

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

В. И. Рязанцев, А. А. Кондратьев, М. Ф. Сисин,
З. М. Насырова, Е. Ф. Богатых

Вопрос об определении характеристической вязкости растворов полимеров по одной концентрации остается дискуссионным [1–6]. Однако практический интерес к такому определению очевиден.

В последние годы, кроме того, наибольшее внимание исследователей привлекает также фракционирование полиэтилена экстракцией [7–10]. Эти вопросы были предметом данного исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами нашего исследования вязкостных свойств полимеров в растворе были товарные образцы полиэтилена высокого давления (ПЭВД), различающиеся индексом расплава, и фракции ПЭВД, полученные различными методами фракционирования.

Для экстракционного фракционирования растворов ПЭВД в данной работе использовали смесь бензола и диэтиленгликоля. Температуру экстракции (78°) поддерживали путем терmostатирования экстрактора. Вначале готовили 5%-ный раствор полиэтилена в бензоле. Затем к известному объему раствора добавляли диэтиленгликоль, обладающий ограниченной растворимостью в бензоле. После интенсивного перемешивания продуктов в экстракторе и последующего отстоя смесь расслаивалась на две фазы. Нижняя фаза представляла собой раствор низкомолекулярной фракции, которую выводили из системы. Осаждение полиэтилена из раствора производили ацетоном с последующей фильтрацией и сушкой фракций в вакууме при 60° . К оставшейся в экстракторе верхней фазе добавляли новую порцию бензола с диэтиленгликolem для выделения следующей фракции полиэтилена. Такой перекрестной экстракцией было выделено 12 фракций.

Более четкого фракционирования можно достичь применением противоточной многоступенчатой периодической экстракции [11, 12]. Многоступенчатое противоточное фракционирование полиэтилена производили с использованием тех же растворителей

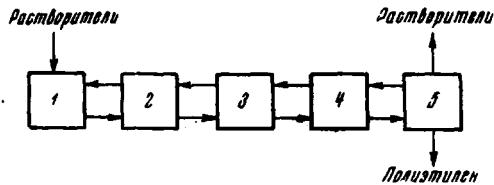


Рис. 1. Схема противоточной пятиступенчатой периодической экстракции

в системе экстракторов-отстойников, схематически изображенной на рис. 1. Пятиступенчатым противоточным периодическим фракционированием было получено более 30 фракций.

Третий способ фракционирования заключался в следующем. Навеску полиэтилена помещали в *n*-гептиловый спирт, нагретый в экстракторе до 125° . Тщательное перемешивание расплава полиэтилена со спиртом и отстой фаз позволяли разделить полимер на низкомолекулярную часть (верхняя фаза) и более высокомолекулярную часть в расплаве (нижняя фаза). Верхнюю и нижнюю фазы выводили, и фракции полиэтилена обрабатывали для последующего анализа. Кроме чистого *n*-гептилового спирта использовали также смеси *n*-гептилового спирта с *n*-ксилолом в объемном соотношении 8 : 1 и 5 : 1 при такой же температуре экстракции. Таким методом полу-

чали по две фракции, значительно различающиеся по характеристической вязкости.

Для предотвращения термоокислительной деструкции полиэтилена во время фракционирования все опыты проводили в токе азота и с добавлением антиоксиданта.

Определение относительной вязкости растворов товарных образцов и фракций ПЭВД производили в *n*-ксилоле при $110 \pm 0,1^\circ$. Характеристическую вязкость получали экстраполяцией прямолинейной зависимости приведенной удельной вязкости η_{ud} / c от концентрации *c*. В связи со значительной скоростью истечения раствора полиэтилена из капилляра вискозиметра принимали поправку на кинетическую энергию по формуле Шульца [13].

Результаты опытов и их обсуждение

Прямые линии, выражающие зависимость приведенной вязкости от концентрации полиэтилена в растворе *n*-ксилола, позволяют определить тангенс угла наклона этих прямых к оси концентрации ($\operatorname{tg} \theta$). Согласно Харриса [14]

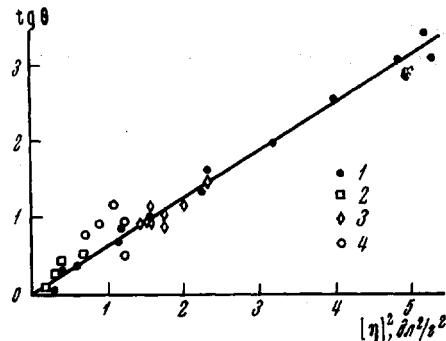
$$K' = \operatorname{tg} \theta / [\eta]^2,$$

где K' — константа Хаггинса.

Прямая линия (рис. 2), представляющая зависимость $\operatorname{tg} \theta$ от $[\eta]^2$, позволяет определить значение константы Хаггинса $K' = 0,62$ в интервале характеристических вяз-

Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \theta$ от квадрата характеристической вязкости $[\eta]^2$:

1 — перекрестная периодическая экстракция; 2 — противоточная пятиступенчатая периодическая экстракция; 3 — фракционирование из расплава полиэтилена; 4 — нефракционированные образцы с различным индексом расплава



костей фракционированного полиэтилена $[\eta] = 0,4\text{--}2,3 \text{ dl/g}$. Используя уравнение, связывающее вязкостные свойства с константой Хаггинса

$$\frac{\eta_{ud}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c,$$

представляется возможным определить характеристическую вязкость фракционированных образцов полиэтилена по одному разбавлению. Что касается нефракционированных образцов ПЭВД, то, как видно из рис. 2, для них наблюдается значительное отклонение от прямой линии.

ВЫВОДЫ

1. Для фракционированных образцов полиэтилена в растворе *n*-ксилола получено значение константы Хаггинса 0,62.

2. Для фракционированных образцов показана возможность определения характеристической вязкости $[\eta]$ по одному значению удельной вязкости η_{ud} в интервале $[\eta] = 0,4\text{--}2,3 \text{ dl/g}$.

Уфимский нефтяной институт

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
2. И. Гепп, М. И. Б. Селим, Высокомолек. соед., 8, 361, 1966.
3. К. Болевски, Высокомолек. соед., A9, 2764, 1967.
4. В. П. Будтоев, Высокомолек. соед., A9, 2765, 1967.
5. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., B10, 21, 1968.
6. O. F. Solomon, B. S. Cotesman, Makromolek. Chem., 104, 177, 1967.
7. L. H. Tully, J. Polymer Sci., 20, 495, 1956; 24, 333, 1957.
8. L. Nikolaus, Makromolek. Chem., 24, 173, 1957.
9. H. Okamoto, J. Polymer Sci., A2, 3451, 1964.

10. Методы исследования полимеров, под ред. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 68.
 11. Р. Трейбал, Жидкостная экстракция, изд-во «Химия», 1966.
 12. А. А. Кондратьев, Химия и технология топлив и масел, 1963, № 10, 6.
 13. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
 14. J. Naggis, J. Polymer Sci., 8, 353, 1952.
-

TO DETERMINATION OF INTRINSIC VISCOSITY OF POLYETHYLENE SOLUTIONS

*V. I. Byazantsev, A. A. Kondrat'ev, M. F. Sistin,
Z. M. Naszyrova, K. F. Bogatykh*

Summary

Viscous behavior of polyethylene fractions obtained by extraction technique of separation has been studied. Huggins' constant has been turned out to be constant within the range of intrinsic viscosities 0,4—2,3 dl/g. Therefore intrinsic viscosities of polyethylene fractions can be determined on one dilution.
