

УДК 541.64:539.55

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОЧЕНЬ МАЛЫХ ДОБАВОК
НА ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Г. П. Андрианова, | В. А. Карагин |

В металловедении хорошо известен эффект аномально сильного влияния очень малых легирующих добавок на физико-механические свойства сплавов. Механизм действия таких добавок связан либо с тем, что они играют роль зародышей, на которых происходит кристаллизация, либо с тем, что, располагаясь на границах кристаллических структур («зерен»), они изменяют характер их взаимодействия. Возможным механизмом действия малых добавок является также хорошо известный эффект изменения свободной энергии поверхностей на границе раздела структурных элементов; в этом случае добавки играют роль, аналогичную поверхностно-активным веществам.

Близкие по смыслу эффекты могут иметь место и в полимерных материалах. Так, аналогом первого случая является введение в кристаллизующийся полимер искусственных зародышей кристаллизации [1], существенно модифицирующих различные физико-механические свойства полимера. Аналогом второго случая является обнаруженный в [2] эффект межпачечной пластификации.

Возможность модификации свойств полимера с помощью малых добавок низкомолекулярных веществ обусловлена тем, что в высокомолекулярных соединениях существуют весьма упорядоченные агрегаты макромолекул, которые могут выступать как единый структурный элемент. Поэтому модификация свойств может иметь место уже тогда, когда количества добавленного вещества достаточно для взаимодействия только с поверхностью этих структурных элементов. Указанные выше случаи сильного влияния малых добавок на свойства полимера были обнаружены для кристаллизующихся полимеров ниже их температуры плавления, а для аморфных — в области температуры стеклования. Для таких состояний полимеров существование надмолекулярных образований и механизм действия малых добавок достаточно очевидны. Между тем, известно, что упорядоченность в расположении макромолекул сохраняется и в расплаве полимеров даже существенно выше их температуры плавления. Это позволяет предполагать, что сохраняющиеся структурные образования могут влиять на свойства расплава. Наиболее важным параметром расплавленного материала является его вязкость. Поэтому обнаружение фактов, которые следовало бы трактовать как следствие влияния микромозаичности полимера на вязкость расплава, было бы важным доводом в пользу предположения о сохранении в расплаве устойчивых микрообразований и их влиянии на свойства полимера. Следует заметить, что в работах [4, 5] наблюдалась различные по величине и знаку эффекты изменения вязкости расплава при введении в него очень малых количеств различных веществ. Эти эффекты трактовались авторами как следствие существования надмолекулярных структур в расплавах. Наблюдавшиеся в [4, 5] факты пред-

ставляют большой интерес, хотя сама величина описанных эффектов весьма мала (не более десятка процентов). Поэтому оставалось неясным, могут ли наблюдаться значительно более сильные изменения вязкости, связанные с введением в расплав очень малых количеств низкомолекулярных веществ, чем изменения, наблюдавшиеся авторами работ [4, 5].

Предварительные эксперименты, описанные нами в [6], показали, что существуют такие вещества, введение которых в расплав в очень малых количествах приводит к снижению вязкости в десятки раз, что представляется качественно иным эффектом по сравнению с описанным в [4, 5]. Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию эффекта аномально резкого влияния очень малых добавок низкомолекулярных веществ из класса кремнийорганических соединений на вязкость расплава полипропилена.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на полипропиленах трех типов: 1) производства фирмы «Монтекатини» (Италия), марка «Моплен» с характеристической вязкостью раствора в декалине при 135° , равной 2,8 дл/г; 2) производства фирмы «Ай-Си-Ай» (Англия) с характеристической вязкостью при тех же условиях 0,9 дл/г и 3) отечественного производства (Люберецкий нефтеперерабатывающий завод) с вязкостью расплава, соответствующей вязкости «Моплена». Основное отличие последнего полимера от первых двух, согласно [7], состоит в его несколько повышенной разветвленности.

В качестве модифицирующих добавок использовали кремнийорганические соединения — силиконовую жидкость № 5 [ПЭС-5] и полистилосилоксановую смазку № 3 [ПЭС-С-1], выпускаемые в промышленных масштабах. Описанные ниже эффекты не специфичны по отношению к кремнийорганическим соединениям — аналогичные по характеру и величине эффекты можно было наблюдать при введении в расплав полипропилена и некоторых других элементоорганических соединений. Максимальное количество добавки в полимере доходило до 1%, а минимальное количество, которое удавалось вводить и при этом получать воспроизводимые результаты, составляло 0,02—0,03%.

Смеси полимера с добавками готовили совместным растворением полимера и кремнийорганического соединения в *n*-ксилоле при температуре кипения растворителя. Затем растворитель отгоняли, а смеси окончательно высушивали в вакууме в течение не менее 4—5 суток. Образцы для последующего измерения вязкости готовили прессованием порошка в цилиндрическую таблетку. Для контроля исходный полипропилен подвергали такой же обработке, т. е. растворяли в ксилоле без введения добавки, отгоняли растворитель, высушивали образец, готовили таблетку и измеряли вязкость чистого полимера. При этом вязкость расплава полипропиленов оставалась одной и той же как для исходных, так и для переосажденных образцов.

Вискозиметрические измерения выполняли на капиллярном вискозиметре МВ-2 (см. в [8]), в который устанавливали капилляр диаметром 2,08 мм и длиной 8,7 мм. Отдельные измерения вязкости менее вязкого полимера «Ай-Си-Ай» выполняли также на капилляре диаметром 1,06 мм той же длины. Результаты, полученные на обоих капиллярах, хорошо согласуются между собой. Большинство измерений выполняли при $194 \pm 0,5^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты настоящей работы представляют собой кривые течения, полученные для расплавов с различным содержанием кремнийорганических добавок. Типичные данные такого рода представ-

лены на рис. 1 для исходного полимера, полимера после переосаждения без добавок и трех смесей с содержанием силиконовой жидкости № 5—0,035; 0,1 и 0,5 %. Для смеси, проявляющей наиболее резко эффект падения вязкости, было проведено большое число замеров вязкости; соответствующие точки приведены на рис. 1, из которого виден разброс получаемых результатов. Такого же рода кривые течения были получены для других

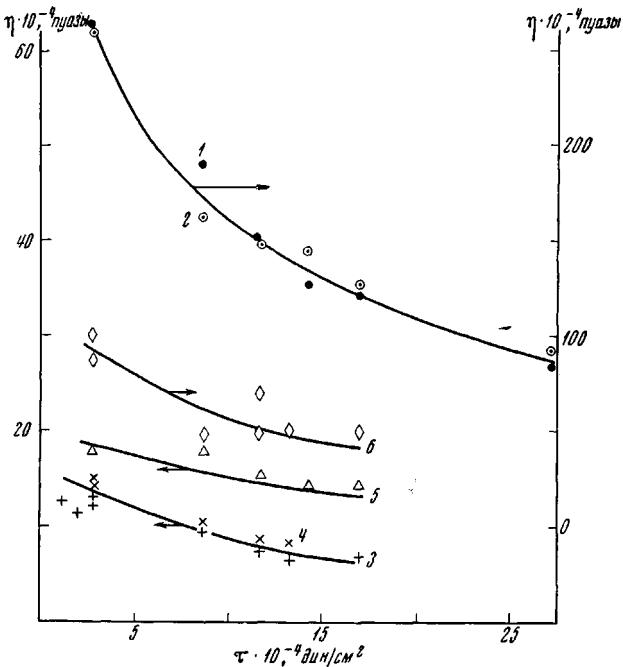


Рис. 1. Изменение эффективной вязкости расплава полипропилена «Моплен» при введении в него силиконовой жидкости № 5:

1 — исходный полимер (в гранулах); 2 — исходный полимер после переосаждения, но без добавок пластификатора; 3 и 4 — две серии измерений вязкости смеси с 0,1 % пластификатора; 5 — смесь с 0,5 % пластификатора; 6 — смесь с 0,035 % пластификатора

исследованных полимеров и различных добавок. На рис. 2 представлены экспериментальные данные в виде концентрационной зависимости вязкости при постоянном напряжении для двух полипропиленов. Данные, полученные для полипропилена отечественного производства, представлены на рис. 3 в виде кривых течения исходного полимера и полимера, содержащего 0,1 % силиконовой жидкости № 5, которая вводилась путем механического смешения в шаровой мельнице без совместного растворения и через раствор, как описано выше. Таким образом на рис. 3 показана кривая течения смеси, для которой, согласно данным рис. 2, введение указанной добавки оказывается наиболее эффективным.

Анализ данных рис. 1—3 позволяет сделать ряд выводов о характере влияния кремнийорганических добавок на вязкость расплавов полипропиленов. Наиболее важный из этих выводов состоит в том, что введение в расплав полимера очень малых количеств некоторых соединений может привести к уменьшению его вязкости в десятки раз. Этот результат в свете соображений, приведенных в вводной части настоящей работы, представляет собой качественное подтверждение представлений о существовании и сохранении в расплавах структурных образований, которые при течении ведут себя как единые структурные элементы. При этом низкомолекуляр-

ные добавки играют роль межструктурных пластификаторов, обеспечивая возможность взаимного проскальзывания этих структурных единиц без нарушения их целостности.

Расплав полимера, содержащий малые добавки кремнийорганических соединений, проявляет вязкостные свойства, во многом отличные от вязкостных свойств чистых расплавов. В первую очередь это относится к форме кривой течения, т. е. к зависимости эффективной вязкости от на-

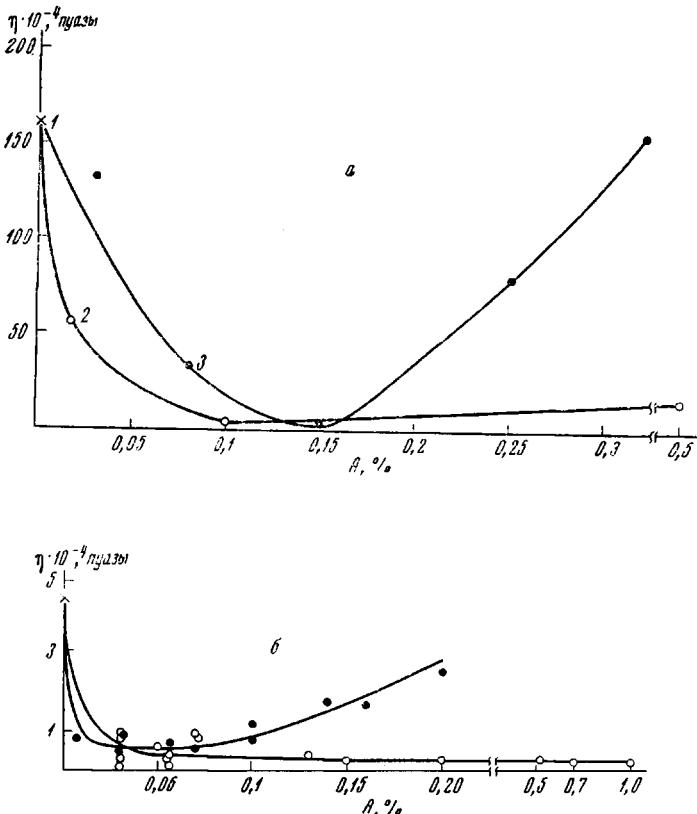


Рис. 2. Концентрационная зависимость эффективной вязкости расплава полипропиленов «Моплен» (а) и «Ай-Си-Ай» (б) при постоянном напряжении сдвига для «Моплена» — $1 \cdot 10^5$ и для «Ай-Си-Ай» — $5 \cdot 10^4$ дин/см²:

1 — исходный полимер, 2 — добавлена силиконовая жидкость № 5, 3 — добавлена полиэтилсиликановая смазка № 3; А — содержание кремнийорганической жидкости

напряжения сдвига. Согласно многочисленным экспериментальным данным [9], эта зависимость получается одной и той же для полимеров различной вязкости. Тем более интересно, что при введении «межструктурного пластификатора» характер этой зависимости меняется — изменение вязкости с повышением напряжения сдвига выражено слабее, т. е. аномалия вязкости снижается. Это указывает на изменение характера течения полимера с добавками по сравнению с чистым расплавом. Можно полагать, что механизм течения блочных полимеров и пластифицированных (обычными пластификаторами) расплавов остается одним и тем же, а введение межструктурного пластификатора приводит к сохранению неизменными тех структур (или элементарных кинетических единиц), посредством движения которых осуществляется течение полимера.

В свете высказанных представлений о механизме межструктурной пластификации в расплаве представляется понятным факт снижения эффектив-

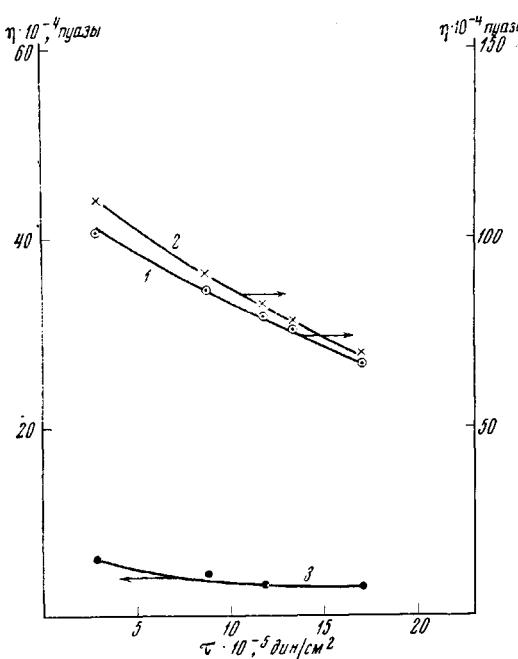


Рис. 3. Кривые течения полипропилена отечественного производства:

1 — исходный полимер (в порошке), 2 — полимер с 0,1% силиконовой жидкости № 5, введенной при смешении без растворения, 3 — полимер, содержащий 0,1% силиконовой жидкости № 5, введенной через раствор в *n*-ксилоле

вязкой жидкости. Это разрыхление осуществляется тем проще, т. е. требует тем меньшего количества низкомолекулярной жидкости, чем ниже молекулярный вес полимера. Можно предполагать, что при концентрациях, отвечающих достижению вязкости исходного полимера в описанных случаях, пластификатор становится обычным молекулярным и хорошо совмещается с полимером.

Из сравнения данных, представленных на рис. 1 и 3, видно, что характер и масштаб эффектов, наблюдавшихся для «Моплена» и отечественного полипропилена, одинаковы, несмотря на различия в строении макромолекуларных цепей.

Из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 3 следует важный вывод о зависимости обсуждаемого эффекта от способа введения пластификатора в полимер. Можно полагать, что при смачивании поверхности порошкообразных частиц кремнийорганической жидкостью не происходит межструктурной пластификации из-за недостаточности контакта добавок с собственно структурными элементами. Чтобы это имело место, необходимо более интимное взаимодействие вводимых добавок с простейшими структурными элементами. Это осуществляется только в относительно разбавленных растворах при повышенной подвижности как пластификатора, так и структурных единиц.

Наблюдаемый эффект резкого снижения вязкости расплава при введении в него маловязкого межструктурного пластификатора сохраняется при повышении температуры, по крайней мере, до 250°, хотя абсолютная величина эффекта несколько понижается. При измерении вязкости расплава полипропилена «Моплен», содержащего оптимальное количество кремнийорганической добавки — силиконовой жидкости № 5, а именно 0,1%, наблюдали снижение вязкости (при $\tau = 10^5 \text{ din/cm}^2$) при 194° в 18 раз, а при 250° в 5—7 раз. Данные этого эксперимента указывают на

тивной вязкости до некоторого предела при повышении содержания добавки с последующим сохранением этого предела практически неизменным при дальнейшем повышении концентрации пластификатора. Более неожидан факт существования минимума на кривой концентрационной зависимости вязкости, причем минимум наблюдается только при использовании в качестве добавки более вязкой смазки № 3 и выражен он весьма четко. Этот минимум вязкости получается для обоих детально исследованных полипропиленов, причем его положение сдвигается в сторону пониженных концентраций кремнийорганической добавки при уменьшении молекулярного веса полимера. По-видимому, здесь имеет место постепенный переход от меж- к внутриструктурной пластификации с постепенным разрыхлением существующих структурных образований по мере увеличения количества добавляемой мало-

высокую устойчивость структур, сохраняющихся в расплаве вплоть до высоких температур. Не исключено, конечно, что при дальнейшем повышении температуры этот эффект может нивелироваться, особенно, если в расплаве происходит структурный переход.

Представляет интерес сопоставить полученные результаты с существующими представлениями о механизме пластифицирующего действия низкомолекулярных соединений и закономерностях влияния добавок на вязкость расплавов полимеров. Эти представления связаны с концепцией свободного объема [10], согласно которой свободный объем системы аддитивен по отношению к свободным объемам полимера и пластификатора, и, как следствие этого, вязкость должна экспоненциально убывать с повышением содержания в системе низкомолекулярного растворителя (пластификатора).

Если попытаться подсчитать, каким должен быть эффект снижения вязкости при использованных концентрациях добавок в описанном выше случае, то окажется, что никакого реально наблюдаемого эффекта наблюдать не должно. Этот вывод физически связан с тем, что пластификация эффективна вблизи температуры стеклования полимера, что в нашем случае, естественно, не выполняется (температура стеклования полипропилена лежит в области $-15-0^{\circ}$ [11]). Принципиально противоречит представлениям теории свободного объема также наблюдаемое возрастание вязкости после минимума, отвечающего определенной концентрации (см. рис. 2). Таким образом, мы приходим к выводу о том, что представления и выводы теории свободного объема не применимы к исследованному выше случаю межструктурной пластификации полипропилена кремнийорганическими жидкостями. Положение здесь, в сущности, совершенно аналогично эффекту межпачечной пластификации [2], приводящей к аномально резкому снижению температуры стеклования при введении в полимер очень малых добавок некоторых пластификаторов. И в том, и в другом случаях эффекты чрезвычайно велики по отношению к вызвавшим их очень малым изменениям состава системы, что может объясняться общим для обоих случаев механизмом межструктурной пластификации, который исключает представление о системе полимер — пластификатор как о гомогенном растворе с совмещением компонентов на молекулярном уровне.

Для объяснения наблюдаемых и описанных выше эффектов могло бы быть привлечено представление о том, что при течении смеси полипропилена с кремнийорганической жидкостью происходит «выпотевание» последней с адсорбцией на поверхности капилляра; в этом случае аномально резкое снижение вязкости могло бы объясняться эффектом пристенного скольжения расплава по низкомолекулярной смазке. Однако обнаруженные факты противоречат такому объяснению. Если бы выделение пластификатора на поверхности капилляра действительно происходило, то эффект снижения вязкости должен был бы быть тем более резким, чем больше жидкости введено в расплав. Как видно из рис. 2, в определенных случаях происходит не только затухание этого эффекта, но и просто его исключение, ибо при увеличении содержания пластификатора в системе вязкость проходит через минимум и далее возрастает, причем в отдельных случаях это возрастание вязкости столь существенно, что уже при концентрациях, больших 0,5%, вязкости пластифицированного полимера и чистого расплава оказываются практически совершенно одинаковыми. Это было бы невозможно, если бы действительно наблюдавшиеся эффекты происходили вследствие выделения низкомолекулярной жидкости на поверхности капилляра.

Более того, если смазать поверхность капилляра кремнийорганической жидкостью, пропустив каплю через капилляр до продавливания расплава, то это не окажет никакого влияния на результаты последующих измерений вязкости полипропилена.

Таким образом, следует полагать, что выбранные вещества не являются

истинными пластификаторами полипропилена, а, совмещаясь с ним на надмолекулярном уровне, обусловливают возможность проскальзывания простейших структурных образований друг относительно друга, что в конечном счете приводит к резкому понижению вязкости смеси по сравнению с вязкостью чистого расплава.

Авторы выражают благодарность Г. В. Виноградову за предоставленную на начальной стадии работы возможность проведения вискозиметрических измерений в руководимой им лаборатории, а также за обсуждение полученных результатов.

Выводы

1. Экспериментально обнаружен эффект чрезвычайно резкого (в десятки раз) снижения эффективной вязкости расплава полипропиленов разного молекулярного веса при введении в полимер некоторых маловязких кремнийорганических жидкостей. Этот эффект детально исследован для 194°, а его существование подтверждено и для более высоких температур.

2. Обнаруженный эффект аномально резкого снижения вязкости объяснен на основании представлений о межструктурной пластификации, аналогичной межпачечной пластификации, обнаруживаемой по аномально резкому снижению температуры стеклования при введении в некоторые полимеры очень малых количеств некоторых низкомолекулярных жидкостей.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
3 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, **156**, 1156, 1964.
2. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, **135**, 357, 1960.
3. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A11**, 329, 1969.
4. М. А. Натов, Е. Хр. Джагарова, Высокомолек. соед., **8**, 1841, 1966.
5. М. А. Natov, E. Djagagova, Makromolek. Chem., **109**, 426, 1967.
6. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **183**, 587, 1968.
7. М. Л. Фридман, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, О. М. Понадий, Высокомолек. соед., **A12**, 2162, 1970.
8. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, **1963**, № 10, 45.
9. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., **7**, 1134, 1965.
10. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Успехи химии, **36**, 838, 1967.
11. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., **A9**, 267, 1967.

REGULATING THE VISCOSITY OF POLYPROPYLENE MELT USING SMALL QUANTITIES OF ADDITIVES

G. P. Andrianova, [V. A. Kargin]

Summary

Experiment showed a sharply marked decrease (by a factor of ten) of the viscosity of polypropylene melt after the addition of several organosilicon liquids of low viscosity. Polypropylene of various molecular weights was used. This effect was studied in detail at the temperature of 194°, however it was confirmed that it takes place at higher temperatures. This observed effect of a sharply marked decrease in viscosity is explained using interstructure plasticization concepts which is similar to interpacket plasticization observed by a sharply marked decrease of the glass transition temperature after the addition of small quantities of several low molecular liquids into several polymers.