

УДК 678.01:53+678.742

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВ1. ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНА
ОТ ЕГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА*Л. Н. Распопов, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков,
Д. М. Лисицын*

Полипропилен (ПП), образующийся в результате глубокой полимеризации пропилена на комплексных катализитических системах, не является индивидуальным продуктом и состоит из трех резко отличающихся и легко отделимых друг от друга видов этого продукта: с нерегулярной (атактической), кристаллизующейся регулярной (изотактической) и промежуточной (стереоблочной) структурами [1]. Наиболее характерный фракционный состав ПП, получаемого на α -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃, следующий: 80—82% изотактических, 10—15% атактических и 5—8% стереоблочных полимеров. Замена Al(C₂H₅)₃ на Al(изо-C₄H₉)₃ понижает содержание изотактического продукта (до 70%) за счет увеличения содержания атактического. К такому же результату приводит применение TiCl₃ (α -модификация), полученного восстановлением TiCl₄ алюминием и, таким образом, содержащего в своем составе AlCl₃. В присутствии β -модификации TiCl₃ изотактических полимеров пропилена практически не образуется. Сокаталлизатор Be(C₂H₅)₂ способствует резкому возрастанию содержания изотактических полимеров (до 98%), а Al(изо-C₄H₉)₃, значительно повышает содержание блок-полимеров [2]. В пределах одной и той же катализитической системы молекулярно-весовое распределение полимера обычно остается постоянным, поэтому для учета связи его свойств с молекулярным весом в грубом приближении можно использовать средний молекулярный вес полимера.

Экспериментальная часть

Для изучения механических свойств был взят ПП, полученный в результате полимеризации пропилена на системе α -TiCl₃+Al(C₂H₅)₃, в среде конденсированных пропан-пропилевых смесей при 70° и при температурах выше критической для этих смесей (>93°). Вследствие сильной зависимости молекулярного веса ПП от температуры полимеризации в последнем случае мы имели продукты с широким набором молекулярных весов. Молекулярный вес рассчитывали по величине характеристической вязкости $[\eta]$ растворов ПП в тетралине при 135° [3]. Степень кристалличности (K) образцов, определенная методом ИКС [4], оказалась в пределах 50—60%. При определении влияния состава на механические свойства использовали как фракционированные, так и нефракционированные образцы ПП. Атактический и блок-полимер экстрагировали n -гептаном соответственно при комнатной температуре и температуре кипения, затем осаждали метанолом и сушили в вакууме (1 мм) при 60—70°. Заданное содержание полимеров нерегулярного строения достигалось методом ступенчатой экстракции. Пленки, полученные прессованием при 175° и дав-

лении $40 \text{ кг}/\text{см}^2$, перед испытаниями выдерживали в течение 3—6 суток при комнатной температуре с целью снятия внутренних напряжений. Образцы, вырезанные бритвенным штампом в форме лопаток, имели размеры рабочего участка $15 \times 10 \times 0,3 \text{ мм}$.

Типичные кривые, характеризующие поведение ПП различных структур под действием одноосно приложенной силы, в координатах $\delta - \sigma$

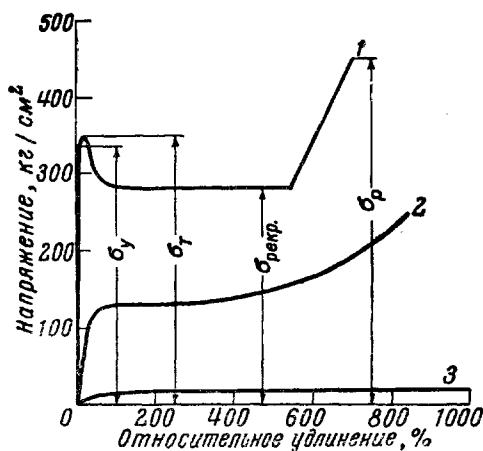


Рис. 1. Кривые растяжения полиизопропилена, полученного в конденсированной пропан-процессовой среде:

1 — изотактический ПП ($K = 65\%$); 2 — блок-полимер ($K = 40\%$); 3 — атактический ПП

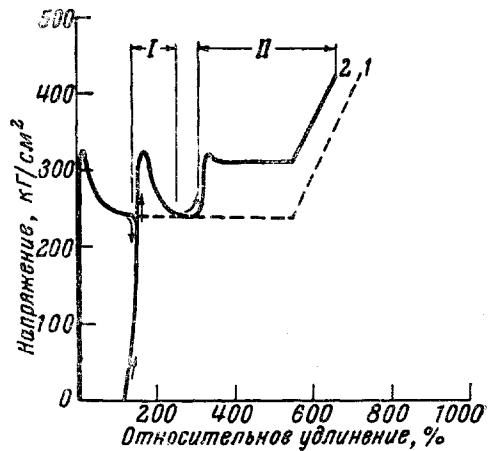


Рис. 2. Кривые растяжения полилипропилена:

I — обычным способом и II — при теплосъеме с границей «шейки» в результате «отдыха» образцов (участок I) и интенсивного обдува воздухом деформируемого образца (участок II)

приведены на рис. 1. Обычно приводимая в качестве характеристики прочности кристаллических изотропных полимеров (полистирол, полиэтилен, ПП и др.) величина σ_p весьма отдаленно отражает свойства указанных полимеров в изотропном состоянии, ибо уже при достижении σ_t имеют место значительные необратимые деформации, когда исходный материал прошел первую стадию разрушения, сопровожденную ориентацией кристаллических и аморфных областей вдоль оси приложенного усилия. Поэтому количественной мерой прочности подобных материалов уже в ориентированном состоянии будет разрывное усилие, отнесенное к действительному сечению, тем более, что ориентированное состояние фиксируется без существенной обратимости (всего около 20% у изотактического ПП при комнатной температуре).

Видимое противоречие создают большие различия между σ_t и $\sigma_{\text{прекр}}$ [5], т. е. между величинами, характеризующими на наш взгляд одно и то же явление — сечение при критическом напряжении. В действительности же определение $\sigma_{\text{прекр}}$ в условиях динамической нагрузки, когда тепло, выделяемое от производимой деформацией работы и энергии кристаллизации, не успевает рассеиваться и сосредотачивается на границах «шейки» между изотропным и ориентированным материалами, происходит при повышенной температуре. Если при установленном режиме растяжения, когда реализуется неравенство $\sigma_{\text{прекр}} < \sigma_t$, произвести интенсивный обдув воздухом этих границ и тем самым понизить температуру до комнатной, то напряжение повышается до значения σ_t , после чего образуется «шейка» в другом месте (рис. 2, II). К тому же приводит прекращение на некоторое время процесса растяжения. При повторном растяжении образуется новая «шейка» или разрастается старая при напряжении, равном σ_t (рис. 2, I). Величины σ_p или σ'_p , полученные из непрерывной кривой $\sigma - \varepsilon$, не могут относиться к искомым, так как связаны с преждевременным разрушением образцов на границах «шейки». Поэтому в нашей работе при-

нимались только те величины, которые были получены при разрыве уже ориентированной части образцов (последний участок кривой 1, рис. 1). Прочность материалов в определенной мере зависит от скорости растяжения образцов σ_t ПП; она, например, увеличивается на 10% при изменении скорости растяжения от 50 до 400 $\text{мм}/\text{мин}$, поэтому исследования проводили при постоянной скорости, равной 100 $\text{мм}/\text{мин}$.

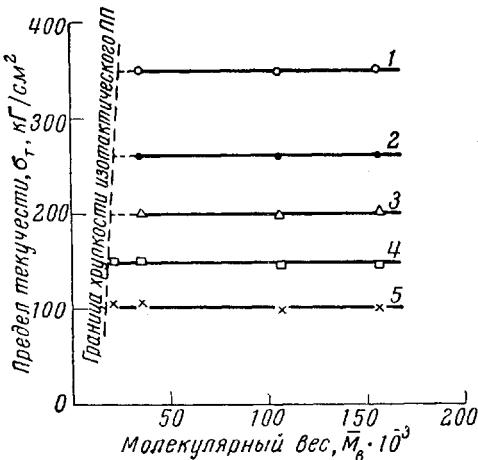


Рис. 3. Зависимость предела текучести (σ_t) от молекулярного веса изотактического полипропилена ($K=65\%$) при различных температурах:
 1 — 20°, 2 — 40°, 3 — 60°, 4 — 80°, 5 — 100°
 — — — Граница хрупкости изотактического полипропилена

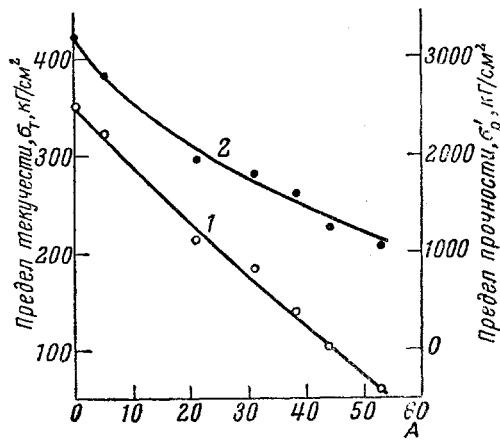


Рис. 4. Зависимость предела текучести (σ_t) (1) изотропного и предела прочности (σ_p) (2) ориентированного полипропилена от содержания в нем структур нерегулярного строения:
 A — суммарное содержание атактического полимера и блок-полимера в полипропилене, %

Данные, характеризующие механические свойства ПП различного молекулярного веса, приведены в таблице, откуда видно, что предел текучести (σ_t) и прочность на разрыв ориентированного ПП уменьшаются с понижением молекулярного веса до некоторой критической

Зависимость прочностных характеристик ПП от молекулярного веса

Мол. вес	$[\eta]$, дл/г	Фракционный состав, вес. %		Напряжение, кг/см ²			Разрывное удлинение, %
		стереоблокч- ный ПП	изотактиче- ский ПП	σ_t	$\sigma_{\text{рекр}}$	σ_p	
144 000	3,60	10	90	260	216	2420	680
104 000	2,60	10	90	215	170	1970	680
61 000	1,52	20	80	208	167	800	200
32 400	0,81	20	80	х р у п к и й			
18 700	0,47	25	75	х р у п к и й			

кой величины, когда полимер делается хрупким. Полностью освобожденный от структур нерегулярного строения, ПП обладает σ_t , не зависящим от молекулярного веса в пределах 20—160 тысяч (рис. 3). Существующее стремление получить высокопрочные изделия и нити с возможно более низким молекулярным весом может быть осуществлено при использовании изотактического ПП с минимальным содержанием нерегулярных полимеров. Хотя свойства ПП и находятся в прямой зависимости от содержания нерегулярных полимеров (рис. 4), оказывающих пластифицирующее действие и снижающих его жесткость, ПП, содержащий небольшие присадки их (суммарно до 10%), должен представлять определенную ценность в технологии экструзионных пленок.

Повышение температуры резко снижает прочности изотропного ПП (рис. 5), причем степень этого снижения больше у полимеров с большим

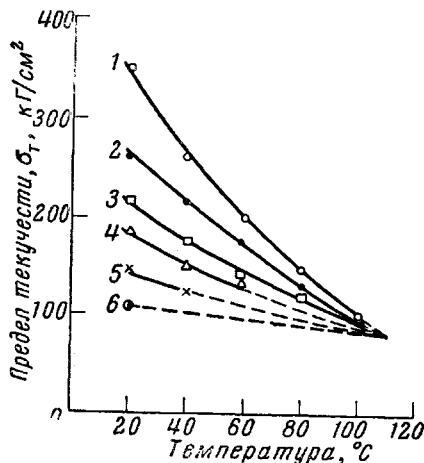


Рис. 5. Зависимость предела текучести (σ_y) полипропилена от температуры:

1 — 100% изотактического ПП ($K = 65\%$; $M = 21, 35, 106$ и 156 тысяч); 2 — 90% изотактического ПП ($K = 60\%$; $M = 144$ тысячи); 3 — 90% изотактического ПП ($K = 60\%$; $M = 104$ тысячи); 4 — 69% изотактического ПП ($K = 50\%$; $M = 102$ тысячи); 5 — 62% изотактического ПП ($K = 35\%$; $M = 98$ тысячи); 6 — 56% изотактического ПП ($K = 30\%$; $M = 94$ тысячи)

содержанием нерегулярных структур, а при температурах выше 110° уже нет заметных различий в его свойствах вследствие значительного уменьшения объема кристаллической фазы как под действием температуры, так и под действием растягивающего усилия.

Выводы

1. Изучено влияние молекулярного веса и фракционного состава полипропилена на его механические свойства в изотропном и ориентированном состояниях при различных температурах.

2. Показано, что изменение молекулярного веса изотактического полипропилена в пределах 35—160 тысяч не влияет на предел текучести. Понижение молекулярного веса ниже 35 000 приводит к хрупкости материала, причем с повышением температуры граница хрупкости отодвигается в область более низких молекулярных весов.

3. Установлено, что увеличение относительного количества структур нерегулярного строения приводит к существенному понижению прочности как изотропного, так и ориентированного полипропилена. К аналогичному результату приводит повышение температуры деформации образцов.

4. Показано, что предел текучести и напряжение рекристаллизации имеют одну и ту же физическую сущность.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, Успехи химии, 27, 1056, 1958.
2. А. П. Фирсов, Н. Д. Сандомирская, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 162, 1961.
3. Ciampi, Chimica e industria, 38, 298, 1956.
4. W. Heine, J. Polymer Sci., 38, 545, 1958.
5. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Форолова, Докл. АН СССР, 125, 118, 1959.

MECHANICAL PROPERTIES OF POLY- α -OLEFINS. I. THE DEPENDENCE OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE UPON ITS MOLECULAR WEIGHT AND FRACTIONAL COMPOSITION

L. N. Raspopov, O. N. Pirogov, N. M. Chirkov, D. M. Lisitsin

S u m a r y

The mechanical properties of polypropylene at various temperatures have been investigated in relation to its fractional composition (isotactic structure content from 100 to 47%) and molecular weight (ranging from 20 000 to 160 000). The yield point of isotactic polypropylene is independent of the molecular weight. The recrystallization stress and yield point are of the same physical nature. Their apparent difference should be ascribed to the elevated temperature in the places of development of a «neck».