

**ТЕПЛОТЫ ГОРЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ
СТРУКТУРЫ**

**Э. З. Файнберг, М. О. Томарева, С. М. Скуратов,
Н. В. Михайлов**

Стереорегулярные полиолефины, впервые полученные Натта с сотрудниками [1], привлекли большое внимание исследователей. Регулярное химическое строение полимеров и обусловленная этим их кристалличность заметно улучшают свойства изготовленных из них материалов. Поэтому детальное изучение условий синтеза и свойств стереорегулярных полимеров имеет как теоретическое, так и большое практическое значение.

Изучению физико-химических свойств таких полимеров посвящено большое число работ, и многие вопросы, связанные с их строением, достаточно выяснены.

Однако, как нам казалось, известным пробелом в этой области является полное отсутствие измерений, способных дать сравнительную количественную оценку энергии межмолекулярного взаимодействия в цепях изотактических и атактических полимеров. Естественно было ожидать, что различия в энергиях этих взаимодействий окажутся существенными и в значительной степени будут определять различия в физических свойствах этих материалов.

В настоящей работе была сделана попытка провести эту оценку для различных образцов полипропилена. Наиболее прямым и простым методом получения необходимых величин является сравнение теплот растворения соответствующих образцов полимеров. Этот метод ранее с успехом был применен для изучения особенностей молекулярной структуры полiamидов [2].

Однако низкая растворимость полипропилена не позволяет проводить измерения тепловых эффектов растворения при комнатной температуре, а проведение этих измерений при повышенных температурах ($120-130^\circ$) связано с большими методическими трудностями.

Экспериментально более доступным является измерение теплот горения соответствующих образцов полиропилена¹.

Различия в величинах теплот горения образцов можно отнести за счет различия межмолекулярного взаимодействия в этих образцах, так как по энергии связей атомов в цепях молекул полимера исследуемые объекты могут отличаться лишь очень незначительно.

Экспериментальная часть и результаты измерений

Объектами исследований являлись образцы полипропилена, полученные на комплексном катализаторе $TiCl_3 + Al(Et)_3$.

Путем последовательного экстрагирования эфиром и гептаном при температурах их кипения из образцов полимеров I и II были выделены соответствующие эфиро-растворимые и гептанорастворимые фракции.

¹ Такой подход к решению аналогичной задачи был использован О. О. Хохловским при изучении влияния различных видов обработок на структуру каучуков.

Как впервые были показано Натта и затем подтверждено рядом других исследователей, эфиррастворимая фракция является аморфной частью полипропилена, гептанорастворимая — низкомолекулярной кристаллической и остаток полимера после экстрагирования его эфиром и гептаном — изотактической кристаллической частью.

Характеристика полимеров и их фракционный состав приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика образцов полипропилена

Образцы полимера	Вискозиметрический молекулярный вес	Содержание, %			
		эфирной фракции	гептановой фракции ¹	изотактического кристаллического полипропилена	волы
I	80 000	11,5	11,5	77	0,01— 0,02
II	180 000	4,5	4,5	91	0,01— 0,02

¹ Соответственно равные содержания эфирной и гептановой фракций в исходных образцах полимеров I и II являются чисто случайными, так как их относительное содержание может колебаться в широких пределах.

Высушивание всех объектов и удаление из фракций остатков растворителя проводили на вакуумной установке ($P_{\text{ост}} = 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) при комнатной температуре. Измерение теплоты горения осуществляли в калориметре с изотермической оболочкой. Вещества сжигали в стальной самоуплотняющейся бомбе конструкции лаборатории термохимии МГУ при начальном давлении кислорода 30 атм. Методика измерения теплоты горения описана ранее [3].

Применение для измерения температуры калориметра высокочувствительного ртутно-стеклянного калориметрического термометра позволило получать результаты с относительной точностью 0,02—0,03 %. Тепловое значение калориметра определяли по эталонной бензойной кислоте строго в тех же интервалах шкалы термометра, в которых проводили опыты.

Теплоту горения 1 г бензойной кислоты в воздухе при 25° принимали равной 6323,1 кал. (Таким образом 1 кал.=4,1840 абс. джоуля.)

В табл. 2 приведены значения теплоты горения исходных образцов полимеров I, II, выделенных из них фракций и остатка после экстракции (изотактическая часть).

Таблица 2

Теплота горения образцов полипропилена (кал/г) при 25°

Образцы полимера	Исходный образец	Эфирная фракция	Гептановая фракция	Остаток после экстрагирования (изотактическая кристаллическая часть)
I	11 067,6	11 054,6	11 082,9	11 065,7
	11 065,5	11 055,9	11 081,0	11 066,1
	11 062,5	11 054,0	11 079,1	11 067,4
	11 070,0	11 058,7	11 077,1	11 072,3
			11 076,4	
Среднее	11 067,6±1,2	11 055,8±1,5	11 079,3±2,1	11 068,1±2,2
II	11 052,1	11 052,6	11 061,9	11 056,6
	11 057,7	11 048,3	11 064,6	11 054,4
	11 059,7		11 065,5	11 058,5
	11 056,0			
Среднее	11 056,4±2,3	11 050,4±2,2	11 064,0±1,4	11 056,5±1,4

Поскольку в работе преследовалась цель получения лишь сравнительных значений теплот горения для различных образцов полипропилена, не было необходимости во введении некоторых поправок, обычно учиты-

ваемых при расчете значений теплоты горения. Однако расчетом было показано, что учет всех этих поправок мог бы изменить значения теплот горения лишь на величину, не превышающую 0,02—0,03 %.

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 2, следует, что:

1) в образцах полипропилена I и II независимо от фракционного состава исходного полимера значения теплот горения образцов исходного и изотактического полипропилена совпадают между собой;

2) значения теплот горения эфирных фракций, выделенных как из полимера I, так и из полимера II, ниже теплоты горения изотактического полипропилена ~ на 0,1 %;

3) значения теплот горения соответствующих гептановых фракций ~ на 0,1 % выше теплоты горения изотактического полимера.

Хотя эти различия очень невелики, тем не менее их можно считать надежно установленными, так как их величины превышают пределы погрешности измерения.

Более низкое значение теплоты горения эфирной фракции по сравнению с теплотой горения изотактического полипропилена является неожиданным. Следовало ожидать, что аморфная по строению эфирная фракция полипропилена будет иметь большую теплоту горения вследствие меньшего взаимодействия между цепями макромолекул.

В такой же степени неожиданным является более высокое значение теплоты горения кристаллической гептановой фракции по сравнению с эфирной.

Незначительное уменьшение теплоты горения эфирной фракции и увеличение теплоты горения гептановой фракции по сравнению с исходным полипропиленом могло бы объясняться систематической ошибкой — неполным удалением растворителя при сушке соответствующих образцов.

Такое предположение казалось естественным, так как теплота горения эфира (8800 кал/г) ниже, а гептана (~ 1150 кал/г) выше теплоты горения полипропилена (~ 11020—11070 кал/г). Однако расчеты показали, что это предположение не является обоснованным, так как в высущенных фракциях не могло остаться такого количества растворителя, которое могло бы обусловить наблюдаемое различие в теплотах их горения.

В настоящее время трудно дать объяснение причинам, обусловливающим наблюдаемые в опытах различия в теплотах горения эфирной и гептановых фракций полипропилена.

Как видно из приведенной выше табл. 2, величины теплот горения как для эфирной и гептановой фракций, так и для исходного и изотактического полипропилена довольно близки между собой. Этот факт трудно интерпретировать, поскольку указанные образцы полипропилена заметно отличаются не только своими физико-механическими свойствами, но и рядом физических и физико-химических свойств. К ним, прежде всего, относятся различия в фазовом состоянии между эфирной фракцией и изотактическим полипропиленом. Плотность молекулярной упаковки цепей и, следовательно, их гибкость также существенно отличаются.

Ранее проведенными исследованиями показано [4], что максимальным значением теплоемкости обладает эфирная фракция, а минимальной — изотактический полипропилен. Данные измерений теплоемкости находятся в хорошем согласии с недавно полученными значениями плотности образцов полипропилена, а именно, максимальное значение плотности отвечает изотактическому полипропилену, минимальное — эфирной фракции полипропилена.

Таким образом, в полученных нами экспериментальных данных наблюдается явное расхождение между термодинамическими и физико-химическими и структурными характеристиками. Этот факт не является новым. Подобное явление наблюдается и на других классах полимеров, в частности при рассмотрении свойств изотропных и высокоориентированных гидратцеллюлозных волокон. Хотя фазовое состояние идентично,

наблюдаются существенные различия в физико-механических и физико-химических свойствах. Например, заметно отличаются значения теплоплотности и плотности, в то же время такие термодинамические характеристики, как равновесные значения влажности, определенные из изотерм сорбции, тепловые эффекты смачивания водой и, особенно, значения теплот растворения довольно близки между собой.

При рассмотрении особенностей изотактического полипропилена нами для нас является тот факт, что расхождение между термодинамическими и физико-химическими характеристиками сохраняются и при различиях в фазовом состоянии. Следует допустить, что какие-то другие факторы, связанные с особенностями тонкой молекулярной структуры стереорегулярного полипропилена, перекрывают эти изменения. Для более подробного рассмотрения этого вопроса необходимо расширить исследования, дополнив их данными измерения тепловых эффектов растворения, на другие классы стереорегулярных полимеров. В частности, очень желательно определять различия не только между изотактической и атактической структурами, но и между изотактической и синдиотактической структурами, ибо это является крайними случаями химической регулярности молекулярных цепей.

Рассмотрение значений теплот горения эфирной фракции и изотактического полипропилена, с формальной точки зрения, позволяет прийти к выводу, что в процессе стереоспецифического синтеза пропилена в присутствии комплексного катализатора $TiCl_3 + Al(Et)_3$ более предпочтительно образование изотактического полимера, нежели атактического. Возможно, что использование другого катализатора может привести к противоположной картине. Действительно, в ранее проведенных измерениях теплоты горения образцов изотактического полипропилена, полученных на катализаторе $TiCl_4 + Al(Et)_3$, были получены результаты, указывающие на более предпочтительное образование атактической структуры. К сожалению, достоверность этих результатов до некоторой степени была снижена из-за высокого содержания золы в образцах полипропилена.

Следует учитывать, что выделенные нами образцы полипропилена не являются однородными. В случае изотактического полимера и гептанорастворимой фракции неоднородность может обусловливаться как различиями в значениях молекулярного веса, так и степени регулярности молекулярных цепей.

Неоднородность эфирных — аморфных фракций полипропилена должна зависеть только от значений молекулярного веса. По этим причинам абсолютные значения теплот горения полипропилена и выделенных из него фракций могут заметно отличаться для различных образцов.

Как видно из табл. 2, значения теплот горения исходных образцом полимеров I и II, их гептановых фракций и изотактической части заметно отличаются между собой. Теплоты горения эфирных фракций, выделенных из обоих образцов исходных полимеров, почти равны между собой. Этого и следовало ожидать, ибо в последнем случае различия могут быть обусловлены только значениями молекулярного веса, что не должно оказывать существенного влияния на значения теплот горения [5].

С целью изучения особенностей физической структуры полипропилена были измерены теплоты горения быстро и медленно охлажденных образцов полимера как исходного, так и чисто изотактического. Закаленные образцы полимера (быстрое охлаждение) получали путем выливания расплава в охлаждающую смесь ($t = -78,5^\circ$). Наиболее кристаллизующиеся образцы полипропилена получали путем постепенного охлаждения расплава. Оказалось, что в обоих случаях значения теплот горения быстро и медленно охлажденных образцов одинаковы. Это свидетельствует о том, что их физическая структура при примененных условиях закалки и отпуска практически не изменяется.

Выводы

1. Измерены теплоты горения двух образцов изотактического полипропилена и выделенных из них фракций.
2. Показано, что в пределах ошибок опыта теплоты горения исходных и чисто изотактических образцов полипропилена равны между собой.
3. Теплота горения эфирной фракции на 0,1% ниже теплоты горения изотактического полипропилена. Теплота горения гептановой фракции на 0,1% выше теплоты горения изотактического полипропилена.
4. Наблюдаемые различия в значениях теплот горения двух образцов изотактического полипропилена и выделенных из них фракций, по-видимому, обусловлены различиями в степени их структурной регулярности.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, J. Polymer Sci., 16, 143, 1955; G. Natta, P. Pino, P. Cogrodini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, J. Amer Chem. Soc., 77, 1708, 1955.
2. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 315, 1956.
3. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, О. Н. Качинская С. М. Штексер, Е. П. Брыкина, Уч. записки МГУ, № 164, 73, 1953.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Высокомолек. соед., 1, 143, 1959.
5. D. E. Roberts, W. W. Walton, R. S. Jessup, J. Polymer Sci., 24, 420, 1947. |

HEATS OF COMBUSTION OF POLYPROPYLENE OF VARIOUS STRUCTURES

E. Z. Fainberg, M. O. Tomareva, S. M. Skuratova, N. V. Mikhailov

Summary

The heats of combustion of two different specimens of isotactic polypropylene and of fractions isolated from them have been determined. It has been suggested that the differences in the heats of combustion for the different specimens and their fractions are due to the differences in their structural regularity.