

УДК 541.64:54-142

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВ В РАСПЛАВЕ
И РАСТВОРЕ В СВЯЗИ С ИХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТЬЮ И
РАЗВЕТВЛЕННОСТЬЮ

М. Л. Фридман, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин,
О. М. Понадий

Установление соответствия между особенностями молекулярного строения полимеров и их физико-механическими, и в частности вязкостными свойствами составляет важнейшую задачу реологии полимеров. Между тем, в этом направлении известны лишь систематические исследования соотношения между наибольшей ньютоновской вязкостью расплава и молекулярным весом [1] и данные ряда исследователей о влиянии молекулярно-весового распределения на форму кривой течения. Однако влияние строения полимерных молекул на вязкость может быть связано и с тонкими особенностями геометрии полимерной цепи. Это было показано на примере *цикло-транс*-изомеров 1,4-полибутадиенов [2].

В полимерах с асимметрическим атомом углерода в линейной цепи возможно образование различных стереоизомерных форм, что также должно сказать на свойствах этих полимеров. Простейшим и в то же время наиболее важным примером таких полимеров является полипропилен, макромолекулы которого могут образовывать изотактическую, синдиотактическую и атактическую конфигурации. В настоящее время в промышленных масштабах широко выпускается изотактический полипропилен (ИПП), в котором в некоторой пропорции всегда присутствует атактический полипропилен (АПП).

Целью настоящей работы является сопоставление вязкости расплавов ИПП с различным содержанием АПП с другими показателями свойств этих систем — их характеристической вязкостью. Кроме того, будет рассмотрена температурная зависимость вязкости ИПП и АПП.

Опыты проводили на большом количестве (более 45) образцов отечественных полипропиленов. Все исследованные образцы можно разделить на три группы: полимеры, синтезированные с помощью системы катализаторов $TiCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ (А); полимеры, полученные на катализитическом комплексе $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ (Б) и смеси, приготовленные совместной грануляцией порошкообразных полимеров групп А и АПП, добавляемых в количестве 25% (В). Исследованные катализитические системы различаются по своей стереоспецифичности, поэтому в ИПП серии А содержалось 2–3, серии Б — 10–12 и в серии В — 27–28% АПП.

Все исследованные полимеры (неокрашенные и некаполненные) были стабилизированы САО-6 и тинувином-327 в количестве 0,6 вес.% каждый. Кроме того, некоторые контрольные измерения проводили на полипропиленах марок «Моплен» (Италия) и «Даплен» (Австрия).

Для всех исследованных образцов измеряли вязкость расплава в диапазоне 180–240° и напряжений сдвига τ от $\sim 10^3$ до $5 \cdot 10^6$ дин/см². Измерения проводили на капиллярном вискозиметре постоянных давлений по методике, описанной в работе [3]. Характеристическую вязкость определяли в декалине при 135°. Для характеристики

вязкостных свойств полипропиленов использовали также измерения индекса расплава (ИР) при 190° и нагрузке 10 кГ. Эти измерения проводили согласно ГОСТ 11645—65. Ниже будет показано, что для полипропиленов, получаемых согласно одной технологической схеме, этот параметр может удовлетворительно характеризовать вязкостные свойства.

Температурную зависимость вязкости, оцениваемую по измеренным при различных температурах значениям наибольшей ньютоновской вязкости η_0 , описывали экспоненциальным уравнением и характеризовали величиной энергии активации вязкого течения E , определенной обычным способом.

Экспериментальные данные показывают, что значение $[\eta]$ само по себе еще не определяет вязкостных свойств расплавов полипропиленов, поскольку при одной и той же характеристической вязкости ИР возрастает (вязкость уменьшается) при увеличении содержания в полипропилене АПП (рис. 1). Соотношение между $[\eta]$, ИР и АПП (%) можно описать одним общим соотношением (если учесть, что наклон всех трех графиков на рис. 1 одинаков)

$$\lg [\eta] = 0,6 + A - (0,26 \pm 0,01) \lg \text{ИР}, \quad (1)$$

где A — содержание АПП, выраженное в весовых долях. Формула (1) дает значения $[\eta]$ при заданных A и ИР с ошибкой до 5%.

Вопрос о том, насколько общим или случайным для различных стереорегулярных полимеров является обнаруженное для полипропиленов влияние стереорегулярности макромолекул на соотношение между $[\eta]$ и ИР, остается в настоящее время открытым. В единственном (кроме полипропиленов) известном нам исследованном случае полистиролов [4] зависимость ИР от $[\eta]$ оказалась одной и той же для атактических и изотактических полимеров.

Вязкостные свойства полипропиленов могут быть описаны обобщенной (универсальной) температурно-инвариантной характеристикой [3, 5]. Эта характеристика в виде зависимости η / η_0 от τ представлена на рис. 2 (η — эффективная вязкость при напряжении сдвига τ , η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость при $\tau \rightarrow 0$). Напряжение, при котором по стандарт-

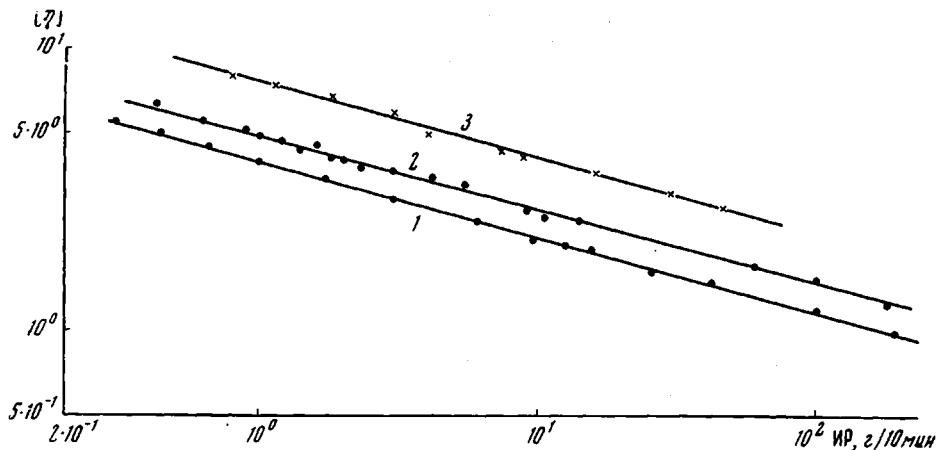


Рис. 1. Взаимосвязь характеристической вязкости и индекса расплава для образцов полипропилена с различным содержанием атактической фракции: образцы группы А (1), Б (2) и В (3)

ной методике определяется ИР, $\tau_{\text{ИР}}$ равно $4,54 \cdot 10^5$ дин/см². Этому отвечает значение $\eta / \eta_0 = 0,2$ (см. стрелки на рис. 2). Между эффективной вязкостью при $\tau_{\text{ИР}}$ и значениями ИР для полипропиленов существует следующее простое соотношение: $\eta = 1,85 \cdot 10^5$ ИР [3]. Отсюда наибольшая

ニュートンовская вязкость при 190° выражается через ИР следующим образом:

$$\eta_0 = 9,25 \cdot 10^5 \text{ ИР, пазы} \quad (2)$$

Используя результаты измерений ИР, можно по формуле (2) определять величину η_0 (при 190°), а по графику на рис. 2 — значения эффективной вязкости при любом напряжении сдвига. Однако рис. 2 позволяет также находить значения вязкости и при любой температуре, отличной от 190° . Для этого надо знать только энергию активации вязкого течения, измеренную по величине η_0 [5]. Результаты измерений энергии активации для серий ИПП с разным содержанием АПП представлены на рис. 3. Для

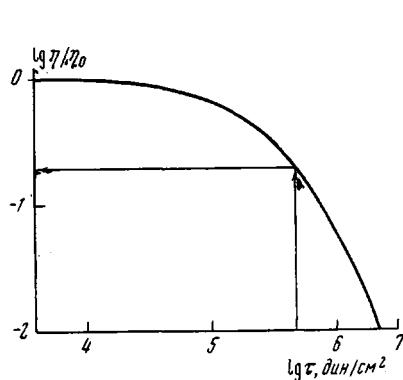


Рис. 2

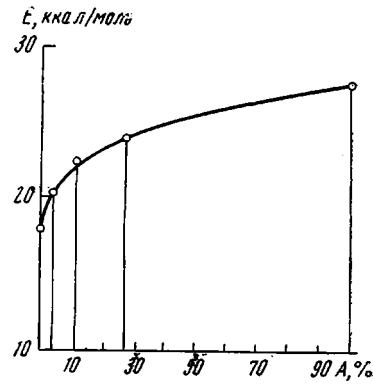


Рис. 3

Рис. 2. Обобщенная температурно-инвариантная характеристика полипропиленов
Рис. 3. Зависимость энергии активации вязкого течения полипропилена от содержания атактической фракции (А)

чистого ИПП $E = 18$ ккал/моль, а для ИПП с 2–3% АПП $E \approx 20,5$ ккал/моль, что практически совпадает с ранними результатами измерений энергии активации отечественных марок ИПП [3, 6, 7]. При увеличении содержания АПП энергия активации закономерно повышается до 27,7 ккал/моль (последняя величина определена для АПП при измерении его вязкости в узком диапазоне температур от 70 до 90° и поэтому должна рассматриваться как приближенная оценка). Эти значения энергии активации не зависят от молекулярного веса исследованных образцов полипропилена.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1–3 и обобщенные в формулах (1) и (2), исчерпывают вопрос о вязкостных свойствах отечественных марок ИПП, выпускаемых в промышленных масштабах. Практически для определения кривой течения при любой температуре оказывается необходимым измерить два параметра $[\eta]$ и ИР, тогда по (1) можно найти содержание АПП, затем по рис. 3 — значение энергии активации вязкого течения, по формуле (2) — величину η_0 и, наконец, по рис. 2 — кривую течения данного образца при любой температуре, интересующей исследователя.

Выше неоднократно подчеркивалось, что изложенные результаты относятся, прежде всего, к отечественным маркам ИПП. Дело в том, что его значение энергии активации (18–20 ккал/моль) очень резко (в ~ 2 раза) превосходит значения энергии активации вязкого течения, приводимые в литературе [8–12] для самых разнообразных марок зарубежных ИПП; согласно цитированным источникам, для ИПП $E = 7,5$ –11 ккал/моль. Это расхождение в значениях энергии активации было подтверждено нами независимыми измерениями значений энергии активации ИПП марок «Моплен» и «Даплен» на использованном вискозиметре (КВПД). Действительно, энергия активации вязкого течения этих поли-

меров составила 10–11 ккал/моль. Таким образом, имеет место резкое различие в энергии активации вязкого течения различных марок полипропилена. Причины этого, очевидно, связаны с особенностями строения макромолекул ИПП.

Поскольку энергия активации не зависит от молекулярного веса и молекулярно-весового распределения, то в качестве возможной причины расхождения в значениях энергии активации может быть предположено влияние разветвленности макромолекул ИПП. Действительно, хорошо известно, что наличие весьма небольшого числа коротких боковых ответвлений приводит к тому, что энергия активации вязкого течения полиэтилена низкой плотности возрастает до 12 ккал/моль по сравнению с величиной ~6 ккал/моль, характерной для линейного полиэтилена, т. е. масштаб эффекта в случае полиэтилена практически такой же, как и в исследуемом ИПП.

С целью проверки предположения о тонких различиях в строении различных марок полипропиленов была проведена термическая деструкция трех образцов («Моплена», «Даплена» и полипропилена марки О5П с $[\eta] = 1,1$ и ИР = 3,2 г/10 мин) с последующей оценкой продуктов деструкции хроматографическим методом *.

Хроматограммы продуктов деструкции определяли на хроматографе фирмы «Перкин — Эльмер» (модель 451), откалиброванном индивидуальными нормальными олефинами до С₁₀. Деструкцию проводили, нагревая нестабилизированные образцы весом 1,0 г в откаченных и запаянных ампулах до 200° в течение 10 час. Остаточное давление воздуха в ампулах не превышало 10⁻⁴ мм. Для оценки объема продуктов разложения после опытов проводили гашение вакуума инертным газом (аргоном).

При этом оказалось, что для гашения вакуума при 200° в ампулу с полипропиленом О5П необходимо ввести значительно меньшее количество инертного газа, чем в ампулы с «Мопленом» и «Дапленом». После охлаждения до комнатной температуры, естественно, требовалось введение дополнительного количества инертного газа для окончательного гашения вакуума в ампулах. При комнатной температуре объем инертного газа, дополнительного поглощаемого ампулой с полипропиленом О5П, был уже намного больше объема, поглощаемого остальными ампулами. Общее количество инертного газа, поглощенного ампулой с полипропиленом О5П в процессе всего эксперимента, оказалось на 10% больше объема, поглощенного ампулами с «Мопленом» и «Дапленом».

Описанные выше опыты позволяют сделать вывод, что плотность газообразных продуктов, выделяющихся при разложении полипропилена О5П, значительно выше, чем в случае «Моплена» и «Даплена». Более детально продукты термодеструкции исследовали хроматографическим методом (рис. 4). При рассмотрении этого рисунка обращает внимание различие продуктов термодеструкции исследованных образцов полипропилена О5П, с одной стороны, «Моплена» и «Даплена», с другой. Это

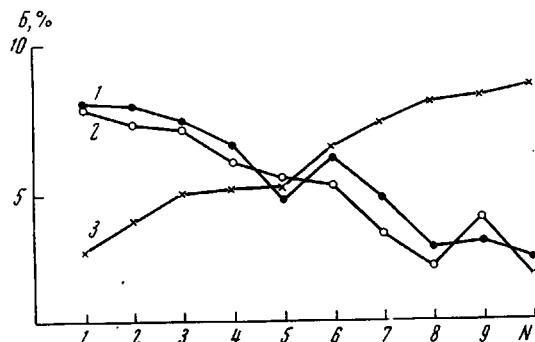


Рис. 4. Результаты хроматографического анализа газообразных продуктов термодеструкции трех марок полипропилена: «Даплена» (1) «Моплена» (2) и О5П (3). B — содержание углеводородов; N — количество углеводородных атомов в углеводороде

* Авторы приносят искреннюю благодарность Ф. И. Якобсону и Г. А. Казаряну, выполнившим эти определения, а также профессору Роджеру Портнеру (США, Университет Амхерста) за полезную дискуссию по работе.

сразу же подтверждает предположение о различиях в строении молекулярных цепей сопоставляемых полимеров. Деструкция с преимущественным выделением углеводородов $C_6 - C_{10}$ указывает на наличие в цепи боковых ответвлений соответствующей длины, наиболее легко отщепляющихся при нагревании полипропилена. Деструкция с преимущественным образованием низкомолекулярных углеводородов ($C_1 - C_3$) указывает на высокую линейность цепи «Моплена» и «Даплена», вследствие чего деструкция идет с отрывом боковых метильных групп, других коротких радикалов или отрывом коротких сегментов от основной цепи. Не обсуждая далее особенности механизма термодеструкции полипропилена, можно, основываясь на данных рис. 4, полагать, что основным структурным отличием полипропилена ОБП от «Моплена» и «Даплена» является наличие в первом достаточно большого числа длинноцепочечных ответвлений.

По всей вероятности, именно в этом состоит основное структурное различие исследованных образцов отечественного полипропилена от изученных нами зарубежных марок. Это различие и приводит к указанному выше расхождению в значениях энергии активации вязкого течения.

Очевидно, что, основываясь на значениях энергии активации вязкого течения, можно качественно судить о характере разветвленности цепи полипропиленов.

Однако возрастание энергии активации при переходе от ИПП к АПП (рис. 3) вряд ли может быть сведено к этому фактору. Можно было бы предположить, что нарушение стереорегулярности параллельно приводит и к росту разветвленности. Но наличие боковых ответвлений (при одном и том же молекулярном весе) обуславливает понижение вязкости, что противоречит эксперименту (рис. 1). Поэтому повышенные значения энергии активации АПП по сравнению с ИПП, по-видимому, связаны не с разветвленностью молекулярной цепи, а с собственными свойствами атактических и изотактических макромолекул.

Выходы

1. Между характеристической вязкостью $[\eta]$ растворов полипропилена в декалине при 135° , индексом расплава (ИР) (190° , нагрузка 10 кГ) и содержанием атактической фракции (А) существует общее соотношение, справедливое для всех образцов отечественных полипропиленов

$$\lg [\eta] = 0,6 + A - (0,26 \pm 0,01) \cdot \lg \text{ИР}$$

Кроме того, ИР связан с наибольшей ньютоновской вязкостью η_0 соотношением $\eta_0 = 9,25 \cdot 10^5$ ИР. Зависимость η / η_0 от τ для всех полипропиленов представляется универсальной кривой, поэтому по двум измерениям $[\eta]$ и ИР можно полно судить о вязкостных свойствах данного полимера и содержании атактического полипропилена в образце.

2. Методом термодеструкции полипропиленов ОБП, «Моплен» и «Даплен» с последующим хроматографическим анализом газообразных продуктов разложения показано наличие в полипропилене ОБП повышенного по сравнению с «Мопленом» и «Дапленом» содержания относительно длинных боковых ответвлений.

3. Энергия активации вязкого течения образцов полипропилена монотонно возрастает при переходе от изотактического полимера к атактическому с 18 до $27,7 \text{ ккал/моль}$. Между тем энергия активации вязкого течения «Моплена» и «Даплена» не превышает 11 ккал/моль . Это систематическое расхождение связано с тем, что полипропилен обладает повышенной разветвленностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Berry, T. B. Fox, *Advances Polymer Sci.*, **5**, 261, 1968.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Кулличихин, Высокомолек. соед., **A10**, 2522, 1968.
3. М. Л. Фридман, Г. В. Виноградов, Д. В. Иванюков, О. М. Понадий. Пласт. массы, 1967, № 12, 53.
4. J. Voelp, G. Challa, P. H. Hermans, *Makromolek. Chem.*, **74**, 129, 1964.
5. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, *J. Polymer Sci.*, **4**, A-2, 135, 1966.
6. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Г. А. Ермилова, Г. М. Исмайлова. Хим. волокна, 1965, № 2, 7.
7. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, *Reol. Acta*, **3**, 156, 1964.
8. A. Coen, G. Petroglio, *Materie plast.*, **31**, 1057, 1270, 1965.
9. S. Ando, Ch. Sobue, *Sogo Nempo*, **20**, 126, 1962.
10. R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Polymer Sci.*, **50**, 370, 1961; **C15**, 373, 1966.
11. C. Tung, *J. Polymer Sci.*, **46**, 409, 1960.
12. U. Jun, J. Jukihiko, M. Hiroshi, F. Nabuo, M. Joshiro, *J. Chem. Soc. Japan*, **87**, 233, 1966.

VISCOUS PROPERTIES OF POLYPROPYLENE MELTS AND SOLUTIONS IN CONNECTION WITH THEIR STEREOREGULARITY AND BRANCHING

M. L. Friedman, G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, O. M. Ponadit

Summary

There is a general relation between intrinsic viscosity $[\eta]$ of polypropylene solutions in decaline (135°), melt index (MI at 190°C and 10 kg weight) and content of atactic fraction (A). This relation is: $\lg [\eta] = 0,6 + A - (0,26 \pm 0,01) \lg \text{MI}$ and it is fulfilled for all Soviet grades of polypropylene. Then melt index is connected with the initial Newtonian viscosity η_0 by means of the formula: $\eta_0 = 9,25 \cdot 10^5 \text{ MI}$. The dependences of η / η_0 on shear stress τ for all grades of polypropylene form a universal curve. It gives a possibility to know viscous properties of the given polypropylene and the content of atactic fraction by means of two measurements, namely $[\eta]$ and MI. By thermodegradation method it was shown that the investigated grades of polypropylene contain long side branching and it is their main difference from such grades of polypropylene as Moplen and Daplen. The branching of polypropylene increases its energy of activation of viscous flow from 11 kcal/mol up to 20 kcal/mol for isotactic polymer and even to 27,7 kcal/mol for atactic polypropylene.
