

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОСАЖДЕНИЯ*Комова Н. Н., Гольдберг В. М., Акутина М. С., Лебедева Е. Д.*

Предложена методика определения ММР полипропилена методом температурного осаждения. Экспериментально установлены и теоретически обоснованы режимы проведения температурного фракционирования в θ -растворителе, вычислены константы для пересчета температурного распределения на молекулярно-массовое.

В настоящей работе предложен метод определения функции ММР полипропилена путем температурного осаждения из очень разбавленного раствора в θ -растворителе. Метод температурного осаждения представляет собой модификацию турбидиметрического метода определения ММР полимеров. Он обладает достоинством турбидиметрии — простотой аппаратуры и относительно высокой скоростью измерений, но свободен от ряда существенных недостатков — изменения объема системы [1], искажения ММР в результате захвата низкомолекулярных фракций высокомолекулярными. Процесс температурного осаждения достаточно близок к термодинамически равновесному и в значительной степени автоматизирован. Температурное фракционирование осуществляется на приборе ТОП-1 [2], опыт проводили 5–6 ч.

Выбор θ -растворителя для ПП осуществляли по аналогии с ПЭ [3, 4]. θ -растворителем служил дифениловый эфир (дифенилоксид). Однако, как известно [5], дифенилоксид кристаллизуется при 27°, и ниже этой температуры осаждение полимера невозможно. Для того чтобы поднять температуру выпадения низкомолекулярных фракций и одновременно понизить температуру кристаллизации выбранного растворителя были опробованы смеси дифенилового эфира с такими осадителями, как бутилкарбитол [6], полиэтиленгликоль, триэтиленгликоль [7], метилкарбитол [8], бутанол. Однако все перечисленные вещества при используемой концентрации ПП (10^{-4} – 10^{-2} г/дл) являлись растворителями. Таким образом, применение бинарных смесей оказалось невозможным, и далее дифениловый эфир использовали в качестве монорасторовителя.

Зависимость интенсивности рассеяния проходящего света от концентрации раствора ПП была исследована на двух образцах (с $M_w=333 \cdot 10^3$ и с $M_w=105 \cdot 10^3$). Для этих образцов были построены кривые температурного осаждения при скоростях охлаждения 0,6 и 2,5 град/мин. На рис. 1, а приведена зависимость максимального значения интенсивности светорассеяния I от концентрации с для двух образцов ПП при различных скоростях охлаждения. Кривые для различных скоростей охлаждения лежат близко. Это свидетельствует о том, что при разных скоростях охлаждения происходит выпадение частиц одинакового размера, т. е. не происходит захвата низкомолекулярных частиц более высокомолекулярными. Линейная зависимость соблюдается до концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ г/дл, которая является верхним пределом рабочих концентраций.

На рис. 1, б показаны кривые температурного распределения ПП с $M_w=333 \cdot 10^3$ при скорости охлаждения 0,6 град/мин для концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ г/дл. Соответствующие кривые совпадают. Это свидетельствует о том, что в интервале концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ г/дл температурное распределение по степени выпадения не зависит от концентрации.

Одним из основных условий метода температурного осаждения полимеров, в котором массовая фракция полимера определяется по интенсивности светорассеяния, является постоянство размера частиц эмульсии богатой полимером фазы [2]. Соблюдение этого условия доказано совпадением распределения по температурам при различных длинах волн (рис. 2).

При стабилизации анализируемого раствора в случае многократного проведения температурного осаждения с одним и тем же раствором наблюдается смещение кривых температурного распределения ПП в область более низких температур (рис. 3). Очевидно, что это — следствие деструкции ПП в условиях проведения тем-

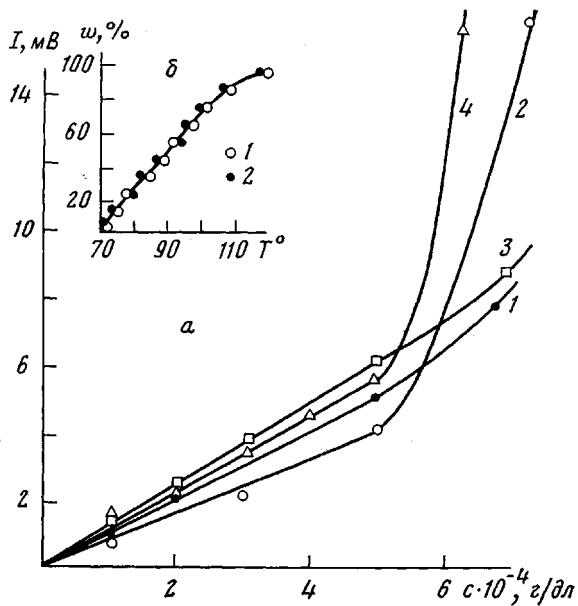


Рис. 1. Зависимость интенсивности светорассеяния раствора ПП от его концентрации (а) и кривые температурного осаждения ПП ($M_w=333 \cdot 10^3$) со скоростью 0,6 град/мин (б). а: $M_w \cdot 10^3=333$ (1, 2) и 105 (3, 4); скорость охлаждения раствора 0,6 (1, 3) и 2,5 град/мин (2, 4); б: концентрация раствора $2 \cdot 10^{-4}$ (1) и $5 \cdot 10^{-4}$ г/дл (2)

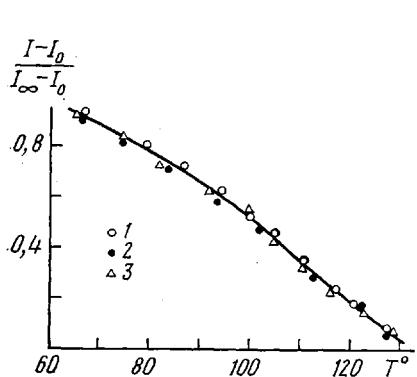


Рис. 2

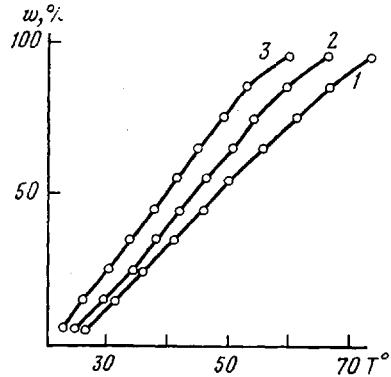


Рис. 3

Рис. 2. Кривые температурного осаждения ПП с $M_w=105 \cdot 10^3$ при длинах волн $\lambda \cdot 10^5=546$ (1), 436 (2) и 365 см (3)

Рис. 3. Кривые температурного осаждения нестабилизированного ПП: 1 – исходный образец; раствор прогрет при 100° в течение 100 (2) и 240 мин (3)

тературного фракционирования. При фракционировании полиолефинов для предотвращения деструкции используют антиоксиданты в количестве 0,1–0,5 вес.-% [7]. Стабилизаторами в данном методе служили фенольные соединения типа ионола в количестве 0,5 вес.-%. Деструктивные процессы в разбавленном стабилизированном растворе ПП не удалось обнаружить при выдержке раствора при повышенной температуре (130 – 145°) в течение времени, необходимого для проведения эксперимента (4–5 ч).

Скорость понижения температуры в процессе температурного осаждения полимеров определяется кинетикой достижения термодинамического равновесного состояния в двухфазной системе. Характеристическое время достижения термодинамического равновесия может быть оценено несколькими способами. Один из них заключается в изучении кинетики образования второй фазы. На рис. 4 показан этот процесс для полипропилена с $M_w=333 \cdot 10^3$ в координатах времени – интенсивность рассеяния светового потока. Видно, что S-образную кинетическую кривую можно аппроксимировать мономолекулярным законом и величиной времени созревания, которое определяется из отсечения полулогарифмической аноморфозы на оси абсцисс.

По аналогичному закону происходит образование второй фазы для ПЭ [9]. Однако скорости мономолекулярного процесса для ПП существенно ниже: для ПЭ врем-

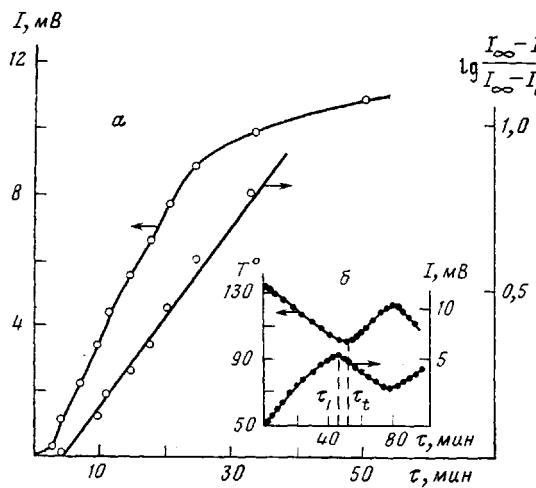


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость интенсивности светорассеяния от времени при быстром охлаждении раствора ПП (а) и изменение температуры и интенсивности светорассеяния раствора ПП во времени (б)

Рис. 5. Зависимость температуры выпадения ПП от молекулярной массы: 1 – $M_w = 333 \cdot 10^3$; 2 – $M_w = 240 \cdot 10^3$

мя полувыпадения составляет 5 мин, а для ПП – 15 мин. С другой стороны, можно полагать, что время выпадения ПП не столь велико. Замена уменьшения температуры ее ростом вызывает растворение вышавших полимерных частиц и соответствующее уменьшение интенсивности светорассеяния (рис. 4, б). Сдвиг по времени между минимумом на температурной кривой и максимумом на кривой светорассеяния составляет всего 3–4 мин. Это свидетельствует о том, что в данных условиях термодинамическое равновесие достигается быстро и кинетическими затруднениями в первом приближении можно пренебречь.

При температурном осаждении ПП в растворе дифенилового эфира плавное увеличение интенсивности светорассеяния, характеризующее количественно образование второй фазы, наблюдается до определенной температуры, зависящей от ММ полимера и его концентрации в растворе. Затем рост сигнала замедляется и переходит в резкий срыв в сторону уменьшения. Через короткий промежуток времени уменьшение сигнала сменяется его новым увеличением.

Для ПЭ резкое уменьшение сигнала интенсивности светорассеяния в конце осаждения объясняли кристаллизацией полимера в частицах эмульсии [9]. В случае ПП этот эффект не является обратимым по температуре и не может быть вызван фазовым переходом, каким является кристаллизация. Причины этого явления пока не совсем ясны и заслуживают отдельного изучения.

Однако зависимость температуры выпадения фракций ПП от их ММ после срыва сигнала светорассеяния описывается уравнением Флори с константами, полученными для высокомолекулярных фракций. Таким образом, считая, что рост интенсивности светорассеяния после его резкого уменьшения будет характеризовать дальнейшее вышадение полимера в растворе, можно расширить область определения ММ фракций ПП в сторону малых ММ с соответствующим увеличением точности измерения M_n и функции ММР полипропилена.

Константы для расчета молекулярных масс фракций ПП по температурам выпадения определяли следующим образом. ММ фракций полимера, выпадающего в растворе с понижением температуры, связаны с температурой выпадения уравнением Флори [10]

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{B}{(M_i)^{1/2}} \right),$$

где T_i , M_i – температура и молекулярная масса i -й фракции полимера; θ – температура выпадения фракции с бесконечно большой ММ; B – константа для данной системы полимер – растворитель.

Величины θ и B для ПП определяли сопоставлением в координатах уравнения Флори температур выпадения и ММ десяти фракций полимера с известным ММР в растворах с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г/дл (рис. 5). Зависимости температур выпадения от ММ фракций в координатах Флори имеют линейный характер: величина B^2 составляет 1195, θ -температура 411,5 К.

Для проверки полученных значений величин B и θ было проведено сопоставление значений средних молекулярных масс ПП, определенных вискозиметрическим

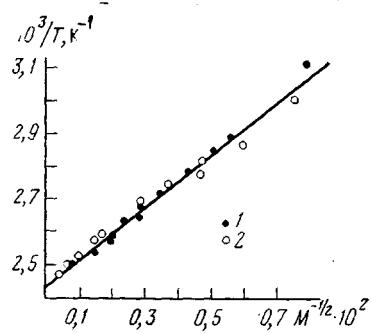


Рис. 5

**Значения средневязкостной молекулярной массы M_v , образцов III,
определенные различными методами**

Метод определения M_v	$M_v \cdot 10^3$					
	550	154,97	830	670	370	95
Вискозиметрия	554	154	774,9	749	312	89
Метод температурного осаждения	0,3	-0,48	-3,4	5,5	-8,5	-3,2
	Отклонение от среднего значения					

методом (в растворе тетралина, 135°) со значениями, рассчитанными по функции ММР, полученной методом температурного фракционирования

$$M_v = \left(\sum_{i=1}^{10} M_i^{\alpha} \right)^{1/\alpha} \cdot 0,1,$$

где $\alpha=0,74$.

Значение параметра K при расчете M_v принимали равным $1,93 \cdot 10^{-4}$ [11]. Расхождения при определении M_v двумя методами для шести образцов не превышает 10% (таблица), что служит доказательством надежности полученных значений констант.

Таким образом, предлагаемый метод температурного осаждения можно использовать для определения ММР полипропилена с достаточной степенью точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдберг В. М., Бельговский И. М., Изюмников А. Л. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 977.
2. Бельговский И. М., Гольдберг В. М., Красоткина И. А., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, т. 192, № 1, с. 121.
3. Эльдаров Э. Г., Гольдберг В. М., Панкратова Г. В., Акутин М. С. Заводск. лаб., 1974, № 3, с. 269.
4. Паверман Н. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1975, с. 270.
5. Konigsveld R., Staverman A. J. J. Polymer Sci., 1968, v. 6, № 2, p. 325.
6. Wijga P. W. O., van Schooten J., Boerma J. Macromolec. Chem., 1959, v. 36, № 1, p. 115.
7. Tung L. H. J. Polymer Sci., 1957, v. 24, № 2, p. 333.
8. Акутин М. С., Гольдберг В. М., Лаврушин Ф. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1113.
9. Гольдберг В. М., Эльдаров Э. Г. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 9, с. 686.
10. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
11. Parrini P., Sebastian F., Messia G. Macromolec. Chem., 1980, v. 38, № 3, p. 27.

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

Поступила в редакцию
10.X.1983

DETERMINATION OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYPROPYLENE BY TEMPERATURE PRECIPITATION METHOD

Komova N. N., Gol'dberg V. M., Akutin M. S., Lebedeva Ye. D.

Summary

The technique of determination of MMD of polypropylene by temperature precipitation method is proposed. The regimes of carrying out the temperature fractionation in θ -solvent have been experimentally found and theoretically grounded. The constants for recalculation of temperature distribution into molecular mass one have been calculated.