

УДК 678.01:53+678.742

**ОЦЕНКА ГИБКОСТИ ЦЕПЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НЕКОТОРЫЕ
ОСОБЕННОСТИ ЕГО СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин

Настоящая работа является продолжением работ [1, 2], в которых было показано, что исследование сорбционных свойств кристаллических полимеров в расплаве позволяет оценить истинную гибкость их молекулярных цепей.

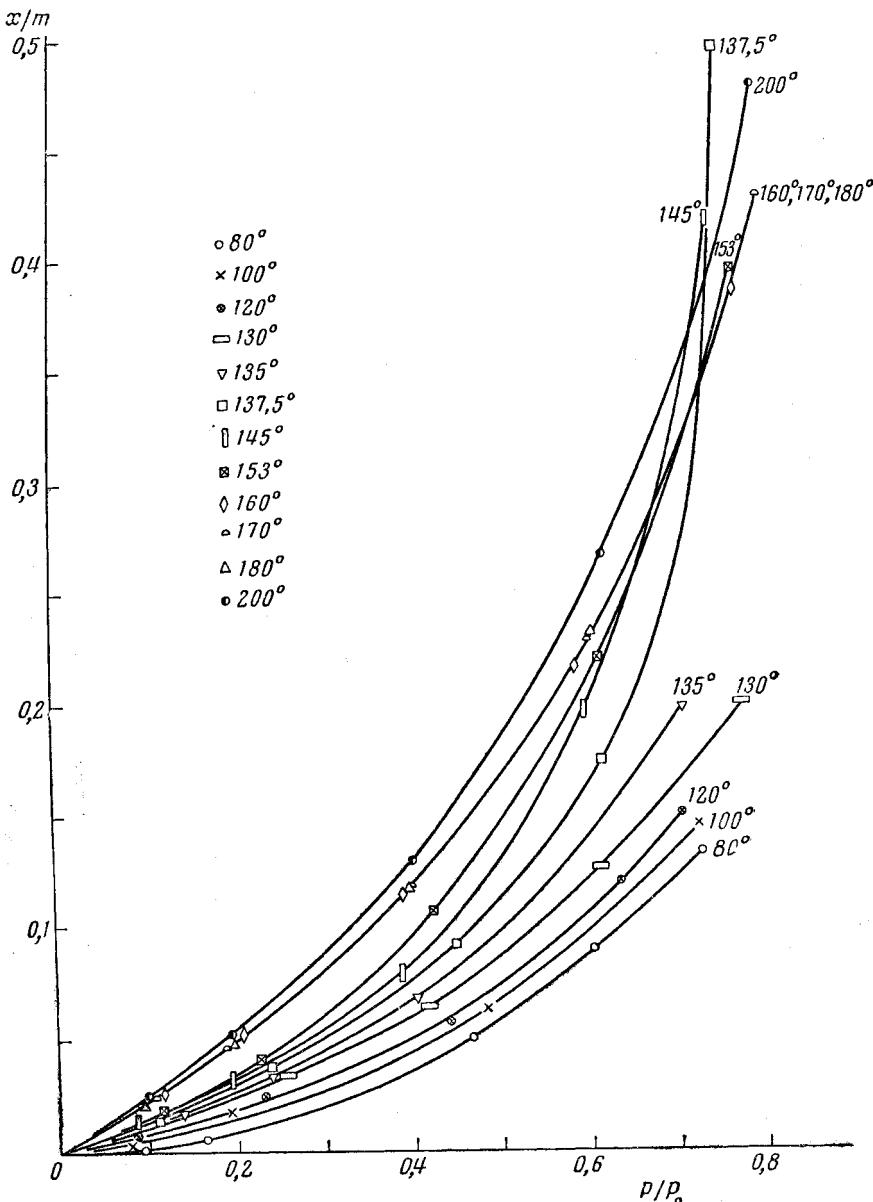
В качестве объекта исследования в данной работе был взят изотактический полипропилен *, представлявший собой остаток после экстрагирования полимера эфиром и гептаном; молекулярный вес этого образца составлял 120 000. При помощи поляризационного микроскопа было установлено, что данный образец плавится в интервале температур 160—170°, а начинает кристаллизоваться при 155°. Область плавления, определенная термомеханическим методом, лежит в диапазоне температур 158—160°.

При помощи пружинных весов, помещенных в высокотемпературном термостате [3], были проведены опыты сорбции полипропиленом *n*-додекана в интервале температур от 80 до 200°. Полученные изотермы сорбции представлены на рисунке.

При рассмотрении полученных кривых обращают на себя внимание следующие факты. Первые 5 изотерм, соответствующие температурам от 80 до 135°, имеют одинаковый вид, причем с повышением температуры сорбция растет. Как известно, с ростом температуры увеличивается подвижность и гибкость цепей, что должно приводить, с одной стороны, к уплотнению их упаковки и, следовательно, к уменьшению сорбционной способности; с другой стороны, повышение гибкости молекулярных цепей увеличивает их конформационный набор, в результате чего величина сорбции должна возрастать. Наблюдаемая температурная зависимость сорбции свидетельствует о том, что в этом случае превалирующее значение имеет рост конформационного набора.

Изотермы сорбции, полученные при 137,5, 145 и 153°, отличаются по своему характеру от изотерм, упомянутых выше. В области высоких значений относительного давления пара *n*-додекана (60—80%) они круто уходят вверх, причем наиболее резко этот эффект выражен у изотермы, полученной при 137,5°. Такое же сорбционное поведение наблюдалось ранее при исследовании полибутилена [2]. Как было установлено в этой работе, большое поглощение низкомолекулярного компонента при высоких значениях относительного давления пара следует приписать капиллярной конденсации его паров, возникающей в области предплавления. В этой области температур происходит быстрый рост упорядоченных структур, что сопровождается образованием пор, размер которых достаточен для осуществления капиллярной конденсации. По мере повышения темпе-

* Образец был предоставлен Э. З. Файнбергом, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.



Изотермы сорбции *n*-додекана полипропиленом

туры явление капиллярной конденсации постепенно вырождается, возможно, вследствие уплотнения образовавшихся структур и изменения характера пористости.

Как видно из рисунка, сорбция при 160, 170 и 180° описывается одной и той же изотермой. Так как плавление начинается при 160°, то, очевидно, в указанной области температур (160—180°) полипропилен находится в аморфном, жидкоком состоянии. Эти кривые по своему виду аналогичны кривым, полученным при температурах от 80 до 135°, но проходят значительно выше. Это совершенно естественно, так как у полимера, находящегося в аморфном состоянии, реализуется весь присущий ему набор конформаций, без ограничений, обусловленных присутствием кристаллов в области более низких температур. Также естественно и пересечение этих изотерм

с изотермами, характеризуемыми наличием капиллярной конденсации адсорбата, которая отсутствует в аморфном полимере.

Следует остановиться еще на одном факте. Можно было предположить, что выше температуры плавления полимера, вплоть до его разложения, изотерма сорбции должна оставаться постоянной. Однако опыт, проведенный при 200°, дает изотерму, не совпадающую с предыдущими, лежащую значительно выше. По-видимому, при этой температуре происходит разрушение каких-то упорядоченных образований, сохраняющихся в полимере даже после его перехода в жидкое состояние. Справедливость такого предположения подтверждается рядом литературных данных, из которых следует существование в расплаве упорядоченных областей [4—6].

Таким образом, анализ представленных изотерм показывает, что сорбционные данные, полученные при высоких температурах, могут служить источником информации о структурных изменениях в полимере, обусловленных изменениями гибкости цепей в этих условиях.

По данным изотермы, полученной при 160, 170 и 180°, описывающей сорбцию *n*-додекана полипропиленом, был произведен расчет истинного термодинамического сегмента [7], величина которого оказалась равной 40—45 углеродным атомам.

Сравнение сорбционных данных, полученных для полипропиленена и для исследованных ранее полиолефинов [1, 2], позволяет сделать вывод, что гибкость цепей этих полимеров растет в ряду: полиэтилен, полипропилен, полибутилен (60, 40—45 и 30 углеродных атомов).

Выводы

1. При помощи пружинных весов, помещенных в высокотемпературном термостате, получены изотермы сорбции полипропиленом *n*-додекана в интервале температур от 80 до 200°.

2. На основании полученных данных произведен расчет термодинамического сегмента макромолекул полипропиленена, оказавшегося равным 40—45 атомам углерода.

3. Показано, что сорбционные данные, полученные в широком интервале температур, могут служить источником информации о структурных изменениях в полимере, обусловленных изменениями гибкости в этих условиях.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **143**, 590, 1962.
2. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **147**, 150, 1962.
3. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **5**, 960, 1963.
4. Т. А. Корецкая, Диссертация, 1957.
5. Л. В. Могган, J. Appl. Chem., **4**, 160, 1964.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., 1945.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1960, стр. 32.

ESTIMATION OF THE FLEXIBILITY OF POLYPROPYLENE CHAINS AND CERTAIN FEATURES OF THE BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE AT HIGH TEMPERATURES

G. M. Pavluchenko, T. V. Gatovskaya, V. A. Kargin

Summary

Sorption isotherms of *n*-decane by polypropylene have been obtained over the temperature range 80 to 200° by means of a helical balance placed in a high temperature thermostat. The data obtained allow the true flexibility of the polypropylene chains to be evaluated and give some insight into the structural changes in the polymer caused by elevated temperatures.