

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННЫЙ РАЗРЫВ НАПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Платонов М. П., Френкель С. Я.

Рассмотрено новое явление — изменение молекулярно-массового распределения при растворении ПЭ. Приведены экспериментальные данные свидетельствующие о разрыве связей основной цепи при растворении ПЭ в различных растворителях. Показано, что в наибольшей степени подвержены деструкции большие макромолекулы линейного ПЭ. Введение стабилизатора замедляет процесс растворения, но не гарантирует полного соответствия молекулярно-массового распределения в растворе и в конденсированном состоянии до растворения. Показана зависимость степени деструкции от площади контакта полимера с растворителем. Экспериментальные результаты обсуждены с позиции кинетической природы прочности, использовано представление о наличии в макромолекуле при растворении областей с повышенными локальными напряжениями, приведена оценка действующего локального напряжения. Даны рекомендации режимов растворения для обеспечения большого соответствия молекулярно-массового распределения полимера в конденсированном состоянии и после растворения в горячих растворителях.

Обычно физические свойства гомополимеров в конденсированном состоянии в сильной степени зависят от ММР. Для установления связи между любыми свойствами и ММР последнее, как правило, определяют в разбавленном растворе. При этом предполагают, что ММР полимера в конденсированном состоянии до растворения в точности соответствует ММР в растворе, если свойства раствора стабильны во времени.

Несмотря на то что процесс растворения полимера — чисто физический процесс, есть некоторые основания допустить, что в ходе растворения переход отдельных макромолекул в раствор может сопровождаться термофлуктуационным разрывом напряженных связей, приводящим к изменению ММР.

Известно [1], например, что термостабильность убывает с ростом ММ, и для полизопрена при комнатной температуре не могут существовать линейные макромолекулы, имеющие $M > 2 \cdot 10^7$ у.е., вследствие «накопления» колебательной энергии и энергетической флюктуации на некотором атоме цепи. При растворении полимера определяющую роль играют два фактора: температура растворения и длина цепи. В связи с тем что растворение ПЭ возможно только в горячих растворителях, можно ожидать деструкцию больших линейных макромолекул [2, 3].

Ниже представлены экспериментальные данные, свидетельствующие о частичной деструкции ПЭ именно в процессе растворения, и обсуждены причины этого явления.

Исследованы образцы ПЭ низкого давления (ПЭНД) — линейный ПЭ высокой плотности и ПЭ высокого давления (ПЭВД) — разветвленный ПЭ низкой плотности.

Образцы ПЭНД представляли собой мелкодисперсный порошок, а ПЭВД — гранулы диаметром 3–4 мм.

В качестве основной характеристики исходных образцов использовали показатель текучести расплава (ПТР), определяемый при 190° по ГОСТ 11645-65. ПТР уменьшается по мере смешения ММР в область высоких значений средних ММ.

Исследованные образцы имели следующие значения ПТР:

Образцы ПЭНД	А	Б	В	Г	Д
ПТР, г/10 мин	0,001	0,007	0,9	3,9	14,7
Образцы ПЭВД	Е	Ж	З		
ПТР, г/10 мин	0,2	2,1	6,2		

Число групп CH_3 на 100 атомов С, по данным ИК-спектроскопии, не превышало 0,05 для ПЭНД, а для образцов ПЭВД составляло 2–2,3. Плотность при 20° для образцов ПЭВД составляла 0,918–0,924, а для образцов ПЭНД – 0,940–0,950 г/см³.

В качестве растворителей использовали декан ч.д.а., декалин х.ч., α -бромнафталин х.ч. и α -хлорнафталин х.ч. Стабилизатор – иргонокс 1010.

Определяли относительное время течения раствора через капилляр вискозиметра Убеледе

$$\tau_{\text{отн}} = \tau_{12} / \tau_1,$$

где τ_{12} – время течения раствора, τ_1 – растворителя с учетом добавки стабилизатора.

Схема опыта для обнаружения деструкции полимера при растворении в растворителе с плотностью, большей или меньшей плотности полимера, изображена на рис. 1. В несколько сосудов с равным количеством растворителя помещают равное количество полимера. В различные моменты времени t из сосудов только по одному разу берут пробу с поверхности (если полимер тонет в растворителе) или со дна (если полимер плавает на поверхности растворителя) и определяют относительное время течения пробы через капилляр. Следует отметить, что при такой постановке опыта в каждую последующую пробу попадают новые макромолекулы, которые, однако, по всем признакам подобны тем, которые уже прошли испытание. Следовательно, по существу опыт адекватен случаю, когда после определения τ_{12} пробы она вновь «возвращается» в испытуемый раствор.

Ясно, что пока макромолекулы не попали в пробу, $\tau_{\text{отн}}$ равно единице (рис. 2, интервал времени I). По мере возрастания концентрации полимера в пробе $\tau_{\text{отн}}$ будет также возрастать (интервал II). Если растворение полное (все макромолекулы перешли в раствор и набухли), то $\tau_{\text{отн}}$ достигнет предела, определяемого значением исходной концентрации (рис. 2, область III).

Но если деструкция в процессе растворения протекает, можно ожидать два типа отклонений от кривой 1: проявление четкого максимума при интенсивной деструкции (рис. 2, кривая 2), наличие области плато при слабой деструкции (кривая 3).

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость $\tau_{\text{отн}}$ от времени растворения t образца А в α -бромнафталине при 160° (относительное время $\tau_{\text{отн}}$ течения пробы через капилляр определяли при 110°). Видно, что $\tau_{\text{отн}}$ сначала увеличивается, через 2 ч достигает максимума, а затем падает, что свидетельствует о деструкции макромолекул. В контрольном опыте со стабилизатором значение $\tau_{\text{отн}}$ выше, но и в этом случае деструкция ПЭ происходит.

Подобная зависимость наблюдается при растворении образца А в декане. На рис. 4 представлена зависимость $\tau_{\text{отн}}$ от времени растворения 2 мг ПЭ в 1 мл декана без стабилизатора и со стабилизатором. Из рис. 4 следует, что процесс растворения длится 4–5 ч. Присутствие стабилизатора в растворе приводит к возрастанию $\tau_{\text{отн}}$ почти в 4 раза, т. е. эффект снижения деструкции ПЭ есть, но со временем $\tau_{\text{отн}}$ падает, так как стабилизатор не предотвращает деструкцию.

Значительный интерес представляют результаты исследования растворов образца А в декане, декалине и α -бромнафталине (концентрации 2 мг/мл), которые приготавливали при 132, 147 и 160° в присутствии стабилизатора (5 мг/мл) или без него. Определяли время t , необходимое для растворения, и относительное время течения раствора $\tau_{\text{отн}}$ (при 110°).

Результаты исследования представлены в табл. 1 и 2.

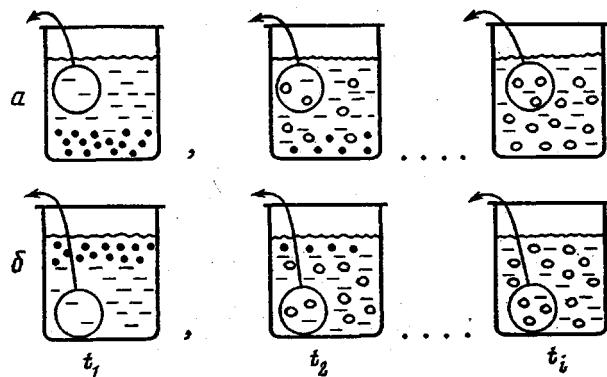


Рис. 1. Схема опыта для исследования деструкции полимеров в процессе растворения в растворителе с плотностью, меньшей (а) и большей (б) плотности полимера. Набухшие и ненабухшие макромолекулы обозначены светлыми и темными кружками соответственно. Кружки со стрелками означают извлекаемую пробу для характеристики ее относительной вязкости

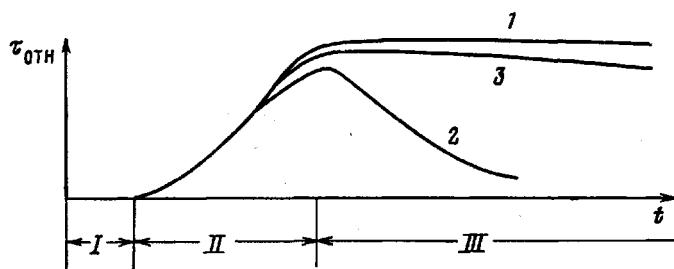


Рис. 2. Априорные зависимости относительного времени течения раствора $\tau_{\text{отн}}$ от длительности растворения t для случаев отсутствия деструкции (1), существенной (2) и слабой деструкции (3) макромолекул (I, II, III – интервалы времени)

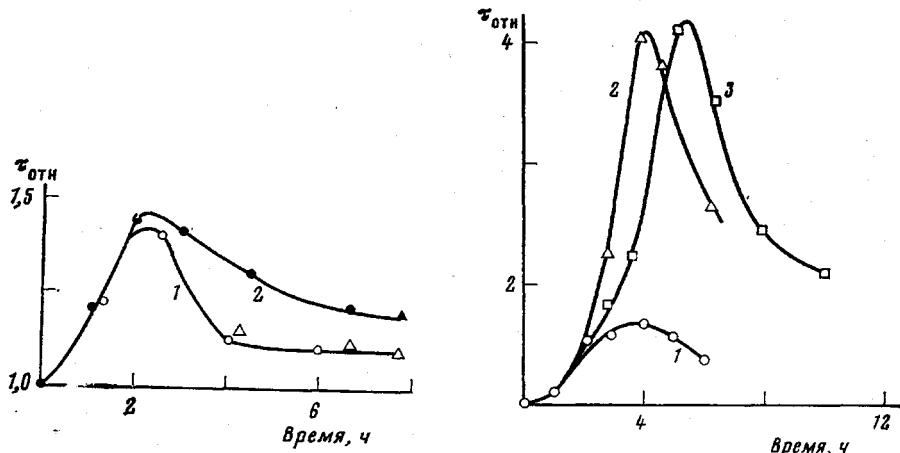


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\tau_{\text{отн}}$ пробы раствора образца А в α -бромнафталине при 110° от времени растворения при 160° без стабилизатора (1) и со стабилизатором (0,01 вес.%) (2) (треугольниками обозначены повторные опыты)

Рис. 4. Зависимость $\tau_{\text{отн}}$ от времени растворения образца А в декане без стабилизатора при 145° (1), со стабилизатором при 150° (2) и 130° (3). Значения $\tau_{\text{отн}}$ получены при 130° . Концентрация стабилизатора 2 мг/мл

Рассмотрение этих данных позволяет сделать ряд важных заключений.

1. Присутствие стабилизатора существенно тормозит растворение, причем этот эффект проявляется тем больше, чем ниже температура растворения. Так, продолжительность растворения в α -бромнафталине при

Таблица 1

Время, необходимое для растворения образца А в декане, декалине и α -бромнафталине при различных температурах

Растворитель	Время, ч		
	132°	147°	160°
Декан	3	9	2
Декан со стабилизатором	7	18	5
Декалин	8	11	6
Декалин со стабилизатором	12	12	6
α -Бромнафталин	11	16	5
α -Бромнафталин со стабилизатором	18	18	7

160° составляла 5 ч, а со стабилизатором 7 ч; при 132° без стабилизатора — 11 ч, а со стабилизатором — 18 ч.

2. Продолжительность растворения зависит от типа растворителя. В нашем случае замедленное растворение наблюдается в α -бромнафталине по сравнению с декалином и деканом.

3. Продолжительность растворения с ростом температуры не убывает монотонно, как это можно было бы априорно ожидать. В интервале тем-

Таблица 2

Относительное время течения раствора через капилляр после растворения образца А при различных температурах

Растворитель	Относительное время течения		
	132°	147°	160°
Декан	2,2	2,4	2,0
Декан со стабилизатором	10,4	12,0	9,1
Декалин	9,0	7,5	5,8
Декалин со стабилизатором	17,1	5,8	9,4
α -Бромнафталин	5,8	1,9	1,8
α -Бромнафталин со стабилизатором	15,0	3,0	2,8

ператур 140–150° растворение оказывается самым длительным. Повидимому, при растворении мелкодисперсного порошка ПЭНД проявляются два встречных эффекта: с одной стороны, с ростом температуры возрастает набухание и интенсивность растворения, а с другой стороны, в растворе происходит агрегация расплавленных частиц и уменьшение поверхности раздела между расплавом и раствором. Следствием этих двух эффектов является наличие области температур, где процесс растворения максимально замедлен.

4. Введение стабилизатора в раствор приводит к увеличению $\tau_{\text{отн}}$ (вязкость растворителя практически не меняется), если режим растворения сохраняется. Например, после растворения в декане при 160° без стабилизатора $\tau_{\text{отн}}=2,0$, а со стабилизатором — 9,1; в α -бромнафталине — 1,8 и 2,8 соответственно.

5. Введение стабилизатора не приводит к стабильному значению $\tau_{\text{отн}}$, которое оказывается зависимым от температуры и длительности растворе-

рения. Вероятно, стабилизатор расходуется со временем, причем тем интенсивнее, чем выше температура.

Контрольные опыты по определению стабильности $\tau_{\text{отн}}$ растворов образца А показывают, что абсолютные значения τ_{12} со временем уменьшаются, причем темп падения возрастает при повышении температуры. Например, в декалине $\tau_{\text{отн}}$ уменьшается на 10% при 110° через 4 ч, а при 135° — через 1 ч. Несомненно, что это обстоятельство приводит к появлению области максимума зависимости $\tau_{\text{отн}}$ от времени.

Очевидно, при растворении ПЭ одновременно существуют по крайней мере два эффекта: разрыв макромолекул в момент перехода в раствор,

Таблица 3

Значения времени истечения через капилляр растворов ПЭ
концентрации 2 мг/мл в α -бромнафталине при 135°
(Время истечения чистого растворителя 60,5 с)

Концентрация стабилизатора, мг/мл	Состояние образца	Время истечения (с) раствора образцов		
		В	Г	Д
2	Порошок	78,0	77,8	77,4
	Таблетка	77,5	77,4	77,2
	Гранула	77,0	76,7	76,5
Стабилизатора нет	Порошок	77,8	77,5	77,1
	Таблетка	77,4	77,3	77,0
	Гранула	76,9	76,5	76,2

о чем свидетельствуют экспериментальные факты существенного замедления процесса растворения и существенного увеличения области максимума $\tau_{\text{отн}}$ при введении в раствор стабилизаторов; деструкция тех макромолекул, которые перешли в раствор.

После растворения, естественно, остается лишь второй эффект, но его интенсивность со временем падает, так как число больших макромолекул, в наибольшей степени подверженных деструкции, со временем уменьшается.

Таким образом, к моменту завершения процесса растворения ПЭ мы уже имеем ММР, которое не соответствует его исходному значению.

Приведенные данные указывают на необходимость контроля и идентификации условий растворения для получения воспроизводимых данных и в то же время свидетельствуют о том, что для высокомолекулярной части ММР нет гарантии ее сохранения после растворения.

Для раствора образца Б в α -бромнафталине (концентрация 1 мг/мл) также наблюдали заметную деструкцию при растворении при 140° .

Более низкомолекулярные образцы линейного полиэтилена В, Г и Д обнаруживают стабильность раствора в течение 15 ч при 135° , но имеется небольшой максимум $\tau_{\text{отн}}$ через 2, 3 ч с момента начала растворения. Очевидно, небольшая деструкция исследованных образцов существует. Нижеследующие данные также подтверждают наличие деструкции.

Из табл. 3 следует, что после растворения порошка вязкость раствора имеет большее значение по сравнению с вязкостью раствора гранул той же концентрации; вязкость раствора таблеток ПЭ занимает промежуточное значение. Присутствие стабилизатора не оказывает существенного влияния на время истечения раствора. Полученные данные свидетельствуют о зависимости степени деструкции от площади контакта полимера с растворителем.

Образцы Е, Ж и З растворяли при 135° в декалине, декалине и α -бромнафталине со стабилизатором и без него. Оказалось, что введение стаби-

лизатора в раствор не замедляет процесс растворения ПЭВД и не изменяет относительную вязкость раствора в отличие от растворения ПЭНД. Образцы растворялись относительно быстро: через 1 ч в декане и декалине, через 2,5 ч в α -бромнафталине. Возможно, что в разветвленном ПЭ слабыми местами являются кислородсодержащие группы и имеющиеся в заметном количестве боковые ветви, но не связи С—С между метиленовыми группами цепи [4].

Для понимания причин и характера разрыва макромолекул при растворении заметим, что термофлуктуационный разрыв ненапряженной

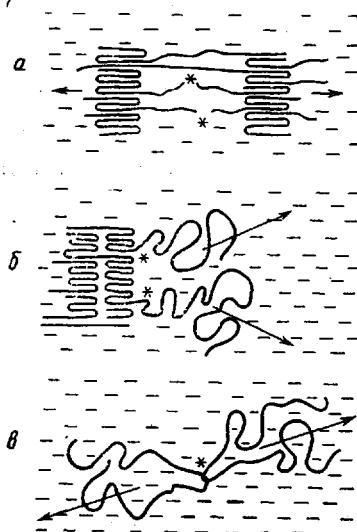


Рис. 5. Схематическое изображение напряженных связей макромолекул при растворении ПЭ и активных центров (звездочки) при набухании (а), переходе макромолекул в раствор (б), разделении макромолекул с физическими узлами (в). Стрелками обозначено направление перемещения макромолекул

связи (как возможная причина) сразу исключается, так как время τ_{cb} , которое потребуется для ожидания такого разрыва, рассчитанное по формуле

$$\tau_{cb} = \tau_0 \exp \frac{U_0}{kT}$$

при начальной энергии активации распада связи С=С $U_0 = 60$ ккал/моль, $\tau_0 = 10^{-12}$ с и 400 К во много раз превышает продолжительность процесса растворения.

Можно думать, что разрыв происходит в дефектных местах макромолекул ввиду наличия боковых разветвлений и двойных связей в цепи. Однако это предположение не является единственным и определяющим, так как, согласно экспериментальным данным, разветвленный ПЭВД подвержен деструкции при растворении в значительно меньшей степени.

Ситуация значительно облегчается, если использовать представление о наличии областей с повышенными локальными напряжениями. Схема различных моделей напряженной связи макромолекул при растворении изображена на рис. 5.

В соответствии с теорией кинетической природы прочности [5] потенциальный барьер U_0 снижается за счет растяжения связи на величину ΔU , и время жизни напряженной связи можно оценить по формуле

$$\tau_{cb} = \tau_0 \exp^{(U_0 - \Delta U)/kT}$$

Под действием растягивающей силы (из-за градиента химического потенциала) атомы разорванной связи удаляются друг от друга, и восстановление связи становится маловероятным. Разрывы связей происходят не одновременно. Некоторые связи будут разорваны вскоре после набу-

хания, другие позже, при переходе в раствор частей макромолекул и при деструкции больших макромолекул в растворе.

В предположении о линейной зависимости потенциального барьера для распада связи от действующего локального напряжения σ_a можно записать

$$\Delta U = V_a \sigma_a,$$

где $V_a \approx 3 \cdot 10^{-23}$ см³ — элементарный активационный объем [5].

Проведем грубую оценку величины σ_a , при этом будем считать, что время разрыва связи в процессе растворения в течение 1,5 ч $\tau_{cb} \approx 5 \cdot 10^4$ с. Заменяя k на газовую постоянную $R \approx 2 \cdot 10^{-3}$ ккал/(моль·град) и пересчитывая единицы объема в единицы ккал·мм²/(моль·кГ), по формуле

$$\sigma_a = \frac{1}{V_a} [U_0 - 2,3RT(\lg \tau_{cb} - \lg \tau_0)]$$

получили значение $\sigma_a = 700$ кг/мм², что значительно ниже, чем эффективная прочность связи С—С (2000 кг/мм²).

Меньшее значение σ_a вполне может быть обусловлено действием активных центров (например, O₂) в дефектных местах напряженной цепи. Введение стабилизатора блокирует активные центры и замедляет процесс растворения, снижая степень деструкции, в полном согласии с наблюдаемыми экспериментальными результатами.

Ясно также, что чем длиннее макромолекула и чем больше переплетений, тем она больше подвержена деструкции при растворении.

Рассмотренная модель качественно объясняет все полученные экспериментальные данные и предсказывает, что полимер, состоящий из низкомолекулярных или высокомолекулярных, но разветвленных макромолекул, менее предрасположен к изменению ММР в процессе растворения.

В связи с этим следует отметить, что переосажденный, высущенный и вновь растворенный линейный ПЭНД, действительно, не изменяет ММР в процессе растворения (по-видимому, процессы деструкции завершаются на стадии растворения перед переосаждением полимера из раствора).

В заключение отметим, что обнаруженное нами изменение ММР в процессе растворения — новое явление, которое может служить серьезным препятствием в получении достоверной информации о ММР на основании свойств разбавленных растворов. Это явление занимает особое место при классификации полимеров по признаку растворимости (растворимые, частично растворимые и нерастворимые полимеры) и относится к особой группе полимеров — деструктивно растворимых.

Для обеспечения большего соответствия ММР полимера в конденсированном состоянии до растворения и после растворения в горячих растворителях могут быть даны следующие общие рекомендации: полимер следует растворять при минимально возможной температуре, пусть максимально долго, но нельзя растворять быстро при высокой температуре; необходимо контролировать температуру растворения; поверхность полимера должна быть развита, агрегация частиц полимера нежелательна; при растворении полимера необходимо наличие стабилизатора, критерием действия которого является замедление процесса растворения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patat F., Engelmann M. Zur Stabilitätsgrenze von Makromolekülen.— Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1967, B, 216, S. 249.
2. Платонов М. П. О несоответствии молекулярно-массового распределения полиэтилена низкого давления до и после растворения.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 7, с. 483.
3. Платонов М. П., Шельтмайстер И. Э. Определение МВР линейного полиэтилена.— Пласт. массы, 1976, № 10, с. 70.
4. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 252.

5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
11.IV.1980

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

**THERMOFLUCTUATION RUPTURE OF STRESSED BONDS DURING
DISSOLUTION OF POLYETHYLENE**

Platonov M. P., Frenkel' S. Ya.

S u m m a r y

The new phenomenon – the change of molecular mass distribution during PE dissolution is discussed. The experimental data indicating the rupture of the bonds of the main chain during the dissolution of PE in various solvents are given. The most capacity to the degradation of large molecules of linear PE is shown. Introducing of the stabilizer retards the dissolution process, but does not provide the entire identity of MMD of PE in solution and in bulk state before dissolution. The dependence of the degree of degradation on the area of the contact of the polymer with a solvent is shown. The experimental results are discussed from the view-point of kinetic nature of the strength using the conception about an existence in a macromolecule of regions with enhanced local stress, the value of local stress is evaluated. The regimes of dissolution providing the more correspondence of MMD of a polymer in bulk state and after dissolution in hot solvents are recommended.
