

УДК 541(64+24):532.135

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

Мадорская Л. Я., Паверман Н. Г., Отрадина Г. А.,  
Макеенко Т. Г., Дикерман Д. Н., Логинова Н. Н.

Исследована взаимосвязь реологических свойств и молекулярных характеристик модифицированного поливинилиденфторида. Предложено соотношение, связывающее важную технологическую характеристику (показатель текучести расплава) со средневесовой ММ и полидисперсностью полимера. Рассчитаны энергии активаций вязкого течения. Установлено, что энергия активации, измеренная при постоянном напряжении сдвига, незначительно меняется с температурой и лежит в интервале 46,8–54,3 кДж/моль.

Поливинилиденфторид находит широкое применение в различных областях современной техники в виде изоляции проводов, электротехнических пленок, листов для химической защиты оборудования и т. п. Переработка ПВДФ в изделия осуществляется в основном экструзией расплава. Вместе с тем работы по исследованию реологических особенностей ПВДФ немногочисленны. В работе Доуэни [1] исследована взаимосвязь реологических и механических свойств ПВДФ со способом получения полимера. Как было установлено, расплав полимера, полученного эмульсионной полимеризацией, характеризуется меньшей энергией активации вязкого течения и менее чувствителен к температуре переработки, чем расплав полимера, синтезированного в условиях супензионной полимеризации. При исследовании течения расплава ПВДФ на капиллярном вискозиметре определена энергия активации течения, равная 43,3 кДж/моль [2]. К сожалению, более подробные сведения о свойствах расплава, а также о взаимосвязи реологических и молекулярных характеристик ПВДФ и его сополимеров в литературе отсутствуют.

В настоящей работе изучено влияние ММ и строения цепи модифицированного ПВДФ на реологические свойства расплава. Объектом исследования служил ПВДФ, модифицированный в процессе синтеза 5–7 мол. % тетрафторэтоксилена, полученный водно-эмulsionционной полимеризацией в присутствии водорастворимого органического пероксида [3]. Варьированием концентрации инициатора  $c_i$  от 5,7 до 15,1 моль/м<sup>3</sup> были получены образцы ПВДФ с различным ММР, которое определяли методом ГПХ на хроматографе ХЖ-1303. В качестве элюента использовали диметилацетамид. Более подробно методика ГПХ-анализа ПВДФ описана в работах [4, 5]. Было установлено, что все исследованные образцы модифицированного ПВДФ имеют унимодальное ММР. Однако эти образцы различались как величинами  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$ , так и величиной полидисперсности, характеризуемой отношениями  $M_w/M_n$  и  $M_z/M_w$ .

**Таблица 1****Молекулярные характеристики образцов модифицированного ПВДФ**

Образец, №	$c_i$ , моль/м <sup>3</sup>	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_z/M_w$	$I \cdot 10^3$ , кг/600 с	$[\eta]$ , (ДМАА, 25°), кг/м <sup>3</sup>
1	5,7	74	343	4,6	2,7	0,67	18,6
2	9,1	53	211	4,0	3,5	3,61	12,0
3	11,5	41	172	4,2	4,4	23,96	9,4
4	15,1	36	119	3,6	5,1	119,0	7,6

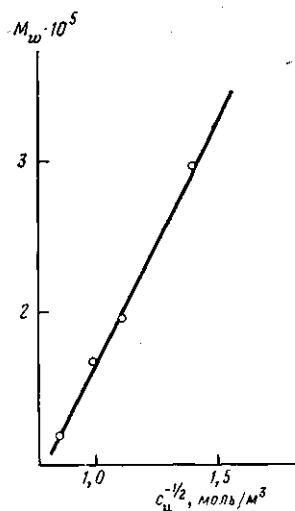


Рис. 1

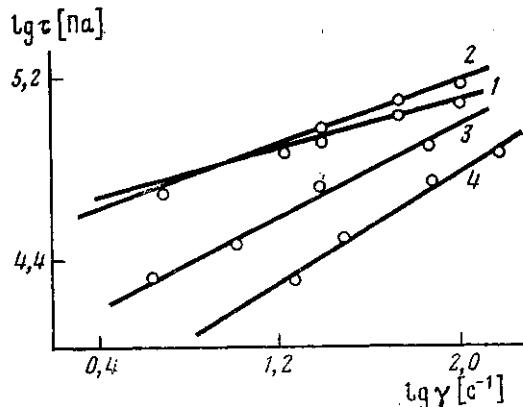


Рис. 3

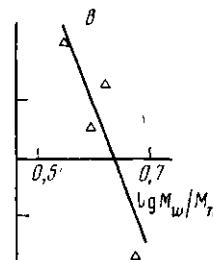
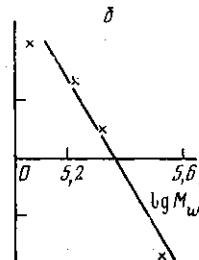
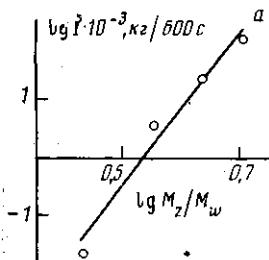


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость \$M\_w\$ от \$c\_u^{-1/2}\$

Рис. 2. Зависимости \$\lg I\$ от молекулярных параметров образцов модифицированного ПВДФ \$\lg M\_z/M\_w\$ (а), \$\lg M\_w\$ (б) и \$\lg M\_w/M\_n\$ (в)

Рис. 3. Кривые вязкого течения при 190° образцов модифицированного ПВДФ. Номера прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Реологические характеристики измеряли на капиллярном вискозиметре постоянного давления в интервале 180–210°. В качестве дополнительной характеристики использовался показатель текучести расплава (ПТР) \$I\$, измеренный по ГОСТ 11645-73 при 220° и нагрузке 10 кг. Характеристическую вязкость образцов ПВДФ [\$\eta\$] измеряли вискозиметром Уббеледе при 25° в ДМАА. В табл. 1 представлены молекулярные характеристики исследованных образцов ПВДФ, а также величины их ПТР и [\$\eta\$].

На рис. 1 приведена зависимость \$M\_w\$ от \$c\_u^{-1/2}\$, имеющая линейный характер; следовательно, процесс синтеза модифицированного ПВДФ в рассматриваемых условиях подчиняется классическим законам радикальной полимеризации.

Известно, что ММР полимеров, особенно его высокомолекулярная составляющая, характеризуемая \$M\_z\$-средней ММ, в первую очередь влияет на высокоэластические свойства расплава [6]. Существенное влияние на вязкость расплава полимера оказывают не только величины \$M\_n\$ и \$M\_w\$, но и полидисперсность полимера [7–9]. Из рис. 2 видно, что для исследованных образцов ПВДФ в логарифмических координатах наблюдается пропорциональная зависимость между \$I\$ и \$M\_z/M\_w\$ и обратно пропорциональная зависимость между \$I\$ и \$M\_w\$ или \$M\_w/M\_n\$. По литературным данным [7–9], зависимость между \$\lg I\$ и молекулярными параметрами может быть представлена в виде уравнения

$$\lg I = \lg K + \alpha \lg M_w + \beta \lg(M_w/M_n) + \gamma' \lg(M_z/M_w)$$

Для образцов модифицированного ПВДФ \$\lg K=15,93\$; \$\alpha=5,34\$; \$\beta=

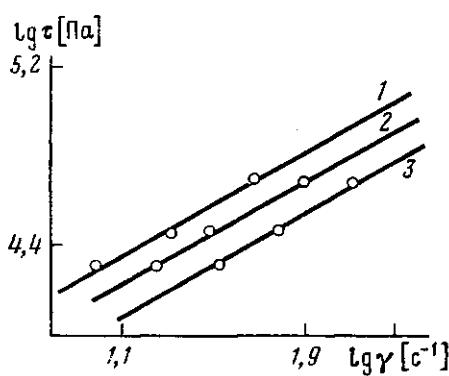


Рис. 4. Кривые вязкого течения образца I модифицированного ПВДФ при 190 (1), 200 (2) и 210° (3)

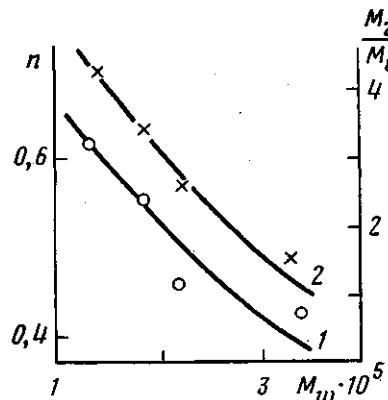


Рис. 5. Зависимость индекса течения  $n$  (1) и величины  $M_z/M_w$  (2) от  $M_w$  образцов модифицированного ПВДФ

$=16,12$ ;  $\gamma'=6,14$ . Известно, что для широкого класса гибкоцепных полимеров  $\alpha=-3,4 \pm 0,1$  (ニュ顿овское течение). Одной из причин аномально высокого значения  $\alpha$  может быть наличие длинноцепной разветвленности макромолекул модифицированного ПВДФ.

Кривые течения расплава этого полимера (рис. 3) при  $190^\circ$  можно аппроксимировать в исследованном диапазоне скоростей сдвига  $\gamma$  прямыми линиями, имеющими несколько различающиеся наклоны, т. е. различные индексы течения  $n$ . Причиной этого может быть как различие в полидисперсности образцов, так и различие в их молекулярной структуре [6]. Естественно, что такие различия не должны зависеть от температуры, при которой измеряются кривые течения. Это и подтверждается данными по определению кривых течения образца I при  $190$ ,  $200$  и  $210^\circ$  (рис. 4). В то же время прослеживается четко выраженная корреляция как между величиной  $n$  и  $M_w$ , так и между  $n$  и величиной  $M_z/M_w$  (рис. 5). Как было показано [4, 10], для модифицированного ПВДФ с ростом концентрации инициатора за счет реакции передачи цепи на полимер создаются условия для увеличения степени разветвленности образующегося полимера. Факт наличия разветвленности молекулярных цепей ПВДФ ( $\sim 1,5$  центров ветвления на  $100$  мономерных звеньев при  $M_n=60 \cdot 10^3$ ) был установлен при исследовании сополимера винилиденфторида с ТФЭ методом радиоактивных меток [10]. Возможно, что корреляция индекса течения  $n$  с величиной  $M_z/M_w$  отражает рост степени разветвленности модифицированного ПВДФ, полученного при увеличении концентрации инициатора.

По данным реологических измерений были рассчитаны энергии активации вязкого течения  $E_{\text{акт}}$ , которые при постоянной скорости сдвига  $\gamma$  оказались достаточно низкими: от  $12$  до  $25$  кДж/моль.  $E_{\text{акт}}$ , показывающая увеличение скорости сдвига при постоянном напряжении сдвига  $\tau$ , с ростом температуры меняется незначительно, но имеет существенно большее значение  $46,8-54,3$  кДж/моль. Интересно отметить, что для разветвленного ПЭ  $E_{\text{акт}}=50-54$  кДж/моль, т. е. имеет величину, достаточно близкую к  $E_{\text{акт}}$  для модифицированного ПВДФ, полученного водно-эмulsionционным способом, в то время как для линейного ПЭ  $E_{\text{акт}}=20-29$  кДж/моль.

Целесообразно сопоставить реологические характеристики эмульсионных образцов модифицированного ПВДФ с аналогичными характеристиками этого же полимера, полученного водно-сuspензионной сополимеризацией ТФЭ и ВДФ [11]. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что для супензионных образцов модифицированного ПВДФ в достаточно широком диапазоне значений ПТР  $E_{\text{акт}}$  и индекс течения  $n$  сохраняют практически постоянное значение. При этом более низкие значения  $E_{\text{акт}}$ , полученные при постоянном напряжении сдвига  $\tau$ , у супензионных образцов могут свидетельствовать о меньшей по сравнению с эмульсионными образцами степени их разветвленности.

Таблица 2

## Реологические свойства модифицированного ПВДФ различного способа получения

Способ получения	$I \cdot 10^3$ , кг/600 с	$E_{\text{эф}}$ , кДж/моль	$n$	Способ получения	$I \cdot 10^3$ , кг/600 с	$E_{\text{эф}}$ , кДж/моль	$n$
Водно-эмulsionный	23,9	47±6	0,25	Водно-сuspензийный	32,1	39±3	0,38
	15,7	50±6	0,35		13,4	39±3	0,40
	3,6	48±6	0,45		4,6	40±3	0,38
	0,6	54±6	0,57		2,3	39±3	0,40

Таким образом, выполненные исследования позволили установить взаимосвязь реологических свойств расплава модифицированного ПВДФ с его молекулярными характеристиками. Предложено соотношение, связывающее важную технологическую характеристику полимера — ПТР с  $M_w$  полимера и его полидисперсностью. Установлена корреляция между индексом течения  $n$  и величиной соотношения  $M_w/M_n$ . Высокое значение энергии активации вязкого течения, найденное для модифицированного ПВДФ при постоянном  $\tau$ , указывает на наличие хаотической разветвленности молекулярных цепей этого полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dohanj I. E., Davis K. N., Stefancy H. O. // Proc. 24th Intern. Wire and Cable Symp. Cherrrey Hill. N. Y., 1975. P. 340.
2. Дикерман Д. Н., Лашивер Р. А., Паверман Н. Г., Торнер Р. В. // Электротехническая пром-сть. Кабельы. техн., 1980, № 5/183, С. 3.
3. Стевенс Х. Пат. 3640985 США // РЖХим. 1972. 24C364.
4. Мадорская Л. Я., Оградина Г. А., Будтов В. П., Макеенко Т. Г., Харчева Е. Ю., Логинова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 952.
5. Будтов В. П., Оградина Г. А. // Тез. докл. II Всесоюз. симп. по жидкостной хроматографии. Черноголовка, 1982. С. 48.
6. Виноградов Б. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977.
7. Будтов В. П., Вагин Ю. Л., Виноградов Е. Л. // Механика полимеров. 1978. № 3. С. 514.
8. Сульженко Л. Л., Гинзбург Л. И., Гольдин П. О., Полонский В. С., Подосенова Н. Г. // Журн. прикл. химии. 1981. № 5. С. 1115.
9. Шехмайстер И. Э., Мазин А. Х., Никигин Ю. В., Подосенова Н. Г., Будтов В. П. // Журн. прикл. химии. 1985. № 5. С. 1169.
10. Мадорская Л. Я., Самойлов В. М., Оградина Г. А., Агапитов А. П., Будтов В. П., Макеенко Т. Г., Харчева Е. Ю., Логинова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 24. № 12. С. 2577.
11. Лингхард К., Ульминайдер Д. Пат. 359830 СССР // Бюл. открытий, изобрет. «Промышл. образцы, товарные знаки», 1972. № 35. С. 166.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
2.X.1987

## CORRELATION BETWEEN MOLECULAR AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED POLYVINYLDENE FLUORIDE

Madorskaya L. Ya., Paverman N. G., Otradina G. A., Makeenko T. G.,  
Dikerman D. N., Loginova N. N.

## Summary

The correlation between rheological properties and molecular characteristics of modified polyvinylidene fluoride has been studied. The expression relating the important technological characteristic — the flow index of the melt with the weight-average MM and polymolecularity of a polymer was derived. The activation energies of viscous flow were calculated. These values measured for the constant shear stress were shown to be slightly changed with temperature ranging from 46.8 to 54.3 kJ/mol.