

УДК 541(64+515)

**О РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ
ЭКСТРУЗИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

**Лаврушин Ф. Г., Гольдберг В. М., Акутин М. С.,
Василенко В. С., Паверман Н. Г., Дикерман Д. Н.**

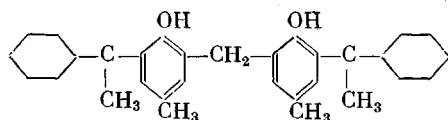
Измерением расхода ингибитора показано, что при переработке полимеров протекают интенсивные радикальные реакции. Предложена методика количественного определения ингибитора в полимере, подвергаемого переработке. Оценена кинетика расхода ингибитора при экструзии полиэтилена низкой плотности, установлена зависимость расхода ингибитора от температуры переработки полимера.

При переработке полимеров, как известно, происходят механохимические процессы, которые сопровождаются, в конечном счете, изменением молекулярной массы и ММР полимеров [1–5].

Механизм реакций, происходящих при течении полимера под воздействием высоких температур и механических нагрузок, изучен недостаточно [6–9], хотя практическая важность той проблемы не вызывает сомнений.

Очевидно, что выяснение особенностей механохимических процессов при переработке позволит путем установления оптимальных параметров технологического процесса (скорости сдвига, температуры и др.) направленно влиять на свойства полимеров.

Одним из надежных методов изучения радикальных реакций является ингибиторный [10]. В настоящей работе предпринята попытка применения ингибиторного метода для выявления особенностей радикальных реакций в расплаве полимера. С этой целью было изучено изменение концентрации ингибитора в ходе экструзии на промышленном оборудовании при различных температурных режимах. Объектом исследования служил полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полученный в автоклавном и трубчатом реакторах. В качестве ингибитора использовали бис-[2-окси-5-метил-3-(1-метилциклогексил)-фенил]метан



в количестве 0,2 вес. %, который вводили в виде 10%-ного концентрата. Полученные композиции перерабатывали на двухшнековом экструдере EZ-125. Температуру по зонам цилиндра и в головке экструдера в процессе переработки поддерживали постоянной. При изготовлении каждой партии ПЭНП температуру изменяли от 240 до 270° с интервалом 10°; остальные параметры оставались неизменными.

Как показали визуальные наблюдения, при увеличении температуры экструзии изменяется окраска ПЭНП — материал, переработанный при 270°, имел заметно желтую окраску. На рис. 1 представлено изменение

оптической плотности D пленок толщиной 50 мкм из ПЭ, переработанного при разных температурах по отношению к пленке ПЭ, который не подвергали переработке. Как видно, плотность окраски увеличивается по мере повышения температуры переработки. Это свидетельствует о протекании химических реакций при переработке, приводящих к появлению окрашенных соединений. Очевидно, причиной появления окраски может быть как накопление продуктов окисления ПЭ, так и продуктов превращения ингибитора. Были предприняты попытки количественно проанализировать содержание ингибитора в экструдате. Возгонка, часто применяемая для отделения ингибитора от полимера [11], не привела к положительным результатам ввиду того, что применяемый нами ингибитор плохо возгоняется.

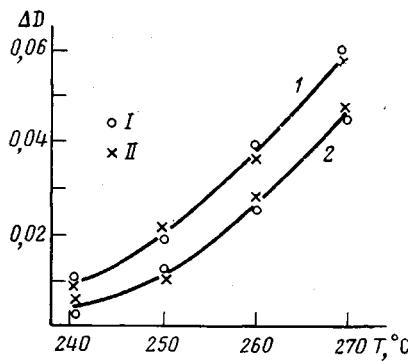


Рис. 1

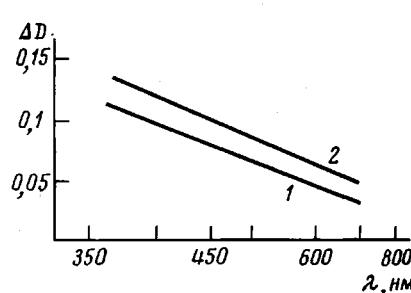


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения оптической плотности в видимой области спектров поглощения пленок ПЭ, полученного в автоклавном (I) и трубчатом реакторах (II) от температуры переработки при $\lambda=400$ (1) и 600 нм (2)

Рис. 2. Спектры поглощения в видимой области:

1 — раствора низкомолекулярных продуктов, полученных из ПЭ при 250°; 2 — ПЭ-пленки, переработанной при той же температуре

ется даже при 200°. Поэтому ингибитор извлекали переосаждением из 5%-ного раствора ПЭ в горячем толуоле в пятикратный избыток метанола. Осадок ПЭ промывали на фильтре, и фильтрат выпаривали досуха. На рис. 2 показан спектр поглощения в видимой области низкомолекулярных продуктов, оставшихся в растворе после осаждения ПЭ, переработанного при 250°, по сравнению со спектром пленки ПЭ толщиной 50 мкм. Кривая 2 представляет собой разницу между спектрами исходного и переосажденного ПЭ. Оптические плотности раствора низкомолекулярных продуктов пересчитывали на эквивалентную толщину пленки. Из рис. 2 видно, что окрашенные вещества практически полностью находятся в низкомолекулярной части экструдата, которые не высаживаются метанолом.

Анализ пространственно затрудненных фенолов, каким является используемый нами ингибитор, в присутствии продуктов их превращения представляет серьезные трудности [12], поскольку спектры поглощения как фенола, так и продуктов его превращений имеют одинаковый характерный максимум в УФ-области спектра при 284 нм. Обычно используемая для количественного анализа фенолов реакция образования азокрасителей не проходит при занятых *ortho*- и *para*-положениях [13]. Проведение количественного анализа ингибитора в настоящем случае было осуществлено с помощью предварительного разделения низкомолекулярных продуктов методом тонкослойной хроматографии. Хроматографирование осуществляли на бумаге «Silufol» в смеси гексана и эфира в соотношении 2,5 : 1. Пятна на хроматограммах проявляли с помощью УФ-излучения (250–400 нм). На бумагу наносили фиксированный объем исследуемого раствора (15–30 мкл). Из рассмотрения хроматограммы рис. 3 видно, что

продукты разделяются на три индивидуальных пятна, относительные расстояния удерживания которых R_f равны 0,21; 0,5 и 0,83 соответственно. Положение третьего пятна совпадает с расположением чистого ингибитора. Пятна с хроматограммы экстрагировали заданным объемом метанола, и концентрацию ингибитора в элюате определяли спектрофотометрически на приборе «Specord UV-VIS». Изучение спектров вещества в пятне, соответствующем положению ингибитора, показало, что нет количественного совпадения этого спектра со спектром чистого ингибитора (кривые 2 и 3, рис. 4). Несмотря на то что положение максимума хорошо совпадает, такой параметр, как отношение оптических плотностей в максимуме и минимуме спектра поглощения, довольно сильно различается — максимум в спектре пятна из раствора низкомолекулярных веществ переработанного ПЭНП имеет более «размытую» форму (рис. 4). Можно

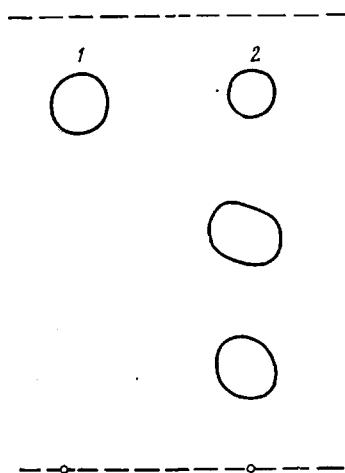


Рис. 3

Рис. 3. Хроматограмма: 1 — раствор чистого ингибитора; 2 — раствор низкомолекулярных продуктов, полученных из экструдата

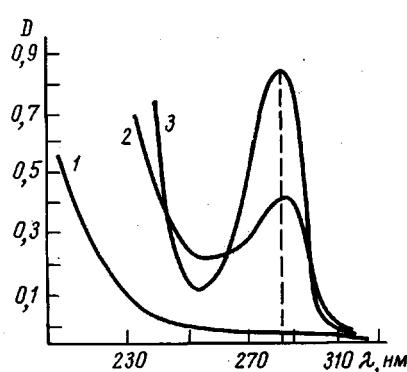


Рис. 4

Рис. 4. Спектры поглощения в УФ-области растворов:

1 — метанола; 2 — экстракта пятна хроматограммы, соответствующего ингибитору; 3 — раствора чистого ингибитора

предположить, что искажение спектра связано с присутствием постороннего вещества — одного из низкомолекулярных продуктов окисления ПЭ, имеющего близкую к ингибитору относительную полярность.

Для количественного разделения спектров ингибитора и примеси был разработан метод расчета, основанный на предположении, что в достаточно узком диапазоне длин волны спектр примеси, окраска которой обусловлена присутствием системы сопряженных двойных связей и имеет плавный характер, может быть аппроксимирован прямой линией. Вклад чистого ингибитора в оптическую плотность смеси, находящуюся в соответствующем пятне, вычисляли по величинам, измеренным при трех длинах волн: в максимуме поглощения ингибитора и двух волнах, симметричных относительно максимума. Определение D окраски, обусловленной присутствием ингибитора, проводили путем решения системы из трех уравнений с тремя неизвестными, одно из которых — концентрация ингибитора, а два — параметры линейной части спектра примеси.

Определение коэффициентов экстинкции раствора ингибитора было выполнено заранее с использованием растворов ингибитора, полученных как непосредственно растворением в метаноле, так и экстракцией с соответствующего хроматографического пятна. Результаты, представленные на рис. 5, дают возможность определить мольный коэффициент экстинкции в максимуме поглощения с $\lambda = 284$ нм. Аналогично были рассчитаны мольные коэффициенты экстинкции на волнах, симметричных относительно максимума ($\xi_{\lambda_{\max}} = 6640$, $\xi_{\lambda_1} = 5000$, $\xi_{\lambda_2} = 2500$).

Концентрацию ингибитора c (%) в образце ПЭНП после его переработки определяли по формуле

$$c = \frac{PV_1V_2M \cdot 100}{V_3m},$$

где M – молекулярная масса ингибитора, г/моль; P – концентрация ингибитора в растворе, экстрагированном из пятна хроматограммы, моль/л; V_1 – объем элюата, мл; m – навеска ПЭ, г; V_2 – объем раствора после осаждения ПЭ, л; V_3 – объем носимый на хроматограмму, мл.

Концентрацию ингибитора в ПЭ после его переработки вычисляли усреднением результатов анализа растворов, полученных после переосаждения двух образцов ПЭ из каждой партии. Отклонения от средней величины составляли не более 8%.

На рис. 6 представлена зависимость концентрации ингибитора от температуры переработки. Повышение температуры приводит к существенному уменьшению концентрации ингибитора. Однако даже при самой

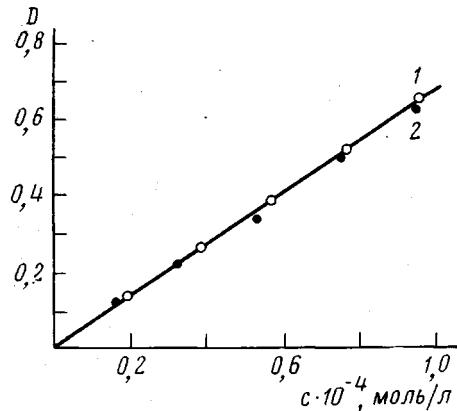


Рис. 5. Зависимость оптической плотности с $\lambda=284$ нм от концентрации раствора ингибитора:

1 – чистый ингибитор; 2 – ингибитор, экстрагированный из пятна хроматограммы

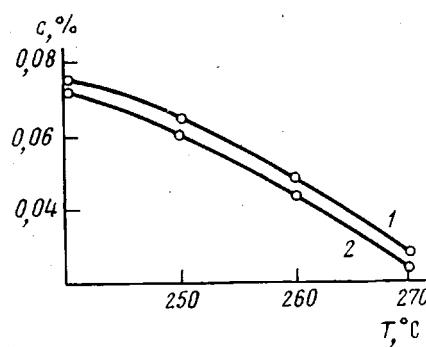


Рис. 6. Влияние температуры переработки на изменение концентрации ингибитора в ходе экструзии ПЭ. Здесь и на рис. 7: 1 – ПЭ, полученный в автоклавном, 2 – в трубчатом реакторах

низкой из исследуемых температур после переработки остается лишь 1/3 взятого ингибитора. Изменение концентрации ингибитора в ПЭНП после экструзии не зависит от способа его получения. Очевидно, небольшая разница в структуре макромолекул ПЭНП трубчатого и автоклавного производства не оказывается на кинетике происходящих радикальных реакций.

Скорость расходования ингибитора в радикальных реакциях при переработке полимеров позволяет оценить важнейшие кинетические параметры (скорость инициирования, относительные константы скорости квадратичной рекомбинации радикалов и реакции радикалов с ингибитором). На основе экспериментальных данных по кинетике расхода ингибитора в условиях экструзии попытаемся сделать вывод между двумя альтернативными вариантами: 1) концентрация ингибитора достаточно мала, так что большая часть радикалов погибает путем квадратичной рекомбинации; 2) концентрация ингибитора так велика, что практически все радикалы гибнут по реакции с ингибитором.

Предположим для упрощения, что скорость зарождения радикалов в изучаемой системе является величиной постоянной во времени. Следует иметь в виду, что время пребывания полимера в экструдере (время реакции) также зависит от температуры, поскольку в экструдере задается постоянное напряжение сдвига, и время нахождения в экструдере определяется эффективной вязкостью, которая уменьшается с температурой. Для ПЭНП энергия активации вязкого течения составляет 12 ккал/моль [4].

Тогда для первого случая можно записать следующую систему уравнений:

$$\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = w_i - k_6 [\text{RO}_2^\cdot]^2; \quad [\text{RO}_2^\cdot] = \sqrt{\frac{w_i}{k_6}}$$

$$\frac{d[\ln H]}{dt} = -k_7 [\ln H] [\text{RO}_2^\cdot] = -\frac{k_7 \sqrt{w_i}}{\sqrt{k_6}} [\ln H]$$

$$\ln [\ln H] = -\frac{k_7 \sqrt{w_i}}{\sqrt{k_6}} t + c; \quad \text{при } t=0, \quad c = \ln [\ln H_0]$$

$$\ln \frac{[\ln H_0]}{[\ln H]} = \frac{k_7 \cdot \sqrt{w_i}}{\sqrt{k_6}} t = \frac{(k_7)_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot (w_i)_0^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}} t_0 \cdot P^{\frac{E_n}{RT}}}{(k_6)_0^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}}}$$

$$\ln \ln \frac{[\ln H_0]}{[\ln H]} = (\ln K) - \frac{E_7 + 0,5E_i - E_n - 0,5E_6}{RT}$$

$$K = \frac{(k_7)_0 (w_i)_0^{1/2} t_0}{(k_6)_0^{1/2}}$$

Отсюда следует, что функция $\ln \ln \frac{[\ln H_0]}{[\ln H]} - 1/T$ должна быть прямолинейной. Как видно из рис. 7, а, соответствующая зависимость не является линейной. Для второго варианта легко показать, что скорость расхода ингибитора равна скорости инициирования в системе

$$\frac{d[\ln H]}{dt} = -k_7 [\ln H] [\text{RO}_2^\cdot]$$

$$\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = w_i - k_7 [\ln H] [\text{RO}_2^\cdot] = 0; \quad [\text{RO}_2^\cdot] = \frac{w_i}{k_7 [\ln H]}$$

$$\frac{d[\ln H]}{dt} = -w_i$$

$$[\ln H] = -w_i \cdot t + c \quad \text{при } t=0, \quad c = [\ln H_0]$$

$$[\ln H_0] - [\ln H] = (w_i)_0 e^{-\frac{E w_0}{RT}} t_0 e^{\frac{E_n}{RT}}$$

$$\lg ([\ln H_0] - [\ln H]) = \frac{E_n - E_{w_0}}{2,3RT} + (\lg w_0 + \lg t_0)$$

Как видно из рис. 7, б, в координатах уравнения Аррениуса изменение концентрации ингибитора представляет собой линейную функцию, как это следует из рассмотренной модели.

Таким образом, кинетическим методом показано, что в условиях экструзии ПЭНП интенсивно протекают радикальные реакции, в которых ингибитор расходуется с постоянной скоростью (по реакции нулевого порядка). Эффективная энергия активации расхода ингибитора при переработке, по данным рис. 7, б, равна 6 ккал/моль. Очевидно, что необходимо ввести коррекцию на изменение времени пребывания ПЭ в экструдере с повышением температуры вследствие уменьшения вязкости расплава и увеличения скорости сдвига. Учет этого явления показывает, что к полученной величине для вычисления энергии активации реакции, проводя-

щей к расходу ингибитора, должна быть прибавлена энергия активации вязкого течения — для ПЭНП ~ 12 ккал/моль. Следовательно, энергия активации механохимической реакции расхода ингибитора составит 18 ккал/моль.

В соответствии с проведенным в нашей работе анализом эта величина характеризует скорость инициирования радикалов в ПЭ при экструзии. Поскольку речь идет о термическом разрыве связи С—С — сильно эндотермическом процессе, требующем около 60 ккал/моль, или даже о термоокислительном инициировании, при котором энергия активации распада гидро-

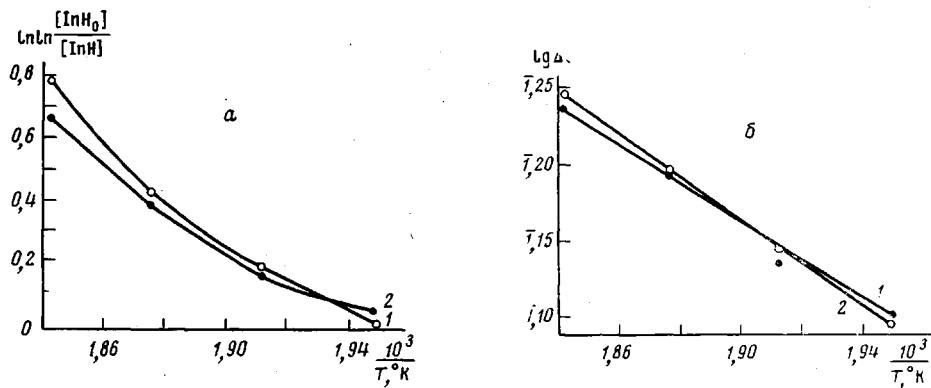


Рис. 7. Зависимость $\ln \ln \frac{[In H_0]}{[In H]}$ (а) и изменения концентрации ингибитора ($c, \%$) (б) от обратной температуры

перекиси ПЭ составляет 35 ккал/моль, то можно полагать, что значительное уменьшение энергии активации инициирования радикалов (до 18 ккал/моль) вызвано механической активацией этих реакций.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Эльдаров, В. М. Гольдберг, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 209, 411, 1973.
2. М. С. Акутин, В. Е. Гуль, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 487, 1976.
3. Л. Т. Белова, Е. Г. Любешкина, Г. С. Маркова, Ю. К. Овчинников, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A15, 2485, 1973.
4. В. М. Гольдберг, Н. Г. Паверман, М. С. Акутин, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 220, 865, 1975.
5. Н. Г. Паверман, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975.
6. A. Chijssels, H. Mieras, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1849, 1973.
7. M. Sakaguchi, H. Yamakawa, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 193, 1974.
8. H. Zaidi, Kunststoffe, 64, 171, 1974.
9. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Д. В. Курило, Высокомолек. соед., A12, 1829, 1970.
10. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
11. С. С. Юшкевич, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б58, 153, 1969.
12. R. V. Albarino, Appl. Spectroscop., 27, 46, 1973.
13. М. И. Булатов, Й. П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, «Химия», 1976.

**ON THE RADICAL REACTIONS OCCURRING
IN LOW-DENSITY POLYETHYLENE DURING EXTRUSION**

*Lavrushin F. G., Gol'dberg V. M., Akutin M. S.,
Vasilenko V. S., Paverman N. G., Dikerman D. N.*

Summary

It is shown by measurement of the inhibitor consumption that the processing of polymers is accompanied by vigorous radical reactions. A method of quantitative determination of the inhibitor in processed polymer is proposed. The kinetics of inhibitor consumption in extrusion of low-density polyethylene have been studied. The inhibitor consumption has been found to depend on the temperature of polymer processing.