

УДК 541(24+64).539.3

АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ¹

© 1998 г. Е. Е. Альянова*, Н. М. Бравая*, Т. И. Пономарева*, В. И. Цветкова**,
П. М. Недорезова**, В. И. Иржак*

* Институт проблем химической физики
Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

** Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 25.03.98 г.
Принята к печати 18.05.98 г.

Термомеханический метод использован для оценки молекулярно-массового распределения ПП. Полученные результаты сопоставлены с данными ГПХ.

В серии работ, выполненных в Институте проблем химической физики РАН [1], была показана возможность использования термомеханического анализа (ТМА) для определения ММР линейных полимеров. Настоящая работа посвящена изучению ПП методами ТМА, ГПХ и их сопоставлению с целью оценки возможностей подхода, основанного на ТМА, для определения ММР аморфных линейных полимеров.

Объектом исследования служили образцы ПП с различной средней ММ (таблица).

Полимер получали на металлоценовых комплексах циркония и гафния с полиметилалюмоксаном в качестве сокатализатора. Такие катализитические системы из-за наличия активных центров моно-типа ("single site catalyst") обеспечивают получение полиолефинов с узким ММР.

Немостичные бисинденильные металлоцены ($Mt = Zr, Hf$) с объемным фенильным заместителем в положении 2 обладают уникальной способностью к стереоизомерии [2–4]. Рентгеноструктурное исследование комплексов показало, что они существуют в двух изомерных формах с различной ориентацией заместителей инденильного кольца относительно связи металл–лиганд, причем эти формы энергетически эквивалентны.

В растворе при полимеризации за время роста цепи происходит многократная изомеризация комплекса из значительно более активной рацемической формы в стерически затрудненную для подхода мономера мезоформу [5]. Таким образом, "переключаясь" из изоспецифической рацемической формы в аспецифическую мезоформу, активный центр приводит к образованию последовательностей изотактических и атактических блоков, из которых и состоит макромолекула. Длина изотактических последовательностей невелика (~8 звеньев [6]). Относительную длину блоков можно регулировать условиями процесса (температура, концентрация мономера). Такое строение макромолекулы определяет низкую степень кристалличности и эластомерные свойства ПП, полученного на катализаторах подобного типа [3, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию пропилена проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 0.25 л с интенсивным перемешиванием реакционной массы. Предварительно установку вакуумировали в течение 1 ч при 70°C и несколько раз промывали газообразным пропиленом. Затем в заполненный жидким мономером реактор подавали полиметилалюмоксан (концентрация в реакторе 1.2–1.5 г/л) и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 96-358).

Некоторые свойства исследованных образцов ПП

Образец, №	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	ПТР	$E, \text{МПа}$	$\varepsilon^{300}, \%$	$\varepsilon_p, \%$
1(Zr)	-2	340	3.6	0.12	12.2	31	995
2(Hf)	30	189	2.8	-	2.3	47	1931
3	50	52	2.2	-	-	-	-

Примечание. В скобках указан металл катализитической системы $(2\text{-PhInd})_2\text{MtCl}_2^-$ – полиметилалюмоксан. T_p – температура полимеризации; ПТР – показатель текучести расплава; ε^{300} – остаточное удлинение после снятия нагрузки с образца, растянутого на 300%; ε_p – разрывное удлинение.

при температуре проведения реакции – раствор цирконоцена в толуоле нужной концентрации. Полимеризацию вели в режиме полного заполнения реактора сжиженным мономером.

ММР полимера определяли на гель-хроматографе "Waters 150-C" при 145°C в *o*-дихлорбензоле с использованием линейной НТ- μ -styrigel колонки. Температуру плавления и степень кристалличности находили методом ДСК на приборе "DuPont Instrument" при скорости нагревания 20 град/мин при втором сканировании образца.

Дилатометрические и термомеханические исследования проводили на приборе УИП-70М с программированным нагревом (2.5 град/мин) и автоматической записью деформации. Нагрузка на образец размером 3×5 мм составляла 0.5–10 г. Шток сферической формы опускали не непосредственно на образец, а на тонкое покровное стекло, положенное на образец. Это позволяло исключить влияние неровностей поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые характеристики полученных образцов приведены в таблице. Отметим, что образец 1 имеет небольшой пик плавления при 138°C и степень кристалличности 2.3%, а образцы 2 и 3 – полностью аморфны. Содержание изотактических пентад, оцененное методом ЯМР ^{13}C , составляет соответственно 26, 12 и 16%. Температура стеклования, определенная по дилатометрической кривой, составляла 263–265 К, что близко к результатам, полученным в работе [7] (267 К).

Ключевой проблемой при использовании метода ТМА для определения ММР является установление связи между температурой течения фракции полимера с ее ММ. В работе [8] была установлена такая связь, т.е. найдена зависимость ширины плато высокомодульности $\Delta T = T_t - T_c$ (T_t – температура течения, T_c – температура стеклования полимера) от ММ с использованием монодисперсных образцов, поскольку именно для монодисперсных полимеров переход выглядит достаточно резким [9], поэтому температуру перехода можно определить без большой ошибки. Калибровочный график удалось выразить формулой

$$\lg M = A + BX/(1 + X) \quad (1)$$

($X = (T_t - T_c)/T_c$) или

$$\lg M = A + B(1 - T_c/T_t) \quad (2)$$

При этом оказалось, что $A \approx 3$, а $B \approx 17$.

Однако круг полимеров, проанализированных в указанной выше работе, был достаточно узким: в основном ПБ и полиуретаны. Отсутствие четко охарактеризованных монодисперсных образцов не позволило проверить применимость полученного соотношения на других полимерах. К тому же очевидно, что форма термомеханической кривой в значительной степени зависит от надмолекулярной структуры полимера [9]. Именно поэтому в настоящей работе в качестве объекта изучения выбраны низкокристаллические и аморфные образцы ПП: эластомерный ПП, состоящий из коротких чередующихся изо- и атактических последовательностей, и гемизоатактический ПП.

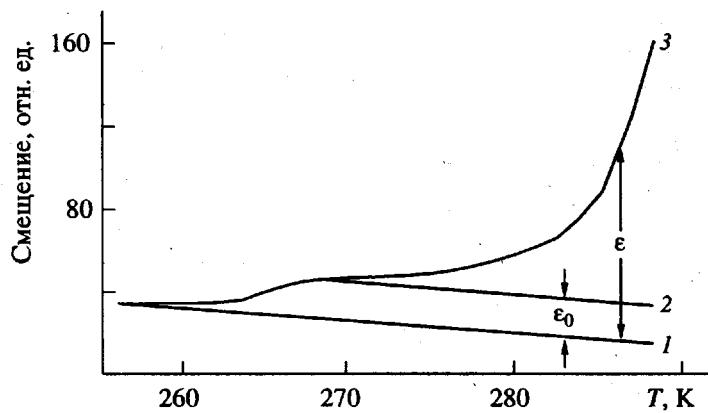


Рис. 1. К расчету интегральной кривой ММР по данным ТМА. Пояснения в тексте.

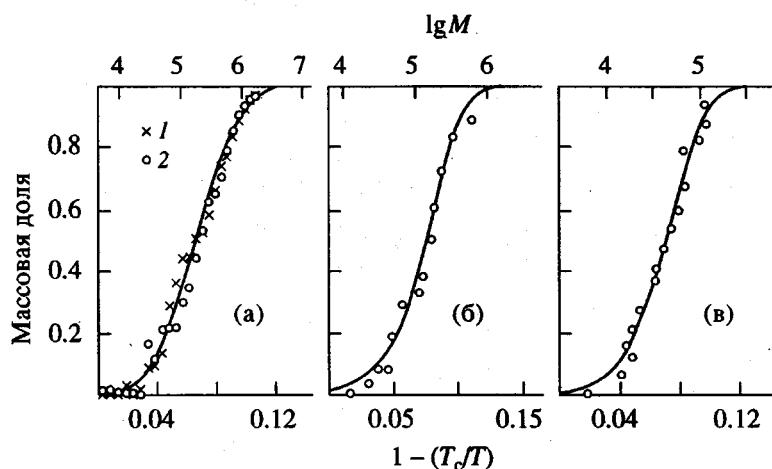


Рис. 2. Интегральные кривые ММР по данным ГПХ (кривая) и ТМА (точки) для образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в).
 $A = 3.8$ (а, б) и 3.5 (в); $B = 23$ (а), 18 (б) и 16 (в). Нагрузка 0.5 (1) и 2.0 ч (2).

К решению проблемы калибровки можно подойти следующим способом: использовать полимеры с произвольным ММР, но четко охарактеризованным, например, методом ГПХ.

Интегральную кривую ММР, полученную из данных ГПХ, сравнивают с интегральной кривой, полученной методом ТМА и построенной в координатах $\phi(T) - (1 - T_c/T)$. Затем добиваются совмещения этих двух кривых путем линейной трансформации температурной оси (абсцисс). Такое совмещение возможно при условии выполнения формулы (2). При этом автоматически получаются коэффициенты A и B уравнения (1).

На рис. 1 показаны термомеханические кривые для полимера с $M = 5.2 \times 10^4$. Базовой линией (кривая 1) служит дилатометрическая кривая. От нее ведется отсчет деформации ϵ_0 и ϵ . Линия 2 — кривая деформации (плато высокогоэластичности)

для гипотетического полимера с бесконечно высокой ММ. Эту кривую можно получить экстраполяцией плато в область высоких температур. Как нам представляется, такую операцию возможно осуществить без большой ошибки, поскольку величина плато практически не зависит от температуры. Кривая 3 собственно и является характеристикой ММР полимера в соответствии с уравнением $\phi(T) = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon}$.

Полученную таким образом интегральную кривую представляем в координатах $\phi(T) - (1 - (T_c/T))$. Затем совмещаем ее с интегральной кривой ММР, полученной методом ГПХ, путем линейной трансформации температурной оси (абсцисс). В результате такого преобразования кривые удается совместить, если выполняется соотношение

(2). При этом получаются коэффициенты A и B уравнения (2) как параметры трансформации.

Результат данной операции представлен на рис. 2. Как видно, удается получить удовлетворительное совмещение интегральных кривых. Значения коэффициентов A и B оказываются довольно близкими и сопоставимыми с данными, полученными в работе [8].

Таким образом, результаты настоящей работы дают основание считать, что на основе ТМА можно оценивать ММР аморфных линейных полимеров, причем в качестве калибровочного оказывается пригодным уравнение (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ольхов Ю.А., Иржак В.И., Батурина С.М. Пат. 1763952. Россия. 1993.
2. Coates G.W., Waymouth R.M. // Science. 1995. V. 267. P. 217.
3. Бабкина О.Н., Баженова Т.А., Бравая Н.М., Стрелец В.В., Антипин М.Ю., Лысенко К.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1529.
4. Баженова Т.А., Антипин М.Ю., Бабкина О.Н., Бравая Н.М., Лысенко К.А., Стрелец В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2161.
5. Spaleck W., Aulbach M., Bachmann B., Kuber F., Winter A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 237.
6. Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптова В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 389.
7. Santangelo P.G., Ngai K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 10. P. 3651.
8. Ольхов Ю.А., Батурина С.М., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849.
9. Ольхов Ю.А., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. (в печати).

Thermomechanical Study of Molecular Mass Distribution of Polypropylene

E. E. Al'yanova*, N. M. Bravaya*, T. I. Ponomareva*, V. I. Tsvetkova**,
P. M. Nedorezova**, and V. I. Irzhak*

* Institute of Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

** Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The thermomechanical method was employed to study the molecular mass distribution of polypropylene. The obtained results are compared with the data of gel permeation chromatography.