

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 450 К**© 2007 г. Л.Я. Цветкова¹, Н.Н. Смирнова¹, Т.А. Быкова¹, Л.В. Никищенкова¹,
П.М. Недорезова²¹ НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского
² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наукsmirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 25.05.2007

Калориметрически исследована теплоемкость частично кристаллического синдиотактического полипропилена в области 6–455 К. Выявлены и охарактеризованы физические превращения полимера. Рассчитаны термодинамические функции кристаллического и полностью аморфного синдиотактического полипропилена для области от $T \rightarrow 0$ до 450 К, оценена нулевая энтропия аморфного состояния.

Введение

Поскольку существует ряд стереоизомеров полипропилена: атактический, изотактический, синдиотактический, гемиизотактический и стереоблочный, он является удобным объектом для изучения влияния конфигураций макромолекул на термические свойства полимера. В отличие от атактического и изотактического полипропиленов, прецизионные измерения теплоемкости и физических превращений которых в области 22–500 К выполнены несколькими исследователями и обобщены Вундерлихом с сотрудниками [1, 2], и гемиизотактического и стереоблочного полипропиленов, исследованных в интервале 6–640 К с погрешностью в основном 0.25% [3], термические свойства синдиотактического полипропилена (сПП) практически не изучены. Теплоемкость (C_p^o) образцов сПП разной степени кристалличности изучена только в интервале от 180 до 460 К методом ДСК с погрешностью $\pm 2\%$ [4, 5]. Для корректного выявления влияния конфигураций макромолекул на термические свойства полипропилена необходимы прецизионные данные о низкотемпературной теплоемкости сПП. В связи с этим нами выполнены измерения C_p^o частично кристаллического сПП методами адиабатической вакуумной (6–340 К, погрешность в основном 0.2%) и динамической (300–455 К, погрешность $\sim 1.5\%$) калориметрии, выявлены его физические превращения и определены их термодинамические

характеристики; рассчитаны термодинамические функции $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T)$, $G^o(T) - H^o(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 455 К, оценена нулевая энтропия аморфного состояния; изучена зависимость теплоемкости, энтальпии плавления и степени кристалличности сПП от скорости его охлаждения из расплава; выполнен анализ низкотемпературной зависимости теплоемкости на основе мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая [6, 7], в частности, определена фрактальная размерность D .

Экспериментальная часть*Изученный образец*

В качестве исходного материала для синтеза сПП использовали пропилен полимеризационной степени чистоты (99.7 об.%) производства Московского нефтехимического перерабатывающего завода. Исследованный образец сПП получен полимеризацией в среде жидкого мономера при температуре 333 К с использованием гомогенного металлоценового катализатора $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$, активированного полиметилалюмоксаном, по методике, приведенной в работе [8]. Микроструктуру образца определяли методом спектроскопии ЯМР¹³C. Содержание синдиотактических пентад составляет 83%, синдиотактических диад 93%. Молекулярно-массовые характеристики образца определяли методом гель-хроматографического анализа на высокотемпературном гель-хроматографе «Waters 150-C». Анализ

проводили при 418 К с использованием линейной μ -styragel НТ колонки, с концентрацией раствора полимера в одихлорбензоле 0.04%. Получили следующие значения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения: $M_w = 465000$ и $M_w/M_n = 3,2$.

Аппаратура и методика измерений

Для измерения C_p^o в области 6–340 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом БКТ–3,0 [9, 10]. Погрешность измерений C_p^o при гелиевых температурах – в пределах $\pm 2\%$. При повышении температуры до 40 К она уменьшалась до $\pm 0.5\%$ и при $T > 40$ К составляла $\pm 0.2\%$.

Для определения C_p^o в области 300–455 К использовали автоматизированный динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста. Конструкция калориметра и методика измерений C_p^o , температур и энтальпий физических превращений детально описаны в работах [11, 12]. Они позволяют получать значения C_p^o веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью $\sim 1.5\%$, а температур физических превращений – с погрешностью ± 0.5 К.

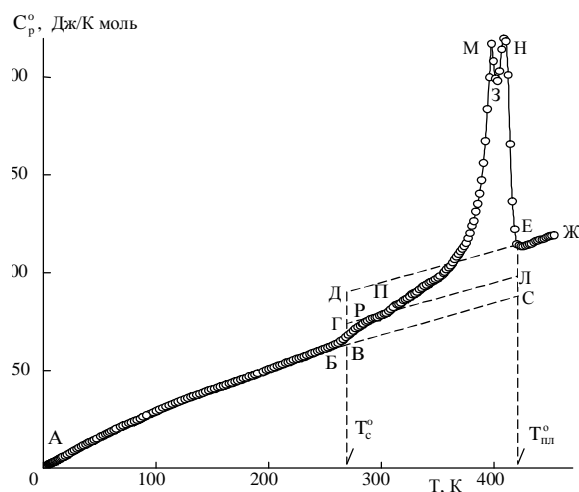
Результаты и их обсуждение

Теплоемкость

Теплоемкость сПП измерили в области 6–455 К. Экспериментальные значения C_p^o вместе с усредняющей кривой $C_p^o = f(T)$, полученной на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов, приведены на рис. 1.

Видно, что теплоемкость плавно увеличивается от 6 К до температуры начала расстекловывания аморфной части полимера 250 К (участок АБ). В температурном интервале расстекловывания 250–293 К C_p^o сравнительно резко увеличивается (участок БР), а затем вновь плавно возрастает до 310 К (участок РП). Выше 310 К имеет место резкое увеличение C_p^o и наблюдаются два эндотермических перехода

первого рода с максимумами при 397 К (участок ПМЗ, рис. 1) и 410 К (участок ЗНЕ). Пик с максимумом при 397 К, вероятно, соответствует переходу из зигзагообразной



ис. 1. Теплоемкость синдиотактического олипропилена: АБВС – кристаллический, АБ – геклообразный, ДЕ – высокоэластический, ЕЖ – идкий, АБРП – частично кристаллический образец I за участке АБ аморфная часть в стеклообразном состоянии, а на РП – в высокоэластическом), БР – эплоемкость в интервале расстекловывания, ВГ – величение теплоемкости при расстекловывании бразца I, ВД – увеличение теплоемкости при асстекловывании полностью аморфного полимера, [МЗНЕ – кажущаяся теплоемкость в интервале азовых переходов, T_c^o – температура стеклования,

$T_{пл}^o$ – температура плавления плоскостной конформации в двойную геликоидальную конформацию. Существование этих форм у сПП установлено Натта с сотрудниками [13]. Пик с максимумом при 410 К – плавление сПП. Последние кристаллы исчезают при 422 К, и эта температура принята нами за температуру плавления $T_{пл}^o$. Теплоемкость расплава вновь плавно возрастает с увеличением температуры (участок ЕЖ, рис. 1). Следует отметить, что опубликованные в работе [4] значения теплоемкости кристаллического и жидкого сПП в интервале 220–450 К совпадают с полученными нами в пределах погрешностей измерений.

С целью выявления влияния отжига и скорости охлаждения из расплава на степень кристалличности и термические свойства сПП, исходный образец сПП (I) после исследования его C_p^o до 455 К был отожжен нами в течение 20 мин при 440 К и затем охлажден до 80 К со скоростью ~ 70 град/мин. Получившийся образец (II) исследовали в интервале 6–450 К, а

затем охладили из расплава до 300 К со скоростью ~ 0.2 град/мин и изучили получившийся образец (III) в интервале 300–455 К. Заметим, что средняя скорость непрерывного нагревания калориметра с веществом в области 300–455 К во всех опытах составляла 1.5 град/мин. Выявлено, что C_p^o образцов II и I в пределах погрешности измерений совпадают в интервале 6–250 К, причем скачок теплоемкости при

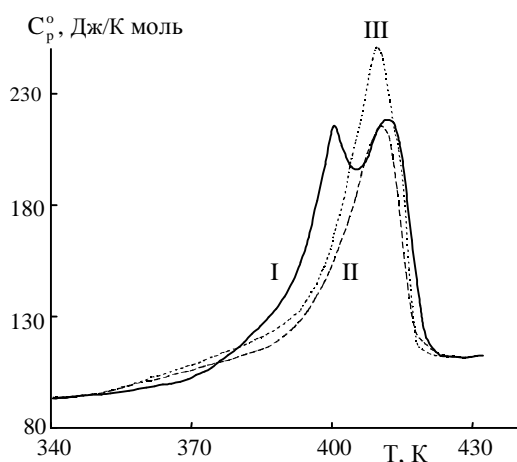


Рис. 2. Теплоемкость образцов синдиотактического полипропилена I – III в интервале 340–435 К

расстекловании аморфной части существенно больше у образца II; в отличие от образца I, для образцов II и III наблюдается только один фазовый переход первого рода с максимумом теплоемкости при 410 К – плавление сПП (рис. 2).

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Температуры начала и конца стеклования определены по графику $C_p^o = f(T)$ (рис. 1). Температура стеклования T_c^o получена по графику зависимости $S^o(T)$ от T методом, описанным в работе [14]. Показано, что хотя интервал расстеклования и температура стеклования образцов I и II совпадают, скачок теплоемкости при расстекловании аморфной части $\Delta C_p^o(T_c^o)_\alpha$ существенно больше у образца II. Значения $\Delta C_p^o(T_c^o)_\alpha$ образцов I и II, найденные графически (например, для образца I отрезок ВГ на рис. 1) и равные соответственно 5.8 и 8.8 Дж/К·моль, использовали для оценки

степени кристалличности α образцов по формуле

$$\alpha = 100[1 - \Delta C_p^o(T_c^o)_\alpha / \Delta C_p^o(T_c^o)_{\alpha=0}]. \quad (1)$$

Степень кристалличности образцов I и II оказалась равной 70 и 53% соответственно.

Конфигурационная энтропия стекла $S_{\text{конф}}^o$ вычислена по уравнению [15]:

$$S_{\text{конф}}^o = \Delta C_p^o(T_c^o)_{\alpha=0} \int_{T_2^o}^{T_c^o} d \ln T, \quad (2)$$

где $\Delta C_p^o(T_c^o)_{\alpha=0}$ – увеличение теплоемкости при расстекловании, найденное графически (отрезок ВД на рис. 1), $T_2^o = 223$ К – температура Кауцмана T_2^o [16]. Она найдена из энтропийной диаграммы сПП. Разность нулевых энтальпий сПП в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^o(0) - H_k^o(0)$ и его нулевая энтропия $S_c^o(0)$ вычислены по формулам [17]:

$$H_c^o(0) - H_k^o(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^o} [C_p^o(\kappa) - C_p^o(a)] dT + \sum \Delta H_{\text{пл}}^o (\alpha = 100\%), \quad (3)$$

$$S_c^o(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^o} [C_p^o(\kappa) - C_p^o(a)] d \ln T + \sum \Delta S_{\text{пл}}^o (\alpha = 100\%), \quad (4)$$

где $C_p^o(\kappa)$ и $C_p^o(a)$ – температурные зависимости теплоемкости кристаллического и аморфного состояний (кривые АВВС и АВДЕ на рис. 1 соответственно), полученные, в свою очередь, по экспериментальным данным о C_p^o полимера I в частично кристаллическом состоянии по методике, подробно описанной в работе [18].

Параметры стеклования и стеклообразного состояния сПП приведены в табл. 1.

Термодинамические параметры плавления

Как упоминалось выше, для исходного образца I в интервале 310–422 К наблюдаются два фазовых перехода первого рода, а для образцов II и III – только по одному. Поскольку для образца I имеет место наложение переходов при 397 и 410 К, мы не пытались определить раздельно значения энтальпий указанных переходов, а их суммарный вклад, определенный графически как площадь, ограниченная замкнутой ломаной кривой ПМЗНЕЛП (рис. 1),

частично кристаллического образца сПП. Аналогично рассчитано значение энтропии плавления образца I.

Поскольку образцы II и III в интервале 310–422 К только плавятся и степень кристалличности образца II нами определена (53%), мы рассчитали энтальпию плавления сПП 100% кристалличности, а затем использовали это значение для определения степени кристалличности образца III:

Таблица 2

Термодинамические параметры плавления исследованных образцов синдиотактического полипропилена ($p = 101,325$ кПа)

Образец	$T_{пл}^{\circ}$, К	α , %	$\Delta H_{пл}^{\circ}(\alpha)$, кДж/моль	$\Delta H_{пл}^{\circ}(\alpha=100)$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}^{\circ}(\alpha=100)$, Дж/К·моль
I	422±1	70	3.30	4.71	12.0
II	422±1	53	2.02	3.81	9.03
III	422±1	69	2.62	3.81	9.03

Таблица 3

Термодинамические функции синдиотактического полипропилена в расчете на моль повторяющегося мономерного звена ($M = 42,08$ г/моль; $p = 101,325$ кПа)

T , К	C_p° , 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
Стеклообразное состояние				
0	0	0	4	0
100	26.99	1.325	27.33	1.408
200	48.42	5.134	52.90	5.446
275.5	64.33	9.394	70.84	10.12
Высокоэластическое состояние				
275.5	83.32	9.394	70.84	10.12
298.15	87.63	11.34	77.59	11.80
300	87.98	11.50	78.13	11.95
400	107	21.2	106	21.2
422	111	23.7	113	24.0
Кристаллическое состояние				
100	26.99	1.325	23.50	1.025
200	48.42	5.134	49.07	4.680
298.15	69.19	10.91	72.29	10.64
300	69.59	11.04	72.72	10.78
400	90.5	19.0	95.6	19.2
422	95.3	21.2	101	21.4
Жидкое состояние				
422	111	25.9	113	21.8
450	116	29.0	120	25.0

рассматривали как энтальпию плавления

Таблица 1

Параметры стеклования и стеклообразного состояния полностью аморфного синдиотактического полипропилена

T_c° , К	$\Delta C_p^{\circ}(T_c^{\circ})$, Дж/К·моль	$S_{конф}^{\circ}$, Дж/К·моль	$S_c^{\circ}(0)$, Дж/К·моль	$H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0)$, кДж/моль
275.5	19	4	4	2.2

$$\alpha = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha) / \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha=100\%). \quad (5)$$

Термодинамические параметры плавления образцов I–III приведены в табл. 2.

Видно, что степень кристалличности сПП существенно уменьшается после отжига образца в течение 20 мин при 422 К и последующего быстрого охлаждения его до 80 К, а затем значительно увеличивается в случае медленного охлаждения расплава до комнатной температуры.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 3) температурную зависимость теплоемкости экстраполировали к 0 К от температуры начала измерений по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ} = nD(\Theta_D/T), \quad (6)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, n и Θ_D – специально подобранные параметры. С $n = 3$ и $\Theta_D = 78,24$ уравнение (6) описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 6–12 К с погрешностью $\pm 2,1\%$. Принимали, что при $T < 6$ К уравнение (6) воспроизводит значения C_p° с той же погрешностью.

Расчет $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$ выполнили численным интегрированием зависимостей $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ соответственно. Функции Гиббса $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ вычислили по значениям $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$. Детали расчета функций подробно описаны в работе [19].

В результате мультифрактальной обработки [6, 7] экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости сПП нами было получено значение фрактальной размерности D , позволяющей делать некоторые заключения о характере гетеродинамичности твердых тел.

Согласно данным работы [20], найденное значение $D = 1,5$ указывает на слоисто-цепочечное строение синдиотактического полипропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 03-03-32566, 05-03-32363).

Список литературы

1. Gaur U., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1981. – Vol. 10. – P. 1051.
2. Вундерлих В., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. – М.: Мир, 1972. – 238 с.

3. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Маркин А.В. и др. // Высокомолек. соед. А. – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 1177.

4. Gee D.R., Melia T.P. // Makromol. Chem. – 1968. – Bd. 116. – S. 122.

5. Gee, D.R., Melia T.P. // Polymer. – 1969. – Vol. 10. – P. 239.

6. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 310. – С. 145.

**THERMODYNAMICS OF THE SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE
AT TEMPERATURES FROM T \rightarrow 0 TO 450 K**

L.Ya. Tsvetkova, N.N. Smirnova, T.A. Bykova, L.V. Nikishchenkova, P.M. Nedorezova

The heat capacity of partially crystalline syndiotactic polypropylene is determined calorimetrically for the temperature range from 6 to 455 K. Physical transformations of the polymer are observed and described. Thermodynamic functions of crystalline and totally amorphous syndiotactic polypropylene at temperatures from T \rightarrow 0 to 450 K are calculated and zero entropy for the amorphous phase is estimated.

7. Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Труды Всероссийской конференции по термическому анализу и калориметрии. – Казань, 1996. – С. 200.
8. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Алабышев А.И. и др. // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 595.
9. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шibaкин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 6. – С. 195.
10. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. – 1997. – Vol. 29. – P. 623.
11. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. – 1969. – Т. 43, № 6. – С. 1620.
12. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. – 2000. – Vol. 347. – P. 79.
13. Natta G., Peraldo M., Allegra G. // Makromol. – 1964. – Bd. 75. – S. 215.
14. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. – 1955. – Vol. 77, № 18. – P. 4774.
15. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 43, № 1. – P. 139.
16. Kauzmann W. // Chem. Rev. – 1948. – Vol. 43, № 2. – P. 218.
17. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 237, № 3. – С. 641.
18. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. – Н. Новгород: Нижегородский университет, 1999. – 274 с.
19. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. – 1997. – Vol. 297. – P. 143.
20. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. – 1965. – Т. 39, № 8. – С. 2077.