

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИПРОПИЛЕНА ОТ ЕГО СТРУКТУРНОГО СОСТАВА. II**

М. П. Зверев, В. С. Клименков, Т. Ф. Костина

Ранее было показано [1], что взаимодействие атактических и изотактических макромолекул в полипропилене происходит при температурах, близких к температуре плавления полимера. В области более низких температур атактические макромолекулы инклюдированы между кристаллическими областями изотактического полипропилена.

В данной работе приведены экспериментальные результаты изучения влияния фракционного состава изотактического полипропилена, содержащего атактические структуры, на процесс вытяжки полипропиленовых волокон в зависимости от температуры. Анализ полученных результатов позволит выяснить структурные изменения, происходящие в полимере в процессе его деформации в широкой температурной области и тем самым подобрать оптимальные условия для вытягивания волокон на основе изотактического полипропилена [2, 3]. В работе применяли полипропилен молекулярного веса 120 000, который был предоставлен нам Этлисом и Минскером (получен полимеризацией пропилена в нормальном гептане в присутствии триэтилалюминия и треххлористого титана). Волокна различного фракционного состава получали методом, описанным ранее [3]. Механические свойства волокон, приготовленных из изотактического полипропилена, изучали на динамометре типа Поляни [4].

Атактические фракции выделяли экстрагированием исходного полипропилена эфиrom, а также гептаном. Как известно, фракция полипропилена, выделенная при экстрагировании гептаном, представляет собой стереоблоксополимер, макромолекулы которого состоят из атактических и изотактических звеньев [5].

Рассмотрим результаты опытов по исследованию механических свойств полипропиленовых волокон, имеющих различный фракционный состав, предварительно вытянутых на 300% в широком интервале температур при скорости вытягивания 0,3 мм/сек. Вытянутые волокна испытывали при скорости деформации 0,026 мм/сек и 30°.

Данные об изменении механической прочности и относительного удлинения волокон, имеющих различный фракционный состав, приведены на рис. 1, а, б. Из данных рис. 1, а, б следует, что механическая прочность волокон, рассчитанная на первоначальное сечение, возрастает с увеличением температуры вытяжки волокон, а величина относительного удлинения уменьшается. Возрастание механической прочности от температурных условий ориентации образцов можно объяснить следующим образом. С увеличением температуры вытягивания образцов процесс рекристаллизации кристаллических областей облегчается вследствие возрастания кинетической энергии макромолекул. В результате рекристаллизации, как было показано Каргиным и Соголовой [6], образуются кристаллические области, отличающиеся от исходных своей ориентацией, что приводит к упрочнению материала в направлении ориентации и к снижению величины относительного удлинения. В то же время наблюдается различие в механической прочности и относительном удлинении волокон в зависимости от фракционного состава полимера.

Однако на основе прочностных характеристик очень трудно делать заключения о процессах, происходящих в полимерах при вытяжке, поскольку прочность зависит от многих факторов, учесть которые весьма трудно [7].

Данные о структурных изменениях в полимере в процессе ориентации можно получить из значений модуля упругости [7], который рассчитывали по наклону начального участка кривых напряжение — деформация при растяжении с постоянной скоростью.

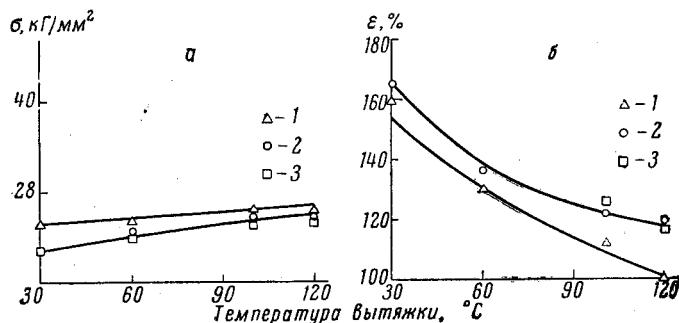


Рис. 1. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) полипропиленовых волокон от фракционного состава полимера и температуры вытяжки. Температура испытания 30°C :

1 — изотактический полипропилен; 2 — 93% изотактического полипропилен и 7% атактической фракции; 3 — 93% изотактического полипропилен и 7% стереоблоксополимерной фракции

Результаты приведены на рис. 2, и из них видно, что с повышением температуры вытяжки полипропиленовых волокон происходит возрастание модуля упругости, что указывает на образование большего числа прочных связей (кристаллических участков) в направлении ориентации. Из приведенных данных также видно, что при одинаковых температурных условиях вытяжки модуль упругости волокон, приготовленных из

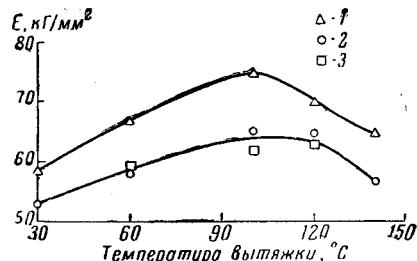


Рис. 2. Зависимость модуля упругости волокон от фракционного состава полипропилена и температуры вытяжки. Температура испытания 30°C .

Обозначения см. на рис. 1

изотактического полипропилена, выше по сравнению с волокнами, содержащими в своем составе атактические и стереоблоксополимерные фракции.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что меньшее значение модуля упругости в присутствии атактических структур связано с «разбавлением» изотактического полипропилена. Однако такой вывод будет не совсем правильным потому, что при пересчете модуля упругости волокон без учета содержания в них атактических структур он также оказывается ниже по сравнению с волокнами, приготовленными из изотактического полипропилена.

Можно также предположить, что изменение модуля в зависимости от фракционного состава связано с тем, что при вытяжке волокон под действием механического усилия процесс ориентации атактических макромолекул происходит при меньших усилиях, чем процесс рекристаллизации.

ции кристаллических областей изотактического полипропилена, а поэтому в направлении ориентации будет меньшее число кристаллических участков. Если справедливо такое предположение, то модуль упругости волокна, приготовленного из изотактического полипропилена в присутствии таких изомолекулярных веществ, как дикумилметан и дитолилметан, которые не взаимодействуют с изотактическим полипропилем [1], должен быть выше, чем у волокон, содержащих в своем составе атактические и стереоблоксополимерные фракции.

Однако из опытных данных следует, что модуль упругости не изменяется. Так, для волокон, вытянутых при 100° в присутствии 7% дикумилметана и испытанных при 30° , модуль упругости равен 61 кГ/мм^2 , что соответствует значению модуля упругости волокон, имеющих в своем составе атактические структуры.

Изменение модуля упругости в присутствии разных фракций полипропилена, по нашему мнению, связано с тем, что при вытяжке волокон под действием механических усилий наряду с процессом рекристаллизации кристаллических областей происходит их перемещение без заметной деформации. Другими словами, в результате приложенного напряжения могут происходить также и перемещения кристаллических областей друг относительно друга вследствие того, что между ними имеются атактические структуры, которые оказывают на полимер эластифицирующее действие.

Высказанное нами представление об эластифицирующем действии атактических структур на изотактический кристаллический полипропилен согласуется с данными Микаилова с сотрудниками [11], которыми было показано на основании изучения теплопроводности различных фракций полипропилена отсутствие взаимодействия между атактическими и изотактическими структурами полипропилена. В то же время изотактические звенья стереоблоксополимерной фракции взаимодействуют с изотактическими макромолекулами полимера, оказывая на него пластифицирующее действие, что приводит к снижению температуры плавления полимера [1, 12]. Естественно, что образцы, содержащие стереоблоксополимеры, оказывают на изотактический полимер как пластифицирующее, так и эластифицирующее действие.

Из данных рис. 2 также видно, что волокна, вытянутые при 120 — 140° , имеют модуль упругости ниже, чем волокна, вытянутые при температуре 100° . Это, по-видимому, связано с тем, что в данной области температур происходит процесс плавления отдельных кристаллических участков изотактического полипропилена [8], в результате чего при вытягивании образцов происходит необратимое перемещение групп макромолекул—пачек [10], а также отдельных молекул относительно друг друга. Подобное необратимое перемещение макромолекул вызывает частичную дезориентацию цепей, из которых образуются кристаллы полимера, т. е. происходит уменьшение числа кристаллов полимера в направлении ориентации.

Для выяснения влияния температурных условий на процесс вытяжки волокон в зависимости от фракционного состава нами были проведены исследования волокон, предварительно вытянутых при 100° ; испытание волокон проводили в широком интервале температур. Данные о зависимости начального модуля от температуры приведены на рис. 3. Из рис. 3 следует, что при повышении температуры независимо от фракционного состава полимера происходит снижение начального модуля, которое, видимо, обусловлено не только тем, что при увеличении температуры происходит рост микродефектов, имеющихся в кристаллах полимера [9], но также и тепловыми колебаниями макромолекул в решетке кристаллического полимера.

В результате тепловых колебаний снижается напряжение в материале и процесс рекристаллизации происходит при меньшем напря-

жении; следовательно, при вытягивании образцов большее число кристаллов полимера будет расположено в направлении ориентации.

Из данных рис. 3 также следует, что модуль упругости волокон, содержащих атактические и стереоблоксополимерные фракции, ниже по сравнению с волокнами, приготовленными из изотактического полипропилена, при всех температурах, за исключением интервала температур от -40 до -20° . При пересчете модуля упругости образцов без учета содержания

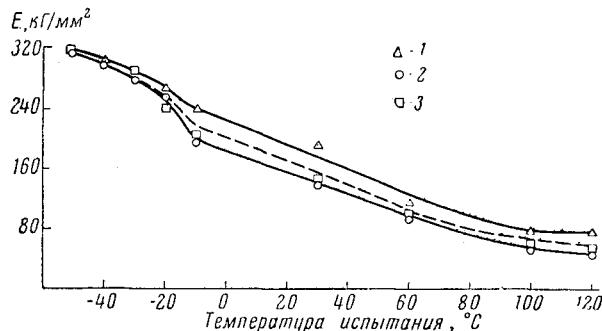


Рис. 3. Зависимость модуля упругости волокон от фракционного состава полипропилена и температуры испытания. Волокно вытянуто при 100° .

Обозначения см. на рис. 1

в них указанных фракций он также ниже по сравнению с образцами на основе изотактического полипропилена (пересчитанные показания модуля приведены пунктиром).

Как указывалось выше, изменение модуля упругости волокон в зависимости от фракционного состава не наблюдается в области температур от -40 до -20° . Это обусловлено тем, что при этой температуре полимер находится в застеклованном состоянии. При переходе в высокоэластическое состояние происходит изменение модуля в зависимости от фракционного состава полимера.

Следует отметить, что изменение модуля при переходе из одного физического состояния в другое зависит от количества кристаллических структур, находящихся в полимере. Действительно, волокна содержащие атактические фракции, имеют более резкие переходы. Следовательно, изменение начального модуля от температуры дает качественное представление о кристалличности полимера.

Выводы

1. Процесс рекристаллизации полипропиленовых волокон при ориентации зависит от температуры вытяжки. Максимальное значение модуля упругости волокон достигается при вытяжке их при $100-110^{\circ}$.

2. В присутствии атактических структур повышаются эластические свойства изотактического полипропилена.

3. Высказано предположение, что процесс вытяжки полипропиленовых волокон, имеющих в своем составе атактические структуры, обусловлен не только процессом рекристаллизации, но и перемещением кристаллов без заметной деформации.

4. Показана возможность качественной оценки кристалличности полимера по изменению модуля упругости в области температур перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Зверев, В. С. Клименков, Высокомолек. соед., 1, 758, 1959.
2. V. L. Eglich, Mod. Text. Mag., 39, 59, 1958.
3. В. С. Клименков, М. П. Зверев, В. А. Груздев, В. М. Бондаренко, Г. А. Мичурин, Хим. волокна, 1959, № 4, 19.
4. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физ., 21, 267, 1951.
5. J. Natta, J. Magganti, J. Crespi, J. Moraglio La Chimica el'Industria, 39, 275, 1957.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1953.
7. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1951.
8. М. В. Волькенштейн, Е. И. Покровский, Докл. АН СССР, 115, 552, 1957.
9. W. P. Slichter, Proceedings of an international conference of Crystall Growth, New York, 1958, стр. 27—29.
10. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
11. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Высокомолек. соед., 1, 143, 1959.
12. J. Natta, J. Polymer Sci., 34, 531, 1959.

DEPENDENCE OF THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE
ON ITS STRUCTURAL COMPOSITION*M. P. Zverev, V. S. Klimenkov, T. F. Kostina*

S u m m a r y

On the basis of investigations of the physico-mechanical properties of fibers it has been shown that the orientational recrystallization of polypropylene fibers depends upon the stretching temperature. Maximum value of the elasticity modulus of the fibers is obtained on stretching at 100—110° C. It has been suggested that the stretching of polypropylene fibers containing an atactic fraction is due not only to recrystallization but also to non-deformational shift of the crystals. It has been shown that a qualitative appraisal of the crystallinity of polypropylene may be obtained from the change in the elasticity modulus in the temperature region of transition from the glassy to the high elastic states.