116.2±4.9
<b>СОС*</b>	кр	4560.0±2.0	124.9±2.0	508.3±2.0	26.6±2.0
	в.э	4567.5±2.0	117.4±2.0	496.7±2.0	30.7±2.0
<b>СОНБ</b>	ч.кр	4292.8±3.3	285.5± 3.3	633.0±1.2	97.1±4.5
<b>СОН-экзо</b>	ч.кр	4253.4±2.1	37.9±2.1	502.5±2.2	111.9±2.8
<b>СОН-эндо</b>	ч.кр	4267.0±3.3	23.9±3.5	513.0±1.2	129.0±1.5
<b>СОЭНБ</b>	ч.кр	4147.1±6.7	359.2±6.7	755.3±1.6	134.0±8.3

\* Литературные данные.

#### **Стандартные термодинамические характеристики синтеза поликетонов**

В табл. 5 приведены стандартные термодинамические характеристики синтеза ряда поликетонов при  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Исходя из значений  $\Delta_{\text{сop}} G^{\circ}$ , можно сделать вывод о том, что равновесие в этих реакциях практически полностью сдвинуто в сторону образования сополимеров.

Сравнение стандартных термодинамических характеристик синтеза  $\Delta_{\text{сop}} H^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{сop}} S^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{сop}} G^{\circ}$  высоко- и низкомолекулярных образцов поликетонов показало, что характер их изменения, в целом, одинаков. Равновесие реакций получения поликетонов практически полностью сдвинуто в сторону продуктов, исходя из высоких отрицательных значений  $\Delta_{\text{сop}} G^{\circ}$ , однако в равновесной смеси предполагается большее содержание низкомолекулярных продуктов, что подтверждается значениями  $T_{\text{ceil}}^{\circ}$  (для низкомолекулярных сополимеров они принимают большие значения) и на практике. Абсолютные значения  $\Delta_{\text{сop}} H^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{сop}} S^{\circ}$  рассмотренных высоко- и низкомолекулярных поликетонов выше соответствующих значений стандартных характеристик синтеза полиолефинов.

**Таблица 5.** Термодинамические характеристики синтеза на моль повторяющегося мономерного звена изученных поликетонов при  $T = 298.15 \text{ K}$

Поликетон	Физическое состояние реагентов*		$-\Delta_{\text{cop}}H^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{cop}}S^{\circ}$ , Дж/(К·моль)	$-\Delta_{\text{cop}}G^{\circ}$ , кДж/моль
	Сополимер	Сономер			
<b>СОЭ</b>	крII	г	171	325	74
<b>НМСОЭ</b>	крII	г	177	326	79
<b>СОП</b>	кр	г	150	356	41
	в.э	г	144	341	39
<b>НМСОП</b>	в.э	г	140	322	44
<b>СОС</b>	кр	ж	118	261	40
	с	ж	111	249	37
<b>СОД</b>	с	крI	–	236	–
<b>СОНБ</b>	с	крI	121	223	55
<b>СОН-экзо</b>	ч.кр	крI	131	210	69
<b>СОН-эндо</b>	ч.кр	крI	127	203	67
<b>СОЭНБ</b>	с	с	144	266	64
<b>СОВНБ</b>	с	с	–	265	–

\*СО во всех указанных случаях в газообразном состоянии.

Значения  $\Delta_{\text{cop}}H^{\circ}$ ,  $\Delta_{\text{cop}}S^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{cop}}G^{\circ}$  для **СОН-экзо** и **СОН-эндо** практически совпадают в пределах погрешности их определения, поэтому можно заключить, что структурная изомерия повторяющегося мономерного звена оказывает незначительное влияние на характеристики синтеза поликетонов.

Основной вклад в  $\Delta_{\text{cop}}G^{\circ}$  при низких температурах вносит энтальпийная составляющая  $\Delta_{\text{cop}}H^{\circ}$ , вклад энтропийной составляющей  $T \cdot \Delta_{\text{cop}}S^{\circ}$  мал. Однако при повышении температуры влияние  $T \cdot \Delta_{\text{cop}}S^{\circ}$  на  $\Delta_{\text{cop}}G^{\circ}$  значительно увеличивается, что приводит к смене знака  $\Delta_{\text{cop}}G^{\circ}$  с отрицательного на положительный. Это происходит при верхней предельной температуре сополимеризации  $T_{\text{ceil}}^{\circ}$ . Температура  $T_{\text{ceil}}^{\circ}$  для рассматриваемых поликетонов выше температуры начала термического разложения соответствующих сомономера и сополимера.

Энтальпии реакций определяются, в основном, разницей энергий разрывающихся связей в мономере и образующихся связей в сополимере, разницей энергий сопряжения двойных связей, энергий напряжения колец и циклов, разницей энтальпий межмолекулярного взаимодействия в полимерных и мономерных системах и разными физическими состояниями реагентов.

Стандартные термодинамические параметры синтеза поликетонов зависят от физических состояний реагентов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые по данным высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии, высокоточной динамической калориметрии и изотермической калориметрии сгорания получен комплекс стандартных справочных термодинамических характеристик для семи поликетонов и трех исходных соединений, а именно: температурные зависимости изобарной теплоемкости для области 6–(340–510) К, температуры и энтальпий фазовых и физических превращений, термодинамические функции для области от  $T \rightarrow 0$  до (340–510) К, термодинамические параметры образования при  $T = 298.15$  К и  $p^\circ = 0.1$  МПа и вычислены термодинамические параметры синтеза изученных поликетонов в области от  $T \rightarrow 0$  до (340–510) К.
2. На примере чередующихся сополимеров СО с этиленом и пропиленом установлено влияние  $\overline{M}_n$  поликетонов на их теплоемкость, характеристики физических превращений, стандартные термодинамические функции и параметры образования. Показано, что  $\overline{M}_n(P)$  влияет как на теплоемкость, так и на термодинамические характеристики физических превращений поликетонов. При увеличении  $P$  ее влияние на теплоемкость, стандартные термодинамические свойства поликетонов и характеристики их синтеза ослабевает и влияет на них незначительно при  $P > 20$ .
3. Показано, что теплоемкости полимерных экзо- и эндо-изомеров (СОН-экзо и СОН-эндо) в одних и тех же физических состояниях близки между собой. Однако термодинамические характеристики их физических превращений заметно различаются, особенно температуры и энтальпии плавления, температуры стеклования и другие характеристики.
4. Показано, что теплоемкость всех рассмотренных поликетонов закономерно выше теплоемкости соответствующих полиалканов. Таким образом, наличие карбонильной группы в составе макромолекул поликетонов приводит к заметному (в зависимости от температурного интервала до (20–50)%) увеличению теплоемкости и к значительному увеличению температуры физических превращений по сравнению с соответствующими полиалканами.
5. Вычислены стандартные термодинамические характеристики синтеза изученного ряда поликетонов для области от  $T \rightarrow 0$  до (340–500) К. Установлено, что при низких температурах основной вклад в  $\Delta_{\text{cop}}G^\circ$  вносит энтальпийная составляющая. Однако при повышении температуры вклад энтропийной составляющей  $T \cdot \Delta_{\text{cop}}S^\circ$  в  $\Delta_{\text{cop}}G^\circ$  увеличивается, что приводит к смене знака  $\Delta_{\text{cop}}G^\circ$  с отрицательного на положительный при  $T_{\text{ceil}}^\circ$ . Показано, что верхняя предельная температура сополимеризации  $T_{\text{ceil}}^\circ$  поликетонов выше температуры начала термического разложения соответствующих сомономера и сополимера.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В., Быкова Т.А., Белов Г.П., Новикова Е.В. Термодинамика бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена в области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К // **Журн. физ. химии**. 2004. Т. 78. № 11. С. 1927–1932.
2. Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В., Быкова Т.А., Белов Г.П., Новикова Е.В. Термодинамика 5-этилиденбицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена в области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К // **Журн. физ. химии**. 2005. Т. 79. № 6. С. 1000–1004.
3. Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В., Быкова Т.А., Кулагина Т.Г., Белов Г.П., Новикова Е.В. Термодинамика чередующегося сополимера бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена и монооксида углерода в области от  $T \rightarrow 0$  до 550 К // **Изв. РАН. Сер. хим.** 2005. № 6. С. 1483–1487.
4. Smirnova N.N., Nikishchenkova L.V., Bykova T.A., Kulagina T.G., Belov G.P., Novikova E.V. Calorimetric study of alternating copolymer of bicycle[2,2,1]-hepta-2,5-diene and carbon monoxide in the range from  $T \rightarrow 0$  to 510 К // **Thermochim. Acta**. 2006. V. 451. P. 156–162.
5. Цветкова Л.Я., Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., Никищенкова Л.В. Термодинамика синдиотактического полипропилена в области от  $T \rightarrow 0$  до 450 К // **Вестник Нижегородского университета**. 2007. № 4. С. 67–71.
6. Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В., Цветкова Л.Я., Голодков О.Н., Белов Г.П. Термодинамика низкомолекулярного чередующегося сополимера этилена с монооксидом углерода в области 0–550 К // **Вестник Нижегородского университета**. 2010. № 4. С. 86–91.
7. Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В., Цветкова Л.Я., Захарова Ю.А., Белов Г.П. Термодинамика низкомолекулярного чередующегося сополимера пропилена с монооксидом углерода в области 0–350 К // **Вестник Нижегородского университета**. 2011. № 4. С. 103–107.
8. Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Кулагина Т.Г., Никищенкова Л.В. Термодинамика бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена, процесса его сополимеризации с монооксидом углерода и образующегося сополимера в области от  $T \rightarrow 0$  до 500 К // **Тез. докл. Юбилейной научной конференции «Герасимовские чтения»**. Москва, 2003. С. 46.
9. Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В. Калориметрическое изучение этилиденнорборнена и его сополимера с монооксидом углерода в области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К // **Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений»**. Самара, 2003. С. 90.
10. Быкова Т.А., Никищенкова Л.В. Термодинамика 7-этилиденбицикло[2,2,1]-гепта-2-ена в области от  $T \rightarrow 0$  до 370 К // **Тез. докл. Всероссийского научного симпозиума по термохимии и калориметрии**. Нижний Новгород, 2004. С. 123.

11. Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В. Термодинамика сополимера бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диена и монооксида углерода в области от  $T \rightarrow 0$  до 520 К // **Тез. докл. XI Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004»**. Москва, 2004. С. 141.
12. Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В. Термодинамические свойства низкомолекулярного сополимера этилена и монооксида углерода в области от  $T \rightarrow 0$  до 530 К // **Тез. докл. I Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»**. Санкт-Петербург, 2005. Часть 2. С. 21.
13. Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., Кулагина Т.Г., Никищенкова Л.В. Термодинамические свойства поликетонов низкой молекулярной массы // **Тез. докл. XII Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»**. Москва, 2005. С. 188.
14. Никищенкова Л.В., Кулагина Т.Г., Гришин Д.Ф., Колякина Е.В., Белов Г.П. Влияние молекулярной массы на термодинамические свойства полимеров // **Тез. докл. XV Российской международной конференции по химической термодинамике**. Москва, 2005. Т. 1. С. 371.
15. Никищенкова Л.В., Смирнова Н.Н. Термодинамические свойства ряда поликетонов в области от  $T \rightarrow 0$  до 510 К // **Тез. докл. II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах»**. Санкт-Петербург, 2006. Часть 1. С. 64.
16. Smirnova N.N, Nikishenkova L.V., Belov G.P. Thermodynamics for polyketones series in the interval from  $T \rightarrow 0$  to 550 К // **Abstr. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT2009**. Kazan, 2009. V. II. P. 199.