

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2008 г.

**Л.Я. Цветкова¹, Н.Н. Смирнова¹, Т.А. Быкова¹,
Т.Г. Кулагина¹, П.М. Недорезова²**¹ НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского² Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

smirnova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 08.07.2008

Суммированы все опубликованные к настоящему времени термодинамические характеристики атактического, изотактического, синдиотактического, гемиизотактического и стереоблочного полипропилена. Калориметрически получены отсутствующие данные о теплоемкости синдиотактического полипропилена в интервале 6–455 К и энергии сгорания гемиизотактического и стереоблочного полипропилена при 298.15 К. Выявлены зависимости термодинамических свойств и характеристик реакций синтеза полипропилена от его структуры, физического состояния и температуры при стандартном давлении.

Ключевые слова: калориметрия, теплоемкость, энергия сгорания, термодинамические характеристики, полипропилен.

Введение

Поскольку полипропилен (ПП) может быть синтезирован в виде атактического, изотактического, синдиотактического, гемиизотактического и стереоблочного стереоизомеров, он является удобным объектом для изучения влияния конфигураций макромолекул на термические свойства полимера.

Результаты исследований теплоемкости атактического и изотактического ПП методами адиабатической вакуумной калориметрии и ДСК опубликованы более чем в 20 работах. Теплоемкость измерена от 0.5 до 600 К. Образцы атактического полипропилена (I) – аморфные, изотактического (II) – частично кристаллические (степень кристалличности от 10 до 65%). Все опубликованные результаты тщательно проанализированы и обобщены Вундерлихом с сотрудниками [1, 2].

Измерения теплоемкости и физических превращений гемиизотактического (IV) и стереоблочного (V) полипропилена выполнены в интервале 6–640 К с погрешностью в основном 0.5% [3]. Термические свойства синдиотактического полипропилена (III) изучены мало. Теплоемкость (C_p°) образцов разной степени кристалличности исследована только от 180 до 460 К методом ДСК с погрешностью $\pm 2\%$ [4, 5].

Цель настоящей работы – получение отсутствующих данных о C_p° синдиотактического ПП от 6 до 455 К и энергии сгорания стереоблочного

и гемиизотактического ПП при 298.15 К; анализ литературных данных и обобщение результатов исследований термодинамических свойств стереоизомеров ПП и характеристик реакций их синтеза, выявление зависимостей указанных величин от структуры ПП, его физического состояния и температуры.

Экспериментальная часть

Калориметрические методы исследования. Для измерения C_p° от 6 до 340 К применяли адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы описаны в работах [6–8]. Погрешность измерений C_p° при гелиевых температурах 1.5–2%, с ростом температуры до 40 К она уменьшается до 0.4%, при $T > 40$ К составляет 0.2%.

C_p° в области 300–455 К исследована методом ДСК [9, 10] с погрешностью 1.5%.

Для измерения энергий сгорания использовали калориметр В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа [11]. Погрешность получаемых значений энтальпий сгорания веществ по данным калибровок и проверок была в пределах 0.02%.

Характеристики изученных образцов стереоизомеров полипропилена. Синдиотактический ПП получен полимеризацией в среде жидкого мономера (чистоты 99.7 об.%) при 333 К с использованием гомогенного металлоценового

катализатора $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$, активированного полиметилалюмоксаном [12]. Микроструктуру образца определяли методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Содержание синдиотактических пентад 83%, синдиотактических диад – 93%. Молекулярно-массовые характеристики образца определяли методом гель-хроматографического анализа на высокотемпературном гель-хроматографе «Waters 150-C». Получили: $M_w = 4.65 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 3.2$ соответственно.

Образцы IV и V получены из пропилена чистоты 99.7 об.% с использованием гомогенных катализаторов $\text{Me}_2\text{C}(\text{3-MeCp})(\text{Flu})\text{ZnCl}_2$ (МЦ-1) и $(2\text{-PhInd})_2\text{ZnCl}_2$ (МЦ-2) соответственно [12]. Для IV $M_w = 9.5 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.4$; для V $M_w = 23.4 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.7$ [12].

Микроструктура образцов IV и V определена методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C . Величина D_{998}/D_{973} (макротактичность) для них составляет 0.20 и 0.26 соответственно.

Результаты и их обсуждение

Теплоемкость. Экспериментальные значения C_p^0 вместе со сглаженной кривой $C_p^0 = f(T)$, полученной на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов, приведены на рис. 1. Видно, что в температурном интервале расстеклования 250–293 К C_p^0 сравнительно резко увеличивается (участок БР). Выше 310 К наблюдаются два эндотермических перехода первого рода с максимумами при 397 К (участок ПМЗ) и 410 К (участок ЗНЕ). Пик с максимумом при 397 К, вероятно, соответствует переходу из зигзагообразной плоскостной конформации в двойную геликоидальную конформацию [13]. Пик с максимумом при 410 К – плавление образца III. Последние кристаллы исчезают при 422 К – эта температура принята нами за температуру плавления $T_{\text{пл}}^0$.

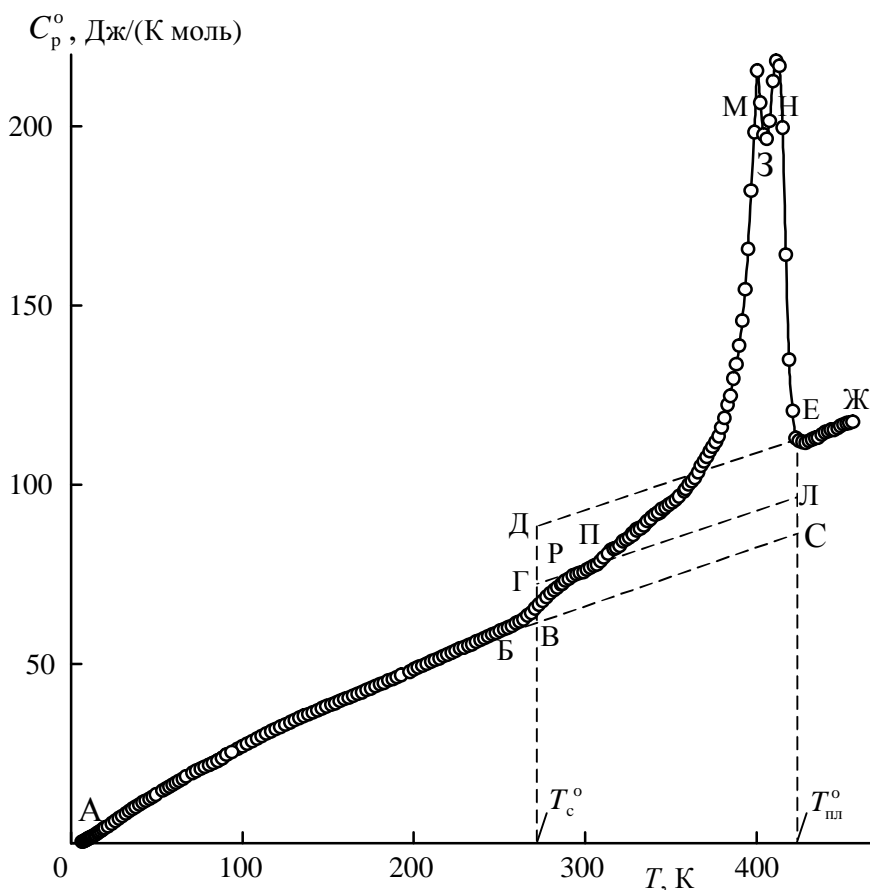


Рис. 1. Теплоемкость синдиотактического полипропилена: АБВС – кристаллический, АБ – стеклообразный, ДЕ – высокоэластический, ЕЖ – жидкий, АБРП – частично кристаллический образец IIIа (на участке АБ аморфная часть в стеклообразном состоянии, а на РП – в высокоэластическом), БР – теплоемкость в интервале расстеклования, ВГ – увеличение теплоемкости при расстекловании образца IIIа, ВД – увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного полимера III, ПМЗНЕ – кажущаяся теплоемкость в интервале фазовых переходов, T_c^0 – температура стеклования, $T_{\text{пл}}^0$ – температура плавления

Следует отметить хорошую сходимость наших данных по C_p^o кристаллического ПП и литературных результатов ее оценки [4], полученных на основании измерений методом ДСК в интервале 180–460 К C_p^o частично кристаллического (75%) синдиотактического ПП. Различия не превышали 3% при погрешности измерений теплоемкости методом ДСК $\pm 2\%$.

С целью выявления влияния отжига и скорости охлаждения из расплава на степень кристалличности и термические свойства синдиотактического ПП, исходный образец ПП_а после исследования его C_p^o до 455 К был отожжен в течение 20 мин при 440 К и затем охлажден до 80 К со скоростью ~ 70 К/мин. Измерили C_p^o получившегося образца ПП_б в интервале 6–450 К, затем охладили из расплава до 300 К со скоростью ~ 0.2 К/мин и изучили получившийся образец ПП_в в интервале 300–455 К. Выявлено, что C_p^o образцов ПП_б и ПП_а в пределах погрешности измерений совпадают в интервале 6–250 К, но скачок C_p^o при расстекловании

аморфной части значительно больше у ПП_б; для образцов ПП_б и ПП_в наблюдается только один фазовый переход с максимумом теплоемкости вблизи 410 К – плавление (рис. 2).

Рекомендуемые зависимости $C_p^o = f(T)$ для аморфного атактического и кристаллического изотактического ПП приведены в работе [2] (рис. 3). Теплоемкость аморфного атактического ПП всюду больше, чем кристаллического изотактического, причем различие составляет от 3% до 30%, особенно оно велико при $T < 30$ К. При $T > 20$ К C_p^o кристаллического синдиотактического ПП в пределах 1.5–7% выше чем кристаллического изотактического ПП и существенно (до 15%) ниже C_p^o атактического ПП. Теплоемкость аморфного атактического полипропилена [2] в интервале 20–300 К превышает C_p^o аморфного синдиотактического ПП на 15–0.5%, в высокоэластическом состоянии при $T > 330$ К различия лежат в пределах 1–4%. C_p^o гемиизотактического и стереоблочного ПП близки и, несмотря на наличие аномалий выше

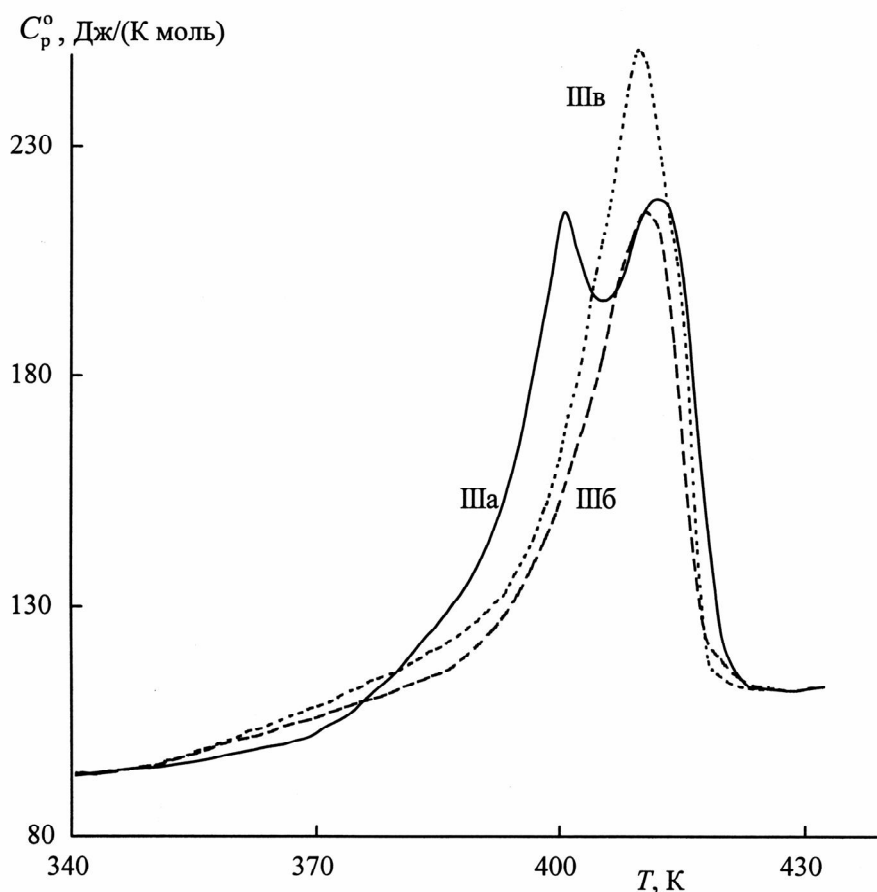


Рис. 2. Теплоемкость образцов синдиотактического полипропилена ПП_а – ПП_в в интервале 340–430 К

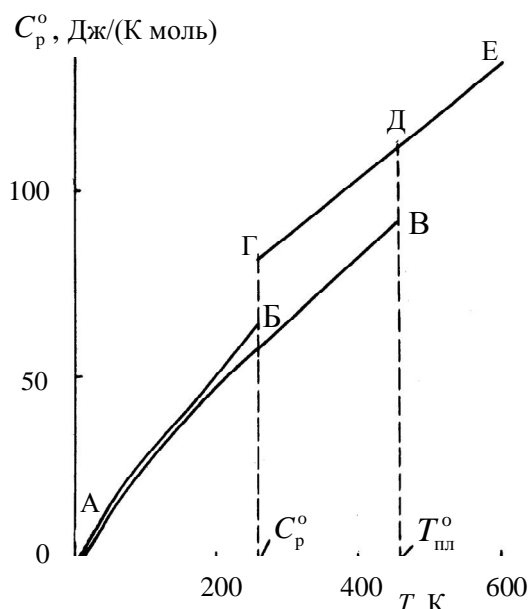


Рис. 3. Теплоемкость полипропилена [2]: АВ – кристаллический, ДЕ – жидкий, АБ – стеклообразный, ГД – высокоэластический

температур их стеклования, различия не превышают 2% во всем изученном интервале температур.

Показано [2], что в области 20–150 К, а также в интервале от T_c^0 до $T_{пл}^0$ теплоемкость частично кристаллического полипропилена является функцией степени кристалличности: C_p^0 тем больше, чем меньше степень кристалличности полимера.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния. Полученные нами по извест-

ным формулам [14] и обобщенные по литературным данным термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния для всех изученных стереоизомеров ПП приведены в табл. 1.

Показано, что хотя интервал расстеклования и температура стеклования образцов Ша и Шб совпадают, скачок теплоемкости при расстекловании аморфной части $\Delta C_p^0(T_c^0)_\alpha$ существенно больше у образца Шб. Значения $\Delta C_p^0(T_c^0)_\alpha$ образцов Ша и Шб, найденные графически (например, для образца Ша 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

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

Оказалось, что α образцов Ша и Шб равна 70 и 53% соответственно.

Несмотря на то, что для полипропилена разной тактичности были получены разные значения T_c^0 (например, в [4] для атактического полипропилена приведена $T_c^0 = 249$ К, для изотактического 260 К и синдиотактического 270 К), Вундерлих [2] при анализе результатов не считал возможным отнести указанные различия в T_c^0 к следствиям, связанным с микроструктурой макромолекул полипропилена, и привел для всех микроструктурных аналогов одинаковые значения $T_c^0 = 260$ К. Однако полученные нами разные значения T_c^0 для синдиотактического, гемиизотактического и стерео-

Таблица 1

Параметры стеклования и стеклообразного состояния стереоизомеров полипропилена; $p = 0.1$ МПа

ПП	Источник	$T_c^0 (\pm 1)$, К	$\Delta C_p^0(T_c^0)$			$H_c^0(0) - H_k^0(0)$, кДж/моль
			Дж/(К моль)	$S_c^0(0)$	$S_{конф}^0$	
I	[2]	260.0	17	1.1	4	–
II	[2]	265.0	17	1.1	4	4.2
III	Данная работа	275.5	19	2	4	0.4
IV	[3]	263.2	21	–	5	–
V	[3]	264.5	19	–	5	–

Таблица 2

Термодинамические параметры плавления исследованных образцов синдиотактического полипропилена ($p = 0.1$ МПа)

Образец	$T_{пл}^0$, К	α , %	$\Delta H_{пл}^0(\alpha)$, кДж/моль	$\Delta H_{пл}^0(\alpha = 100)$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}^0(\alpha = 100)$, Дж/(К моль)
Шб	422±1	53	2.02	3.81	9.03
Шв	422±1	69	2.62	3.81	9.03

блочного ПП при погрешности определения температуры стеклования ± 1 К говорят о влиянии микроструктуры на T_c° полимера. Аналогичные выводы сделаны относительно влияния микроструктуры на T_c° полистиролов [15].

Термодинамические параметры плавления. Как упоминалось выше, для исходного образца Ша в интервале 310–422 К наблюдаются два фазовых перехода первого рода, а для образцов Шб и Шв – только по одному. Так как в случае образца Ша 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), рассматривали как энтальпию плавления исследуемого частично кристаллического образца синдиотактического ПП. Аналогично рассчитано значение энтропии плавления образца Ша.

Поскольку образцы Шб и Шв в интервале 310–422 К только плавятся и степень кристалличности образца Шб нами определена (53%) по уравнению (1), мы рассчитали энтальпию плавления синдиотактического ПП 100%-ной кристалличности по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}}^\circ (\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^\circ (\alpha) / (\alpha), \quad (2)$$

а затем использовали это значение для определения по этому же уравнению степени кристалличности образца Шв.

Термодинамические параметры плавления образцов Шб и Шв приведены в табл. 2.

Видно, что степень кристалличности синдиотактического ПП существенно уменьшается после отжига образца в течение 20 мин при 433 К и последующего быстрого охлаждения его до 80 К, а затем вновь значительно увеличивается в случае медленного охлаждения расплава до комнатной температуры.

В работах [1, 2] даны рекомендуемые для применения термодинамические параметры плавления полностью кристаллического изотактического полипропилена: $T_{\text{пл}}^\circ = 460.7$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 6.94 \pm 0.76$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}}^\circ = 15.1 \pm 1.6$ Дж/(К моль). Однако следует отметить, что судя по приводимому ходу кривой $C_p^\circ = f(T)$ кристаллического изотактического ПП в интервале 250–460.7 К, расчет термодинамических характеристик плавления выполнен не вполне корректно. В связи с этим нами по хорошо разработанным методикам [14] на основании приводи-

мых Вундерлихом данных [2] пересчитаны характеристики плавления, они оказались равными: $T_{\text{пл}}^\circ = 460.7$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 9.20 \pm 0.76$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}}^\circ = 20.0 \pm 1.6$ Дж/(К моль), $\Delta C_p^\circ(T_{\text{пл}}^\circ) = 20.0$ Дж/(К моль).

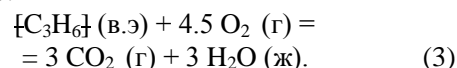
Термодинамические функции. Значения термодинамических функций синдиотактического ПП для широкого интервала температур приведены в табл. 3. Детали расчета функций подробно описаны в работе [16].

В табл. 3 приведены также рекомендованные термодинамические функции аморфного полипропилена любой степени тактичности [2], изотактического [2], гемиизотактического [3] и стереоблочного [3] полипропилена. Полученные значения функций могут использоваться в соответствующих термодинамических и теплофизических расчетах.

Стандартные термодинамические характеристики образования полипропилена из простых веществ. По полученным в настоящей работе экспериментальным данным об

энергиях сгорания ΔU_c в условиях калориметрической бомбы гемиизотактического и стереоблочного ПП в высокоэластическом состоянии (табл. 4) рассчитали их стандартные значения энергии сгорания ΔU_c° при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа, которые, в свою очередь, использовали для расчета соответствующих стандартных энтальпий сгорания ΔH_c° .

Сгорание полипропилена соответствовало уравнению:



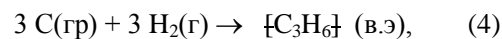
В круглых скобках приведены физические состояния реагентов: в.э – высокоэластический, г – газообразный, ж – жидкий.

В табл. 5 приведены стандартные мольные энтальпии сгорания ΔH_c° и образования ΔH_f° , энтропии ΔS_f° и функции Гиббса ΔG_f° образования из простых веществ в их стандартных состояниях при $T = 298.15$ К, полученные нами для гемиизотактического и стереоблочного ПП, а также в работе [17] для изотактического ПП.

При расчете ΔH_f° использовали стандартные энтальпии образования углерода в форме графита и газообразного водорода, приведенные в работе [18]. Энтропию образования рассчитали по значениям энтропий стереоизомеров

полипропилена (табл. 3, ссылки [2, 3]) и литературным данным [18] об энтропиях газообразного водорода и кристаллического углерода в форме графита. Функцию Гиббса образования вычислили по значениям ΔH_f° и

ΔS_f° . Значения всех величин относятся к процессу:



где гр – графит.

Таблица 3

Термодинамические функции стереоизомеров полипропилена
($M[\text{C}_3\text{H}_6] = 42.078$ г/моль; $p = 0.1$ МПа)

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж/(К}\cdot\text{моль)}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
Атактический и изотактический полипропилен [2]				
Стеклообразное состояние				
0	0	0	1.1	0
100	28.51	1.445	26.8	1.24
200	49.63	5.374	53.2	5.27
260	64.92	8.792	68.1	8.91
Высокоэластическое состояние				
260	82.32	8.792	68.1	8.91
298.15	88.07	12.05	79.8	11.7
400	104	21.8	108	21.3
460.7	113	28.4	123	28.3
Изотактический полипропилен [2]				
Кристаллическое состояние (наш пересчет выше 250 К)				
100	26.25	1.258	21.60	0.9022
200	47.63	4.994	46.66	4.336
298.15	65.17	10.56	69.05	10.03
400	82.4	18.1	90.6	18.2
460.7	92.7	23.4	103	24.1
Жидкое состояние				
460.7	113	32.6	123	24.1
500	119	37.1	133	29.1
600	134	49.8	155	43.5
Синдиотактический полипропилен				
Стеклообразное состояние				
0	0	0	2	0
100	26.99	1.325	25.33	1.208
200	48.42	5.134	50.90	5.046
275.5	64.33	9.394	68.84	9.571
Высокоэластическое состояние				
275.5	83.33	9.394	68.84	9.571
298.15	87.63	11.34	75.59	11.20
400	107	21.2	104	20.4
422	111	24.1	107	21.2
Кристаллическое состояние				
100	26.99	1.325	23.50	1.025
200	48.42	5.134	49.07	4.680
298.15	66.30	10.81	71.95	10.64
400	83.0	18.4	93.8	19.1
422	86.6	20.3	98.3	21.2
Жидкое состояние				
422	111	24.1	107	21.2
450	116	28.3	115	24.3
Гемизотактический полипропилен* [3]				
Стеклообразное состояние				
100	27.40	1.358	24.65	1.107
200	48.81	5.205	50.47	4.889
263.2	62.60	8.717	65.64	8.560
Высокоэластическое состояние				
263.2	83.60	8.717	65.64	8.560
298.15	89.45	11.73	76.39	11.04
400	110	21.9	106	20.3
500	123	33.5	131	32.2
570	133	42.4	148	42.0

Окончание табл. 3

T, K	$C_p, Дж/(K \cdot моль)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), кДж/моль$	$S^\circ(T), Дж/(K \cdot моль)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], кДж/моль$
Стереоблочный полипропилен* [3]				
Стеклообразное состояние				
100	27.23	1.351	24.51	1.101
200	48.94	5.196	50.31	4.867
264.5	63.10	8.803	65.85	8.615
Высокоэластическое состояние				
264.5	82.10	8.803	65.85	8.615
298.15	89.39	11.70	76.14	11.01
400	111	22.1	106	20.3
500	124	33.8	132	32.2
570	137	42.9	149	42.1

* $S^\circ(T) - S^\circ(0)$.

Таблица 4

Данные опытов по сжиганию гемиизотактического (IV) и стереоблочного (V) полипропилена в высокоэластическом состоянии при $T = 298.15 K$

Полипропилен	Число опытов	$m, г$	$-\Delta U_c^*, Дж$	$m^3(CO_2)/m^p(CO_2)^{**} \times 100, \%$	$-\Delta U_c, Дж/г$	$-\Delta U_c^\circ$	$-\Delta H_c^\circ$
						кДж/моль	
IV	6	0.0782–0.0903	15569–16004	99.68–99.72	46632±18	1962.3±0.7	1960.9±0.5
V	6	0.0994–0.1532	14855–22794	99.68–99.80	46586±7	1960.4±0.3	1958.0±0.3

* – Общее количество энергии, выделяющееся при сжигании ПП в опыте в условиях калориметрической бомбы.

** – Отношение масс CO_2 , найденной в продуктах сгорания ПП и вычисленной по его химической формуле.

Таблица 5

Энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования стереоизомеров полипропилена в расчете на моль повторяющегося мономерного звена ($M = 42.078 г/моль; p = 101.325 кПа, T = 298.15 K$)

Полипропилен	Физ. состояние*	$-\Delta H_c^\circ, кДж/моль$	$-\Delta H_f^\circ, кДж/моль$	$-\Delta S_f^\circ, Дж/(K \cdot моль)$	$\Delta G_f^\circ, кДж/моль$
Гемиизотактический	в.э	1960.9±0.5	77.4±0.5	327.4±0.6	20.2±1.1
Стереоблочный	в.э	1958.0±0.3	79.9±0.3	327.6±0.6	17.8±0.9
Изотактический [17]	в.э	1957.1±0.3	80.4±0.4	329.0±1.5	17.7±0.9
Изотактический [17]	к	1951.4±0.4	86.2±0.4	339.7±1.5	15.1±0.9

* в.э – высокоэластическое, к – кристаллическое.

В работе [19] подробно описаны эксперименты по измерению энергий сгорания, методы обработки экспериментальных данных и расчетов величин, приведенных в табл. 4, 5.

Из данных табл. 5 видно, что значения стандартных энтальпий сгорания, энтальпий и энтропий образования стереоизомеров ПП в высокоэластическом состоянии при 298.15 K очень близки между собой, просматривается лишь увеличение абсолютных значений ΔH_c° в ряду изотактический ПП – стереоблочной ПП – гемиизотактический ПП в пределах 0.2% и уменьшение абсолютных значений ΔH_f° и ΔS_f° в этом же ряду в пределах 2 и 0.5% соответ-

ственно. Значения функции Гиббса образования положительны и возрастают в указанном ряду на 10%.

Термодинамические характеристики реакций синтеза полипропилена. В табл. 6 представлены термодинамические характеристики полимеризации пропилена в массе в исследованные стереоизомеры полипропилена. Энтальпии полимеризации $\Delta H_{пол}^\circ$ при $T = 298.15 K$ рассчитаны по стандартным энтальпиям сгорания или образования реагентов, полученным нами (табл. 5) и приведенным в работах [20, 17]. Следует заметить, что полученные значения

Таблица 6

Термодинамические параметры полимеризации пропилена; $p = 101.325$ кПа

T, K	Физ. состояния мономера и полимера	$-\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{пол}}^{\circ}$, Дж/(К·моль)	$-\Delta G_{\text{пол}}^{\circ}$, кДж/моль
1. Пропилен → атактический ПП [13]				
0	к; с	72.4	-1.1	72.4
100	ж; с	77.7	69.6	70.7
200	ж; с	82.6	105	61.6
298.15	г; в.э	100.8	187	45.1
400	г; в.э	98.4	180	26.5
500	г; ж	95.9	175	8.7
2. Пропилен → изотактический ПП [13]				
0	к; к	76.7	0	76.7
100	ж; к	82.1	74.8	74.6
200	ж; к	87.1	111	64.9
298.15	г; к	106.5	198	47.6
400	г; к	106.3	197	27.5
500	г; ж	95.9	175	8.7
3. Пропилен → синдиотактический ПП				
0	к; к	72.7	0	72.9
0	к; с	70.5	-4	70.7
100	ж; к	78.1	72.9	70.8
100	ж; с	75.9	69.0	69.0
200	ж; к	83.0	109	61.2
200	ж; с	79.8	105	59.8
298.15	г; к	102.2	194	44.4
298.15	г; в.э	99.6	189	43.2
400	г; к	101.4	192	24.6
400	г; в.э	97.0	182	24.2
450	г; ж	95.6	178	15.5
4. Пропилен → гемиизотактический ПП				
0	к; с	70.9	0	70.9
100	ж; с	76.2	71.7	69.0
200	ж; с	81.2	107	59.8
298.15	г; в.э	99.6	190	43.0
400	г; в.э	96.7	182	23.9
500	г; ж	93.9	176	5.9
5. Пропилен → стереоблочный ПП				
0	к; с	70.9	0	70.9
100	ж; с	76.2	71.9	69.0
200	ж; с	81.2	108	59.7
298.15	г; в.э	99.6	190	43.0
400	г; в.э	96.5	182	23.7
500	г; ж	93.6	175	6.1

$\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ (г, в.э; 298.15 К) для изотактического (-100.8), гемиизотактического (-97.8) и стереоблочного ПП (-100.3 кДж/моль) близки практически в пределах суммы погрешностей определения энтальпий сгорания мономера и ПП, поэтому мы рассчитали среднее значение, оказавшееся равным -99.6 ± 1.8 кДж/моль, и использовали его, наряду с термодинамическими функциями стереоизомеров полипропилена (табл. 3) и температурной зависимостью теплоемкости, температурой и энтальпией плавления пропилен [21, 22] для расчета $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ при других температурах. Значение $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ (г, к; 298.15 К) = -102.2 кДж/моль рассчитано по формуле

$$\Delta H_{\text{пол}}^{\circ} (\text{г, к; } 298.15 \text{ К}) = \Delta H_{\text{пол}}^{\circ} (\text{г, в.э; } 298.15 \text{ К}) - \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} (298.15 \text{ К}). \quad (5)$$

Энтропии реакций $\Delta S_{\text{пол}}^{\circ}$ рассчитаны по абсолютным энтропиям реагентов (табл. 3), а функции Гиббса $\Delta G_{\text{пол}}^{\circ}$ определены по энтальпиям и энтропиям реакций при соответствующих температурах. Методики упомянутых расчетов подробно описаны в работе [16].

Погрешности приведенных в табл. 6 значений $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ составляют 1–2%, $\Delta S_{\text{пол}}^{\circ}$ в пределах 1% и $\Delta G_{\text{пол}}^{\circ}$ – около 2%. Отрицательные значения энтальпий и энтропий реакций говорят о

том, что реакции имеют верхние предельные температуры полимеризации, определяемые соотношением $\Delta H_{\text{пол}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{пол}}^{\circ}$ и равные ~535 К.

Из данных табл. 6 видно, что термодинамические параметры процесса полимеризации пропилена в стереоизомеры ПП сильно зависят от физических состояний мономера, полимера и температуры, но только в пределах нескольких процентов – от структуры ПП.

Заключение

Калориметрическое исследование в области 6–455 К теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений частично кристаллического синдиотактического полипропилена позволило вычислить термодинамические функции для 100%-но кристаллического и полностью аморфного синдиотактического полипропилена от $T \rightarrow 0$ до 455 К, оценить параметры стеклования и стеклообразного состояния и термодинамические характеристики плавления. Анализ всех опубликованных к настоящему времени термодинамических характеристик атактического, изотактического, синдиотактического, гемиизотактического и стереоблочного полипропилена позволил показать, что тактичность оказывает значительное влияние на термодинамические характеристики физических превращений.

Данные об энергии сгорания гемиизотактического и стереоблочного полипропилена при 298.15 К позволили рассчитать термодинамические параметры реакций полимеризации пропилена в различные стереоизомеры полипропилена. Показано, что характеристики реакций получения стереоизомеров полипропилена при стандартном давлении достаточно сильно зависят от их физического состояния и температуры, но не очень значительно (в пределах до 10%) – от их структуры.

Список литературы

1. Вундерлих В., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир. 1972. 238 с.
2. Gaur U., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. P. 1051–1064.

3. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Маркин А.В., Быкова Т.А., Недорезова П.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1177–1184.
4. Gee D.R., Melia T.P. // Makromol. Chem. 1968. B. 116. S. 122–129.
5. Gee D.R., Melia T.P. // Polymer. 1969. V. 10. P. 239–248.
6. Worthington A.E., Marx P.C., Dole M. // Rev. Sci. Instr. 1955. V. 26. P. 698–703.
7. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шibaкин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195–199.
8. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorokin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623–637.
9. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
10. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379–385.
11. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Ч. II. С. 13.
12. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.И. и др. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 595–606.
13. Natta G., Peraldo M., Allegra G. // Makromol. Chem. 1964. B. 75. S. 215–219.
14. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Изд. Нижегородского университета. 1999. 274 с.
15. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 12. С. 2190–2210.
16. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143–149.
17. Joshi R.M., Zvolinski B.J. // Macromolecules. 1968. V. 1. P. 25–30.
18. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1972. Т. 2.
19. Лебедев Б.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 12. С. 1149–1169.
20. Richardson J., Parks G.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 3543–3546.
21. Coon B.D., Daniels F. // J. Phys. Chem. Soc. 1933. V. 37. P. 3–12.
22. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.

THERMODYNAMICS OF POLYPROPYLENE

L.Ya. Tsvetkova, N.N. Smirnova, T.A. Bykova, T.G. Kulagina, P.M. Nedorezova

All the data published so far on thermodynamic characteristics of atactic, isotactic, syndiotactic, hemiisotactic and stereoblock polypropylene have been summarized. Missing data on heat capacity of syndiotactic polypropylene in the range 6–455 K and the energy of combustion for hemiisotactic and stereoblock polypropylene at 298.15 K have been obtained calorimetrically. The relationships between the thermodynamic properties and characteristics of polypropylene synthesis reactions and the polymer structure, physical state, and temperature have been revealed at standard pressure.