

УДК 541.64:532.132:542.943

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ОКИСЛЕНИЮ В РАСПЛАВЕ

© 2003 г. В. Г. Куличихин\*, Е. К. Борисенкова\*, Е. П. Плотникова\*,  
Г. Б. Васильев\*, С. В. Котомин\*, J. Merrick-Mack\*\*, N. O'Reilly\*\*

\* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

\*\* Lyondell Technology Center  
P.O.Box 2917, Alvin, Texas 77512, USA

Поступила в редакцию 14.01.2003 г.  
Принята в печать 13.03.2003 г.

Исследованы реологические свойства ПЭВП, подвергнутые обработке кислородом или перекисью в расплаве. Измерения показали, что вследствие окисления увеличивается сдвиговая и продольная вязкость, возникает гистерезис кривых течения (тиксотропия) в области низких скоростей сдвига, а также возрастают разрывная деформация при одноосном растяжении и прочность расплава. Эти эффекты наблюдаются только при высоких температурах ( $T > 170^{\circ}\text{C}$ ). Данные ИК-спектроскопии и ГПХ позволяют предположить, что в результате подобной обработки расплавов ПЭ в цепях образуются реакционные центры, приводящие к возникновению редких длинноцепочечных ответвлений. Наличие разветвленных структур повышает сопротивление расплава деформации растяжения и способствует улучшению перерабатываемости и качества изделий, формуемых методом раздува.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных реологическим свойствам ПЭ, до сих пор сохраняется большой интерес к данной проблеме, особенно в аспекте связи реологических свойств и особенностей строения макромолекул. С этой точки зрения особый интерес вызывают исследования влияния ММР и разветвленности макромолекул на реологическое поведение полимера, а также разделение вкладов двух указанных факторов. Как правило, такие работы проводились на сериях специально синтезированных образцов с регулярно изменяющимися макромолекулярными характеристиками. Не претендую на подробный литературный обзор, упомянем только несколько основных работ.

В работе [1] были синтезированы линейные и разветвленные образцы с одинаковыми  $M_w$ ,  $M_n$  и ММР, и путем их смешения были приготовлены объекты исследования с контролируемой степенью разветвленности. Основной результат заключался в том, что увеличение степени разветвленности макромолекул приводит к снижению вязкости и упругости расплавов. Кроме того, для

разветвленных образцов наступление неньютоновского режима течения происходит при более низких напряжениях сдвига. Поскольку размеры макромолекулярного клубка уменьшаются с увеличением числа коротких ответвлений [2], подобные результаты можно было ожидать априори.

Kraus и Groover [3] исследовали влияние длины ответвлений на вязкостные свойства ПБ. Они показали, что при достаточно малых значениях  $M_w$  и коротких ответвленах вязкость разветвленного полимера ниже, чем линейного с той же величиной  $M_w$ . С увеличением  $M_w$  и длины ответвлений вязкость  $\eta$  расплавов разветвленных образцов становилась намного выше, чем линейных, и зависимость  $\lg \eta = f(\lg M_w)$  становилась нелинейной с тангенсом угла наклона начального участка, существенно превышающим традиционную величину 3.4.

На основании исследования реологических свойств линейного ПЭ и сополимеров этилена с  $\alpha$ -бутиленом с различным ММР было показано [4], что ММР оказывает более сильное влияние на вязкость, чем короткие ответвления. Так, присутствие этильных ответвлений практически не вли-

E-mail: klch@ips.ac.ru (Куличихин Валерий Григорьевич).

яло на вязкость при постоянном значении ММР. При постоянной  $M_w$  расширение ММР приводило к снижению вязкости, тогда как при  $M_z = \text{const}$  расширение ММР способствовало росту вязкости. По мнению авторов, величина вязкости контролируется не  $M_w$ , а более высоким усредняющим моментом —  $M_z$ .

Linster и Meissner [5], сопоставляя реологические и структурные данные, пришли к выводу, что именно присутствие малых количеств очень длинных макромолекул, а не наличие коротких ответвлений, обусловливают упрочнение расплавов линейных ПЭ при растяжении.

Попытка связать реологию растяжения с технологическим поведением полиолефинов была предпринята в работе [6]. Авторы предложили критерии, выполнение которых приводит к хорошей перерабатываемости материалов: высокая продольная вязкость при низкой скорости растяжения, постоянный рост вязкости в процессе растяжения и способность развивать высокие деформации при высоких скоростях растяжения. Анализ данных для образцов, проявляющих различное поведение при переработке методом раздува, показал, что их свойства при сдвиговом деформировании одинаковы, однако поведение этих образцов при растяжении было существенно различным. Присутствие в образцах малых количеств высокомолекулярных фракций способствовало развитию высоких продольных деформаций без их разрушения.

Совместное влияние ММР и разветвленности на реологические свойства полиолефинов при растяжении было исследовано в работе [7]. Основной результат состоял в утверждении, что наличие длинных ответвлений сильнее способствует проявлению эффекта упрочнения расплава, чем изменение ММР. В недавних теоретических работах [8] этот результат получил обоснование с позиции рассмотрения напряжения, возникающего при вытягивании цепи, которое сопровождается уменьшением диаметра виртуальной трубы. Для линейных и разветвленных цепей процесс протекает с различной интенсивностью.

Из сказанного выше становится ясно, что до настоящего времени невозможно четко разделить влияние ММР и разветвленности на реологические свойства полимеров. Мы попытаемся сделать это, используя несколько серий ПЭ, под-

вергнутых специфической термоокислительной обработке. Обработка заключалась во введении в расплавы ПЭВП, синтезированных на катализаторах Циглера–Натта, при высоких температурах и скоростях сдвига таких окислителей, как воздух, кислород и пероксид. В результате может изменяться строение цепей ПЭВП, тогда как ММР остается практически неизменным. О примерном постоянстве  $M_w$  и ММР полимеров, подвергнутых такой обработке, свидетельствуют данные патентной литературы [9]. Из исходных и окисленных образцов методом раздува были получены тонкостенные изделия (главным образом бутылки) и проанализировано их качество.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали три серии ПЭВП, синтезированных в соответствии с работой [9]. Полимеры характеризовали индексом расплава (при 190°C) при двух различных нагрузках (ИР<sub>2</sub> (2.16 кг) и ИР<sub>20</sub> (21.6 кг)) и их соотношением, которое отражало степень аномалии вязкости. Первая серия (табл. 1) включала исходный полимер, образцы, обработанные кислородом при различных температурах, а также образцы, обработанные кислородом в присутствии антиоксиданта (Irganox 1076), введенного на различных стадиях процесса.

Вторая серия состояла из исходного полимера и образцов, обработанных различным количеством перекиси в условиях, не исключающих доступ воздуха. Это давало возможность для дополнительного протекания окислительных процессов за счет кислорода воздуха.

В третьей серии сгруппированы образцы, обработанные различным количеством перекиси без доступа воздуха. В эту серию входили также образцы материала из готовых изделий (бутылок).

В каждой серии интенсивность обработки образцов возрастала с увеличением его номера. При этом качество изделия (с точки зрения равномерности толщины стенок, наличия облоя и т.д.) улучшалось. Суммарным показателем, отражающим качество, являлся вес бутылок, который закономерно снижался с ростом интенсивности обработки.

В работе использовали ряд реологических методов, таких как плоскопараллельное сжатие, ро-

Таблица 1. Объекты исследования

Образец	Условия получения	ИР <sub>2</sub> , г/мин	ИР <sub>20</sub> /ИР <sub>2</sub>	Вес бутылки, г
I-1	Без обработки	0.057	76	119.8
I-2	Кислород, $T = 196^\circ\text{C}$	0.050	81	118.8
I-3	Кислород, $T = 199^\circ\text{C}$	0.047	85	117.5
I-4	Кислород, $T = 202^\circ\text{C}$	0.045	88	116.1
I-5	Кислород, $T = 210^\circ\text{C}$	0.031	110	109.9
I-5a	Образец I-5, антиоксидант нанесен на поверхность гранул	—	—	—
I-5b	Образец I-5, антиоксидант введен в расплав	—	—	—
II-1	Без обработки	0.058	74	122.5
II-2	Перекись, 10 мол. % с доступом воздуха	0.027	121	114.8
II-3	Перекись, 20 мол. % с доступом воздуха	0.020	142	110.9
III-1	Перекись, 10 мол. % без доступа воздуха	0.031	121	—
III-2	Перекись, 15 мол. % без доступа воздуха	0.031	122	—
III-3	Бутылка из образца III-1	—	—	—
III-4	Бутылка из образца III-2	—	—	—

тационная и капиллярная вискозиметрия, а также одноосное растяжение расплавов.

Участки кривых течения в области низких скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  были измерены методом плоскопараллельного сжатия на линейном дилатометре ДТМД [10]. Метод заключается в сдавливании исследуемого образца между двумя плоскопараллельными дисками с постоянным усилием  $F$  и регистрации изменения величины зазора (толщины слоя образца) во времени, т.е.  $h(t)$ . Для жидкостей, подчиняющихся степенному закону течения, соотношение между действующей силой и вязкостью определяется уравнением Стефана–Скотта [11]

$$F = \left( \frac{\pi \eta R^{n+1}}{n+3} \right) \left( \frac{2n+1}{2n} \right)^n - \frac{(-dh/dt)}{h^{2n+1}}, \quad (1)$$

где  $h$  – величина зазора между дисками,  $R$  – радиус верхнего диска,  $t$  – время,  $n$  – показатель степени в степенном законе течения.

Для построения кривой течения принимали, что расплав ПЭ является “степенной” жидкостью, и по зависимости  $\lg(-dh/dt) = f(\lg h)$  определяли показатель степени  $n$ . Величины напряжения сдвига  $\tau$  и скорости сдвига рассчитывали согласно уравнениям

$$\tau = \frac{n+R}{2} \frac{hF}{\pi R^3} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2n+1}{n} \frac{(-dh/dt)R}{h^2} \quad (3)$$

Основными допущениями для приведенной схемы расчетов деформации сжатия являются пренебрежение инерционными эффектами и упругостью расплава. В работе [12] предложен эмпирический критерий для исключения из экспериментальных данных временного интервала, для которого существенное значение имеет эластичность жидкости:  $\theta \dot{\gamma} \leq 40$  ( $\theta$  – время релаксации), которому мы и следовали при проведении экспериментов.

Реологические свойства расплавов ПЭВП при низких  $\dot{\gamma}$  были исследованы также с помощью ротационного реометра – ПИРСП-2 [13] с рабочим узлом конус–плоскость. Прибор работает в режиме задания постоянной скорости сдвига и измерения крутящего момента, который является мерой касательных напряжений. Измерения проводили в диапазоне скоростей сдвига  $10^{-4}$ – $10^2$  с<sup>-1</sup> при 150, 170 и  $190^\circ\text{C}$ , соответствующих температурному интервалу переработки ПЭ. Для устранения влияния температурно-временной предыстории все образцы предварительно гомогенизировали при  $\dot{\gamma} = 0.36$  с<sup>-1</sup> в течение 5 мин. После определенного “отдыха” напряжения сдвига измеряли в прямом (от низких  $\dot{\gamma}$  к высоким) и об-

ратном (от высоких  $\dot{\gamma}$  к низким) направлениях с последующим построением кривых течения.

Для получения реологических характеристик при высоких скоростях сдвига использовали капиллярный микровискозиметр МВ-3М [14] с капиллярами длиной  $L = 20$  и  $30$  мм и диаметром  $D = 1.0$  и  $2.0$  мм при тех же температурах ( $150$  и  $190^\circ\text{C}$ ).

Для изучения реологических свойств расплавов полимеров при одноосном растяжении был применен модифицированный вискозиметр растяжения ВРПН, сконструированный и изготовленный в СКБ ИНХС РАН. В данном варианте метода измеряли длину образца во времени под действием постоянной нагрузки (режим  $F = \text{const}$ ). Вес груза рассчитывали исходя из задаваемого начального напряжения  $\sigma_0$ . Растяжение проводили при трех начальных напряжениях  $\lg \sigma_0 = 3.4$ ,  $3.5$  и  $3.6$  Па. Образцы для исследований получали на капиллярном микровискозиметре МВ-3М, продавливая расплав полимера через капилляр  $L = 30$  мм и  $D = 3$  мм при  $170^\circ\text{C}$  под давлением  $\sim 10^4$  Па. Для подготовки образцов к растяжению их концы заплавляли в металлические колпачки, которые заправляли в зажимы реометра растяжения. Длина прямолинейного участка образцов составляла  $30 \pm 2$  мм. Испытания проводили при  $150^\circ\text{C}$ . В качестве термостатирующей жидкости использовали силиконовое масло. Результаты эксперимента представлены в виде деформационных кривых, т.е. зависимостей деформации по Генки  $\varepsilon$  от времени  $t$ .

Скорость деформации  $\dot{\varepsilon}$  рассчитывали по прямолинейному участку кривой  $\varepsilon(t)$ .

Величину эффективной продольной вязкости  $\lambda$  (без разделения деформации на упругую и пластическую составляющие) находили по формуле

$$\lambda = \sigma_i / \dot{\varepsilon},$$

где  $\sigma_i$  – напряжение в текущий момент времени.

Молекулярные характеристики исходных и обработанных образцов ПЭ определяли методом ГПХ при  $145^\circ\text{C}$  на хроматографе "Waters 150C", оснащенном высокотемпературной колонкой (и-стирогель). Использовали разбавленные растворы ПЭ (0.04%) в *o*-хлорбензоле. Растворы готов-

или при  $160^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. В качестве стабилизатора использовали Irganox 1076.

ИК-спектроскопические исследования проводили при комнатной температуре на спектрофотометре "Specord IR-70" (ГДР).

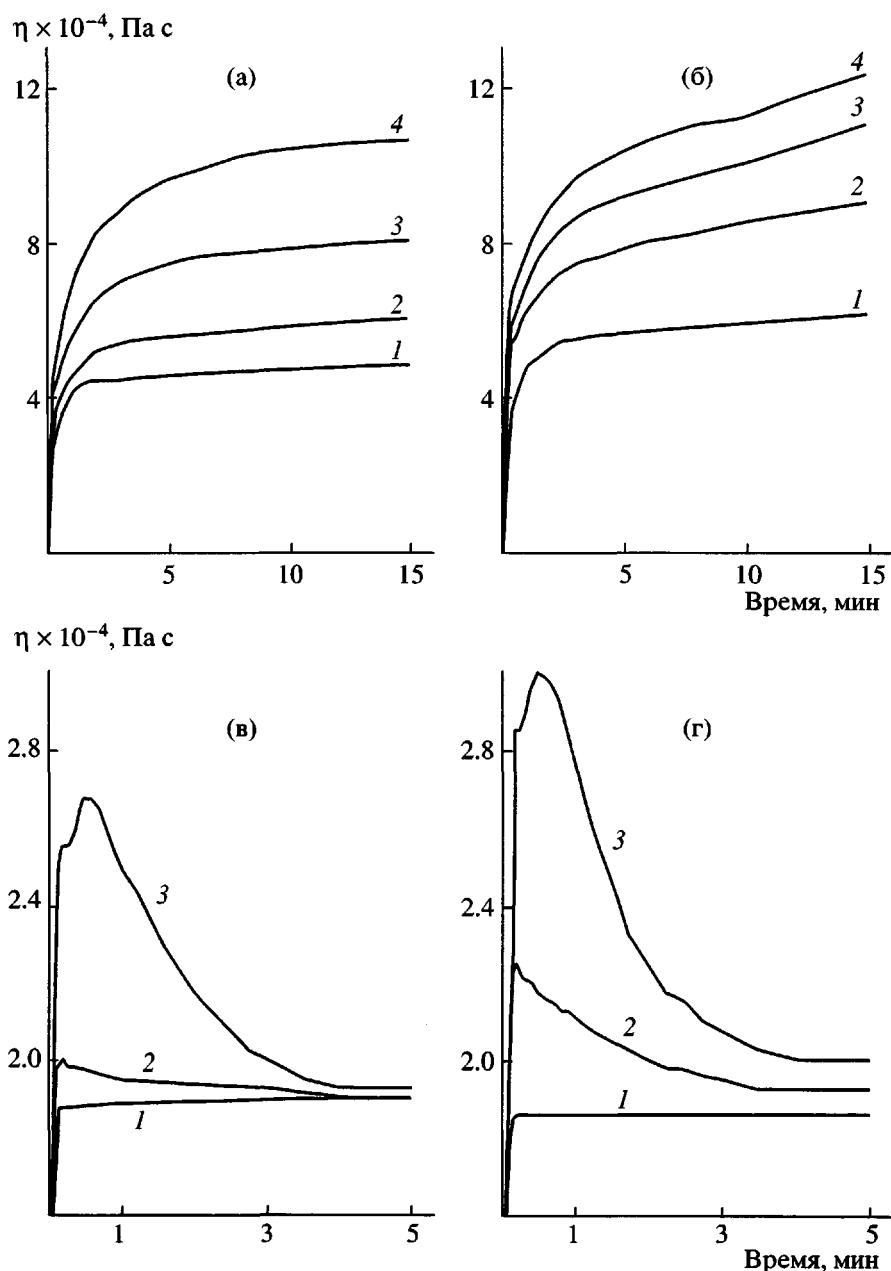
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Переходные режимы*

Исходные и обработанные окислителями образцы были реологически стабильны при низкой температуре ( $150^\circ\text{C}$ ), но нестабильны при высоких температурах ( $> 170^\circ\text{C}$ ), при которых вязкость монотонно возрастала во времени. Скорость роста вязкости зависела от способа и интенсивности обработки образца. Соответствующие зависимости  $\eta(t)$  при переходе от состояния покоя к установившемуся сдвиговому течению для образцов I-1 и I-5 (предельные случаи кислородной серии) при скорости сдвига  $0.01$  и  $0.36 \text{ c}^{-1}$  представлены на рис. 1. Сопоставление данных для исходного и окисленного образцов при низкой  $\dot{\gamma}$  показывает, что для последнего повышение вязкости во времени выражено более ярко, особенно с увеличением времени пребывания образца в узле после гомогенизации. При высоких  $\dot{\gamma}$  эффект роста вязкости на установившемся режиме течения практически исчезает для обоих образцов. Наличие максимума на кривых свидетельствует о возникновении структурных образований в расплаве, которые разрушаются в процессе деформирования, и вязкость становится практически постоянной. Вязкость обработанного образца в обоих случаях выше, чем исходного. Образцы второй серии ведут себя аналогичным образом.

Так как расплавы ПЭ реологически нестабильны в области низких  $\dot{\gamma}$ , линейный участок кривой  $\tau = f(t)$  экстраполировали к  $t = 0$  и принимали точку пересечения с осью ординат за исключительную величину  $\tau$  при данной  $\dot{\gamma}$ , затем использовали эти величины для расчета вязкости.

Предположим, что при полимеризации на катализаторах Циглера–Натта в цепях ПЭ возможно образование ненасыщенных или окисленных связей (реакционных центров), а в случае, когда полимерный расплав обработан окислителем, количество таких центров значительно возрастает.



**Рис. 1.** Зависимость вязкости от времени деформирования при  $\dot{\gamma} = 0.01$  (а, б) и  $0.36 \text{ c}^{-1}$  (в, г) для образцов I-1 (а, в) и I-5 (б, г). Время термостатирования 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 мин (4) для  $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ c}^{-1}$  и 0 (1), 15 (2), 40 мин (3) для  $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ c}^{-1}$ .  $T = 190^\circ\text{C}$ .

Часть из них способствует образованию разветвлений уже при обработке расплава, что вызывает повышение вязкости. Другая часть консервируется при охлаждении, но способна вновь реагировать при последующем нагревании, приводя к постоянному росту  $\tau$  при низких скоростях сдвига (рис. 1б).

Необратимые изменения структуры полимера, вызванные обработкой, подтверждаются экс-

perimentами по релаксации напряжений после установившегося течения при  $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ c}^{-1}$  (рис. 2). Было обнаружено, что напряжение релаксирует намного медленнее в обработанных образцах, чем в исходных. Более того, в результате интенсивной термоокислительной обработки в расплаве возникает предел текучести и напряжение не релаксирует до нуля. Это указывает на возможность частичной сшивки ПЭ в процессе окисле-

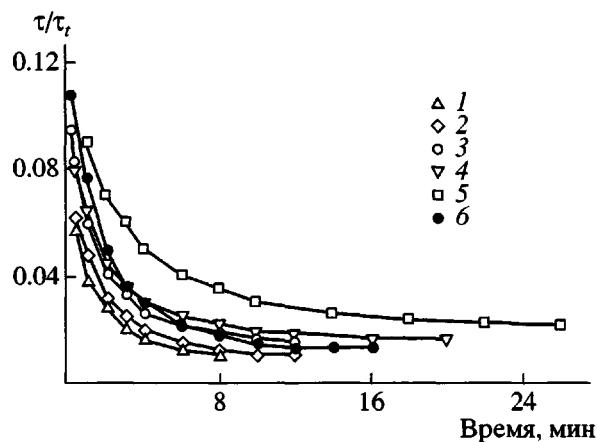


Рис. 2. Релаксационные кривые исходных I-1 (1), II-1 (2) и окисленных I-5 (3), II-2 (4), III-2 (5), III-3 (6) ПЭ после деформирования с  $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ с}^{-1}$ .

ния. Релаксационные кривые для необработанных образцов практически совпадают, тогда как времена релаксации и уровни остаточных напряжений в обработанных расплавах изменяются в следующем порядке: II-3 > III-2 > I-5 > II-2 и далее все остальные образцы серии I.

#### Установившееся сдвиговое течение

В зависимости от условий подготовки и деформирования образцов на кривой  $\eta = f(\tau)$  при низких  $\dot{\gamma}$  можно получить три различные ветви. Эти ветви схематически показаны на рис. 3. Сразу после загрузки и термостатирования реализуется ветвь псевдоинуюновского течения 1. После гомогенизации при  $\dot{\gamma} = 0.36 \text{ с}^{-1}$  и отдыха в течение 20 мин реализуется структурная ветвь 2. Если после измерения кривой течения обычным путем (от низких  $\dot{\gamma}$  к высоким) повторить эксперимент в обратном направлении (от высоких  $\dot{\gamma}$  к низким), получим новую ветвь 3, которая по своему виду соответствует вязкопластичным системам. Для всех серий образцов с увеличением интенсивности обработки расхождение между ветвями 2 и 3 ("вилка") растет и смещается в сторону высоких напряжений сдвига. Так как ветвь 1 не очень хорошо воспроизводилась, всегда использовали гомогенизацию, а величина "вилки" между ветвями 2 и 3 служила характеристикой структурных изменений в образце в процессе обработки.

Таким образом, главным признаком нестабильности реологических свойств обработанных

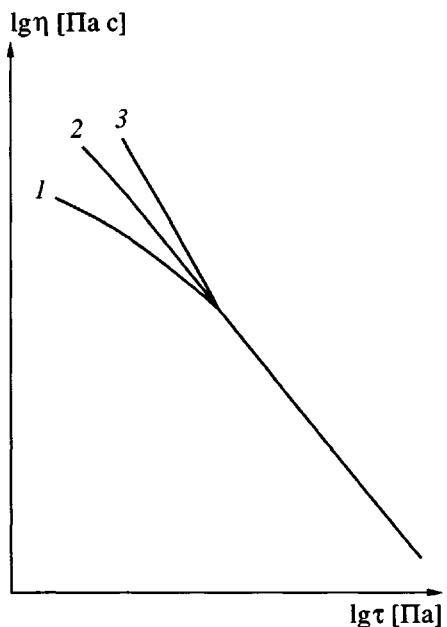


Рис. 3. Схема изменения зависимости вязкости от напряжения сдвига окисленного ПЭ при 190°C. Пояснения в тексте.

образцов является гистерезис кривых течения в области низких  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  при измерении в прямом и обратном направлениях. Этим эффектом можно пренебречь для необработанных образцов, поскольку он достаточно мал, но для обработанных образцов он существен. Такая картина наблюдается только при высоких температурах ( $> 170^\circ\text{C}$ ), тогда как при низких имеет место полное совпадение кривых течения, полученных при увеличении или снижении скорости сдвига. Исходя из этого, можно считать, что активация замороженных при охлаждении реакционных центров происходит выше  $170^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 представлены кривые течения образцов кислородной серии (исходного I-1 и максимально окисленного I-5) при  $150$  и  $190^\circ\text{C}$ , полученные тремя различными методами: плоскопараллельного сжатия, ротационной и капиллярной вискозиметрии. Как видно, эти результаты хорошо согласуются между собой. При  $150^\circ\text{C}$  кривые течения обоих образцов, измеренные в прямом и обратном направлениях, полностью воспроизводятся во всем диапазоне скоростей сдвига. При  $190^\circ\text{C}$  кривая течения исходного образца также полностью воспроизводима. Для обработанных образцов I-2 – I-5 наблюдается иная картина. Прежде всего, заметно возрастание вязкости во

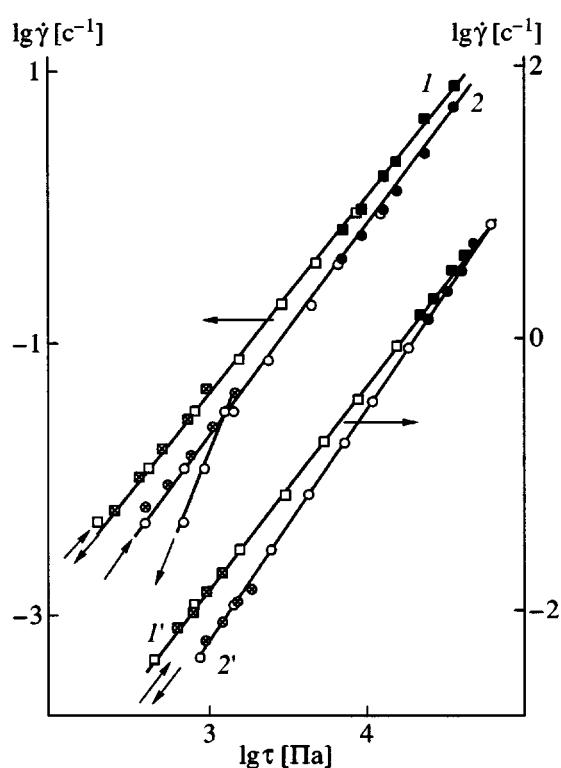


Рис. 4. Кривые течения образцов I-1 (1, 1') и I-5 (2, 2') при 190°С (1, 2) и 150°С (1', 2'), полученные плоскопараллельным сжатием (зачеркнутые точки), ротационной (светлые точки) и капиллярной (темные точки) вискозиметрией.

всем диапазоне скоростей сдвига и повышение угла наклона зависимостей  $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$ , т.е. обработанные образцы проявляют более высокую степень аномалии вязкости. В области низких скоростей сдвига на кривой течения наблюдается гистерезис, отражающий тиксотропное поведение, причем с повышением интенсивности обработки его величина возрастает. Образцы серий II и III ведут себя аналогично.

Изменение вязкости в зависимости от интенсивности обработки ПЭ в сериях I и II (рост интенсивности соответствует увеличению номера образца) и направления изменения скорости сдвига показано на рис. 5. Абсолютные величины вязкости, измеренные в установившемся режиме течения при  $\lg \tau = 3.0$  Па и температурах 150 и 190°C, для окисленных образцов увеличиваются с глубиной обработки (содержанием окислителя и температурой его введения). Вязкость расплава ПЭ, обработанного кислородом, остается практически постоянной для образцов I-1–I-4 и затем

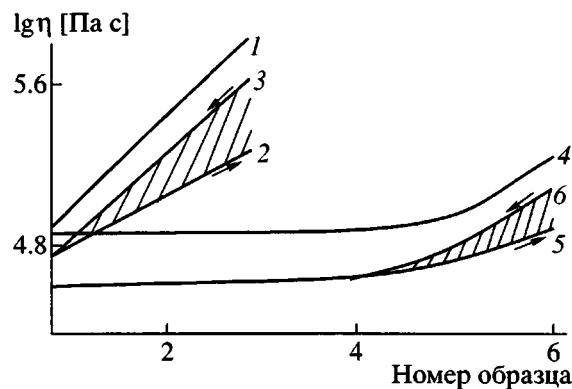


Рис. 5. Изменение вязкости ПЭ в зависимости от интенсивности обработки для пероксидной (1–3) и кислородной (4–6) серий.  $T = 150$  (1, 4) и  $190^{\circ}\text{C}$  (2, 3, 5, 6).  $\lg \tau = 3.0$  Па.

возрастает. Для образцов, обработанных перекисью, вязкость растет с глубиной обработки более резко. При высоких температурах ( $>170^{\circ}\text{C}$ ) для всех окисленных образцов наблюдается гистерезис вязкостных свойств (стрелки на рисунке показывают направление изменения скорости сдвига), свидетельствующий о прохождении химических процессов в условиях реологического эксперимента, тогда как при низкой температуре ( $150^{\circ}\text{C}$ ) различий в величинах  $\eta$ , соответствующих измерениям в прямом и обратном направлениях, не наблюдается.

Из представленных данных следует, что обработка перекисью, особенно с доступом воздуха, приводит к более глубоким структурным преобразованиям в расплавах ПЭ, по-видимому, к формированию большего количества реакционных центров в цепях. Это проявляется в более сильном росте вязкости и более существенном расходжении между ветвями “вилки”.

Теперь рассмотрим, как сказывается введение антиоксиданта при окислении ПЭ кислородом. На рис. 6 представлены кривые течения окисленного образца I-5, а также родственных ПЭ, полученных нанесением антиоксиданта на поверхность гранул (I-5a) и введением его в расплав (I-5b). При низкой температуре ( $150^{\circ}\text{C}$ ) кривые течения всех трех образцов практически совпадают и воспроизводятся во всем диапазоне напряжений сдвига. При  $190^{\circ}\text{C}$  совпадают только кривые течения образцов I-5 и I-5a. Кривая течения образца с антиоксидантом, введенным в расплав при этих условиях, характеризуется отсутствием гистерезиса, а

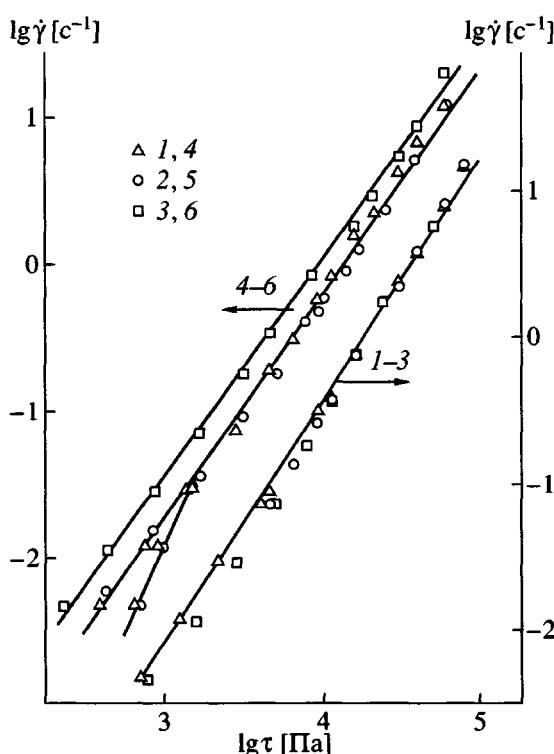


Рис. 6. Кривые течения образца I-5 (1, 4) и образцов с введенным антиоксидантом I-5а (2, 5), I-5б (3, 6) при 150 (1-3) и 190°C (4-6).

его вязкость по сравнению с образцами I-5 и I-5а заметно ниже.

Таким образом, антиоксидант, нанесенный на поверхность гранул, практически не подавляет возникновение активных центров. Когда антиоксидант введен в расплав, он препятствует взаимодействию кислорода с макромолекулами ПЭ, вследствие чего количество образовавшихся активных центров резко уменьшается и при повторном нагревании в полимере, вероятно, может образоваться лишь незначительное количество разветвленных структур. При высоких температурах (190°C) это приводит к снижению вязкости и инвариантности кривой течения относительно направления изменения скорости сдвига.

В заключение этого раздела следует отметить, что в пределах точности эксперимента кривые течения обработанных расплавов и полимеров, переработанных методом раздува, полностью совпадают. Это свидетельствует о том, что в процессе переработки в ПЭ не происходит заметных

структурных изменений, а все они заложены при окислении расплава.

#### Одноосное растяжение расплавов

Деформационные кривые были получены при трех различных начальных напряжениях. В общем случае увеличение начального напряжения  $\sigma_0$  приводит к повышению скорости растяжения и снижению времени до разрыва  $t^*$  для исходного образца I-1 от 75 с при  $\lg \sigma_0 = 3.4$  Па до 25 с при  $\lg \sigma_0 = 3.6$  Па. Разрывная деформация  $\varepsilon^*$  независимо от начального напряжения достигает величин 1.8–2.5.

С увеличением интенсивности обработки форма и местоположение деформационных кривых трансформируются: они становятся нелинейными, а крутизна наклона начального участка снижается. В кислородной серии наиболее существенно форма деформационных кривых изменяется для образцов I-3 и I-4. Независимо от  $\sigma_0$  после достижения определенной величины деформации скорость растяжения замедляется и процесс продолжается намного дольше, чем в случае необработанного образца (при  $\lg \sigma_0 = 3.5$   $t^* \sim 50$  с для образца I-1 и  $\sim 170$  с для образца I-5).

Для пероксидных серий наблюдалась та же тенденция (рис. 7), т.е. при увеличении интенсивности обработки на деформационной кривой появлялось два участка с различным наклоном. В случае обработки перекисью без доступа воздуха (кривые 4, 5) значение  $t^*$  составляло 150–180 с при достигаемой  $\varepsilon^* \sim 2.2$  ( $\lg \sigma_0 = 3.5$  Па). В случае обработки перекисью с доступом воздуха растяжение без разрыва продолжается намного дольше. Так, для образца II-3 (кривая 3) при том же  $\sigma_0$  величина  $t^* = 480$  с, а при  $\lg \sigma_0 = 3.4$  Па время до разрыва превышает 1000 с. Следует отметить, что с глубиной обработки в серии II наблюдается рост разрывной деформации от 1.5 для исходного образца до 2.5 для образца II-3, тогда как в кислородной серии  $\varepsilon^*$  с глубиной обработки практически не изменялась и составляла ~2.5.

При нанесении антиоксиданта на поверхность гранул с последующей обработкой в расплаве кислородом (ПЭ на основе образца I-5) форма деформационной кривой сохраняется (рис. 8, кривая 3 имеет два участка с разными наклонами).

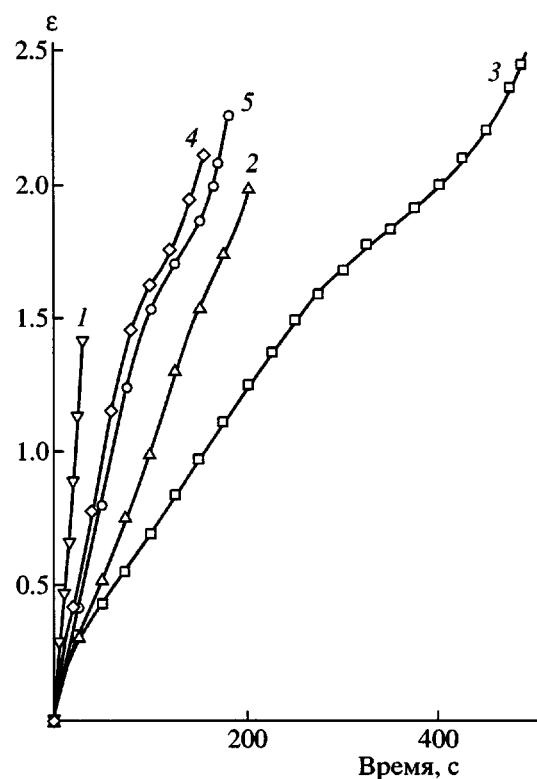


Рис. 7. Деформационные кривые образцов пероксидной серии II-1 (1), II-2 (2), II-3 (3), III-1 (4) и III-2 (5).  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $\lg \sigma_0 = 3.5$  Па.

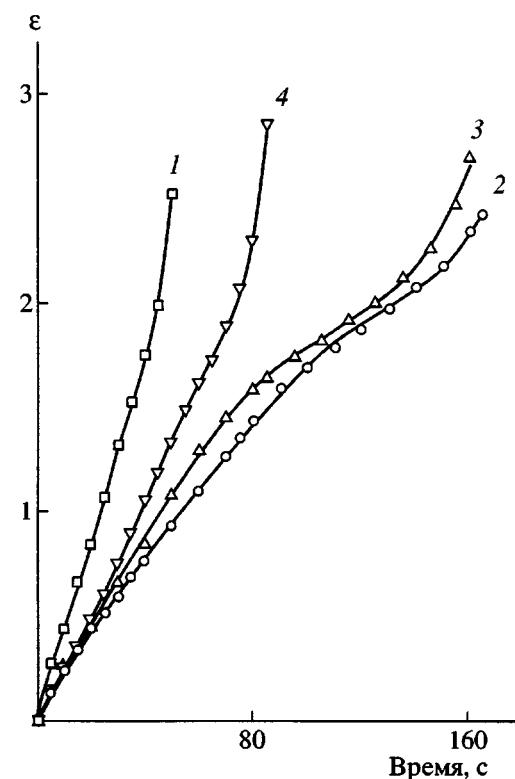


Рис. 8. Деформационные кривые образцов I-1 (1), I-5 (2) и ПЭ с введенным антиоксидантом I-5a (3) и I-56 (4).  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $\lg \sigma_0 = 3.5$  Па.

Скорость растяжения несколько увеличивается, и разрыв происходит при приблизительно таких же временах, как и для образца без антиоксиданта (кривая 2):  $t^* \sim 160$  с. Для образца I-56 (антиоксидант введен в расплав) деформационная кривая 4 приближается по форме и положению к кривой необработанного образца I-1. По сравнению с исходным полимером образец I-56 характеризуется меньшей скоростью растяжения и несколько большим временем до разрыва ( $\sim 80$  с).

Как и в случае сдвигового течения, не обнаруживается существенной разницы между деформационными кривыми исходного полимера и материала изделия из него.

Анализируя деформационные кривые растяжения, можно отчетливо увидеть различие реологического поведения исходных и обработанных образцов. Растяжение исходного ПЭ происходит с быстро возрастающей вязкостью и коротким временем до разрыва. У обработанных образцов этот процесс протекает гораздо дольше и вязкость нарастает с меньшей скоростью, причем в два этапа. Зная изменение поперечного се-

чения образца в процессе растяжения, можно оценить продольное напряжение и кажущуюся продольную вязкость  $\lambda$  (без разделения общей деформации на упругую и пластическую составляющие). Соответствующие зависимости для ряда

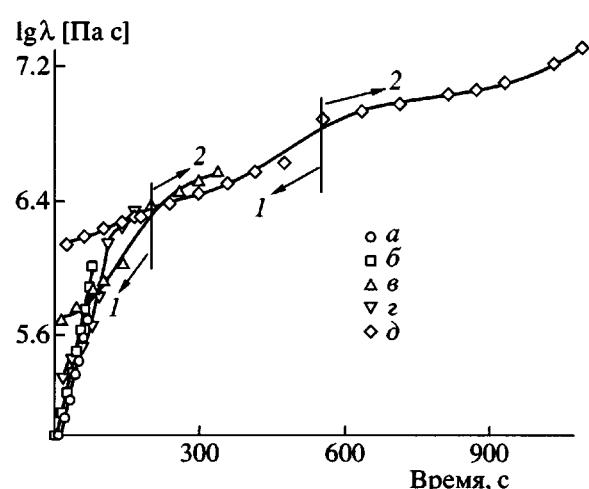


Рис. 9. Зависимость кажущейся продольной вязкости от времени для образцов I-1 (а), II-1 (б), II-2 (в), I-5 (г) и II-3 (д).  $T = 150^{\circ}\text{C}$ .

**Таблица 2.** Величины критерия  $\lambda/\eta$  для исходных и окисленных образцов

Образец	$\lg \eta$	$\lg \lambda$	$\lambda/\eta$
Обработка кислородом			
Исходный	4.37	5.41	11
Обработанный			
участок 1 зависимости $\lambda(t)$	4.48	5.84	22
участок 2 зависимости $\lambda(t)$	4.29	6.33	110
Обработка перекисью			
Исходный	4.34	5.43	12
Обработанный			
участок 1 зависимости $\lambda(t)$	4.87	6.02	21
участок 2 зависимости $\lambda(t)$	4.59	6.87	191

исследованных образцов представлены на рис. 9. При всей условности рассчитанной вязкости эти данные наглядно демонстрируют, что окисление полимера приводит к резкому повышению сопротивления расплава деформации растяжения, выражаящемуся через увеличение времени до разрыва образца и величины кажущейся продольной вязкости. При этом снижается скорость ее роста во времени. Так, для образца II-3 (кривая  $\delta$ ) увеличение  $\lambda$  всего на 5% происходит через  $\sim 500$  с и при разрыве достигается величина  $\sim 1.4 \times 10^7$  Па с, тогда как для исходного образца II-1 (кривая  $\delta$ ) в течение 80 с  $\lambda$  возрастает на  $\sim 20\%$ , и при разрыве  $\lambda = 1.3 \times 10^6$  Па с.

Эти результаты подтверждаются дополнительными выборочными экспериментами по одностороннему растяжению в условиях постоянной скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 0.2 \text{ с}^{-1}$ . Для обработанных образцов вязкость также нарастала в два этапа, в то время как для исходных образцов она росла практически монотонно.

Как было сказано выше, для процессов получения полимерных изделий методом раздува важными являются два фактора: большое значение продольной вязкости и ее постоянный рост при растяжении. Поскольку при этом несколько увеличивается и сдвиговая вязкость, то в качестве критерия, контролируя который можно добиться улучшения качества тонкостенных изделий, нами было предложено использовать отношение продольной и сдвиговой вязкостей  $\lambda/\eta$  при одном значении напряжения. Величины этого критерия для исходных и обработанных образцов для двух ветвей зависимости  $\lambda(t)$  приведены в табл. 2.

У окисленных образцов отношение  $\lambda/\eta$  на втором участке деформационных кривых резко возрастает (в 5–9 раз) и превышает значения этого критерия для исходных образцов более чем в 10 раз. Увеличение сопротивления деформации растяжения приводит к повышенной стабильности формы полого жидкого цилиндра перед процессом раздува и получением изделий с равномерной толщиной стенок.

Косвенным методом слежения за степенью разветвленности полимеров является сопоставление величин модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$ . В работах [15, 16] для этой цели использовали модифицированную диаграмму Коула–Коула [17] в виде зависимости  $\lg G''$  от  $\lg G'$ .

В зоне текучести выполняется соотношение  $G' \sim (G')^n$ . Для полимеров с близким ММР при повышении содержания длинных ответвлений наблюдается увеличение показателя степени, что свидетельствует о возрастании доли упругой компоненты [15, 16, 18]. Аналогичные результаты были получены и в нашей работе. Так, для пероксидной серии показатель степени  $n$  увеличивается

**Таблица 3.** Данные ГПХ

Серия	Номер ввода	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
		исходный образец			окисленный образец		
I	1	192	19	10	205	20	10
	2	183	19	9.3	174	20	8.5
	3	184	19	9.4	154	19	8.1
II	1	109	15.8	6.9	104	13.5	7.7
	2	113	15.5	7.3	97	12.7	7.7
	3	–	–	–	87	13.8	6.3

от 0.69 для исходного полимера до 0.78 для максимально окисленного образца.

#### Данные ГПХ и ИК-спектроскопии

Основные данные ГПХ представлены в табл. 3. Эти результаты свидетельствуют о том, что ММР образцов в результате термоокислительной обработки практически не изменяется. Тем не менее, они указывают на прохождение химических процессов даже в разбавленных растворах (0.04% в *o*-хлорбензоле) обработанных ПЭ при 145°C. Так, при повторных элюированиях  $M_w$  снижается в среднем на 15–30%, а  $M_z$  уменьшается еще сильнее. Для образца I-5 повторный ввод через 1 ч ведет к снижению  $M_z$  от  $2817 \times 10^3$  (первый ввод) до  $1194 \times 10^3$  (второй ввод) и  $904 \times 10^3$  (третий ввод). Это означает, что доля фракции с  $M > (1-4) \times 10^6$  сокращается с 1.3 до 0.5%. Основная причина такой потери ММ (несмотря на добавление антиоксиданта), по-видимому, заключается в преимущественном окислении длинных цепей, инициирующим деструкцию.

ИК-спектры исходного и окисленных образцов очень схожи. Однако детальный анализ позволяет увидеть разницу в полосах поглощения при частотах  $1380 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C}-\text{H}}$  в группе  $\text{CH}_3$ ) и  $1700 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ), интенсивность которых возрастает с увеличением глубины обработки. В качестве внутреннего стандарта удобно использовать полосу поглощения при частоте  $1450 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C}-\text{CH}_2}$ -колебания). Результаты измерения интенсивности данных полос поглощения представлены в табл. 4.

Рост относительной интенсивности поглощения при частоте  $1380 \text{ cm}^{-1}$  (на ~30%) отражает увеличение доли метильных групп в окисленном ПЭ, что свидетельствует о появлении небольшого количества длинных ответвлений, образующихся в результате обработки. Полоса поглощения  $1700 \text{ cm}^{-1}$  отражает окислительный процесс. Повышение содержания карбонильных групп (в ~3 раза) указывает на появление окисленных связей, возможно, играющих роль нестабильных реакционных центров, способных образовывать разветвления и фрагменты сплошной сетки при повторных нагреваниях.

Таким образом, в процессе термоокислительной обработки расплавов ПЭВП с добавлением

Таблица 4. Данные ИК-спектроскопии

Образец	$D_{1450}$	$D_{1380}$	$D_{1380}/D_{1450}$	$D_{1700}$	$D_{1700}/D_{1450}$
I-1	0.50	0.07	0.14	0.025	0.05
I-5	0.24	0.045	0.19	0.040	0.17

кислорода или перекиси в цепях появляются дефекты – в основном карбонильные группы. Часть из них инициирует образование разветвленных или даже слабо сшитых структур уже при обработке, а часть “замораживается” при охлаждении, но способна активизироваться при плавлении (рис. 10). Присутствие дефектных звеньев, способных к трансформации при высоких температурах, является причиной нестабильности переходных процессов и невоспроизводимости кривых течения при низких скоростях сдвига. Разветвленность приводит к росту величин сдвиговой и особенно продольной вязкости. Важным фактом является увеличение сопротивления обработанного расплава деформации растяжения

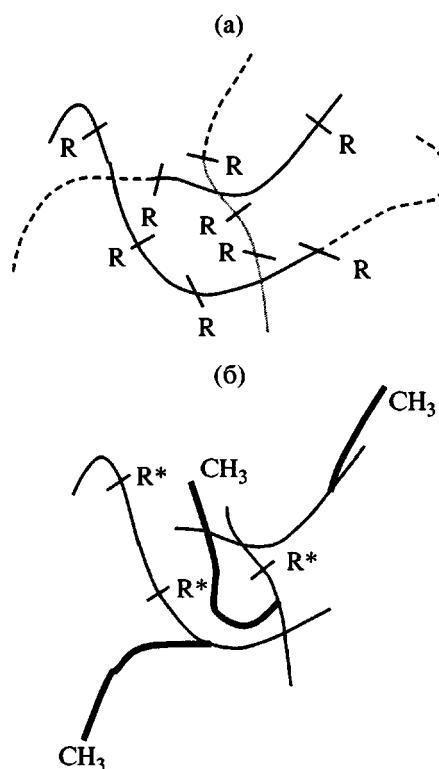


Рис. 10. Схема изменения молекулярной структуры ПЭ в процессе окисления: а – первая стадия, б – вторая стадия. R – возникшие реакционные центры,  $R^*$  – сохранившиеся при охлаждении реакционные центры,  $\text{CH}_3$  – концевые группы ответвлений. Штриховые линии – отделившиеся участки макромолекул (а), полужирные линии – образовавшиеся разветвления (б).

с существенным ростом времени до разрыва образца. Введение антиоксиданта в расплав подавляет образование активных центров, что проявляется в исчезновении гистерезиса на кривой течения при низких скоростях сдвига и снижении величин кажущейся продольной вязкости.

Авторы выражают благодарность И.Л. Дубниковой за проведение ГПХ-измерений и Г.Н. Бондаренко за ИК-спектроскопические исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mendelson R.A. // Polym. Eng. Sci. 1969. V. 9. № 5. P. 350.
2. Kraus G., Groover J.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 739.
3. Kraus G., Groover J.T. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 105.
4. Saeda S., Iotsuyanagi J., Iamaguchi K. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 2. P. 277.
5. Linster J.J., Meissner J. // Polym. Bull. 1986. V. 16. № 2–3. P. 187.
6. Sebastian D.H., Dearborn J.R. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 10. P. 572.
7. Muenstedt H., Kurzbeck S. // Proc. Fifth Eur. Rheology Conference. Portorož, Slovenia, 1998. P. 41.
8. Wagner M.H., Bastian H., Hachmann P., Meissner J., Kurzbeck S., Munstedt H., Langouche F. // Rheol. Acta. 2000. V. 39. P. 97.
9. Matsuo Y., Nishijima R., Yoshino A., Kawashima T. Pat. 4.526.151 USA. 1985.
10. Котомин С.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2079.
11. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamics of Polymeric Liquid. New York: Wiley, 1987. V. 1. P. 224.
12. Laun H.M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 56. P. 55.
13. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Кулапов А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
14. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов В.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 27. № 1. С. 79.
15. Harrell E.R., Nakajima B.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 995.
16. Utracki L.A., Schlund B. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 367.
17. Cole K.S., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 341.
18. Han C.H., Lem K.-W. // Polym. Eng. Rev. 1982. V. 2. № 2. P. 143.

### Rheological Properties of Polyethylenes After Oxidation in Melt

V. G. Kulichikhin\*, E. K. Borisenkova\*, E. P. Plotnikova\*, G. B. Vasil'ev\*,  
S. V. Kotomin\*, J. Merrick-Mack\*\*, and N. O'Reilly\*\*

\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 11991 Russia

\*\*Lyondell Technology Center,  
PO box 2917, Alvin, Texas 77512, USA

**Abstract**—The rheological properties of HDPE specimens treated with oxygen or hydrogen peroxide in a melt were studied. Measurements showed that the oxidation leads to an increase in shear viscosity and elongational viscosity and the appearance of hysteresis of flow curves (thixotropy) in the low-shear-rate region, as well as to an increase in the elongation at break and melt strength. These effects were observed only at high temperatures ( $T > 170^{\circ}\text{C}$ ). IR spectroscopic and gel-permeation chromatography data suggest that this treatment of PE melts results in the formation of reaction sites leading to the generation of rare long-chain branches. The presence of branched structures enhances the resistance of the melt to tensile strain and facilitates the improvement of processability and quality of articles manufactured by blow molding.