

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
В ПРОЦЕССЕ НИТРОВАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА

Кожинова И. А., Фабричная А. Л., Фахрутдинов Р. З.,
Дияров И. Н.

Процессы, приводящие к изменению структуры высокомолекулярных соединений под воздействием агрессивных сред, привлекают пристальное внимание исследователей [1, 2]. Мерой оценки происходящих при этом явлений может служить изменение ММР и полидисперсности полимеров. Для исследования ММР широко используют в настоящее время метод ГПХ. В литературе накоплено большое количество экспериментальных данных по вопросу исследования ММР полиэтиленов методом ГПХ [3–5], однако все они относятся к образцам высокомолекулярного ПЭ. Представляло интерес рассмотреть изменение молекулярно-массовых характеристик низкомолекулярных полиэтиленов (НМПЭ) в процессе модификации их азотной кислотой, а также установить влияние предварительного окисления на изменение ММР в результате нитрования.

Образцы НМПЭ представляли собой отходы производства ПЭ с различной плотностью: образец А ($d=0,908 \text{ г}/\text{см}^3$), образец Б – ($d=0,845 \text{ г}/\text{см}^3$). Окисление проводили кислородом воздуха в пенном режиме при 140° . Процесс нитрования азотной кислотой различной концентрации (60–98 вес.%) проводили в расплаве при 80° в течение 3 ч при интенсивном перемешивании.

ГПХ-анализ образцов НМПЭ проводили на хроматографе «Вотерс» в ТГФ при 25° на колонках, заполненных стирогелем с名义альным размером пор 25, 50, $3 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^4$ нм. Детектор – дифференциальный рефрактометр. Скорость потока растворителя 1 мл/мин, концентрация проб 0,3 об.%. Калибровку хроматографа проводили по ПС-стандартам и узкодисперсным ПЭГ с использованием принципа универсальной калибровки (рис. 1). На рис. 2 приведены типичные хроматограммы образцов НМПЭ. Экспериментальные данные обрабатывали на ЭВМ с учетом погрешности, вносимой приборным уширением.

Результаты анализа исходного НМПЭ и продуктов его модификации представлены в таблице. Интегральные кривые ММР приведены на рис. 3.

Ранее нами было установлено, что процессы нитрования НМПЭ азотной кислотой концентрации выше 60 вес.% сопровождаются процессами окисления с образованием групп COOH, CO, COOR, которые образуются также и при окислении образцов ПЭ кислородом воздуха [6]. Но принимая во внимание различие процессов собственно окисления и окисления при нитровании, возможно образование продуктов с различной молекулярной структурой, что и было подтверждено анализом ММР полученных продуктов.

Из данных ГПХ видно, что окисление образцов А кислородом воздуха приводит к заметному увеличению \bar{M}_w и некоторому уменьшению \bar{M}_n , степень полидисперсности возрастает при этом в 3 раза; последнее объясняется интенсивным процессом спшивания молекул олигомера, сопровождающим процесс незначительной деструкции, аналогично отмеченному в работе [7]. Интересно отметить, что кроме различия в средне-молекулярных характеристиках это видно и по форме хроматограмм: происходит смещение бимодальности кривой из низкомолекулярной области в область высоких ММ (рис. 2, а). Последующее нитрование концентрированной азотной кислотой окисленного образца приводит к его интенсивной деструкции (образец 6), причем величина средних ММ становится значительно меньше, чем у исходного образца 1. Непосредственное нитрование концентрированной азотной кислотой исходного ПЭ (образец 4) вызывает не столь существенное изменение молекулярно-массовых характеристик, а снижение концентрации кислоты до 70 вес.% (образец 2) при-

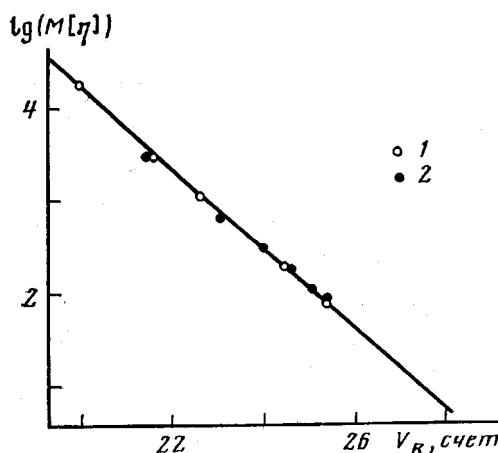


Рис. 1. Универсальная калибровочная зависимость удерживаемых объемов ПС (1) и ПЭГ (2) в ТГФ.

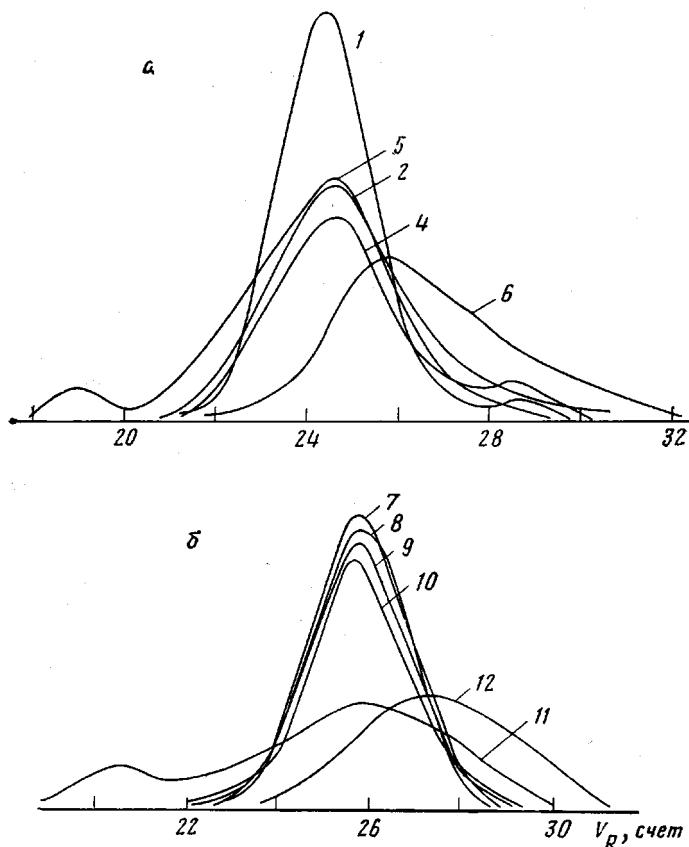


Рис. 2. Хроматограммы модифицированных образцов ПЭ А (а) и Б (б). Здесь и на рис. 3 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

водит к образованию продуктов с полидисперсностью, близкой к полидисперсности исходного НМПЭ.

Аналогичные исследования образца Б, имеющего меньшую плотность, показали, что его окисление кислородом приводит к появлению бимодальности кривой в высокомолекулярной области за счет интенсивного сши-

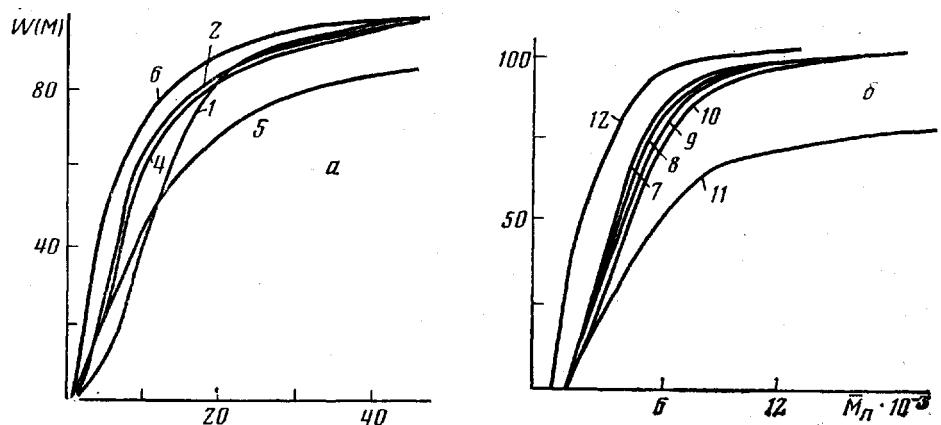


Рис. 3. Интегральные кривые ММР модифицированных образцов ПЭ А (а) и Б (б)

вания макромолекул (рис. 2, б). В результате выгорания высокомолекулярного плеча, вызванного последующим нитрованием (образец 12), происходит смещение максимума кривой ММР и значительное уменьшение средних ММ, причем значения их становятся меньше, чем у исходного образца 7, как это наблюдалось ранее и для образца А. Следует отметить, что обработка азотной кислотой неокисленного образца Б не вызывает деструкции, что подтверждается практической неизменностью его молекулярных характеристик (образец 8). Повышение концентрации кислоты способствует протеканию процессов сшивания, что подтверждается незначительным увеличением средних ММ с сохранением той же степени полидисперсности.

Интегральные кривые ММР исследованных образцов ПЭ (рис. 3) демонстрируют вклад процессов деструкции и сшивания в изменение молекулярной структуры олигомеров в зависимости от условий модификации.

Таким образом, установлено, что процесс сшивания протекает при кислородном окислении НМПЭ интенсивнее, чем при нитровании его азотной кислотой. Процесс нитрования азотной кислотой различной концентрации сопровождается одновременным протеканием сшивания и деструкции олигомерных молекул с незначительным преобладанием деструкции. Предварительное введение кислородсодержащих групп существенно увеличивает вклад процессов деструкции при нитровании

Изменение молекулярно-массового распределения НМПЭ в процессе кислородного окисления и нитрования азотной кислотой

Марка ПЭ	Образец, №	Окисление, ч	Нитрование HNO_3 , вес. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
А	1	—	—	13 400	8328	1,61
	2	—	70	11 230	5787	1,94
	3	—	80	—	—	—
	4	—	98	12 940	5283	2,45
	5	5	—	29 870	6269	4,76
	6	5	98	8 630	2640	3,26
Б	7	—	—	4 350	3062	1,42
	8	—	60	4 740	3264	1,44
	9	—	74	4 639	3173	1,46
	10	—	88	5 732	3962	1,44
	11	5	—	22 687	3595	6,31
	12	5	60	2 349	1250	1,88

и приводит к резкому уменьшению средних ММ. Установлено, что тенденция к деструкции при модификации НМПЭ азотной кислотой усиливается с ростом длины олигомерных молекул исходных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинов Н. Н., Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 12, с. 917.
2. Гарун Я. Е., Турчин Г. В., Главати О. А., Лабуза И. В. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 368.
3. Prechner R., Panaris R., Benoit H. Makromolek. Chem., 1972, B, 156, p. 39.
4. Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
5. Будтов В. П., Поляков З. Н., Гутин Б. Л., Беляев В. М., Пономарева Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1212.
6. Фахрутдинов Р. З., Кожинова И. А., Солодова Н. Л., Халилов Ф. У. В кн.: Химическая технология переработки нефти и газа. Казань: КХТИ, 1984, с. 41.
7. Бальтенас Р. А., Бальтене Я. Ю., Кевялайнес З. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1466.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20.XII.1984

УДК 532.72:541.64

ДИФФУЗИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИАМИДЕ ПА-12

Разумовский Л. П., Арцис М. И., Заиков Г. Е.

Данная работа — продолжение проводившихся ранее исследований диффузии органических веществ в полиамиде ПА-12. Выбор системы ПА-12 — изо-пропанол был продиктован следующими соображениями. Изучение диффузии воды, метанола, этанола в ПА-12 [1] показало, что зависимость нулевого коэффициента диффузии D^0 от размеров диффундирующих молекул подчиняется уравнению [2]

$$D^0 = \frac{D_1}{\sigma^\gamma (n+1-p)^\gamma (n+1)}, \quad (1)$$

которое при $p=0$ принимает вид

$$D^0 = \frac{D_1}{(n+1)^{\gamma+1}}, \quad (2)$$

где D_1 — коэффициент диффузии первого члена гомологического ряда (воды), равный $4 \cdot 10^{-9}$ см²/с [1]; γ — постоянная системы, равная 1,85; n — количество $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ -групп в молекуле; p — число разветвлений в молекуле; σ — относительное увеличение площади поперечного сечения при наличии у молекулы боковых групп; для изо-спиртов $\sigma=1,75$ [3].

Представляло интерес выяснить справедливость уравнения (1) для оценки D^0 спиртов изо-строения в ПА-12. Кроме того, определив значения доступности f , растворимости S , коэффициентов диффузии изо-пропанола в ПА-12, можно сопоставить их с аналогичными данными для ацетона [4]. Молекулы изо-пропанола и ацетона полярны, имеют примерно одинаковые объем и вес, но содержат разные по характеру функциональные группы (таблица). Наконец, на системе ПА-12 — изо-пропанол — ацетон удобно исследовать влияние одной из компонент диффундирующей среды на сорбционно-диффузионные свойства другой, а затем сопоставить эти результаты с данными, полученными для системы ПА-12 — $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ [5].