

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541.64 : 539.3

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ТЕЧЕНИЯ

*Гольдберг В. М., Ярлыков Б. В., Паверман Н. Г.,
Березина Е. И., Акутин М. С., Виноградов Г. В.*

Изучено изменение молекулярной массы, а также реологические свойства ПЭ низкой плотности при течении расплава в капиллярном и ротационных вискозиметрах. Показано, что при высоких скоростях сдвига и температурах 240–270° имеет место деструкция макромолекул, несмотря на то, что время пребывания под нагрузкой очень мало (порядка 10^{-2} сек.). В ротационном вискозиметре процессы увеличения и уменьшения средней молекулярной массы происходят при значительно меньших скоростях сдвига. Повышение температуры от 220 до 240° приводит к резкому изменению направления процесса – увеличение M_w сменяется уменьшением. Зависимость скорости механодеструкции от скорости сдвига линейна в двойных логарифмических координатах. Предлагается кинетическая схема, качественно объясняющая наблюдаемые изменения M_w .

В результате воздействия высоких температур, кислорода воздуха и механических нагрузок могут происходить разрывы макромолекулярных цепей [1–4]. Тем не менее деструкция полимеров в процессе течения изучена недостаточно, несмотря на то, что эта проблема имеет большую практическую важность и представляет значительный научный интерес.

В настоящей работе изучено поведение двух промышленных образцов полиэтилена низкой плотности марок 108 02-20 (ПЭ-I) и DFDN 6030 (ПЭ-II) при их вязком течении (первого – в капиллярном, с постоянным расходом (ВПК-1) и второго – в ротационном (ПРР-1) вискозиметрах). Исходная молекулярная масса M_w у образца I = $3 \cdot 10^4$, у образца II = $7 \cdot 10^4$. Диапазон изменения скоростей сдвига составлял соответственно $10 - 4 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ и $0,1 - 1 \text{ сек}^{-1}$, а температур – 180 – 270°. Функцию ММР определяли методом температурного осаждения [5]. M_w – рассчитывали из кривой ММР.

Для количественного определения химических изменений в полимере под воздействием механических нагрузок необходимо было выяснить, какой вклад в суммарный процесс дает термоокислительная деструкция, поскольку она может протекать с большой скоростью в исследуемом диапазоне температур. Для ответа на этот вопрос были измерены при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ вязкости образцов полиэтилена, выдерживавшихся различное время в резервуаре капиллярного вискозиметра при температуре 270°. Величина η_{sp} оставалась практически постоянной вплоть до времени экспозиции 80 мин., значительно превышающее время, в течение которого полимер подвергается действию высоких температур в процессе переработки. Причина отсутствия термоокислительной деструкции заключается, по-видимому, в том, что при такой высокой температуре скорость поглощения кислорода значительно больше скорости его диффузии, благодаря чему кислород полностью расходуется в весьма тонком поверхностном слое. Диффузионные затруднения при термоокислении ПЭ подробно проанализированы в работе [6].

Первую серию экспериментов провели с использованием капилляров, имевших диаметр 0,5–2 мм и отношение длин к диаметру, равное 16. Выбранный диаметр позволил реализовать скорости сдвига в диапазоне от $2 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$. Обработку исходных данных проводили с учетом поправки по Рабиновичу и Бэгли. Типичные кривые течения расплава ПЭ, подвергнутого деформированию в интервале температур 180–270°, представлены на рис. 1. Согласно приведенным данным, в диапазоне скоростей сдвига от $2 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$ не наблюдается изменения структурных параметров. Вязкость образцов в повторных опытах при тех же параметрах деформирования остается постоянной. С повышением скорости сдвига

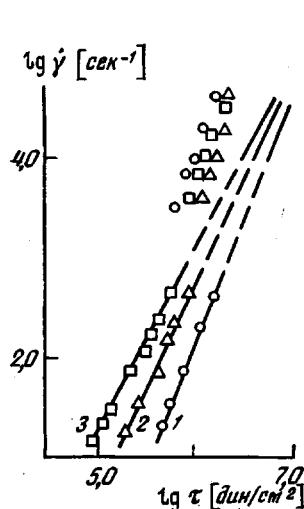


Рис. 1

Рис. 1. Кривые течения ПЭ при 180 (1), 240 (2) и 270° (3). Пунктиром на рисунке проведены теоретические кривые течения, построенные по обобщенному уравнению Виноградова и Малкина

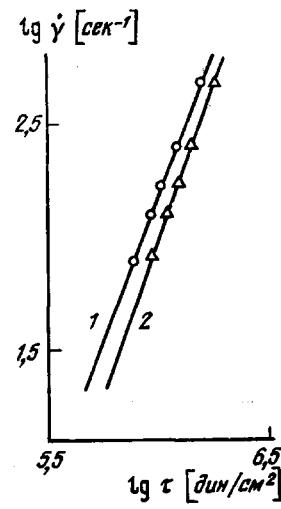


Рис. 2

Рис. 2. Кривые течения ПЭ-І до (1) и после трехкратного деформирования (2) при 270° и скорости деформирования $\dot{\gamma} = 3,2 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$

($\dot{\gamma} \geq 2 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$) наблюдается смещение кривых течения в сторону меньших напряжений (рис. 2), что должно быть обусловлено изменением вязкости исходных образцов. Предположение о том, что эти эффекты вызваны изменением молекулярной массы под влиянием условий деформирования подтверждается независимым методом (рис. 3) – анализом функции ММР исходных и переработанных образцов.

Максимальное снижение M_w достигается при 270° и $\dot{\gamma} = 3 \cdot 10^4$ сек $^{-1}$ и составляет для образца I 30%, а для образца II 10%, что значительно превышает возможную экспериментальную ошибку. Однако длительность пребывания расплава в капилляре при больших скоростях сдвига составляет сотые доли секунды, что, по-видимому, недостаточно для более интенсивного разрушения молекулярных цепей. В этих условиях трудно установить количественные соотношения между условиями течения и скоростью деструкционных процессов.

В ротационном вискозиметре не существует градиентов напряжений сдвига ($\tau = \text{const}$) и время деформирования выбирается произвольно. В результате величина деформации может быть сильно увеличена.

Увеличение времени воздействия сдвиговых напряжений было достигнуто в ротационном вискозиметре типа «цилиндр–цилиндр», геометрия которого имитирует условия течения расплава полимера в каналах перерабатывающего оборудования. Применение рифленых поверхностей исключало развитие явления скольжения.

Как видно из рис. 4, на котором показана зависимость величины $1/M_w$ от времени при деформировании в ротационном вискозиметре наблюдается и увеличение и уменьшение молекулярной массы. Вместе с тем при фиксированных условиях скорость изменения $1/M_w$ постоянна.

В соответствии с полученными данными при низких температурах преобладает присоединение радикалов к макромолекулам, в результате чего общая ММ увеличивается. Скорость этого процесса возрастает при повышении температуры, однако после некоторой достаточно высокой температуры происходит уменьшение ММ, т. е. деструкция осуществляется сразу с довольно большой скоростью. Очевидно, что и при низких, и при высоких температурах происходят реакции как разрывов, так и присоединения.

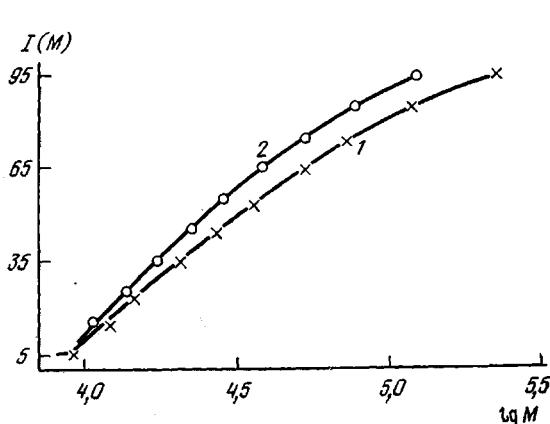


Рис. 3

Рис. 3. Интегральные кривые ММР полиэтилена до (1) и после трехкратного деформирования (2) при скорости сдвига $\dot{\gamma}=3,4 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ и 270°

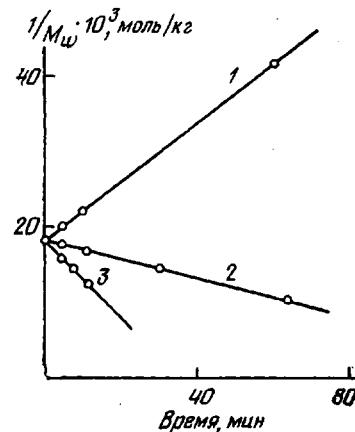


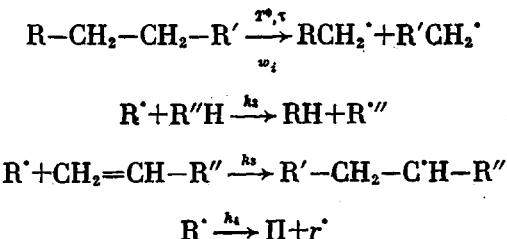
Рис. 4

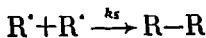
Рис. 4. Зависимость величины $1/M_w$ от длительности деформирования ПЭ-II ($\dot{\gamma}=1 \text{ сек}^{-1}$) при 240 (1), 180 (2) и 22° (3)

Определение функции ММР и средних молекулярных масс фиксирует разницу скоростей этих процессов. По-видимому, элементарная стадия, ответственная за разрывы макромолекул, проходит с большей энергией активации, в результате чего с подъемом температуры скорость разрывов увеличивается быстрее, чем скорость присоединения.

Изучение ММР образцов, которые деформировали в ротационном вискозиметре при постоянной температуре и различных скоростях сдвига, показало, что направление процесса, т. е. увеличение или уменьшение ММ, зависит только от температуры и сохраняется в исследуемом диапазоне скоростей сдвига.

Сказанное можно качественно проиллюстрировать расчетом простой кинетической схемы. Следует отметить, что для направления изменения ММ существенны лишь стадии продолжения цепи. Количество разрывов, происходящих при термомеханическом инициировании, должно компенсироваться присоединениями в ходе рекомбинации (обрыва цепей)





Из этой схемы следует

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = w_i - k_5 [R^{\cdot}]^2 \approx 0$$

$$[R^{\cdot}] = \sqrt{\frac{w_i}{k_5}}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= w_i + k_4 [R^{\cdot}] - k_3 [R^{\cdot}] [\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}''] - k_5 [R^{\cdot}]^2 = \\ &= \sqrt{\frac{w_i}{k_5}} \left(k_4 - k_3 \frac{1}{M_n} \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где R^{\cdot} — любой, кинетически активный радикал; RCH_2^{\cdot} — частный случай R^{\cdot} , концевой радикал, образовавшийся при разрыве, меньшего размера, чем R^{\cdot} ; n — изменение концентрации макромолекул по сравнению с исходным образцом; $[R^{\cdot}]$ — свободные радикалы (независимо от ММ); Π — молекула, образовавшаяся при разрыве; R'' — радикал вообще типа R^{\cdot} , так как в реакции (2) радикал K^{\cdot} и молекула $\text{R}''\text{H}$ могут быть разной длины.

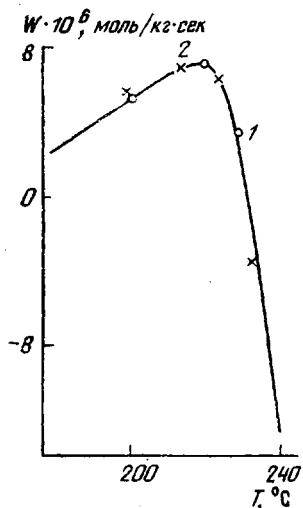


Рис. 5. Теоретическая и экспериментальная зависимости скорости изменения молекулярной массы ПЭ от температуры (1 — расчет, 2 — экспериментальные данные)

Положительному значению dn/dt отвечает деструкция макромолекул, а отрицательному — присоединение. Если $E_3 < E_4$, то при относительно низких температурах $k_3/M_n > k_4$ и $dn/dt < 0$. С повышением температуры k_4 увеличивается быстрее и при определенных условиях k_4 становится больше отношения k_3/M_n , и тогда $dn/dt > 0$, т. е. при повышении температуры реакции присоединения макрорадикалов сменяются деструкцией. Проведен расчет зависимости скорости изменения ММ по формуле (1) с использованием следующих кинетических параметров: $T = 233^{\circ}$, $[R] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, $k_4 - k_3/M_n = 0,1 \text{ сек}^{-1}$, $1/2 [E_1 - E_3] = 15 \text{ ккал}$, $E_3 = -5 \text{ ккал/моль}$.

В соответствии с этими предположениями

$$k_4 = 1,5 \cdot 10^{12} e^{30000/kT} \text{ сек}^{-1}$$

$$k_3 = 1 \cdot 10^2 e^{-5000/kT} \text{ кг/моль·сек}$$

Константы и величина стационарной концентрации $[R^{\cdot}]$ имеют разумные значения. На рис. 5 показана кривая, рассчитанная на основе выбранных значений кинетических параметров и уравнения (1). Как следует из приведенных данных, наблюдается хорошее соответствие между прямыми экспериментальными результатами и рассчитанной кривой. Формула (1) качественно отражает истинный механизм процесса механо-химической деструкции расплава в режиме сдвигового деформирования.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Whitlock, R. Porter, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2761, 1973.
2. M. Vogel, Kenbsbotle-Plastics, 1975, N 3, 11.
3. T. Cakan, Eng. Mater., 22, 53, 1974.
4. B. M. Гольдберг, Э. Г. Эльдаров, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., B15, 686, 1973.

5. В. М. Гольдберг, М. С. Акутин, Н. Г. Паверман, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин,
Пласт. массы, 1975, № 11, 68.
6. В. М. Гольдберг, Н. Г. Паверман, М. С. Акутин, Г. Н. Кашина, Высокомолек. соед.,
Б19, 808, 1978.
-

MECHANICAL DEGRADATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE UNDER FLOW CONDITIONS

*Goldberg V. M., Yarlykov B. V., Paverman N. G., Berezina E. I.,
Akutin M. S., Vinogradov G. V.*

Summary

The molecular mass variation, as well as the rheological properties of low density PE have been studied under the melt flow in capillary and rotational viscosimeters. It is shown that at high shear rates and temperatures of 240–270° the degradation of macromolecules takes place, in spite of the time of loading is extremely short (of the order of 10^{-2} s). In the rotational viscosimeter the processes of increasing and decreasing of mean molecular mass occur at significantly less shear rates. The increase in temperature from 220 to 240° result in abrupt alternation of the process – the decrease in M_w substitutes for its increase. The relationship between the mechanical degradation rate and shear rate is linear as expressed in the bilogarithmic coordinates. A kinetic scheme qualitatively explaining the M_w variations observed is presented.
