

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕМИИЗОТАКТИЧЕСКОГО И СТЕРЕОБЛОЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНОВ В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 640 К¹

© 2003 г. Н. Н. Смирнова*, [Б. В. Лебедев], А. В. Маркин*,
Т. А. Быкова*, П. М. Недорезова**

* Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

** Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 16.12.2002 г.
Принята в печать 20.03.2003 г.

Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии впервые изучены температурные зависимости теплоемкости гемиизотактического и стереоблочного ПП в области 6–640 К с погрешностью в основном около 0.5%. Выявлены и охарактеризованы физические превращения изученных веществ при их нагревании и охлаждении в указанной области температуры. По полученным данным о $C_p^o = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции полипропиленов $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T) - S^o(0)$, $G^o(T) - H^o(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 570 К. Сравнены термодинамические свойства гемиизотактического, стереоблочного и изученного ранее атактического ПП. Определены фрактальные размерности D в функции теплоемкости мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая, характеризующие гетеродинамичность их структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Гомо- и сополимеры α -олефинов в настоящее время занимают одно из ведущих мест среди промышленных полимерных материалов [1–4]. Открытие каталитических систем на основе металлоценов и их применение в полимеризации α -олефинов, и в первую очередь пропилена, дает возможность получать как изотактический, так и другие стереоизомеры ПП – синдиотактический, гемиизотактический и стереоблочный. Такие полимеры представляют интерес для создания перспективных материалов с ценными свойствами. Например, на основе стереоблочного полипропилена можно получать термопластичные эластомерные материалы [2, 5], а гемиизотактический ПП может быть использован в качестве депрессорной присадки к нефти [1].

В литературе опубликовано более 25 работ, в которых приведены результаты калориметрических исследований теплоемкости атактического, изотактического и синдиотактического ПП. Все полученные результаты тщательно проанализированы и обобщены в работах [6–8]. Однако до сих пор комплексного термодинамического исследования гемиизотактического и стереоблочного ПП не проводилось.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости гемиизотактического (I) и стереоблочного (II) ПП в области 6–640 К; выявление возможных физических превращений при нагревании и охлаждении полимеров и определение их термодинамических характеристик, оценка микроструктуры стереоблочного ПП по термодинамическим данным; расчет по полученным данным термодинамических функций $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T) - S^o(0)$, $G^o(T) - H^o(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 570 К; сравнение термодинамических свойств гемиизотактического, стереоблочного и атактического ПП, анализ низкотемпературных зависимостей тепло-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32162, 01-03-32061, 00-03-40136) и Минпромнауки Российской Федерации.

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru (Смирнова Наталья Николаевна).

Таблица 1. Содержание метильных пентад в образцах I и II

Образец	Содержание последовательностей, доли								
	mmmm	mmmr	mmrg	mmrt	mrrm + mrtg	rmrm	rrtt	rrtm	mrrt
I	0.16	0.11	0.07	0.25	0	0	0.20	0.14	0.06
II	0.27	0.14	0.07	0.14	0.16	0.08	0.04	0.08	0.04

емкости на основе мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая [9, 10], в частности, определение фрактальных размерностей D .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

В качестве исходного материала для синтеза полимеров использовали пропилен полимеризационной степени чистоты (99.7 об.%) производства Московского нефтехимического перерабатывающего завода. Исследованные образцы I и II получали при полимеризации пропилена в среде жидкого мономера при 30°C с использованием гомогенных металлоценовых катализаторов $\text{Me}_2\text{C}(3\text{-MeCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (**МЦ-1**) и $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ (**МЦ-2**) соответственно, активированных полиметилалюминоксаном по методике, приведенной в работах [1, 11]². Именно в этих условиях с использованием МЦ-1 можно получить гемиизотактический ПП с микроструктурой, в которой распределение метильных пентад наиболее близко к идеальному $\text{mmmm} : \text{mmmr} : \text{mmrg} : \text{mmrt} : \text{mrrm} : \text{mrtg} : \text{rrtt} : \text{rrtm} : \text{mrrt} = 3 : 2 : 1 : 4 : 0 : 0 : 3 : 2 : 1$ [1]. ПП, полученный с использованием металлоцена “осциллирующего типа” МЦ-2, содержит короткие изотактические и атактические блоки и обладает прекрасными эластомерными свойствами [2, 11].

Микроструктуру образцов I и II определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C . Величины D_{998}/D_{973} (макротактичность) для них составляют 0.20 и 0.26 соответственно. Содержание метильных пентад в образцах полимеров I и II, по данным ЯМР ^{13}C , представлено в табл. 1.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-хроматографии

² Металлоцены для синтеза образцов гемиизотактического и стереоблочного полипропиленов были предоставлены Д.А. Леменовским (МГУ им. М.В. Ломоносова) и Н.М. Бравой (ИПХФ, Черноголовка).

ческого анализа на приборе “Waters-150”, снабженном линейной НТ- μ -styragel колонкой, при 135°C в *o*-дихлорбензоле. Для полимера I $M_w = 9.5 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.4$; для полимера II $M_w = 23.4 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.7$.

Аппаратура и методика измерений

Для определения теплоемкости исследуемых веществ в области 6–340 K использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом БКТ-3.0. Устройство установки и методика измерений теплоемкости и температур физических превращений аналогичны описанным в работах [12, 13]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерений C_p^0 при гелиевых температурах – в пределах $\pm 2\%$. При повышении температуры до 40 K она уменьшалась до $\pm 0.5\%$ и при $T > 40$ K составляла $\pm 0.2\%$.

Для определения теплоемкости веществ в области 310–640 K использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста [14, 15] – динамический калориметр, предназначенный для изучения термодинамических свойств веществ при повышенных температурах. Конструкция калориметра и методика измерений теплоемкости, температур и энталпий физических превращений детально описаны в работах [14, 15]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости эталонного образца синтетического корунда, а также термодинамических характеристик плавления индия, олова и свинца. В результате выявлено, что использованный калориметр и методика измерений позволяют получать данные о теплоемкости веществ в твердом и

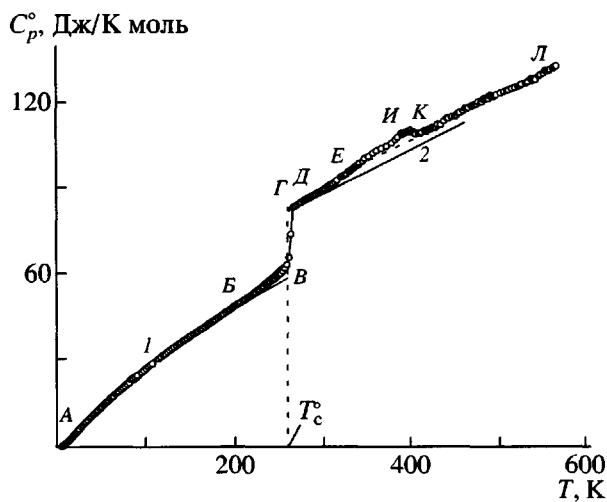


Рис. 1. Теплоемкость гемиизотактического ПП (1) и для сравнения атактического ПП (2) [7]. АБВ – аморфная часть в стеклообразном состоянии; ВГ – увеличение теплоемкости при температуре стеклования T_c° ; ДЕ – аморфная часть в высокоэластическом состоянии; ЕИК – размытый “горб”, связанный с плавлением кристаллической части полимера; КЛ – жидкость.

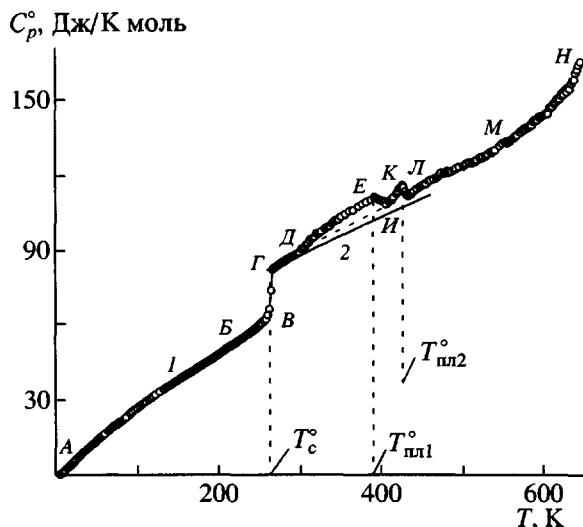


Рис. 2. Теплоемкость стереоблочного ПП (1) и для сравнения атактического ПП (2) [7]. АБВ – аморфная часть в стеклообразном состоянии; ВГ – увеличение теплоемкости при температуре стеклования T_c° ; ГД – аморфная часть в высокоэластическом состоянии; ДЕИ и ИКЛ – проявление плавления кристаллов полимера; ЛМ – жидкость; МН – начало термического разложения полимера.

жидком состояниях с максимальной погрешностью в пределах $\pm 2\%$, а температур физических превращений – с погрешностью около ± 0.5 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость гемиизотактического ПП определяли в области 6–575 К, стереоблочного ПП – в интервале 6–640 К. Массы полимеров I и II, помещенных в калориметрические ампулы, составляли 0.4492 г и 0.4267 г соответственно. При изучении C_p° полимеров в адиабатическом вакуумном калориметре ампулу с веществом наполняли до давления 40 Па при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Для гемиизотактического ПП в адиабатическом вакуумном калориметре в двух сериях измерений, отражающих последовательность проведения эксперимента, имеем 178 значений C_p° , для стереоблочного ПП в трех сериях – 172. Экспериментальные данные о теплоемкости изученных веществ в области 310–640 К получали в динамическом калориметре при средней скорости непрерывного нагревания калориметра с веществом 1.5 град/мин. Во всей изученной области

температуры теплоемкость гемиизотактического ПП составляла от 25 до 70% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом, стереоблочного ПП – от 20 до 60%. Экспериментальные значения теплоемкости усредняли на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Экспериментальные значения C_p° вместе с усредняющими кривыми $C_p^\circ = f(T)$ приведены для гемиизотактического ПП на рис. 1, для стереоблочного – на рис. 2; там же для сравнения представлена температурная зависимость теплоемкости полностью аморфного атактического ПП [7]. Резкое увеличение теплоемкости в интервале 245–275 К связано с расстекловыванием образцов полимеров I и II; теплоемкость ПП в стеклообразном состоянии не имеет каких-либо особенностей – она плавно увеличивается с повышением температуры. На кривых зависимостей теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ имеет место аномальное ее изменение в области 345–410 К для гемиизотактичес-

кого ПП и в интервале 320.7–437.4 К для стереоблочного (рис. 1 и 2). Отметим, что в случае гемиизотактического ПП кривая $C_p^\circ = f(T)$ воспроизводилась при последующем нагревании в процессе измерения C_p° . Резкий рост теплоемкости стереоблочного ПП при $T > 570$ К (рис. 2, участок MH) может быть объяснен началом термического разложения полимера. Аномалия теплоемкости исследуемых образцов ПП связана, по-видимому, с плавлением их кристаллической части. Термодинамические характеристики выявленных переходов представлены ниже.

ПП	Интервал перехода, К	$T_{\text{пл}}^\circ$, К	$\Delta H_{\text{пл}}^\circ$, кДж/моль
Гемиизотактический	345–410	399.9	0.292
Стереоблочный	320.7–407.4	392.6	0.226
	407.4–437.4	426.7	0.0585

Энталпии переходов $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ определены графически как площади, ограниченные соответствующими кривыми (рис. 1 – отрезок *EIKE*; рис. 2 – отрезки *ДЕИД* и *ИКЛИ*). Температура плавления $T_{\text{пл}}^\circ$ принята соответствующей максимальной теплоемкости в интервале перехода.

Ранее авторами работ [16, 17] при изучении стереоблочного ПП методами ДСК были выявлены два слабо выраженных пика, которые были объяснены плавлением двух типов кристаллов исследуемого образца полимера. Температуры плавления, определенные по максимумам пиков, составили $T_{\text{пл}1}^\circ = 333$ К и $T_{\text{пл}2}^\circ = 413$ К. Эти температуры лежат в области аномального изменения теплоемкости исследуемого полимера II. К настоящему времени нами изучена температурная зависимость теплоемкости и термодинамические характеристики плавления частично кристаллических образцов синдиотактического и изотактического ПП, синтезированных на новых металлоценовых системах. Полученные данные будут опубликованы в последующих работах. Здесь лишь отметим тот факт, что размытый “горб” *ДЕИ* на кривой $C_p^\circ = f(T)$ стереоблочного ПП проявляется в той же температурной области, что и плавление синдиотактического ПП, а второй “горб” *ИКЛ* – в той же области, что плавление изотактического ПП. Исходя из этого, кажется естественным предположить, что исследуемый

образец полимера II имеет кристаллические блоки синдиотактического и изотактического ПП, количество которых можно легко оценить, используя уравнения

$$n_1 \text{ (мол. \%)} = \quad (1)$$

$$= [\Delta H_{\text{пл}1}^\circ / \Delta H_{\text{пл}}^\circ \text{ (синдиотактический ПП)}] \times 100\%$$

$$n_2 \text{ (мол. \%)} = \quad (2)$$

$$= [\Delta H_{\text{пл}2}^\circ / \Delta H_{\text{пл}}^\circ \text{ (изотактический ПП)}] \times 100\%,$$

где n_1 и n_2 – мольные доли синдиотактического и изотактического блоков; $\Delta H_{\text{пл}1}^\circ$ и $\Delta H_{\text{пл}2}^\circ$ – энталпии плавления (отнесены к первому и второму аномальному переходу на кривой 1 рис. 2); $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ (синдиотактический ПП) и $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ (изотактический ПП) – энталпии плавления полностью кристаллических ($\alpha = 100\%$) синдиотактического и изотактического ПП соответственно. Для расчета n_1 использовали термодинамические характеристики плавления синдиотактического ПП ($T_{\text{пл}}^\circ = 425$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 3.81$ кДж/моль), взятые из работы [18]. Термодинамические характеристики плавления изотактического ПП были определены ранее в лаборатории термодинамики полимеров Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского и составили: $T_{\text{пл}}^\circ = 404$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 9.20$ кДж/моль. Подставив в уравнения (1) и (2) соответствующие численные значения, получили содержание в исследуемом образце полимера II синдиотактических блоков $n_1 = 5.9$ мол. % и изотактических $n_2 = 0.64$ мол. %.

Общим для образцов гемиизотактического, стереоблочного и атактического ПП является равенство их теплоемкостей практически в пределах погрешностей экспериментальных измерений при температурах ниже их температур стеклования T_c° .

В результате мультифрактальной обработки экспериментальных данных о низкотемпературной зависимости теплоемкости изученных веществ нами были получены значения важнейшего параметра мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая [9, 10] – фрактальной размерности D , позволяющей делать некоторые заключения о характере гетеродинамичности твердых тел. Согласно работе [9],

Таблица 2. Термодинамические характеристики расстекловывания

Полипропилены	T_c° (± 0.5), К	$\Delta C_p^{\circ}(T_c^{\circ})$	S_{conf}°
		Дж/К моль	
Гемизотактический	263.2	21	5
Стереоблочный	264.5	19	5
Атактический [7]	260.0	17	4

величину D можно оценить по экспериментальным данным о $C_p^{\circ} = f(T)$ по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_V$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{max})^D, \quad (3)$$

где N – число атомов в молекуле, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – γ -функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, θ_{max} – характеристическая температура и D , как уже отмечено – фрактальная размерность, которая, согласно работе [10], может принимать значения от 1 до 4. Уравнение (3) можно записать в виде

$$C_V = AT^D, \quad (4)$$

Таблица 3. Термодинамические функции гемизотактического ПП в расчете на моль повторяющегося мономерного звена ($M = 42.08$; $p = 101.325$ кПа)

T , К	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/К моль	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, Дж/К моль	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0.370	0.0006	0.185	0.0003
10	1.501	0.0049	0.7405	0.00246
15	3.038	0.0162	1.633	0.00828
20	4.689	0.0355	2.734	0.0191
25	6.344	0.0631	3.957	0.0358
30	7.992	0.0990	5.260	0.0588
40	11.08	0.1946	7.990	0.1250
50	14.00	0.3200	10.78	0.2188
60	16.89	0.4746	13.59	0.3406
70	19.58	0.6571	16.40	0.4906
80	21.98	0.8651	19.17	0.6684
90	24.64	1.098	21.90	0.8738
100	27.40	1.358	24.65	1.107
150	38.64	3.018	37.95	2.675
200	48.81	5.205	50.47	4.889
250	59.63	7.910	62.50	7.714
263.2	62.60	8.717	65.64	8.560
Высокоэластическое состояние				
263.2	83.60	8.717	65.64	8.560
290	88.01	11.01	73.94	10.43
298.15	89.45	11.73	76.39	11.04
300	89.76	11.90	76.95	11.19
350	101.0	16.65	91.59	15.40
400	109.8	21.93	105.7	20.33
450	115.4	27.50	118.8	25.95
500	122.8	33.46	131.3	32.20
550	129.4	39.76	143.3	39.07
570	132.8	42.38	148.0	41.99

Таблица 4. Термодинамические функции стереоблочного ПП в расчете на моль повторяющегося мономерного звена ($M = 42.08$; $p = 101.325$ кПа)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/\text{К моль}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{Дж}/\text{К моль}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Стеклообразное состояние				
5	0.375	0.0006	0.187	0.0003
10	1.506	0.005	0.7429	0.00247
15	3.008	0.0162	1.632	0.00831
20	4.655	0.0354	2.726	0.0191
25	6.275	0.0627	3.937	0.0357
30	7.936	0.0982	5.228	0.0586
40	11.05	0.1935	7.947	0.1244
50	13.91	0.3184	10.72	0.2178
60	16.78	0.4720	13.52	0.3390
70	19.45	0.6534	16.31	0.4881
80	21.81	0.8599	19.06	0.6650
90	24.69	1.091	21.78	0.8692
100	27.23	1.351	24.51	1.101
150	38.65	3.007	37.79	2.661
200	48.94	5.196	50.31	4.867
250	59.73	7.913	62.39	7.686
264.5	63.10	8.803	65.85	8.615
Высокоэластическое состояние				
264.5	82.10	8.803	65.85	8.615
290	87.80	10.97	73.69	10.40
298.15	89.39	11.70	76.14	11.01
300	89.83	11.86	76.70	11.15
350	103.2	16.72	91.64	15.36
400	110.7	22.12	106.1	20.30
450	116.2	27.76	119.3	25.94
500	124.0	33.80	132.1	32.23
550	132.7	40.20	144.2	39.14
570	136.8	42.89	149.1	42.07

$$\text{где } A = \frac{3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)}{\theta_{\max}^D}.$$

Без существенной погрешности можно принять $C_p^\circ = C_V$ при $T < 50$ К. По графику $\ln C_p^\circ$ от $\ln T$ и уравнению (4) находим, что в интервале 18–35 К для гемизотактического и стереоблочного ПП величина $D = 1$, а $\theta_{\max} = 244$ и 243 К соответственно. С найденными значениями параметров D и θ_{\max} уравнение (4) воспроизводит экспериментальные значения C_p° в указанном интервале температуры с погрешностью в пределах 0.5%. Согласно работам [19, 20], найденное значение $D = 1$

указывает на цепочечное строение гемизотактического и стереоблочного ПП.

Характеристики стеклования и стеклообразного состояния

Как видно из рис. 1 и 2, расстекловывание атактического, гемизотактического и стереоблочного ПП происходит в одном и том же температурном интервале 245–275 К. Термодинамические характеристики расстекловывания приведены в табл. 2. Интервал расстекловывания определяли графически по кривой $C_p^\circ = f(T)$. Температуры стеклования полимеров находили по

зависимости $S^\circ = f(T)$ методом, подробно описанным в работе [21]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ найдено также графически. Полученные таким образом значения $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ использовали для оценки конфигурационной энтропии стекла S_{conf}° по известной формуле Гиббса–Адама [22]

$$S_{conf}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln 1.29, \quad (5)$$

где 1.29 – это отношение T_c° к температуре Кауцмана T_2° [23].

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 3 и 4) температурную зависимость теплоемкости экстраполировали к 0 К от температуры начала измерений по полиномам второй степени:

$$C_p^\circ = 0.0148T^2 \quad (6)$$

$$C_p^\circ = 0.0151T^2 \quad (7)$$

В интервале 6–12 К различия экспериментальных значений C_p° и вычисленных по уравнениям (6) и (7) соответственно для гемизотактического и стереоблочного ПП не превышают 0.8%. Приведенные уравнения (6) и (7) использовали для экстраполяции C_p° полимеров от 6 до 0 К, полагая, что они воспроизводят теплоемкость с той же погрешностью, что и в интервале 6–12 К.

Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ находили по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$. Детали расчета функций подробно описаны в работе [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.И., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменновский Д.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
2. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 57.
3. Ewen J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6355.
4. Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6255.
5. Polypropylene. Past, Present and Future: The Challenge Continues. Montell, Ferrara, 1998.
6. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та. 1999.
7. Gaur U., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. P. 1051.
8. Вундерлих В., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир. 1972.
9. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
10. Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
11. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 901.
12. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
13. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
14. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
15. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
16. Gauthier W.J., Collins S. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 3771.
17. Chien J.C.W., Iwamoto Y., Rausch M.D., Wedler W., Winter H.H. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 3447.
18. Gee D.R., Melia T.P. // Thermodynamics of Addition Polymerization. 1968. Pt 4. P. 122.
19. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
20. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.

21. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
23. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
22. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
24. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.

Thermodynamics of Hemiisotactic and Stereoblock Polypropylenes in the Range from $T \rightarrow 0$ to 640 K

N. N. Smirnova*, B. V. Lebedev, A. V. Markin*,
T. A. Bykova*, and P. M. Nedorezova**

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Heat capacities of hemiisotactic and stereoblock polypropylenes in the range 6–640 K were studied using adiabatic vacuum and dynamic calorimetry mostly with an error of about 0.5%. Physical transformations of the compounds under examination taking place upon their heating or cooling over the above-mentioned temperature range were discovered and characterized. Based on $C_p^\circ = f(T)$ plots, the thermodynamic functions of polypropylenes $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ were calculated in the range from $T \rightarrow 0$ to 570 K. The thermodynamic properties of hemiisotactic and stereoblock PPs were compared with the corresponding characteristics of the previously studied atactic PP. Within the framework of the multifractal version of the Debye heat capacity theory developed for solids, fractal dimensionalities D , which characterize the heterodynamics of their structures, were determined in the heat capacity function.