

УДК 678.742.22.027.3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. М. ГОЛЬДБЕРГ, Э. Г. ЭЛЬДАРОВ, М. С. АКУТИН, Д. Я. ТОПТЫГИН

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ЭКСТРУЗИИ

(Представлено академиком П. М. Эмануэлем 4 IX 1972)

Настоящая работа посвящена изучению изменения полиэтилена высокой плотности среднего давления (ПЭ ср.д.) ⁽¹⁾ в результате многократной экструзии с помощью анализа молекулярновесового распределения (м.в.р.) методом температурного осаждения.

Для определения функции м.в.р. ПЭ ср.д. был разработан метод аналитического фракционирования из очень разбавленного раствора в θ -растворителе при его медленном охлаждении. Степень выпадения полимера в ходе осаждения регистрировалась по интенсивности рассеиваемого раствором света, а температура — с помощью термонары, горячий спай которой был погружен в кювету с раствором ^(2, 3).

Чтобы количественно связать молекулярный вес (м.в.) с температурой выпадения, необходимо определить две постоянные для данной системы величины b и θ в соответствии с уравнением Флори ⁽⁴⁾

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{b}{\sqrt{M_i}} \right), \quad (1)$$

где T_i , M_i — соответственно температура выпадения и молекулярный вес фракций; θ — температура выпадения бесконечно большого м.в.; b — константа для данной системы полимер — растворитель. Для ПЭ ср.д. эти константы были определены двумя независимыми методами.

1. Математическим анализом распределения фракций по температурам выпадения для образцов с неизвестным м.в.р. и использованием модельной функции распределения Весслау ⁽⁵⁾, которая в соответствии с литературными данными в большинстве случаев описывает м.в.р. полиолефинов.

$$I(M) = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \int_0^M \frac{1}{M} \exp \left\{ -\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0} \right\} dM, \quad (2)$$

где $I(M)$ — интегральная функция м.в.р.; β — характеризует ширину распределения; M_0 — м.в., соответствующий точке перегиба функции $I(M)$, т. е. половине навески полимера.

2. Сопоставлением температур выпадения фракций и их м.в. для образца с известным м.в.р. в координатах уравнения Флори.

В соответствии с первым методом по температурам выпадения фракций из уравнения (1) может быть вычислена величина, пропорциональная м.в.

$$T_i^2 / (\theta - T_i)^2 = M_i / b^2. \quad (3)$$

Из уравнения (2) следует

$$M_0^2 = M_{0+n} M_{0-n}, \quad (4)$$

где $M_{0-n} M_{0+n}$ — м.в. фракций, равностоящих по степени выпадения от се-

редины, например M_{65} и M_{35} соответствуют м.в. фракций, отстоящих от середины выпадения на 15%, $n = 15\%$. Значение θ рассчитывают при совместном решении уравнений (3) и (4) и использованием известных значений температур.

Величина b^2 находится из сопоставления средневязкостного веса (M_v) с величиной, пропорциональной M_v по уравнению

$$b^2 = M_v / \left\{ \sum_{i=1}^{i=10} \left[\frac{T_i^2}{(\theta - T_i)^2} \right]^\alpha \right\}^{1/\alpha}.$$

Для четырех образцов ПЭ ср.д. полученные таким способом градуировочные константы равны $b^2 = 1300 \pm 130$; $\theta = 426,4 \pm 1,8$. С другой стороны, для образца с известным м.в.р. температуры выпадения фракций, как видно из рис. 1, линейно зависят от их м.в. в координатах уравнения Флори. Из соответствующей прямой также

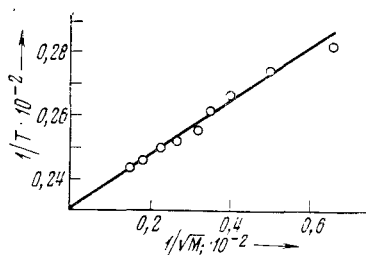


Рис. 1

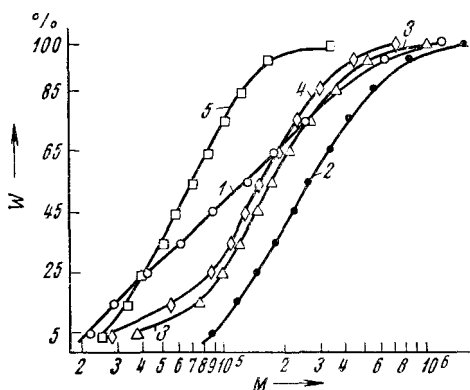


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температур выпадения фракций от их м.в. в координатах уравнения Флори

Рис. 2. Зависимость функции м.в.р. от числа переработок: 1 — исходный ПЭ ср.д.; 2 — после первой переработки; 3 — после второй переработки; 4 — после третьей переработки; 5 — после термоокисления

были определены градуировочные константы $b^2 = 1210 \pm 110$; $\theta = 431,5 \pm 1,4$. Таким образом, величины градуировочных констант, определенные двумя независимыми методами, удовлетворительно совпадают. Для проверки полученных значений было проведено сопоставление M_w двух образцов, определенных методом светорассеяния, с M_w , рассчитанным

Таблица 1

№ образца	M_w по светорассеянию	M_w по температурному осаждению
1	91200	76200
2	82900	69300

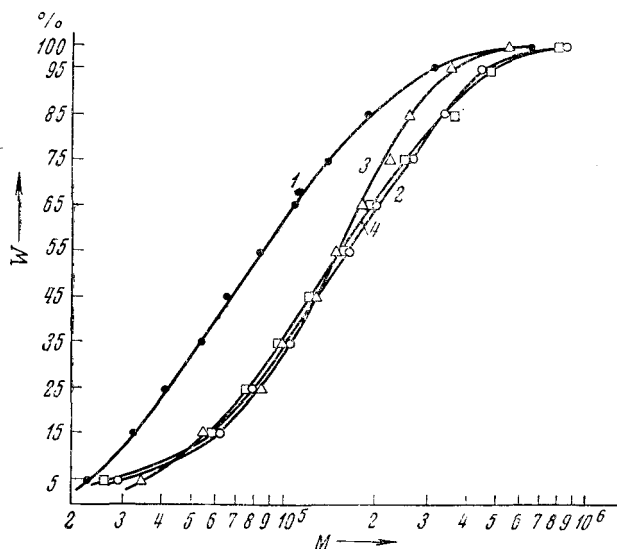
из функции м.в.р., полученной методом температурного осаждения (табл. 1).

Как видно из табл. 1, расхождение не превышает 20%. Это дополнительное доказательство надежности разработанного метода определения м.в.р.

На рис. 2 показаны результаты определения функции м.в.р. ПЭ ср.д., подвергнутого многократной экструзии. Как видно, после первой переработки м.в. всех фракций полимера увеличивается, кривая функции м.в.р. сдвигается вправо, а после второй и третьей переработки м.в. фракций уменьшается. Соответствующие кривые м.в.р. сдвигаются влево вдоль координаты м.в. Аналогичные изменения наблюдаются для другого образца ПЭ ср.д. с большим м.в. Результаты расчета средних м.в., M_w , M_n и полидисперсности (M_w / M_n) соответствующих м.в.р. приведены в табл. 2, из которой видно, что после первой переработки для обоих образцов наблюдается уменьшение полидисперсности и увеличение м.в. образцов. После второй и третьей переработок полидисперсность меняется незначительно, а сред-

печисленный м.в. уменьшается. Полученные данные свидетельствуют о том, что при экструзии, вероятно, проходят два процесса по разным кинетическим законам, один из которых приводит к увеличению м.в.—сшивкам макромолекул, а другой — к уменьшению м.в.—деструкции макромолекул. При высокотемпературной переработке полимеров действительно могут протекать два процесса: механодеструкция и термоокислительная деструкция, каждая из которых в конечном счете может приводить как к деструкции, так и к сшиванию макромолекул. Поэтому процессы уменьшения и увеличения м.в. нельзя однозначно отнести к какой-либо из этих реакций.

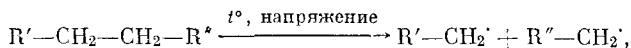
Рис. 3. Изменение функции м.в.р. после первой вакуумной переработки: 1 — исходный образец, 2 — образец после вакуумной переработки, 3 — после вакуумной переработки с ингибитором, 4 — образец после переработки с ингибитором



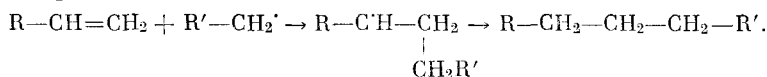
Для дифференциации процессов изученные образцы были подвергнуты термоокислению в ампулах при температуре 190° в течение 15 мин. при давлении кислорода 150 мм рт. ст. На рис. 2, 5 показана функция м.в.р. образца после термоокисления. Видно, что результатом термоокисления является уменьшение м.в.—деструкция макромолекул. Можно было бы ожидать, что механодеструкция приводит к сшивкам, однако очевидно, что такой процесс должен проходить в несколько стадий, поскольку собственно механодеструкция, т.е. разрыв макромолекул под действием механических нагрузок, не может приводить к увеличению м.в.

Было исследовано влияние механодеструкции на функцию м.в.р. при отсутствии кислорода. Образец ПЭ ср.д. был подвергнут экструзии в вакууме. На рис. 3 показано изменение функции м.в.р. этого образца после первой вакуумной экструзии. Как видно, вакуумная экструзия приводит к увеличению м.в.—сшивкам макромолекул.

Для описания реакций, происходящих при первой экструзии, может быть предложена следующая двухстадийная схема, в соответствии с которой сначала происходит разрыв макромолекул в результате термической деструкции, активированной механическими нагрузками,



а затем присоединение полученных радикалов с меньшим м.в., которые отличаются большей подвижностью, к концам недеструктированных молекул полимера



Если эта гипотетическая схема справедлива, скорость присоединения бу-

дет определяться подвижностью радикалов и для низкомолекулярных образцов эффект сшивания должен проявляться сильнее. Действительно, для образца с $M_n = 65,5$ количество сшивок $n = 2,0 \cdot 10^{-6}$ мол/кг, а для образца с $M_n = 98,3$ $n = 0,4 \cdot 10^{-6}$ мол/кг. Кроме того, поскольку в этих реакциях участвуют радикалы $R^\cdot$, то на их протекание добавление обычных антиоксидантов не должно оказывать существенного влияния. На рис. 3 кри-

Таблица 2

Влияние многократной экструзии на м.в. ПЭ срд.

Показатель текучести расплава (п.т.р.)	Средние м.в. и полидисперсность	Число переработок			
		0	1	2	3
1,2	$M_W \cdot 10^{-3}$	343,8	325,2	243,8	132,5
	$M_n \cdot 10^{-3}$	98,4	138,0	94,4	58,5
	M_W/M_n	3,5	2,4	2,6	2,3
6	$M_W \cdot 10^{-3}$	185,1	323,5	207,5	177,5
	$M_n \cdot 10^{-3}$	65,6	206,0	119,0	97,4
	M_W/M_n	2,8	1,6	1,7	1,8

вая 3 показывает функцию м.в.р. после переработки в присутствии ингибитора (синергическая смесь: тиобисфенол и фосфит антиоксиданта 22—46 в процентном соотношении 4:1) в количестве 1 вес. % в вакууме, а кривая 4 — в атмосфере. Как видно, соответствующие функции м.в.р. практически не отличаются друг от друга. Ингибитор не оказывает влияния на процесс увеличения м.в. при механической деструкции.

Таким образом, при высокотемпературной переработке ПЭ срд. происходят весьма сложные процессы сшивания и деструкции макромолекул, в результате которых свойства полимера претерпевают существенные изменения. Очевидно, что переработка наряду с синтезом может служить средством управления свойствами полимера.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Полиэтилен среднего давления, под ред. С. В. Шупкого, М.—Л., 1965. ² И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг и др., Высокомолек. соед., А13, № 3, 666 (1971). ³ В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, А. Л. Изюмников, Высокомолек. соед., А13, № 4, 977 (1971). ⁴ P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.Y., 1953. ⁵ H. Wesslau, Makromol. Chem., 20, 111 (1956).