

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1965

УДК 678.01:53+678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский

Термодинамические свойства полипропилена (ПП) представляют особый интерес ввиду возможности получения его с различными формами и степенями стереорегулярности. В данной работе исследовали температурную зависимость удельной теплоемкости C_p изотактического ПП. В отечественной литературе отсутствуют количественные данные, характеризующие процесс нагрева и плавления изотактического ПП. Экспериментальные результаты, приводимые в работах зарубежных исследователей, противоречивы. Это особенно относится к величине теплоты плавления изотактического ПП. В первой по времени работе Джи [1] значение теплоты плавления, рассчитанное по изменению температуры плавления изотактического ПП с повышением давления, равно 15,2 кал/г. Дануссо, Моралью и Флорес [2] определяли теплоту плавления изотактического ПП, используя уравнение Флори [3] для понижения максимальной температуры плавления полимера при разбавлении мономером, и получили значение 62 кал/г. В работе [4] теплоту плавления определяли при помощи дифференциального термического анализа. Она оказалась равной 15,4 кал/г. Наиболее тщательное калориметрическое определение темпе-

Основные физико-химические свойства изотактического ПП

№ п/п	Тип и марка	Характеристич. вязкость [η] [*]	Индекс расплава $i, \text{с} / 10 \text{ мин};$ $p = 5 \text{ кг}$		Средний мол. вес, M_{cp}	Плотность $\rho_{25^\circ} \text{ г/см}^3$	Кристал- личность, %
			190°	230°			
1	Моплен A/AD	При 135° в декалине не растворяется	0,55	1,32	—	0,909	0,63
2	Моплен AD	3,35	0,76	1,9	$447 \cdot 10^3$	0,909	0,63
3	Моплен A/AS	3,4	1,54	3,51	$457 \cdot 10^3$	0,909	0,63
4	Хостален PPH	3,5	0,76	2,12	$478 \cdot 10^3$	0,907	0,60
5	Пропатен HWM-25	30	16			0,909	0,63
6	Пропатен НРЕ-35	($p = 10 \text{ кг}$) 1,5	1			0,909	0,63
7	Пропатен GSM-34	($p = 10 \text{ кг}$) 7	4			0,909	0,63
8	Полипропилен отечественный	2	($p = 10 \text{ кг}$)		$240 \cdot 10^3$	0,907	0,60

П р и м е ч а н и е: Колонки 3—5 — по фирменным данным, колонки 6—8 — по нашим измерениям и расчетам.

* Определена в декалине при температуре 135°C. **Рассчитывался из соотношения $[\eta] = -10^{-4} \cdot M^{0.8}$ [7].

ратурного хода теплоемкости и теплоты плавления изотактического ПП было проведено Уилкинсоном и Долом [5]. Найденное ими значение теплоты плавления равно 20,8 кал/г.

Чтобы исключить возможность несоответствия экспериментальных данных за счет различия тепловых свойств различных марок изотактического ПП, представляло интерес изучить температурную зависимость теплоемкости не одного типа изотактического ПП, а нескольких различных, отличающихся техническим назначением. Основные характеристики исследованных типов изотактического ПП приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика эксперимента описаны в работе [6]. Для сохранения тепловой обработки, имевшей место при получении изотактического ПП, образцы представляли собой навески гранул. Вес навесок составлял 0,3—0,4 г. Измерения проводили при скорости нагрева 1,9 град/мин. Плотность исходного материала измеряли методом градиентных трубок при 25°. Термогравиметрический анализ проводили на установке УВДТ-0,1, дополненной устройством для одновременного термографирования.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость удельной теплоемкости изотактического ПП. Так как расхождения в значениях для различных марок не превышали точности эксперимента, приведенная кривая

представляет собой усредненные значения, полученные при измерении всех исследованных образцов. Из этих данных видно, что зависимость $C_p - t$ для изотактического ПП в интервале от 25 до 230° представляет двумя прямолинейными участками, переходящими в острый «пик», соответствующий плавлению кристаллических образований.

В интервале температур 25—100° температурный ход теплоемкости выражается уравнением $C_p = 0,36 + 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot t$, а в интервале 190—230° — уравнением $C_p = 0,3688 + 1,41 \cdot 10^{-3} \cdot t$.

Выше 230—240° происходило окисление и заметное разложение, первой стадией которого, как известно, является образование гидроперекисей [8, 9], идущее с выделением тепла. На термограммах были зафиксированы отчетливо выраженные эндотермические эффекты, не воспроизводимые по величине, что объясняется различной степенью стабильности и катализитическим характером процессов окисления. Хотя окисление наблюдалось лишь после 230° и воспроиз-

Рис. 1. Зависимость $C_p - t$ для изотактического ПП

изводимость результатов была удовлетворительной, был проведен термогравиметрический анализ * нескольких образцов с одновременным термографированием, чтобы исключить возможность влияния окисления во время плавления или сразу же после него. Он показал отсутствие изменения веса образцов вплоть до 230—240°.

Примененная методика позволяет количественно определить тепловые эффекты, сопровождающие превращения полимеров, непосредственно на диаграммной ленте потенциометра. Отклонение дифференциальной записи

* Термогравиметрический анализ производился В. С. Папковым.

от прямолинейного хода в опытах со всеми образцами начиналось при $112 \pm 2^\circ$. Это отклонение и принято за начало плавления. В работе [10] при исследовании температурной зависимости теплоемкости ряда изотактических ПП типа Хостален РРН при 60° был обнаружен небольшой плавный максимум на кривой $C_p - t$, который автор объясняет явлением «предплавления». Ни у одного из исследованных нами типов изотактичес-

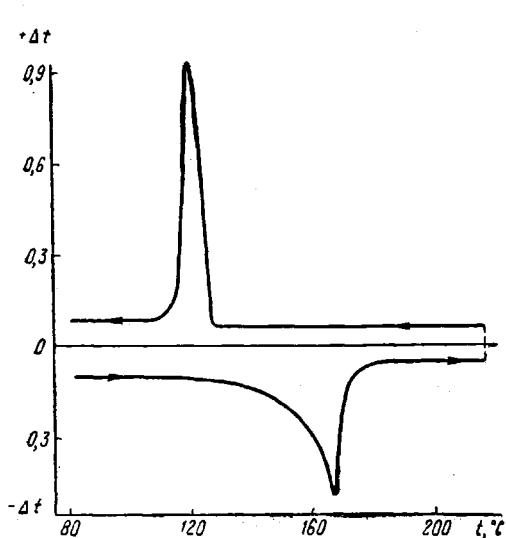


Рис. 2. Совмещенная термограмма нагревания и охлаждения изотактического ПП (скорость охлаждения 2,5 град/мин; Δt в мс)

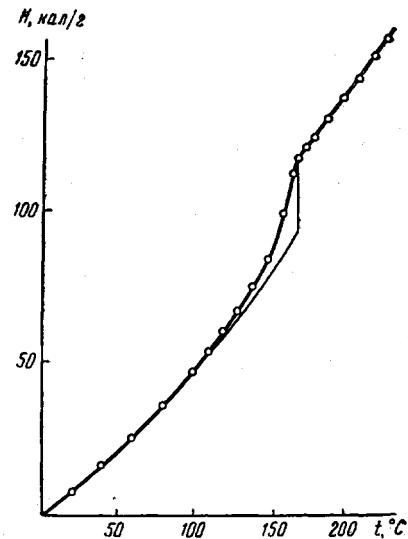


Рис. 3. Зависимость $H - t$ для изотактического ПП

ких ПП аналогичной выпуклости на кривых $C_p - t$ зафиксировано не было. Максимуму отклонения дифференциальной записи соответствует температура $164 \pm 0,5^\circ$.

Теплота плавления кристаллических образований, рассчитанная по термограммам, равна $Q_{пл}^* = 21,7$ кал/г. Различия в теплотах плавления образцов с различными плотностями находятся в пределах точности измерений. Представляло интерес сравнить теплоту плавления с теплотой кристаллизации. Для определения последней образцы (после нагревания их до $230-235^\circ$) охлаждали в калориметре со скоростью 2,5 град/мин. Ввиду способности изотактического ПП к значительному переохлаждению температурный интервал кристаллизации смешен в область более низких температур по сравнению с температурным интервалом плавления, и значительно сужен [11]. Это отчетливо видно из совмещенной термограммы, приведенной на рис. 2. Теплота кристаллизации в пределах точности эксперимента равна теплоте плавления. Плотность охлажденных образцов не отличается от исходной, что указывает на неизменность глубины кристаллизации.

На рис. 3 показана температурная зависимость энталпии изотактического ПП, соответствующая температурному ходу теплоемкости. Темпера- та плавления может быть определена и по этой зависимости. Трудность состоит лишь в определении температуры, соответствующей окончанию плавления. Часто этой точкой считают температуру, соответствующую максимуму на кривой $C_p - t$. Однако определение температуры плавления изотактического ПП при помощи поляризационного микроскопа [12] показывает, что разрушение структур, ответственных за двойное лучепреломление, происходит и после максимума на кривой $C_p - t$, а исчезновение двойного лучепреломления в образцах изотактического ПП с большим молекулярным весом и после соответствующей тепловой обработки наблюдается при 175° .

Температура плавления исследованных нами промышленных образцов равна $166 \pm 0,5^\circ$. Известно [13, 14], что в расплавах полимеров сохраняется высокая упорядоченность цепных молекул, и поэтому в настоящее время нельзя однозначно указать температуру, при которой заканчивается процесс разрушения надмолекулярных упорядоченных образований, и ту стадию, до которой доходит это разрушение. Принимая за условную точку окончания плавления температуру 166° и считая, что теплота распада оставшихся после исчезновения двойного лучепреломления структур мала, из зависимости $H - t$ получаем значение теплоты плавления изотактического ПП $Q_{пл}^* = 22,4 \text{ кал/г}$. Расхождение между значением теплоты плавления, полученным по кривой $H - t$ при обработке термограмм, можно объяснить неточностью ограничения на термограммах площади, соответствующей теплоте плавления. Округляя, можно считать теплоту плавления кристаллических образований изотактического ПП равной $Q_{пл}^* = 22 \text{ кал/г}$.

Доля вещества α , входящего в кристаллические (точнее, в упорядоченные [6, 15]) образования, была оценена по плотности (см. таблицу). Для определения плотности аморфного ПП использованы дилатометрические кривые, приведенные в работе [16], в которой показано, что плотность изотактического ПП, полученная экстраполяцией от температур расплава к 25° , равна $0,867 \text{ г/см}^3$, в то время как плотность атактического ПП при той же температуре составляет $0,85 \text{ г/см}^3$ [17]. Плотность кристаллических образований, рассчитанная из размеров ячейки кристаллической решетки, равна $0,936 \text{ г/см}^3$ [18]. Зная α и $Q_{пл}^*$, можно определить теплоту плавления полностью кристаллического изотактического ПП, а по ней — энтропию плавления при постоянном давлении. Указанные величины равны соответственно:

$$Q_{пл} = \frac{Q_{пл}^*}{\alpha} = 35 \text{ кал/г} \text{ и } \Delta S = \frac{Q_{пл}}{T_{пл}} 0,08 \text{ кал/г·град.}$$

По термограммам можно оценить также изменение доли вещества, входящей в упорядоченные образования изотактического ПП, с изменением температуры. До 115° эта доля остается постоянной, что подтверждается температурной зависимостью средней сжимаемости изотактического ПП [19], а также температурным ходом кристалличности, определенным рентгеновским методом [20].

Выводы

1. Исследованы температурные зависимости теплоемкости C_p для ряда изотактических полипропиленов в интервале температур от 25 до 230° . Установлено их полное совпадение (в пределах точности измерений) при этих температурах, когда еще отсутствуют процессы окисления. Начало и развитие последних не совпадают у исследованных марок полипропилена в связи с различием стабилизации, применяемой разными фирмами. Поэтому с момента начала окисления для каждой марки полипропилена наблюдается индивидуальный ход температурной зависимости теплоемкости C_p .

2. Для всех исследованных марок полипропилена показано, что в интервале $25-100^\circ$ $C_p = 0,36 + 2,3 \cdot 10^{-3}t$, а в интервале $190-230^\circ$ $C_p = 0,3688 + 1,41 \cdot 10^{-3}t$.

3. Теплота плавления упорядоченных образований изотактического полипропилена равна 22 кал/г .

4. Доля вещества, входящего в упорядоченные образования изотактического полипропилена, до 115° остается постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gee, Proc. Chem. Soc., 1957, 111.
2. F. Danusso, G. Moraglio, F. Flores, Atti accad. nazl. Lincei Rend. classe sci. fis. mat. e nat., 25, 42, 1958.
3. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
4. B. Ke, J. Polymer Sci., 42, 45, 1960.
5. R. W. Wilkinson, M. Dole, J. Polymer Sci., 58, 1089, 1962.
6. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 6, 48.
7. R. Chiang, J. Polymer Sci., 28, 235, 1958.
8. В. В. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 1, 1703, 1959.
9. Н. А. Нечитайло, И. М. Толчинский, П. И. Санин, Пласт. массы, 1960, № 11, 54.
10. H. Wilski, Kunststoffe, 50, 335, 1960.
11. И. М. Толчинский, Н. А. Нечитайло, А. В. Топчиев, Пласт. массы, 1960, № 7, 3.
12. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio, Chimica e l'Industria, 39, 275, 1957.
13. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
14. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, Докл. АН СССР, 117, 427, 1957.
15. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Усп. химии, 24, 785, 1955.
16. S. Newman, J. Polymer Sci., 47, 411, 1960.
17. G. Natta, P. Pino, P. Garradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1708, 1955.
18. R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 55, 643, 1961.
19. М. М. Мартынюк, В. К. Семенченко, Коллоидн. ж., 25, 190, 1962.
20. H. Sobue, Y. Tabata, J. Polymer Sci., 44, 275, 1960.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT CAPACITY OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

G. L. Slonimskii, Yu. K. Godovskii

Summary

The temperature dependence of the heat capacity C_p of a number of isotactic polypropylenes has been investigated in the temperature range 25–230° and the heats of melting of their ordered formations have been determined.