

В. М. ГОЛЬДБЕРГ, Н. Г. ПАВЕРМАН, М. С. АКУТИН, Д. Я. ТОПТЫГИН

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПЕРЕРАБОТКИ НА МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 X 1974)

Весьма важной для промышленности является проблема оптимизации условий переработки термопластичных материалов. В последнее время становится очевидным, что она должна решаться не только с учетом повышения производительности оборудования, но и с точки зрения повышения качества изделий из полимерных материалов. Ранее полагали, что изменения свойств полимеров в ходе переработки пренебрежимо малы. Однако в ряде работ (¹⁻⁴) было показано, что переработка заметно влияет на химические, реологические и физико-механические характеристики полимерных материалов. Масштабы производства пластмасс очень велики и к их качеству предъявляются все более жесткие требования. Поэтому задача исследования изменений свойств полимеров и поиска условий управления ими при переработке в высшей степени актуальна и перспективна. Выбор одного или нескольких параметров для контроля происходящих изменений представляет собой самостоятельную проблему. Можно полагать, что функция молекулярновесового распределения (м.в.р.) может давать достаточно большую информацию о поведении полимера в ходе переработки.

В настоящей работе измерялась функция м.в.р. двух образцов (I и II) полиэтилена низкой плотности после экструзии. Образцы I и II были практически идентичны по своим физико-механическим и реологическим характеристикам, приведенным ниже, однако резко различались по перерабатываемости.

Марка полиэтилена	6DFDN I	П2003КУ II
Показатель текучести расплава, г/10 мин.	0,3	0,3
Разрушающее напряжение при растяжении, кг/см ²	175	140
Относительное удлинение при разрыве, %	600	600
Плотность, г/см ³	0,920	0,9213
Теплостойкость по Вика, °С	100	101
Стойкость к растрескиванию, час.	720	500

Для образца II искажение поверхности экструдата происходит уже при скорости изолирования выше 750 м/мин., в то время как поверхность образца I была гладкой даже при скорости 1550 м/мин. На рис. 1 показаны функции м.в.р. обоих образцов, полученные методом температурного осаждения полиэтилена из очень разбавленного раствора ($C=5 \cdot 10^{-4}$ г/дл) (⁵). Как видно из рисунка, функции м.в.р. образцов различаются не сильно. Однако следует отметить, что у образца II имеется заметное количество высокомолекулярных функций. В этом, вероятно, заключается причина его плохой перерабатываемости (⁶). Переработка при сравнительно низкой скорости экструзии практически не сказывается на м.в.р. образца I, но приводит к заметным изменениям м.в.р. образца II — высокомолекулярная часть его заметно разрушается. Экструзия с более высокой линейной скоростью может быть проведена только с образцом I. При скорости 1400 м/мин у этого образца происходит существенное изменение функции м.в.р. — молекулярный вес всех фракций увеличивается. Увеличение температуры переработки при данной скорости сопровождается некоторым

уменьшением молекулярного веса фракций. Для скорости изолирования 1550 м/мин наблюдается аналогичная закономерность — экструзия при сравнительно низкой температуре переработки приводит к сшивкам макромолекул, а повышение температуры вызывает деструкцию.

Полученные данные могут быть интерпретированы в рамках гипотезы, которая была выдвинута ранее для объяснения явлений, наблюдавшихся при экструзии линейного полиэтилена высокой плотности (7). Было показано, что термоокисление без механических нагрузок сопровождается лишь уменьшением молекулярного веса — деструкцией. Если же при экст-

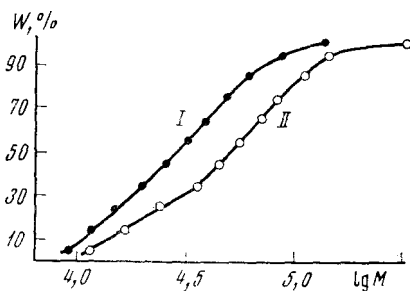


Рис. 1

Рис. 1. Кривые температурного осаждения фракций исходных полимеров. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов

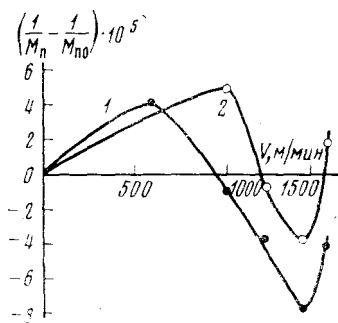


Рис. 2

Рис. 2. Изменение числа молекул в 1 г полиэтилена при различной температуре экструирования; зависимость числа разрывов и сшивок от скорости изолирования ($T_r=210^\circ$) (1) и от сдвигового напряжения ($T_r=250^\circ$) (2)

рузии исключить термоокисление добавлением ингибитора или проведением процесса в вакууме, то в результате происходит увеличение молекулярного веса образцов — сшивки макромолекул. Изменение м.в.р. ПЭНП (полиэтилен низкой плотности) в зависимости от условий проведения экструзии происходит также в соответствии с этим гипотетическим механизмом. В табл. 1 суммированы данные по измерению функции м.в.р. и

Таблица 1

Влияние режимов экструзии на молекулярный вес ПЭНП

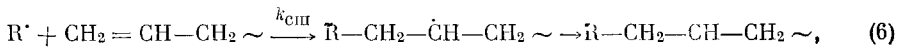
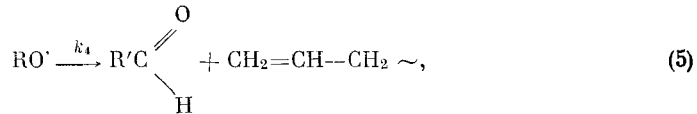
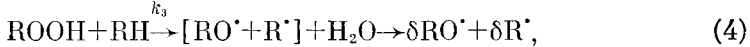
V , м/мин.	T_r , °C	$[\eta]$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	V , м/мин.	T_r , °C	$[\eta]$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
Исх.	—	1,01	34,7	39,5	24,2	1,63	1000	250	1,02	33,9	34,1	21,5	1,6
700	270	1,04	35,4	35,7	20,4	1,75	1200	250	1,04	35,4	36,4	24,8	1,5
700	210	0,95	30,9	34,3	22,0	1,54	1400	250	1,22	42,2	49,3	26,9	1,8
1000	210	1,06	35,4	44,3	24,9	1,7	1550	250	1,01	34,7	44,9	23,5	1,9
1200	210	1,17	39,8	46,6	26,4	1,8	Исх.	—	1,17	40,7	61,6	33,8	1,8
1400	210	1,08	36,3	64,6	29,9	2,2	1000	250	1,11	37,6	44,4	31,1	1,4
1550	210	0,92	30,2	45,9	26,9	1,7	750	310	1,05	34,7	38,5	26,1	1,5

средневязкостного веса (в *n*-ксилоле при 105° С) образцов ПЭНП после экструзии, проводившейся при различных линейных скоростях и температурных условиях. Из данных табл. 1 видно, что средние молекулярные веса образцов, полученные двумя независимыми способами (\bar{M}_v — измерением характеристической вязкости, \bar{M}_w — вычислением из кривой м.в.р.), как правило находятся в удовлетворительном соответствии. Однако не удается

проследить какой-либо явной закономерности изменения средних молекулярных весов и ширины распределения от условий экструзии.

Из рис. 2, где относительное количество разрывов (сшивок) макромолекул ПЭНП (образец I) показано в виде функции от скорости экструдирования для двух температурных режимов, видно, что эта зависимость является достаточно сложной — соответствующие кривые имеют максимум и минимум. При увеличении температуры происходит сдвиг кривой в сторону больших линейных скоростей.

Протекающие в экструдере процессы термоокислительной и механодеструкции можно упрощенно описать следующей схемой:



Как видно из этой схемы, к уменьшению молекулярного веса приводят два процесса — механодеструкция по реакции (1) и распад радикала RO^{\cdot} по реакции (5), а увеличение молекулярного веса происходит на стадии (6). Реакции участия радикалов R^{\cdot} в обрыве кинетических цепей, сопровождающиеся увеличением молекулярного веса, в схеме не учитывались. Расчет схемы проводился при следующих предположениях:

$$d\text{R}^{\cdot}/dt = d\text{RO}_2^{\cdot}/dt = d\text{ROOH}/dt = 0,$$

$$W_M \ll k_2^2 \text{RH}^2 / k_p;$$

тогда

$$[\text{ROOH}]_{\text{ст}} \approx W_M / k_3, \quad [\text{R}^{\cdot}] \approx W_M (1 + 2\delta) / k_1 [\text{O}_2],$$

$$\frac{dn}{dt} = W_M \left[(1 + \delta) - \frac{(1 + 2\delta) k_{\text{сш}} [\text{дв. св.}]}{k_1 [\text{O}_2]} \right].$$

Примем для простоты $\delta \ll 1$, тогда

$$dn/dt \approx W_M (1 - k_{\text{сш}} [\text{дв. св.}] / k_1 [\text{O}_2]).$$

Таким образом, вопрос о том, какой знак имеет скорость разрывов макромолекул, т. е. происходит ли уменьшение ($dn/dt > 0$) или увеличение ($dn/dt < 0$) молекулярного веса полимера, зависит от величины $k_{\text{сш}} [\text{дв. св.}] / k_1 [\text{O}_2]$. Ориентировочный расчет показывает, что при 200° она близка к единице, но зависит от скорости экструзии (перемешивания), поскольку соответствующие процессы могут контролироваться диффузией. Влияние температуры на положение кривой деструкции (рис. 2, 1) может быть объяснено на качественном уровне. Если основной вклад в происходящие процессы дает механодеструкция макромолекул, то повышение температуры (снижение вязкости) системы приведет к сдвигу наблюдаемых эффектов в сторону более высоких скоростей экструзии, что и наблюдается на опыте (рис. 2, 2). Можно отметить также, что при этом происходит некоторое уменьшение доли реакций, приводящих к увеличению молекулярного веса.

Обнаруженные закономерности позволяют наметить принципы подхо-

да к решению проблемы регулирования м.в.р. ПЭ при помощи параметров экструзионного процесса — скорости и температуры экструзии и получить образцы с заданными свойствами.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Hirato, H. Hasegawa, A. Kishimoto, J. Appl. Polym. Sci., v. 14, № 8, 2025 (1970).
² A. J. Vries, Ind. chim. belge, v. 36, № 3, 191 (1971). ³ H. Furuya, Plastics Age, Japan, v. 15, № 3, 99 (1969). ⁴ J. Muller, Rev. gen. Caoutch. et Plast., v. 46, № 4, 406 (1969). ⁵ Э. Г. Эльдаров, М. С. Акулин и др., Зав. лаб., т. 3, 269 (1973). ⁶ E. Hager Jerome, Plast. Technol., v. 16, № 6, 53 (1969). ⁷ В. М. Гольдберг, Э. Г. Эльдаров и др., ДАН, т. 209, № 2, 411 (1973).