

УДК 678.55:678.01:53

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА*Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский*

Исследования последних лет в области стереоспецифической полимеризации значительно расширили круг кристаллизующихся полимеров. Одним из полимеров, относящихся к этому кругу, является полипропиленоксид (ППО). До настоящего времени этот полимер не был изучен калориметрически, в связи с чем задачей настоящего исследования явилось получение отсутствующих в литературе количественных данных относительно температурной зависимости теплоемкости C_p , тепловых эффектов плавления и кристаллизации и температурных интервалов этих процессов. Такое исследование представляло значительный интерес также и в том отношении, что позволило бы сравнить полученные результаты с данными для изученного нами ранее изотактического полипропиленена [1], т. е. сравнить термодинамические характеристики двух кристаллических полимеров, отличающихся друг от друга лишь наличием в макромолекулах одного из них атомов кислорода.

Методика эксперимента описана в работе [2]. Объектом исследования служил кристаллический ППО* с средневязкостным молекулярным весом $\bar{M}_v \approx 300\,000$, который определяли по вязкости раствора ППО в толуоле при 25° и рассчитывали [3] по формуле $[\eta] = 1,29 \cdot 10^{-4} (\bar{M}_v)^{0,75}$. Характеристическая вязкость $[\eta]$ для этой температуры равна 1,63.

Исходный ППО представлял собой ватообразный продукт, из которого при 100° прессовали цилиндрические образцы по размеру калориметрического сосуда, на которых и проводили последующие измерения. Вес образцов составлял 0,4—0,6 г. Скорость нагревания при измерениях составляла 1 град/мин. Термогравиметрический анализ проводили на установке УВДТ-0,1 при скорости нагревания 1 град/мин [4].

Температурная зависимость теплоемкости C_p . На рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости C_p полипропиленоксида. Образцы для этих измерений были получены охлаждением расплава от 100° до комнатной температуры со скоростью 1—1,5 град/мин с последующим отжигом при 65°. Для удобства сравнения на рис. 1 представлены данные для полипропиленена (ПП), полученные в работе [1] и дополненные измерениями в интервале температур 0—25°. Анализ показывает, что в области твердого состояния температурная зависимость C_p для обоих полимеров выражается одним и тем же уравнением $C_p = 0,36 + 2,3 \cdot 10^{-3} T$. Начиная с 35°, рост теплоемкости ППО существенно ускоряется по сравнению с указанной зависимостью, что свидетельствует о начале плавления кристаллических образований. Температура плавления ППО равна 73°. В области

* Пользуемся случаем выразить благодарность Б. Г. Накрохину за помощь при получении полипропиленоксида.

90—200° C_p ППО выражается постоянным значением 0,438 кал/град·г. После температур 205—210° как по данным термогравиметрического анализа, так и по результатам измерения теплоемкости наблюдается интенсивное разложение ППО.

Сравнение показывает, что соотношение температур плавления ППО и ПП находится в полном соответствии с представлением о влиянии гиб-

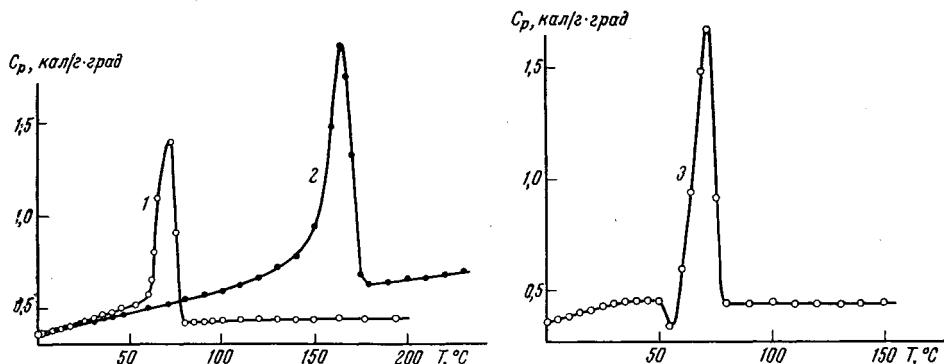


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_p полипропиленоксида (1), полипропилена (2) и полипропиленоксида, полученного быстрым охлаждением расплава (3)

кости цепи на температуру плавления полимеров [5]. Введение в полимерную цепь атомов кислорода делает полимер менее устойчивым в кристаллическом состоянии, что и проявляется в понижении температуры плавления ППО почти на 100° по сравнению с ПП.

В связи с этим довольно неожиданным является соотношение теплоемкостей в области расплавленного состояния ПП и ППО. Теплоемкость последнего, как системы более «жидкой», должна быть не меньше теплоемкости расплава ПП. Полученный результат (C_p для ППО при одинаковых температурах расплава меньше C_p ПП) свидетельствует, по-видимому, о значительном межмолекулярном взаимодействии в расплаве ППО.

Обращает на себя внимание также различный характер температурной зависимости C_p расплава обоих полимеров. Если для ПП характерно линейное повышение C_p с увеличением температуры, то теплоемкость расплава ППО вплоть до температур начала окисления остается постоянной. Этот факт пока не имеет удовлетворительного объяснения.

Из полученных данных была рассчитана теплота плавления ППО, которая оказалась равной 12,5 кал/г. Анализ полученных значений $T_{\text{пл}}$ и $Q_{\text{пл}}$ позволяет думать, что низкая величина температуры плавления ППО обусловлена скорее малым значением теплоты плавления, чем высоким значением энтропии плавления [6].

Влияние тепловой обработки на процесс плавления. В процессе исследования было обращено внимание на то, что ход теплоемкости в температурной области плавления ППО существенно зависит от термического режима получения образца. Этот факт был исследован подробно.

На рис. 1 (кривая 3) представлена температурная зависимость C_p образца, охлажденного из расплавленного состояния со скоростью около 4 град/мин. Видно, что ход C_p от 0 до 30° выражается теми же значениями, что и в описанных выше опытах (кривая 1). В интервале от 30 до 50° C_p практически постоянна и равна 0,44 кал/град·г. После 50° на кривой наблюдается резкое уменьшение значений C_p , которое заканчивается при 55°. Вслед за этим начинается сначала резкое повышение значений C_p , а затем теплоемкость опять падает до значения 0,438 кал/град·г и остается равной этому значению при дальнейшем повышении температуры.

Резкое уменьшение теплоемкости при 50° связано, по-видимому, с дополнительной кристаллизацией отдельных участков образца. Противоположный эффект — стремительное возрастание C_p , начинающееся при 55° , связан с плавлением кристаллических образований. Экзотермический эффект кристаллизации мал и составляет около $0,6-0,65 \text{ кал/г}$. Точно

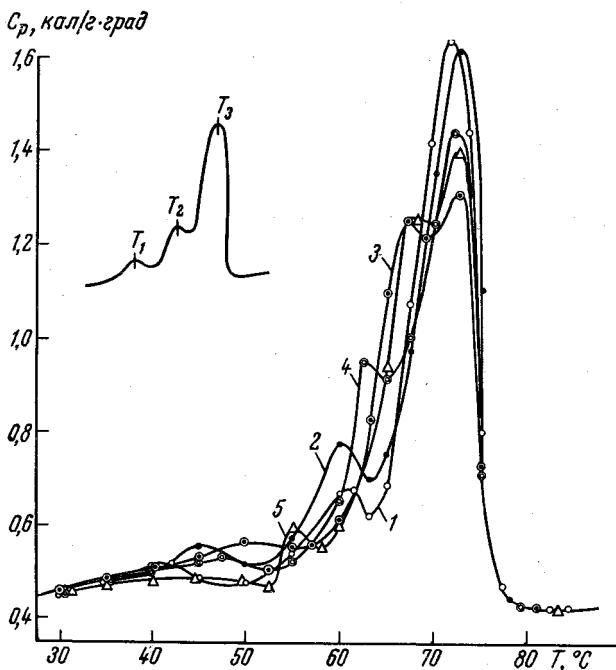


Рис. 2. Температурный ход теплоемкости C_p полипропиленоксида в интервале плавления. Скорость нагревания 1 град/мин:

1 — охлаждение расплава от 160° со скоростью $0,5 \text{ град/мин}$;
 2 — изотермическая кристаллизация при 40° после нагревания расплава до 115° ;
 3 — охлаждение расплава от 80° со скоростью $0,2-0,25 \text{ град/мин}$;
 4 — охлаждение расплава от 90° со скоростью $0,3-0,35 \text{ град/мин}$;
 5 — изотермическая кристаллизация при 50° в течение 5 час. после нагревания до 85° . На верхнем рисунке показан общий ход C_p в температурном интервале плавления

его определить не удалось, так как на него накладывается эндотермический эффект, соответствующий плавлению. Тепловой эффект плавления полученного таким способом образца составляет $12,2 \text{ кал/г}$.

Чрезвычайно интересно протекает процесс плавления ППО, подвергнутого различным режимам отжига. На рис. 2 приведен ход C_p в температурном интервале плавления. Характеристика режимов получения образцов дана в подписях к рис. 2 (нумерация режима отжига соответствует нумерации кривых).

Из приведенных экспериментальных данных видно, что ход C_p в температурном интервале плавления состоит из трех пиков. Величина каждого из пиков и температура их максимумов зависят от теплового режима получения образца. Значение температур максимумов пиков в соответствии с обозначением схематического изображения рис. 2 дано в таблице.

Из рис. 2 и таблицы видно, что по мере повышения температуры кристаллизации* температуры максимумов T_1 и T_2 также смешаются в область более высоких значений. Одновременно происходит изменение пло-

* Для режимов отжига 1, 3 и 4 имеется в виду усредненная температура кристаллизации, которая тем выше, чем медленнее скорость охлаждения образца.

щадей пиков. Особенно большие изменения в площади происходят у второго пика, на который во всех случаях накладывается третий пик. Температура T_3 при всех видах тепловых обработок почти не изменяется.

Эти данные отчетливо показывают, что явление носит ярко выраженный кинетический, а не термодинамический характер. Тем не менее, было

Зависимость температуры максимумов пиков на графике температурной зависимости C_p для различных режимов тепловой обработки полипропиленоксида

Максимум на кривой рис. 2	Обозначение кривой рис. 2 (режим отжига)				
	1	2	3	4	5
Температура максимума, °С					
T_1	41	45	50	47,5	55
T_2	61	60	66	62,5	67,5
T_3	71	72	72	71,5	72

проведено рентгеноструктурное исследование с целью проверки неизменности кристаллической решетки вплоть до температур плавления. Для этого с образца, полученного изотермической кристаллизацией при $T_{kp} = 50^\circ$ (режим 5), были сняты рентгенограммы при комнатной температуре ($22-23^\circ$) и при $66-67^\circ$. Их сравнение показало, что картины рассеяния полностью идентичны. Поэтому предположение о переходе одной кристаллической решетки в другую было исключено. Таким образом, стало очевидным, что сложный многоступенчатый характер плавления ППО не связан с переходом типа кристалл — кристалл, а обусловлен каким-то иным явлением.

Было проанализировано соотношение между суммарными тепловыми эффектами процессов плавления образцов, полученных при различных режимах отжига. Этот анализ показал, что суммарный тепловой эффект при всех режимах тепловой обработки практически остается постоянным и равным $12,5 \text{ кал/г}$, а при изменении режима отжига происходит лишь перераспределение теплового эффекта плавления между отдельными стадиями. На многих термограммах первый пик отделяется от двух остальных. Тепловой эффект, соответствующий этому пику, при изменении режима отжига мало изменяется и составляет $0,5-0,55 \text{ кал/г}$, т. е. всего $4-4,5\%$ от суммарного теплового эффекта плавления. Поэтому, основные изменения в характере процесса плавления при повышении температуры отжига выражаются резким возрастанием доли теплового эффекта, соответствующего второй стадии плавления* и повышением температуры его максимума T_2 . Следует заметить, что факт возрастания низкотемпературной слагаемой теплового эффекта за счет высокотемпературной (имеется в виду тот факт, что с повышением температуры и длительности отжига повышается доля второй стадии в общем тепловом эффекте плавления за счет более высокотемпературной третьей стадии) несколько необычен. Хорошо известно, что чем выше температура отжига полимера и чем больше его длительность, тем полнее достигается термодинамическое равновесие, что находит свое выражение, прежде всего, в повышении температуры плавления. Кроме того, температурный интервал плавления становится более узким, а его начало приходится на более высокие температуры [7].

Значительный интерес представляло проследить за изменением характера малоуглового рентгеновского рассеяния при изменении тепловых режимов получения образцов. Методом рентгенографии под малыми углами

* К сожалению, второй и третий пики разделить не удалось и потому невозможно корректно рассчитать абсолютный тепловой эффект, соответствующий второй стадии.

лами были исследованы два образца: один из них был быстро охлажден и температурный ход его теплоемкости в интервале плавления соответствовал показанному на рис. 1 (кривая 3), другой был подвергнут отжигу при 50° в течение 5 час. (режим 5 на рис. 2). Большие периоды обоих образцов оказались одинаковыми и равными 150 ± 5 А. Это также подтверждает необычность обнаруженного явления. Имеющихся в настоящее время данных, к сожалению, недостаточно для полного анализа указанного поведения ППО. Можно лишь высказать некоторые предположения. Ступенчатый характер плавления ППО, несомненно, связан со сложным характером распада его кристаллической структуры. Исследование кинетики изотермической кристаллизации ППО, проведенное нами калориметрическим методом [8], показало, что формирование его кристаллической структуры в тепловых режимах, соответствующих режимам получения изучаемых здесь образцов (рис. 2), также носит многостадийный характер. При этом тепловой эффект кристаллизации соответствует образованию монокристаллических структурных элементов. Поэтому естественно считать, что многоступенчатое плавление обусловлено сложной кинетикой распада этих структурных элементов, а не рекристаллизационными явлениями, как это обычно предполагается.

Сравнительное исследование плавления и кристаллизации. На рис. 3 приведена совмещенная термограмма нагревания и охлаждения одного из образцов ППО. Как видно из приведенной термограммы, ППО мало склонен к переохлаждению. Расчет показал, что тепловой эффект кристаллизации равен $12,5$ кал/г. В отличие от кривой плавления кривая кристаллизации ППО представляет собой симметричный пик без какого-либо стремления к многостадийности, а температурный интервал кристаллизации ППО расположен очень близко к комнатным температурам. Можно было предположить, что такое соотношение указанных температур может иметь какое-то значение при проведении рентгеновских измерений, которые требуют значительного времени (особенно под малыми углами). Чтобы убедиться в том, что за время, прошедшее с момента приготовления образцов до окончания рентгеновских исследований, с ними не произошло никаких изменений, закаленный и отожженный образцы были положены на хранение на три дня. Последующие измерения показали отсутствие каких-либо заметных изменений.

Авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину за помощь при проведении рентгеноструктурных исследований.

Выводы

1. В температурном интервале от 0° С до температур начала окисления исследована температурная зависимость теплоемкости кристаллического полипропиленоксида и определены температурные интервалы и тепловые эффекты плавления и кристаллизации.

2. Изучено влияние термических режимов получения образцов на характер процесса плавления и показано, что плавление отожженных образцов носит многоступенчатый характер. Высказано предположение, что обнаруженное явление связано со сложным характером образования и распада кристаллической структуры полипропиленоксида.

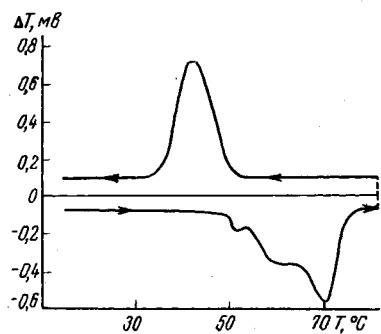


Рис. 3. Совмещенная термограмма нагревания и охлаждения полипропиленоксида

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., 7, 621, 1965.
2. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
3. G. Allen, C. Booth, M. Jones, Polymer, 5, 195, 1964.
4. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
5. C. Winn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
6. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1965.
7. H. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 3, Berlin, Springer-Verlag, 1955.
8. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., А9, 863, 1967.

CALORIMETRIC STUDY OF POLYPROPYLENEOXIDE

Yu. K. Godovskii, G. L. Slonimskii

Summary

In the interval from 0°C to temperature of beginning of oxidation it have been studied temperature dependence of heat capacity C_p , of crystalline polypropyleneoxide, temperatures and heats of melting and crystallization. The effect of thermal regimes of samples preparation on character of melting has been studied. Melting of the annealed samples is shown to be of multistage character. The observed phenomenon is proposed to be related to complex mechanism of formation and degradation of polypropyleneoxide crystalline structure: