

## О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*М. П. Зверев, В. С. Клименков*

В связи с синтезом стереорегулярных полимеров, свойства которых отличаются от обычных кристаллических полимеров [1], представляет интерес изучить термомеханические свойства изотактического полипропилена в широком интервале температур в зависимости от фракционного состава и количества введенных в полимер низкомолекулярных веществ. Подобное исследование позволит изучить структурные изменения полипропилена и тем самым подойти к вопросу формования и вытяжки волокна, полученного на основе этого полимера [2].

В работе применяли полипропилен молекулярного веса 185 000, который был получен Этлисом и Минскером при полимеризации пропилена в присутствии триэтилалюминия и треххлористого титана.

Термомеханические свойства пропилена изучали как на исходном полимере, так и на фракциях, выделенных из этого полимера. Экстрагирование полипропилена проводили эфиrom и гептаном, и поэтому выделенные фракции мы будем соответственно называть эфирорастворимой и гептанорастворимой. В качестве низкомолекулярных веществ (пластификаторов) применяли тетралин и дикумилметан. Для равномерного распределения низкомолекулярных веществ по всему объему полимера навеску полипропилена и пластификатора помещали в ампулу, которую выдерживали два часа при 175°. В ампулу добавляли также 0,2% антиоксиданта (пирогаллола) для предотвращения окисления полимера и пластификатора. Затем ампулу промывали несколько раз азотом, очищенным от кислорода, и запаивали. Ампулу, выдержанную при 175° в течении двух часов, вскрывали и ее содержимое помещали в прессформу. Отпрессованные образцы охлаждали при одинаковых температурных условиях и затем испытывали на динамометрических весах Каргина [3]. Нагрузка на образец составляла 0,165 кг/см<sup>2</sup>, время действия силы — 15 сек.

Деформацию пластифицированного тетралином полимера, полученного экстракцией в эфире, а затем в гептане из исходного полипропилена, изучали в широком интервале температур; полученные данные приведены на рис. 1, а и б. К аналогичным результатам привело применение дикумилметана в качестве пластификатора.

Эфирорастворимая фракция полипропилена имеет три области физических состояний, характерных для аморфно-жидких полимеров. Температура стеклования полипропилена —40°, температура перехода в вязко-текучее состояние +60°. Термомеханические данные, полученные для пластифицированного аморфного полипропилена, как это видно из рис. 1, а, согласуются с выводами, сделанными Журковым [4] и Каргиным [5] для аморфных полимеров. Действительно, при введении пластификатора в полимер имеет место снижение температур стеклования и перехода в вязко-текучее состояние, что связано с ослаблением взаимодействия между цепными молекулами.

Термомеханические кривые, полученные для гептанорастворимой фракции полипропилена (рис. 1, б), показывают, что этот полимер, в отли-

чие от аморфного, из твердого состояния непосредственно переходит в вязко-текущее, что характерно для кристаллических полимеров. Согласно представлениям Натта, фракция полипропилена, выделенная при экстрагировании гептаном, представляет собой стереоблокполимер, макромолекулы которого состоят из изотактических и атактических звеньев [1]. При пластификации гептанорастворимой фракции не наблюдается появления области высокозластического состояния, как это имеет место

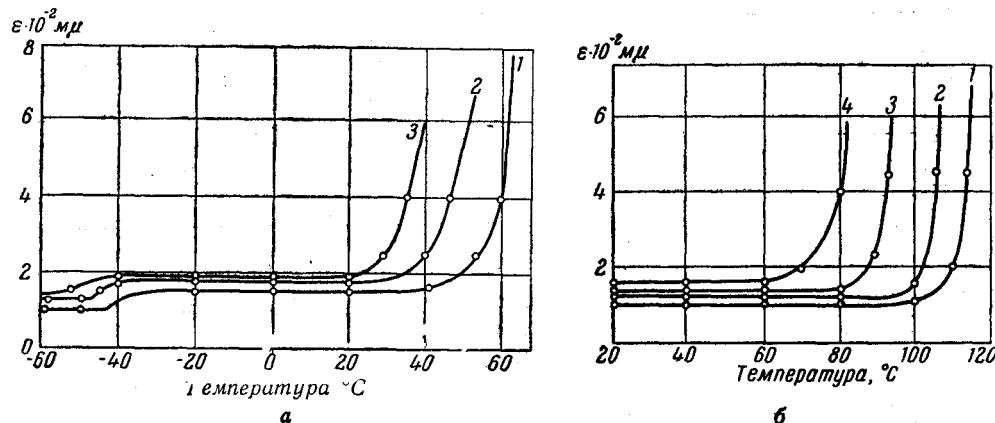


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для фракций полипропилена, пластифицированных тетралином: *а* — эфирорастворимая, *б* — гептанорастворимая фракции.

*а:* 1 — без пластификатора; 2 — 5% тетралина; 3 — 10% тетралина; *б:* 1 — без пластификатора; 2 — 10%; 3 — 30%; 4 — 50% тетралина

при введении низкомолекулярных веществ в обычные кристаллические полимеры [6], однако происходит снижение температуры плавления полимера. Исходя из полученных данных, можно предположить, что стереорегулярные изотактические макромолекулы взаимодействуют с молекулами пластификатора при температурах, близких к температуре плавления кристаллических участков полимера. При этом температура растворения кристаллических участков гептанорастворимой фракции полипропилена в тетралине и дикумилметане, которая обусловлена взаимодействием этих участков с пластификаторами, выше температуры перехода этого полимера в вязко-текущее состояние. Как указывалось, пластификатор вводили в полимер при температуре, выше его температуры плавления, т. е. пластификатор-полимер при данной температуре представлял собой гомогенную систему. При охлаждении полимера происходит кристаллизация, что приводит к разделению системы, причем пластификатор, по-видимому, инклюдирован между кристаллическими областями полимера.

На рис. 2 показана зависимость температуры плавления кристаллического полипропилена различного фракционного состава от содержания пластификатора. Из этого рисунка видно, что снижение температуры плавления при введении тетралина и дикумилметана наблюдается и для полипропилена, подвергнутого последовательной экстракции эфиром и гептаном. Из приведенных на рис. 2 экспериментальных данных следует также, что эффект снижения температуры плавления выше для гептанорастворимой фракции, чем для полимера, экстрагированного последовательно эфиром и гептаном. Так, при 50%-ном содержании пластификатора в полимере разности в температурах плавления соответственно равны 35 и 15°. Такое различие в снижении температуры плавления, по нашему мнению, связано не только с различным взаимодействием изотактических макромолекул разных фракций, но и с присутствием в гептанорастворимой фракции большего количества атактических звеньев [1], которые оказывают пластифицирующее действие. Действительно, из рассмотрения

данных, приведенных на рис. 2, видно, что при увеличении в изотактическом полипропилене эфирорастворимой и гептанорастворимой фракций наблюдается снижение температуры плавления кристаллического полипропилена.

Однако ввиду высокого молекулярного

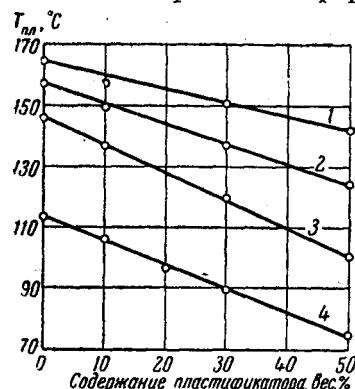


Рис. 2. Зависимость температуры плавления кристаллического полипропилена различного фракционного состава от весового количества пластификатора:

1 — полипропилен, отмытый от эфиро- и гептанорастворимых фракций; 2 — содержащий 5% эфирной и 11% гептановой фракции; 3 — содержащий 30% эфирной и 11% гептановой фракции; 4 — гептанорастворимая фракция полипропилена

веса этих фракций их пластифицирующее действие (эффект снижения температуры плавления кристаллического полимера) меньше по сравнению с действием низкомолекулярных веществ.

### Выводы

1. При пластификации эфирорастворимой фракции изотактического полипропилена область высокоэластического состояния изменяется. Подобное явление характерно для аморфно-жидких полимеров.

2. Отсутствие области высокоэластичного состояния при пластификации кристаллического полипропилена, по-видимому, связано с тем, что взаимодействие стереорегулярных изотактических макромолекул с молекулами пластификатора происходит при температурах, близких к плавлению кристаллической части полимера.

3. Снижение температуры плавления кристаллического полипропилена зависит от количества введенного пластификатора.

4. Температура плавления кристаллического полипропилена зависит от соотношения стереорегулярных изотактических и атактических структур в исходном полимере.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
2 IV 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Natta, J. Magganti, J. Crespi, J. Mogaglio, *La Chimica e l'Industria*, 39, 275, 1957 (перевод «Химия и технология, полимеров», № 6, 94, 1957).
2. V. L. Erlich, *Mod. Text. Mag.*, 39, 59, 1958.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *Ж. физ. химии*, 23, 630, 1949.
4. С. Н. Журков, Докторская диссертация, Л., 1947.
5. Ю. М. Малинский, Кандидатская диссертация, М., 1949.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, *Коллоид. ж.*, 19, 142, 1957.

### SOME THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

M. P. Zverev, V. S. Klimenkov

#### Summary

The region of the high elastic state of the ether-soluble fraction of isotactic polypropylene does not change on adding low molecular substances (plasticizers), which is characteristic of amorphous polymers.

The effect of plasticization of crystalline polypropylene is observed at temperatures close to melting of the crystalline regions of the polymer. The introduction of low molecular compounds leads to a lowering of the melting temperature of the crystalline polymer. The melting temperature of crystalline polypropylene depends upon the ratio of the stereoregular isotactic and atactic structures.