ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXI 1979 № 4

УДК 541.64:532.77

ДЕСТРУКЦИЯ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Петрова Т., Добрева Д.

Исследована вискозиметрически деструкция и стабилизация растворов образцов линейного высокомолекулярного ПЭ в декалине, декане и *о*-дихлорбензоле. Степень уменьшения отношения $\eta_{уд}/c$ растворов при нагревании растет с увеличением молекулярной массы полимера. Различия в степени деструкции нестабилизированных растворов в различных растворителях связаны с их химическими свойствами и с наличием в них примесей. Установлено, что, применяя подходящие стабилизаторы, можно полностью стабилизировать растворы высокомолекулярного ПЭ в декане и декалине, по меньшей мере до достижения M_v, равного $1{,}5 \cdot 10^6$, в течение времени, необходимого для определения средних молекулярных масс и ММР.

Полиэтилен является полимером, растворяющимся в ограниченном числе растворителей и только при повышенной температуре. Это сказывается на всех методах исследования, проводимых в растворе. Особенностью таких определений является необходимость защищать растворы от термо- и окислительной деструкций. Из статистических соображений [1] известно, что более длинные молекулы в большей степени подвержены распаду по закону случая. Еще первые исследования растворов высокомолекулярных фракций линейного ПЭ в декалине [2] показали, что они настолько быстро деструктируют, что их нельзя исследовать без защиты стабилизаторами. В литературе отсутствуют данные о кинетике деструкции более высокомолекулярных образцов. Независимо от этого некоторые авторы высказывают сомнения в правильности определения средних молекулярных масс высокомолекулярного полиэтилена, (например, в работе [3]) и даже ММР более низкомолекулярных образцов [4].

Деструкцию образцов товарного ПЭ изучали обычно в условиях инициированного окисления при низких температурах или в условиях цепного вырожденно-разветвленного окисления при более высоких температурах (выше 100—120°), когда образовавшиеся гидроперекиси распадаются на радикалы. Обычно изучение проводили по скорости поглощения кислорода [5], по накоплению продуктов окисления [6], или по изменению молекулярной массы в зависимости от степени окисления [6]. Для определения средних молекулярных масс большее значение имеет постоянство определяемого параметра на протяжении всего определения. Механизм окисления имеет значение для выбора растворителей, подбора стабилизаторов и условий определения. Имеется в виду, что углеводородные растворители по разному относятся к воздействию перекисных радикалов разного происхождения (макрорадикалов или инициаторов) и поэтому могут ингибировать или катализировать окисление растворенного ПЭ. Например, хлорированные ароматические углеводороды при воздействии перекисных радикалов окисляются с образованием неактивных соединений (типа *о*-хлорфенолов) [5] и таким образом могут играть роль стабилизаторов. Другие растворители, наоборот, окисляются с образованием активных

перекисных радикалов, которые участвуют в цепном разветвлении процессов окисления ПЭ.

Цель настоящей работы — изучение влияния молекулярной массы на деструкцию растворов линейного ПЭ в разных растворителях и исследование возможности их стабилизации во время определения средних молекулярных масс и ММР. Исследовали высокомолекулярные образцы, у которых склонность к деструкции выражена более сильно. Характеристика образцов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исследуемых образцов

Образец, №	[η] (декалин, 135°), *дл/г*	Содержание ненасыщенных винильных групп на 1000 углеродных атомов *	Содержание метильных групп на 1000 углеродных атомов	Гранулометрический состав	Фракционный состав
I	14,3	0,04	0,01	0,02–0,25 *мм*	Нефракционированный узкий
II	9,3	0,05	0,03	0–1,25 *мм*	Нефракционированный широкий
III	6,0	0,06	0,04	Тонкий порошок	Нефракционированный узкий

* Во всех образцах винилиденовые и *транс*-виниленовые группы отсутствуют.

Было исследовано поведение растворов ПЭ в трех растворителях – декалине, декане и *о*-дихлорбензоле. Выбор растворителей продиктован их различным поведением при окислении и применимостью при определении средних молекулярных масс и ММР. В декалине обычно проводят измерение вязкости. *о*-Дихлорбензол используют в гель-проникающей хроматографии ПЭ. Он удобен тем, что является растворителем и для полистирола, поэтому позволяет проводить универсальную калибровку, однако он дорог и токсичен. Недавно в качестве растворителя для гель-проникающей хроматографии ПЭ был применен декан – более стабильный растворитель [7, 8]. В данной работе исследовали декалин марки ч., *о*-дихлорбензол фирмы Флука и химически чистый декан. Перед применением растворители продували азотом с содержанием кислорода не более 0,005%.

Деструкцию растворов исследовали по изменению приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ растворов в зависимости от времени τ по ходу нагревания. Навески растворяли прямо в вискозиметре при температуре определения 135±0,2°. Измерение времени истечения растворов начинали через 1 час после начала растворения. Применяли вискозиметр Уббелоде (ГДР) с диаметром капилляра 0,7 *мм*. Концентрация растворов составляла 0,06 *г/дл*.

На рис. 1 и 2 показано изменение отношения $\eta_{уд}/c$ растворов трех образцов в различных растворителях. Из рисунков видно, что нестабилизированные растворы деструктируют быстро, причем скорость уменьшения отношения $\eta_{уд}/c$ растет с увеличением молекулярной массы образцов. Во всех трех растворителях деструкция сначала идет быстро, а потом скорость уменьшения отношения $\eta_{уд}/c$ падает. Кинетические кривые изменения отношений $\eta_{уд}/c$ в отсутствие стабилизаторов можно выразить полиномом третьей степени

$$\eta_{уд}/c=b_0+b_1\tau+b_2\tau^2+b_3\tau^3, \qquad (1)$$

что позволяет найти значение $\eta_{уд}/c$ образцов, не искаженное деструкцией ($\eta_{уд}/c$ при $\tau=0$ равно b_0). Кинетические кривые аппроксимируются полиномом (1) со средним квадратичным отклонением меньше 0,1 *дл/г* и с относительной ошибкой меньше 0,5%.

Опыт показывает, что азотом невозможно защитить высокомолекулярные образцы. В этом случае, вероятно, деструкция обусловлена термостарением с образованием свободных радикалов по закону случая. Однако возможно влияние кислорода воздуха, содержащегося в порах порошков.

В целях стабилизации были применены известные промышленные стабилизаторы: неозон Д (фенил-β-нафтиламин), Ирганокс 1010 фирмы «Гайги» (эфир 4-окси-3,5-ди-трет.бутилпропионовой кислоты и пентаэритрита), Адвастаб 401 (2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол), Адвастаб PS 800 (лаурилтиодипропионат) и Адвастаб 415 (*бис*-(2-метил-5-трет.бутил-4-оксифенил)-моносульфид) фирмы «Дойче Адванс». Результаты стабилизации показаны в табл. 2. В последнем столбце для сравнения с неискаженными деструкцией значениями отношения $\eta_{уд}/c$ даны значения b_0, найденные из уравнения (1).

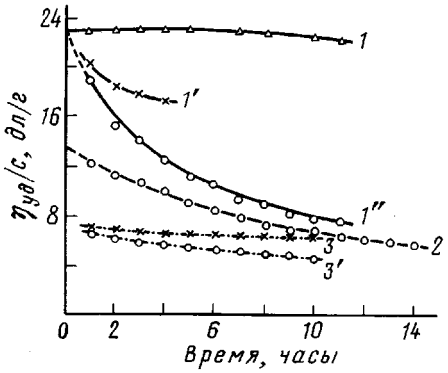

Рис. 1

Рис. 1. Зависимость отношения $\eta_{уд}/c$ от времени нагревания растворов образцов I (*1*, *1′*, *1″*), II (*2*) и III (*3*, *3′*) высокомолекулярного ПЭ в декалине без стабилизатора (*1″*, *2* и *3′*), со стабилизатором неозоном Д (*1*) и в присутствии азота (*1′*, *3*)

Рис. 2. Зависимость отношения $\eta_{уд}/c$ от времени нагревания раствора образца I (*а*) и образца II (*б*) в декалине (*1*), *о*-дихлорбензоле (*2*) и декане (*3*)

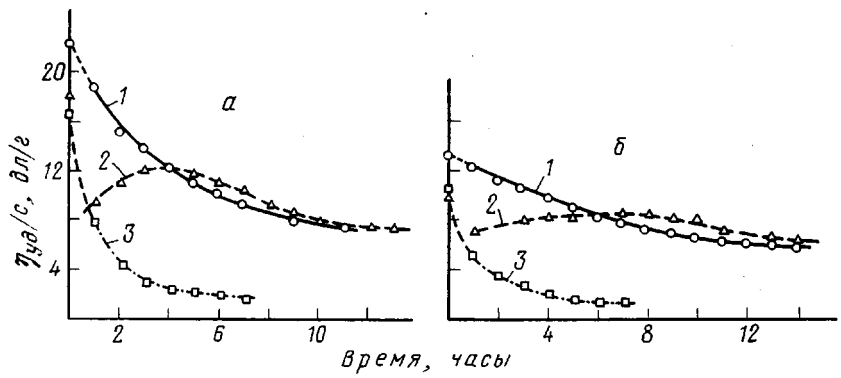

Рис. 2

Как видно, неозон Д в повышенном количестве обеспечивает постоянство отношения $\eta_{уд}/c$ растворов наиболее высокомолекулярного образца в декалине и декане в течение длительного времени. Инициированное окисление декана, являющегося низшим гомологом ПЭ, тоже хорошо ингибируется неозоном Д [7]. Для растворов высокомолекулярных образцов I и II в *о*-дихлорбензоле ни один из примененных стабилизаторов не оказался достаточно эффективным, хотя уменьшение отношения $\eta_{уд}/c$ за 12 час. не превышает 10%. Это явление связано, вероятно, со специфическим взаимодействием стабилизаторов с растворителем или его радикалами. Таким образом, подбор стабилизаторов является важной и сложной задачей. Для гель-проникающей хроматографии кроме хорошей стабилизации необходимо учитывать и взаимодействие стабилизаторов с применяемой насадкой (со стеклом или гелями).

Кроме постоянства отношения $\eta_{уд}/c$ во времени критерием хорошей стабилизации может служить сравнение коэффициента b_0 регрессионного уравнения (1) со значением отношения $\eta_{уд}/c$ стабилизированных растворов. Например, для раствора образца I в декалине наблюдается хорошее

Таблица 2

Влияние стабилизаторов на отношение $\eta_{уд}/c$ растворов высокомолекулярного ПЭ

Образец, №	Растворитель	Стабилизатор	Значения $\eta_{уд}/c$ стабилизированных растворов после нагревания в течение					b_0
			1 часа	3 час.	6 час.	9 час.	12 час.	
I	Декалин	0,3% неозона Д	23,1	23,2	23,1	22,5	Не измеряли	22,5
I	Декан	То же	16,6	16,6	16,6	Не измеряли	»	11,5
I		0,2% Ирганокс 1010	16,3	15,6	15,4	15,3	15,1	11,5
II		0,3% неозона Д	10,2	10,2	10,2	Не измеряли	Не измеряли	7,1
I	*о*-Дихлорбензол	0,3% неозона Д	18,5	17,9	17,3	16,8	16,5	Не рассчитывали
I		0,3% Адвастаб 401	16,5	16,0	15,1	14,4	13,9	То же
I		0,1% Адвастаб 415+ +0,2% Адвастаб PS 800	15,7	16,3	14,8	13,7	12,9	»
II		0,3% неозона Д	9,2	10,2	10,1	9,9	10,0	»
III		То же	4,9	4,9	4,9	5,0	4,9	»

Таблица 3

Деструкция нестабилизированных растворов образца I в различных растворителях, выраженная как отношение значения $(\eta_{уд}/c)_\tau$ к значению $\eta_{уд}/c$ в отсутствие деструкции (при $\tau=0$)

Раствор, №	Растворитель	Значение $(\eta_{уд}/c)_\tau$ $(\eta_{уд}/c)_{\tau=0}$ после нагревания в течение				
		1 часа	3 час.	6 час.	9 час.	12 час.
1	Декан	0,44	0,18	0,11	Не измеряли	Не измеряли
2	Декалин	0,82	0,60	0,46	0,35	То же
3	*о*-Дихлорбензол	Не растворился	0,67	0,60	0,45	0,39

Примечание. Значение отношения $(\eta_{уд}/c)_{\tau=0}$ принимали равным наибольшему значению $\eta_{уд}/c$ для раствора, стабилизированного неозоном Д (растворы 1 и 3), и b_0 (раствор 2).

совпадение между ними: $b_0=22,5$, $\eta_{уд}/c$ стабилизированного неозоном Д раствора составляет 23,1. Наоборот, в декане b_0 ниже (даже для образца II). Это показывает, что деструкция в декане в первые минуты идет настолько быстро, что точки, полученные через 1 час после начала растворения и позже, недостаточны для точного описания процесса вначале. К сожалению, для растворов в *о*-дихлорбензоле протекание процесса с максимумом не позволило рассчитать b_0.

Сравнение значения $\eta_{уд}/c$ нестабилизированных растворов для всех образцов со значением $\eta_{уд}/c$ стабилизированных растворов, как видно из табл. 3, показало, что в отсутствие стабилизаторов растворы в *о*-дихлорбензоле наиболее стабильны; почти такую же стабильность они имеют в декалине и наиболее нестабильны в декане. Поведение нестабилизированных растворов в *о*-дихлорбензоле легко объяснимо, ибо этот растворитель должен мало отличаться от исследованного в работе [5] хлорбензола.

Неожиданным оказалось поведение растворов в декане, который из всех исследованных растворителей должен быть наиболее стабильным [7]. Появление обратного пика в конце хроматограммы растворов ПЭ при гель-проникающем хроматографическом анализе дало основание искать при-

чину в быстром окислении декана, вернее присутствующих в нем примесей, так как используемые условия являются слишком мягкими для окисления самого декана. Газо-хроматографический анализ показал в декане наличие продуктов, кипящих примерно на 5° ниже декана, что соответствует температуре кипения большинства деценов. Наличие ненасыщенных соединений было показано спектральным анализом и по бромному числу. Окисление примесей в условиях растворения ПЭ подтверждено появлением в спектрах полос, отвечающих кислородсодержащим соединениям. При хроматографировании прогретого декана появлялся тот же пик. Таким образом, декан не является инертным из-за содержания в нем небольших количеств примесей, которые легко окисляются. При этом образуются перекисные радикалы, которые атакуют полимерные молекулы и ускоряют деструкцию. При хорошей стабилизации ускоряющий деструкцию полимера эффект подавляется. Пик окисленного декана может быть удален применением насадки с размерами пор 50—80 Å (силикагель), причем при многократной регенерации растворителя вакуумной перегонкой он полностью освобождается от окисленных примесей.

Уменьшения влияния деструкции можно добиться и принимая меры для сокращения времени растворения. Полученные данные показывают, что в декане, хотя он является термодинамически худшим растворителем, полимер растворяется быстро. Это связано с близостью их химического строения. Отсутствием подобных облегчающих набухание факторов можно объяснить медленное растворение образцов в *о*-дихлорбензоле. Медленное растворение видно по увеличению отношения $\eta_{уд}/c$ в первые часы. Это увеличение нельзя приписать процессам структурирования, так как максимальное значение отношения $\eta_{уд}/c$ нестабилизированных растворов ниже того же значения стабилизированных растворов. Быстрое растворение мелкодисперсного образца I указывает на значение размеров частиц для ускорения растворения.

Резюмируя изложенное выше, можно сказать, что экспериментально подтверждена ускоренная деструкция растворов высокомолекулярных образцов, что соответствует закономерностям, установленным для твердых и расплавленных полимеров. Однако старение растворов имеет свои особенности, связанные с наличием растворителя. В первую очередь, в зависимости от своей химической природы и чистоты растворитель может ингибировать или катализировать процесс окисления полимера. Во-вторых, для растворов характерна большая реакционная способность в отношении деструкции по сравнению с твердыми полимерами из-за большей подвижности макромолекул, находящихся в растворе. Это обусловливает возможность термического инициирования деструкции (в присутствии азота) при температурах, которые считаются низкими для осуществления этого процесса в твердых полимерах. Основным результатом проведенной работы, имеющим практическое значение, является доказательство возможности стабилизации растворов подходящими стабилизаторами, по меньшей мере до достижения $M_v=1{,}5\cdot10^6$, в течение длительного времени. Таким образом, возможность определения M_v высокомолекулярного ПЭ и его ММР с применением углеводородных растворителей не должна вызывать сомнения. Вопрос о стабилизации растворов в хлорированных растворителях остается открытым.

Институт нефтепереработки
и нефтехимии,
Бургас, Болгария

Поступила в редакцию
8 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Kuhn*, Berichte, *63*, 1503, 1930.
2. *H. Wesslau*, Makromolek. Chem., *20*, 111, 1956.
3. *A. Margolies*, SPE Journal, 1971, № 6, 44.
4. *М. П. Платонов*, Высокомолек. соед., *Б18*, 483, 1976.
5. *Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов*, Кинетика и катализ, *14*, 306, 1973.

6. *H. M. Quackenbos,* Polymer Engng Sci., *6*, 117, 1966.
7. *М. Я. Мескина, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус,* Нефтехимия, *12*, 731, 1972.
8. *В. Г. Алдошин, Б. Г. Беленький, В. В. Нестеров, Т. П. Петрова-Яламова,* Авт. свид. 538294, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 45, 163.

DEGRADATION OF HIGH-MOLECULAR LINEAR POLYETHYLENE SOLUTIONS

Petrova T., Dobreva D.

Summary

Degradation and stabilization of the solutions of the samples of linear high-molecular PE in decalin, decane and *o*-dichlorobenzene are studied by the viscosimetric method. The degree of the decrease in η/c of solutions increases with the growth of the molecular mass of polymer when heating. The distinctions in the degradation degree of nonstabilized solutions in various solvents are related with their chemical properties and the presence of admixtures herein. It has been found that by using the stabilizers, it is possible to completely stabilize the solutions of high-molecular PE in decane and decalin at least to achieve M_v equal to $1.5 \cdot 10^6$ for the time which is necessary to determine average molecular masses and MMD.