

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*B. A. Каргин, И. Ю. Марченко*

Обычно основной температурной характеристикой кристаллических полимеров считают температуру плавления, принимая при этом, что ценный комплекс свойств, присущих этим материалам (прочность, высокая деформируемость и т. д.) сохраняется при любой температуре вплоть до температуры плавления кристаллов. Однако, как нами было показано ранее [1] на примере изотактического полистирола, значение температуры стеклования аморфного полимера служит важной характеристикой при определении интервала рабочих температур этого же полимера в кристаллическом состоянии. В настоящее время в связи с широким практическим применением кристаллических полимеров определение интервала рабочих температур особенно важно.

Данная работа посвящена определению температурных характеристик полипропилена.

Материалом для исследования служил полипропилен, полученный с различными каталитическими системами:  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ ;  $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ ;  $TiCl_3 + Al(i-C_4H_9)_3$ ;  $CrO_3/Al_2O_3 \cdot SiO_2$  в лаборатории полимеризации Института нефтехимического синтеза АН СССР. Образцы отличались различным соотношением фракций и молекулярными весами.

Фракционирование исходных продуктов проводили путем экстракции серным эфиром и *n*-гептаном при температуре кипения растворителя. Аморфный полипропилен (фракция I) извлекали из эфирного раствора осаждением метанолом. Из гептанового экстракта ацетоном осаждали фракцию II, представляющую собой в основном низкомолекулярный кристаллический полимер. Полипропилен, не растворимый ни в одном из примененных растворителей (фракция III), является изотактическим продуктом [2].

Для оценки молекулярного веса фракций определяли характеристические вязкости растворов полипропилена в декалине при  $120^\circ$ . В опытах использовали фракции с характеристической вязкостью: 0,075; 0,13; 0,15; 0,2; 0,36; 0,4; 0,5; 0,66; 0,8; 0,96; 1,25; 1,38.

Для определения температуры стеклования проводили термомеханические испытания образцов на динамометрических весах при нагрузках 0,3; 15,9; 510  $\kappa G/cm^2$ . Образцы в виде таблеток готовили прессованием при температуре  $160^\circ$  и давлении 15  $\kappa G/cm^2$ . В процессе термомеханических испытаний измеряли деформацию, развивающуюся в образце под действием соответствующей нагрузки за 10 сек. Скорость нагрева составляла  $0,7-1^\circ$  в минуту. Результаты приведены на рис. 1—3. По оси абсцисс отложена температура, а по оси ординат — величина деформации в процентах. На рис. 1 представлены термомеханические кривые первых фракций полипропилена. Начиная с молекулярного веса, которому соответствует характеристическая вязкость, приблизительно равная 0,1, на кривых появляются три участка, соответствующие трем физическим состояниям аморфного полимера. Область высокоэластических деформаций

ограничена слева температурой стеклования  $T_c$ , равной  $-10^\circ$ ,  $-15^\circ$  (не зависящей от величины молекулярного веса), и справа температурой течения  $T_t$ , которая нормально увеличивается с возрастанием молекулярного веса [3] и уменьшается с ростом величины действующей силы (см. рис. 1, а и б).

Термомеханическая кривая кристаллического полипропилена (рис. 2, кривая 1) показывает, что в широком интервале температур в отличие

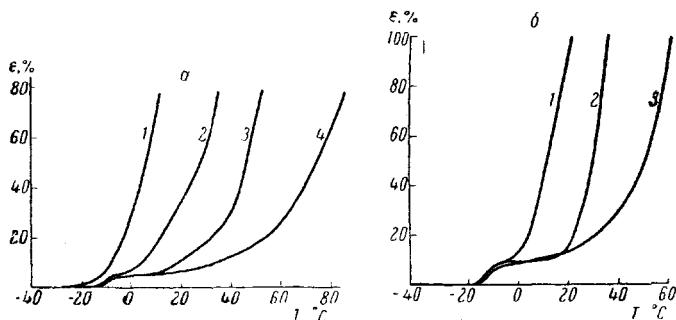


Рис. 1. Термомеханические кривые атактического полипропилена:

а — нагрузка  $0,3 \text{ кГ/см}^2$ . Характеристические вязкости полипропилена: 1 — 0,075; 2 — 0,13; 3 — 0,2; 4 — 0,8; б — нагрузка  $15,9 \text{ кГ/см}^2$ . Характеристические вязкости полипропилена: 1 — 0,36; 2 — 0,66; 3 — 1,28

от атактического полипропилена образец остается практически недеформируемым и лишь при температуре плавления переходит в вязко-текущее состояние. Однако, если полипропилен аморфизовать (нагреванием выше температуры плавления и последующим быстрым охлаждением), то на термомеханической кривой появится область, соответствующая высокоэластическому состоянию (рис. 2, кривая 2). Как и у атактического полипропилена, область высокоэластических деформаций начинается с  $-10^\circ$ , но при дальнейшем повышении температуры деформируемость падает, что связано с переходом полимера из аморфного в кристаллическое состояние. Это свойство объясняется регулярным строением цепей полипропилена, благодаря которому аморфизованный полипропилен способен повторно кристаллизоваться. В расплаве меняется конфигурация цепей, но сохраняется

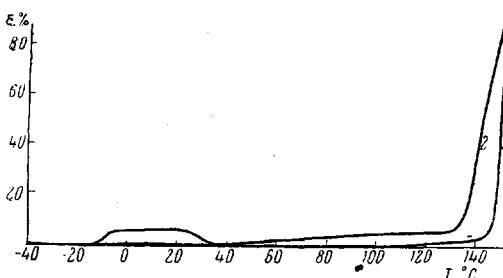


Рис. 2. Термомеханические кривые для полипропилена.

Нагрузка  $0,3 \text{ кГ/см}^2$ : 1 — кристаллический полипропилен; 2 — аморфизованный полипропилен

правильная последовательность асимметрических углеродных атомов в молекулах. Быстрое охлаждение расплава препятствует процессу упорядочивания цепей, и в стеклообразном состоянии они сохраняют ту форму, которую приобрели в расплаве. Кристаллизация происходит только выше температуры стеклования, когда подвижность звеньев достаточно велика. Исследование термомеханических свойств аморфизованного образца является, таким образом, одним из методов определения температуры стеклования кристаллизующегося полимера.

Определение температуры стеклования непосредственно на кристаллических образцах было осуществлено при нагрузках порядка сотен  $\text{kG/cm}^2$  (см. рис. 3). В интервале температур, соответствующем высокоэластическому состоянию аморфного полипропилена, на термомеханической кривой кристаллического образца появляется невысокая, но отчетливо

выраженная площадка. Следовательно, свойства полипропилена в кристаллическом состоянии не одинаковы в широком интервале температур. Выше  $-10^{\circ}$  возрастает тепловое движение звеньев и даже в кристаллическом состоянии цепи приобретают некоторую подвижность, сказывающуюся на гибкости пачек, образующих кристаллическую структуру. Однако гибкость в таких условиях слишком мала и может быть проявлена только при действии больших сил. Ниже  $-10^{\circ}$  это движение оказывается заторможено: полимер становится хрупким.

Таким образом, для кристаллического полимера в известном смысле сохраняется понятие температуры стеклования, а сама величина этой температуры совпадает с температурой стеклования аморфного полипропилена.

Одноосное растяжение пленок на динамометре типа Поляны дало возможность установить температуру стеклования полипропилена динамическим методом. В опытах использовали пленки, полученные прессованием под давлением  $50 \text{ кГ/см}^2$  при температуре  $170^{\circ}$ . Образцы штамповали с размерами рабочей части  $10 \times 2 \text{ мм}$ . Скорость растяжения во всех случаях была  $0,083 \text{ см/сек}$ . Результаты испытаний представлены на рис. 4 и 5, где по оси абсцисс отложена относительная деформация в процентах, а по оси ординат — величина напряжения, отнесенная к исходному сечению образца ( $\sigma$ ). Все неориентированные кристаллические полимеры ниже температуры стеклования претерпевают разрыв в области малых гуковских деформаций. Выше этой температуры, когда возможна перестройка структуры и ориентации цепей в направлении действующей силы, появляются заметные удлинения (рис. 4); им отвечают горизонтальные участки кривых, соответствующие возникновению «шейки», т. е. переходу образца в ориентированное состояние. С возрастанием температуры проявляется характерная для изделий из полипропилена прочность порядка  $400 \text{ кГ/см}^2$  и удлинения приблизительно в 300%.

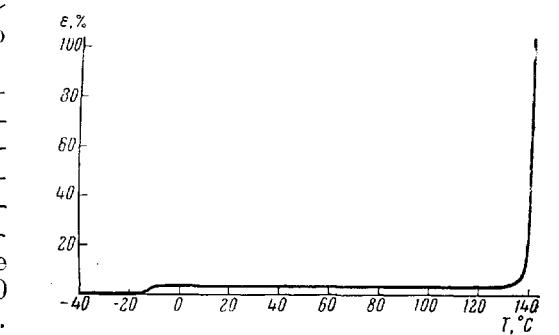


Рис. 3. Термомеханическая кривая кристаллического полипропилена. Нагрузка  $510 \text{ кГ/см}^2$

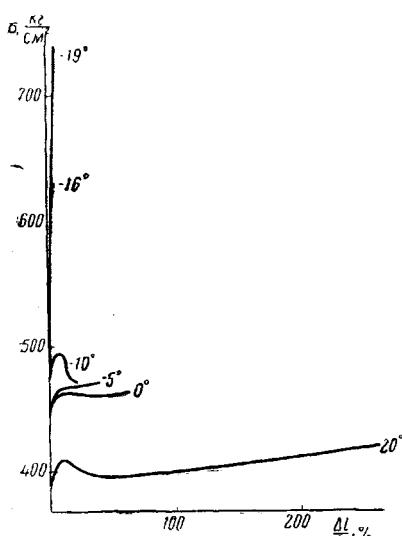


Рис. 4. Кривые растяжения изотропных пленок полипропилена (против каждой кривой указана температура, при которой производили растяжение)

Все неориентированные кристаллические полимеры ниже температуры стеклования претерпевают разрыв в области малых гуковских деформаций. Выше этой температуры, когда возможна перестройка структуры и ориентации цепей в направлении действующей силы, появляются заметные удлинения (рис. 4); им отвечают горизонтальные участки кривых, соответствующие возникновению «шейки», т. е. переходу образца в ориентированное состояние. С возрастанием температуры проявляется характерная для изделий из полипропилена прочность порядка  $400 \text{ кГ/см}^2$  и удлинения приблизительно в 300%.

В интервале температур  $(-10^{\circ})$ — $(-15^{\circ})$  у полипропилена исчезает явление «холодной вытяжки» и он становится хрупким.

Ориентация вызывает анизотропию свойств. Повторное растяжение вдоль оси ориентации может быть осуществлено при действии силы, большей первоначальной, так как прочность предварительно ориентированной пленки возрастает в 2—3 раза. Удлинения составляют 30—50%

(рис. 5, а) и появляются только при температуре выше  $15^{\circ}$ . Растяжение пленки в перпендикулярном направлении возможно при снижении температуры вплоть до  $-65^{\circ}$  (рис. 5, б). При этом прочность увеличивается приблизительно до  $1000 \text{ кГ/см}^2$ . Таким образом, существенно расширяется

интервал рабочих температур, ограниченный для изотропных пленок температурой стеклования  $-10^\circ$ ,  $-15^\circ$ , а сама температура стеклования понижается до  $-65$ ,  $-70^\circ$ , т. е. до температуры, типичной и для других

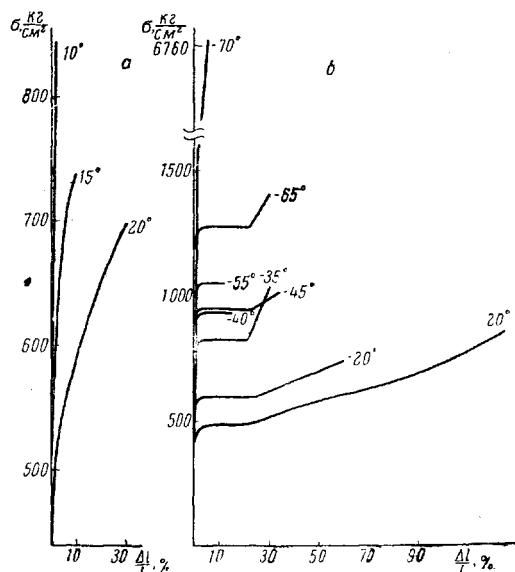


Рис. 5. Кривые растяжения ориентированных пленок: *а* — вдоль оси ориентации; *б* — перпендикулярно к оси ориентации

номеров температура стеклования не понижается при ориентации, а в некоторых случаях и возрастает (механическое стеклование) [5].

В заключение считаем приятным долгом выразить глубокую благодарность Б. А. Кренцелю за помощь и внимание к работе.

### Выводы

1. Оценена температура стеклования полипропилена тремя независимыми путями: деформацией кристаллического полипропилена под действием больших механических сил, термомеханическим испытанием аморфизованного полипропилена и изучением явления «холодной вытяжки» при растяжении пленок.

2. Исследованы термомеханические свойства атактического полипропилена и показано, что температуры стеклования кристаллизующегося и некристаллизующегося полипропиленов совпадают.

На основании полученных экспериментальных данных сделано заключение, что понятие температуры стеклования при оценке свойств кристаллических полимеров играет такую же важную роль, как и для аморфных полимеров. Следовательно, при определении интервала температур эксплуатации кристаллических полимеров необходимо устанавливать две характеристические величины: температуру стеклования и температуру плавления. За пределами этих температур кристаллический полимер в значительной мере утрачивает свои специфические механические свойства.

3. Предварительная ориентация кристаллического полипропилена позволяет расширить интервал рабочих температур.

полимерных углеводородов с гибкими цепями. Температура стеклования полипропилена, вероятно, обусловлена его структурными особенностями. Сейчас мы знаем, что кристаллические полимеры не являются просто системой беспорядочно перепутанных цепей с отдельными областями кристаллической упорядоченности, но образуют последовательный ряд более сложных структур: соединение в пачки, затем в плоские ленты, образующие сферолиты, и, наконец, в единичные кристаллы микроскопических размеров [4]. Возможно, что величина температуры стеклования кристаллического полипропилена связана именно с возникновением упорядоченных вторичных структур, а ее резкое понижение при ориентации — с разрушением этих структур. Характерно, что в случае аморфных полимеров температура стеклования не понижается при ориентации, а в некоторых случаях и возрастает (механическое стеклование) [5].

При оценке температуры стеклования кристаллизующегося полипропилена

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
2. В. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, 32, 418, 1959.
3. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949; В. А. Карагин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 1950.
4. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957; А. Келлер, Kolloid.-Z., 165, 15, 1959.
5. Ю. С. Липатов, Усп. химии, 26, 768, 1957.

## CONCERNING THE GLASS TEMPERATURE OF CRYSTALLINE POLYMERS

*V. A. Kargin, I. Yu. Marchenko*

## Summary

Important temperature characteristics of crystalline polymers are the melting points and the glass temperatures. They determine the temperature range over which such polymers preserve their valuable mechanical properties. The glass temperature of polypropylene has been estimated and the possibility has been indicated of broadening the working temperature range of crystalline polymers.