

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Н. К. Барамбойм, В. А. Свиридова

Полиэтилен, как известно, благодаря сочетанию ряда ценных качеств, является одним из наиболее перспективных полимеров для изготовления изделий самого разнообразного назначения. Из трех основных видов полиэтилена, различающихся по способу производства [1, 2], а именно полиэтилена высокого, среднего и низкого давления, наиболее перспективным в силу простоты производства в сочетании с высокими качествами продукта является полиэтилен низкого давления. Отличаясь наиболее высоким молекулярным весом, степенью кристалличности, наибольшей плотностью и высокой прочностью, полиэтилен н. д. (низкого давления) обладает по сравнению с полиэтиленом в. д. (высокого давления) более высокой температурой размягчения и требует применения при переработке значительно более высоких температур, при которых возможны нежелательные изменения не только самого полимера, но и особенно других ингредиентов смесей (стабилизаторов, пигментов, наполнителей и т. д.), используемых, в частности, при изготовлении изделий широкого потребления. В данной работе была исследована возможность регулируемого уменьшения молекулярного веса полиэтилена н. д. с целью снижения температуры, необходимой для переработки и улучшения формовочных свойств. Из возможных разновидностей деструктивного воздействия мы использовали механодеструкцию [3] и крекинг под действием свободных радикалов [4, 5], генерируемых инициаторами.

Для получения наиболее полных сравнительных сведений об эффективности деструктивного процесса его проводили как с нестабилизированным полиэтиленом н. д., так и в присутствии различных веществ — акцепторов (каптакс, неозон-Д), мономеров (α -бромстирол, малеиновый ангидрид) и инициаторов (перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола, гидроперекись третичного изобутила), содержание которых во всех случаях составляло 2% от полимера. Вальцевание полиэтилена проводили на лабораторных хромированных вальцах, охлаждаемых водой 20—25° или обогреваемых паром до 130°. Термообработку в термостате проводили при 170 и 200°.

Для оценки эффективности деструкции в отдельных случаях определяли: 1) растворимость в толуоле при 100° путем нагревания пробы с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1 часа, с последующим горячим фильтрованием и определением сухого остатка; 2) температуру размягчения на приборе, фиксирующем глубину погружения цилиндрической насадки в образец при постоянном давлении и различной температуре; 3) характеристическую вязкость 1%-ного декалинового раствора при 135°. В последнем случае средневесовой молекулярный вес нефракционированных образцов рассчитывался по уравнению [1]

$$\lg [\eta] = 0,63 \lg M_w - 3,01.$$

Изменение растворимости полиэтилена н. д. в результате механодеструкции на охлаждаемых вальцах (30 пропусков через зазор 0,2 мм) приведено в табл. 1.

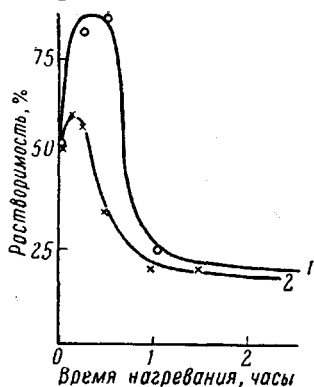
Таблица 1

Изменение растворимости полиэтилена н. д. при вальцевании с различными добавками

Введенное вещество	Растворимость, %	Введенное вещество	Растворимость, %
Без добавок	37 ¹	Малеиновый ангидрид	60
Перекись бензоила	51	Каптакс	64
Неозон-Д	58	(Полиэтилен в.д.)	100

¹ До вальцевания 36%.

Как видно, каждое из введенных веществ играет роль акцептора в процессе механодеструкции и существенно снижает молекулярный вес, что и отражается на увеличении растворимости. Однако различная химическая природа введенных компонентов должна сказаться на дальнейшем течении деструктивного процесса, если изменить фактор деструкции. И действительно, дальнейшее нагревание продуктов механодеструкции в термостате при 170° в течение 30 мин. привело к изменению растворимости только в присутствии перекиси бензоила, причем растворимость увеличилась до 100% вследствие дальнейшей деструкции под действием свободных радикалов, образующихся при термическом распаде инициатора (перекиси бензоила).



Изменение растворимости полиэтилена н. д., вальцованного с 2% перекиси бензоила в зависимости от времени последующей термообработки

1 — 170°; 2 — 200°

детельствуют о том, что увеличение продолжительности нагревания снижают эффективность деструкции и, по всей вероятности, способствуют направлению свободнорадикального процесса в сторону структурирования и резкого снижения растворимости. Оптимальное время деструктивной термообработки естественно уменьшается с ростом температуры, что и подтверждается рисунком.

Результаты определения температуры размягчения продуктов механодеструкции полиэтилена н. д. с различными добавками, подвергнутых последующей термообработке (30 мин. при 170°), приведены в табл. 2.

Эти данные также свидетельствуют о том, что вещества, обладающие преимущественно свойствами акцепторов, эффективны только при меха-

Таблица 2

Изменение температуры размягчения полиэтилена н. д. после вальцевания и термообработки с различными добавками

Введенное вещество	Температура размягчения, °С	Введенное вещество	Температура размягчения, °С
Без добавок	133	Гидроперекись изобутила	127
Неозон-Д	129	Гидроперекись изопропилбензола	123
Малеиновый ангидрид	128	Перекись бензоила	117
Каптакс	128	(Полиэтилен в.д.)	110
α-Бромстирол	127		

Таблица 3

Изменение молекулярного веса полиэтилена н. д. при вальцевании с различными добавками

Введенное вещество	Молекулярный вес	
	вальцевание при охлаждении (30°)	вальцевание при нагревании (130°)
Без добавок	250 000	} (Практически не изменяется)
Неозон-Д	158 000	
Малеиновый ангидрид	126 000	
Каптакс	112 000	—
α -Бромстирол	112 000	79 500
Гидроперекись третичного изобутила	126 000	31 600
Гидроперекись изопропилбензола	100 000	28 800
Перекись бензоила	—	20 400

нодеструкции, а способные еще и к образованию свободных радикалов при повышенной температуре — усиливают деструкцию в соответствии с этой способностью. Дальнейшее подтверждение этому дает табл. 3, в которой приведены результаты определения молекулярного веса продуктов механодеструкции полиэтилена н. д. с мол. весом 300 000 на охлаждаемых вальцах и при нагревании.

Следовательно, практически возможно путем механодеструкции или инициированного свободнорадикального крекинга в весьма широких пределах изменять молекулярный вес и формовочные свойства полиэтилена н. д. вплоть до показателей, соответствующих полиэтилену в. д. Опыт формования пленок из продуктов деструкции полиэтилена н. д. в присутствии α -бромстирола, гидроперекиси изопропилбензола и перекиси бензоила показал отсутствие существенной разницы формовочных свойств этих продуктов и полиэтилена в. д. Данные этой работы также подтверждают установленные ранее Каргиным и Соголовой [6] особенности пластикации полиэтилена в присутствии акцепторов и инициаторов.

Выводы

1. Показана возможность деструктивного регулирования молекулярного веса полиэтилена н. д. путем механодеструкции в присутствии акцепторов или свободнорадикальной деструкции под действием инициаторов.
2. Установлено, что зависимость эффективности свободнорадикальной деструкции от времени имеет максимум.

Московский технологический институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
24 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Ш и ф р и н а, Н. Н. С а м о с а д с к и й, Полиэтилен высокого давления, Госхимиздат, 1958.
2. Сб. Полиэтилен низкого давления, Госхимиздат, 1958.
3. И. К. Б а р а м б о й м, Докл. АН СССР, 114, 568, 1957.
4. С. Е. Б р е с л е р, В. А. Д о л г о п л о с к, В. А. К р о л ь, С. Я. Ф р е н к е л ь, Ж. общ. химии, 27, 2201, 1957.
5. D. S p e n s e, J. D. F e r r y, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1648, 1937.
6. В. А. К а р г и н, Т. Н. С о г о л о в а, Ж. физ. химии, 29, 469, 1955.

DEGRADATION OF LOW PRESSURE POLYETHYLENE

N. K. Baramboim, V. A. Sviridova

S u m m a r y

It has been shown that degradative control of the molecular weight of low pressure polyethylene can be brought about by mechanical degradation in the presence of acceptors or by initiated free radical degradation.

The dependence of the free radical degradation upon time has been found to possess a maximum.