

УДК 541.64:542.952

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЗВЕННОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО ДЕЙТЕРИРОВАННЫЕ
ЗВЕНЬЯ**

*Боршак В. В., Козырева Н. М., Скубина С. Б.,
Дьячковский Ф. С., Пветкова В. И., Недорезова П. М.*

Синтезированы гомо- и сополимеры пропилена и дейтериопропилена на гетерогенной каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$. Показано, что введение изотона дейтерия в макромолекулы приводит к образованию разнозвенных полимеров. Исследовано влияние изотопного состава мономерной смеси на некоторые свойства полипропилена.

Свойства полимеров зависят не только от строения основных звеньев, составляющих макромолекулу, но и от присутствия аномальных звеньев, наличие которых приводит к появлению разнозвенности [1]. Варьирование степени разнозвенности, т. е. природы аномальных звеньев, их количества и порядка расположения в цепи макромолекул, дает возможность целенаправленно изменять свойства полимеров.

Ранее нами было показано [2], что наличие изотопов у входящих в состав макромолекул элементов приводит к возникновению разнозвенности

Некоторые свойства полимеров

Содержание D_2D_6 в исходной смеси, мол. %	Количество полученного изотактического полимера, %	$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^{-4}$	Плотность, г/см ³	Расчетное значение плотности, г/см ³	Степень кристалличности, %	Температура β -перехода, °С	Температура γ -перехода, °С
0	97,6/91,0	7,04/1,97	144/26	0,920/0,913	0,910	59	-7	-80 *
25	95,6/-	6,80/-	138/-	0,949/-	0,942	-	-5	-80 *
50	97,2/82,2	6,66/1,64	132/20	0,970/0,992	0,975	57	-9	-87
100	94,3/80,5	6,39/1,33	128/15	1,028/1,060	1,040	50	-7	-83

* Слабо выражен.

Примечание. В числителе — данные для полимера, полученного при 50°, в знаменателе — при 70°.

полимеров. Замещение водорода на дейтерий в ПЭ изменяет физические и химические свойства полимеров.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования влияния аномальных звеньев, обусловленных наличием изотопа дейтерия, на физические, химические и механические свойства ПП. Для этой цели были синтезированы гомополимеры пропилена, дейтериопропилена, а также сополимеры этих мономеров в присутствии гетерогенной каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} - \text{TiCl}_3$, взятой в мольном соотношении $\text{Al} : \text{Ti} = 2,5 : 1$. Исследования проводили на изотактических фракциях полимеров, полученных экстрагированием образцов кипящим нормальным гептаном в ат-

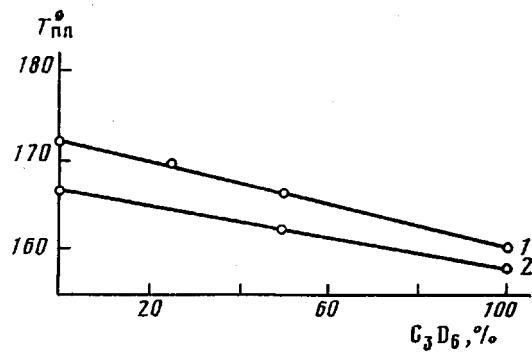


Рис. 1. Характер изменения температуры плавления полимеров, полученных при 50 (1) и 70° (2), от содержания в них залейев C_3D_6

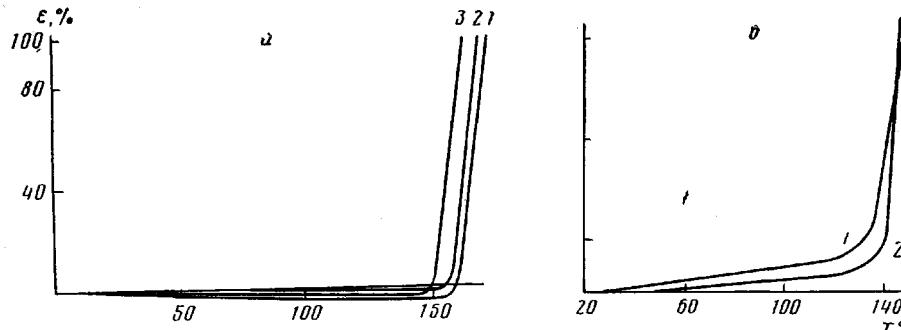


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров, снятые с таблеток (а) и с пленок (б):
а: 1 - 0, 2 - 50, 3 - 100% C_3D_6 ; б: 1 - 100, 2 - 0% C_3D_6

мосфере аргона. Данные, характеризующие степень изотактичности полимеров, и некоторые другие их характеристики приведены в таблице, из которой видно, что изотактичность полимеров высокая. Синтезированные полимеры имеют также большие молекулярные массы.

Изменение кристалличности образцов полимеров наблюдали путем сравнения величины площади пиков, соответствующих тепловым эффектам плавления на кривых ДТА. Было найдено, что с увеличением содержания дейтерия площадь пиков уменьшается. Эти данные согласуются со значениями степени криотактичности, полученными методом рентгенографического анализа (таблица).

Установлено, что разнозвенность макромолекул ПП, обусловленная наличием изотопов, влияет на плотность полимеров: с увеличением степени дейтерирования она возрастает. Известно, что плотность зависит от соотношения собственных объемов и массы атомов, входящих в макромолекулу [3, 4]. При переходе от водородсодержащего полимера к его дейтерированному аналогу собственные объемы и коэффициент упаковки не меняются, а происходит увеличение массы атомов, приводящее к возрастанию плотности. Изменение плотности имеет линейный характер. Результаты расчета и эксперимента, приведенные в таблице, хорошо согласуются.

Методом радиотермолюминесценции исследованы структурные переходы в ПП. У всех исследованных образцов не наблюдалось заметных различий ни в значении температуры стеклования, ни в общей интенсивности радиотермолюминесценции, ни в форме кривой высвечивания, которая приблизительно такая же, как у гостируемых марок промышленного нестабилизированного ПП. Таким образом, релаксационные характеристики полимеров и их радиотермолюминесценция мало зависят от степени дейтерирования макромолекул.

Наблюдаемые изменения в температурах плавления полимеров с различным содержанием дейтерированных звеньев представлены на рис. 1.

Нами были проведены термомеханические испытания полученных полимеров в форме таблеток и пленок (рис. 2). Можно видеть, что температура плавления понижается при увеличении содержания дейтерированных звеньев, достигая разницы между водородсодержащим ПП и его дейтерированным аналогом в 6–10°. Такое понижение температуры можно объяснить ослаблением ван-дер-ваальсового взаимодействия у дейтеросоединений [5].

Рис. 3. Результаты динамического ТГА полимеров, полученных при содержании C_3D_6 в мономерной смеси 100 (1), 50 (2), 0% C_3D_6 (3)

Рис. 4. Кривые растяжения ПП различного изотопного состава 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100% C_3D_6

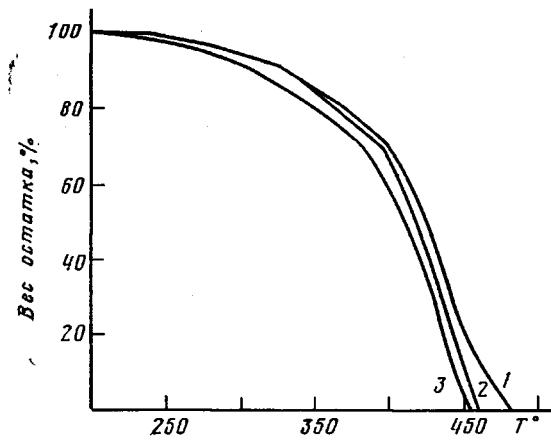


Рис. 3

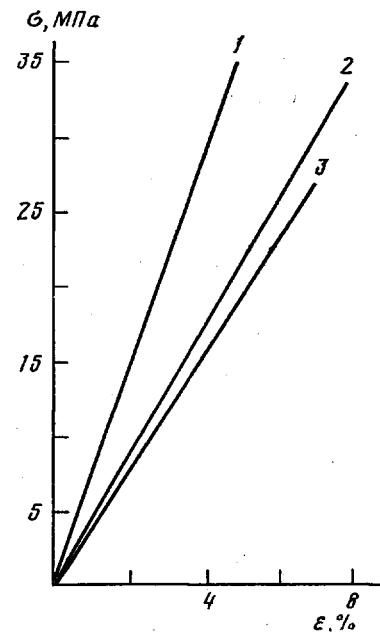


Рис. 4

Из кривых динамического ТГА видно, что замещение атомов водорода на атомы дейтерия приводит к повышению термостойкости полимеров (рис. 3). Температура начала термического разложения дейтерированного ПП составляет 240, а водородсодержащего – 217°. Это обусловлено большей энергией связи С–Д, чем С–Н.

Результаты исследования механических свойств пленок при растяжении приведены на рис. 4. Для всех образцов наблюдается хрупкое разрушение, причем прочность их падает с увеличением степени дейтерирования: разрушающее напряжение для водородсодержащего ПП равно 35 МПа, а для дейтерированного – 25 МПа. Уменьшение значения модуля упругости с изотопным обогащением полимера свидетельствует о некотором понижении энергии межмолекулярного взаимодействия в результате дейтерирования.

Таким образом, наличие дейтерированных звеньев в ПП приводит к разнозвенности полимеров и к изменению химического поведения, механических свойств, а также таких характеристик, как плотность, температуры плавления, текучести и разложения.

Полимеризацию проводили в стеклянной вакуумной установке [6] в среде *n*-гептана при 50 и 70° и постоянном давлении мономеров в зоне реакции. Так как реакция полимеризации очень чувствительна к примесям и влаге, мономеры и растворитель тщательно очищали и сушили.

n-Гептан марки ч.д.а. очищали по методике [7] с последующей перегонкой над натриевой проволокой в аргоне и хранили в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Непосредственно перед опытом *n*-гептан перегоняли в вакууме над алюмини-

риодом лития. Степень чистоты растворителя контролировали по спектрам поглощения в области 220–240 мкм.

Основная примесь в мономерах – этилен. После очистки мономера в установке перемораживанием в вакууме, по данным хроматографического анализа, содержание этилена составило 0,04%.

Продукт, полученный в виде белого порошка, отделяли от растворителя, тщательно обрабатывали этанолом для удаления катализатора и сушили в вакууме при 60°.

Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли вискозиметрическим методом [8] в вискозиметре типа Уббелоде при 135° в атмосфере аргона; в качестве растворителя использовали перегнанный в вакууме тетралин.

Молекулярную массу рассчитывали по формуле Марка – Куна – Хаувинка: $[\eta] = KM^a$, где $K = 1,93 \cdot 10^{-4}$; $a = 0,74$.

Плотность полимеров определяли гидростатическим методом [8].

Степень кристалличности определяли рентгенографически и измерением площади пиков на кривых ДТА, соответствующих тепловым эффектам плавления. Измерение площади пиков проводили с помощью палетки, на которой параллельные линии наносили через интервал в 2 мм [9].

Релаксационные переходы исследовали методом радиотермолюминесценции. Испытания проводили на пленках, не подвергаемых дополнительной обработке. Из пленок вырубали образцы с $d = 7$ мм, которые вакуумировали при 20° и давлении 133 Па в течение 3 ч, затем замораживали до 77К со средней скоростью 2000 град/мин. Переходы изучали во время последующего разогревания со скоростью ~20 град/мин.

Механические свойства полимеров при растяжении определяли на динамометре типа Поляни при скорости деформирования 0,065 мм/с.

Термогравиметрические испытания проводили на дериватографе при нагревании образцов со скоростью 5 град/мин.

Термомеханические исследования пленок осуществляли на полосках длиной 25 мм, шириной 2 мм, толщиной 50–100 мкм при одноосном растяжении и скорости нагревания 1,5 град/мин.

Термомеханические исследования таблеток проводили на приборе Цетлина при нагрузке 330 кПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Разпознаваемость полимеров. М.: Наука, 1977, с. 30.
2. Коршак В. В., Козырева Н. М., Менчикова Г. Н., Горшкова А. В., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 144.
3. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Наука, 1973, с. 6.
4. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
5. Baertschi P., Kuhn W. Helv. Chim. acta, 1957, B. 40, S. 1084.
6. Фирсов А. П., Цветкова В. И., Чирков Н. М. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 8, с. 1161.
7. Вайсбергер А., Проккауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 287.
8. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 156, с. 80.
9. Толчинский И. М., Нечитайло Н. А., Топчев А. В. Пласт. массы, 1960, № 7, с. 3.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
18.VIII.1980

Институт химической физики АН СССР

SYNTHESIS AND STUDY OF UNIT TYPE INHOMOGENEOUS POLYPROPYLENE CONTAINING DEUTERATED UNITS

*Korshak V. V., Kozyreva N. M., Skubina S. B.,
D'yatchkovskii F. S., Tsvetkova V. I., Nedorezova P. M.*

Summary

The homo- and copolymers of propylene and deuterio-propylene have been synthesized on the heterogeneous catalytic system: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$. The formation of polymers with unit type inhomogeneity as a result of deuterium isotope introducing was shown. The influence of isotope composition of the monomers mixture on some properties of polypropylene was studied.