

Модификация вязкостного метода для определения молекулярной массы полиэтилена со степенью полимеризации выше 30000

Полиэтилен (ПЭ), полученный на каталитических системах Циглера-Натта с участием донорного соединения, а также на нанесённых катализаторах отличается термостойкостью по сравнению с ПЭ, синтезированным на стандартной каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{—AlEt}_2\text{Cl}$ ($t=70^\circ\text{C}$, $\text{Al/Ti}=2$).

Повышение термостойкости можно объяснить более высокой молекулярной массой (ММ) образующегося полимерного продукта.

Однако условия, применяемые для определения ММ стандартного ПЭ, не обеспечивают полного растворения сверхвысокомолекулярных образцов ПЭ.

В данной работе исследована растворимость ПЭ в зависимости от температуры, концентрации полимера, типа растворителя, а также времени выдержки образца при высокой температуре, чтобы найти оптимальные параметры, обеспечивающие воспроизводимость результатов определения предельного числа вязкости $[\eta]$ найденного из уравнения (1):

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (1)$$

где: $K=1,16 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,8$

Полученные нами результаты приведены в таблицах 1 и 2, а также на рис. 1. На основании этих исследований температура растворения полимера была повышена до 418 К (145°C), т.е. на 10 К выше по сравнению с применяемой до сих пор. В результате полимер, который при температуре 408 К (135°C) в течение 10 часов не

растворялся, удалось растворить за 7 часов. Повышение температуры препятствует также осаждению полимера при переносе образца в вискозиметр. В дальнейших исследованиях температура 418 К (145°C) была принята за стандартную. Исследования влияния концентрации ПЭ

Таблица 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ПЭ

Полимер №	Катализатор	Молекулярная масса
αА-3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{OAl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4 / \text{TiCl}_4 +$ $+ \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$	$\sim 6 \cdot 10^6$
К-32	$\text{Ti}(\text{n—C}_5\text{H}_{11}\text{O})_4 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ (Al : Ti) = 6	$\sim 3 \cdot 10^6$
К-62	$\text{Ti}(\text{i—C}_3\text{H}_7\text{O})_4 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ (Al : Ti) = 5	$\sim 1 \cdot 10^6$
К-21	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ (Al : Ti) = 2	100 000

(с) на растворимость показали, что для полимеров с ММ меньше 100 000 можно применять $c=0,1$ г/100 см³ растворителя. Для полимеров с ММ 700 000 для полного растворения необходимо уменьшить c до 0,05 г/100 см³ растворителя.

На рис. 2 представлена зависимость $[\eta]$ и $\text{tg } \alpha$ (α — угловой коэффициент зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от c) от времени растворения полимера при 418 К (145°C). С увеличением времени растворения растёт величина $[\eta]$ до достижения максимума. Дальнейшее увеличение времени растворения (τ) вызывает резкое уменьшение $[\eta]$, что свидетельствует о термической деструкции полимера. Оптимальные значения времени растворения, соответствующие максимумам на кривой зависимости $[\eta]$ — τ растут с увеличением $[\eta]$ и, следовательно, ММ ПЭ. Из рис. 2 следует, что оптимальным временам растворения соответствуют меньшие величины $\text{tg } \alpha$. При большем времени растворения величины $\text{tg } \alpha$ растут, что указывает на сильное взаимодействие между полимером и растворителем. Это влияние может быть результатом термической деструкции полимера.

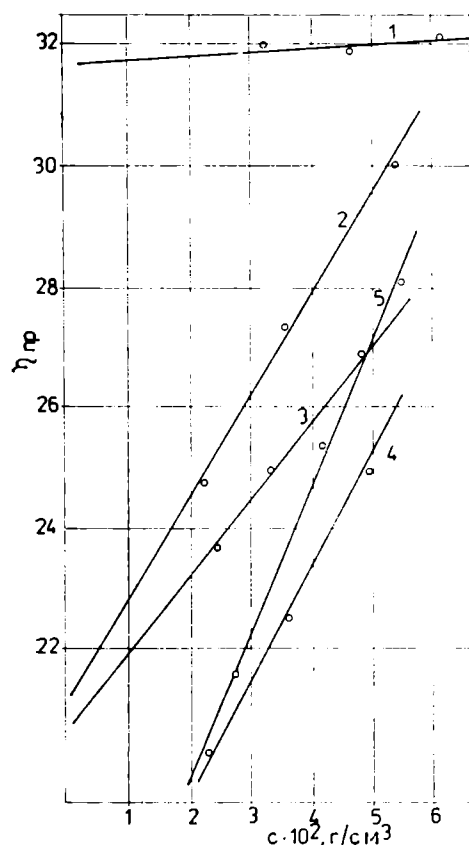


Рис. 1. Влияние времени растворения ПЭ типа А-3 при температуре 408 К (135°C) в декалине содержащем Ирганохс 1010 на характер зависимости приведенной вязкости ($\eta_{\text{пр}}$) от концентрации (c) раствора: 1—7 часов, 2—14 часов, 3—15 часов, 4—20 часов, 5—21 часов

Наилучшим растворителем для сверхвысокомолекулярного ПЭ является декалин с добавкой Ирганохса 1010. Применение других растворителей, таких как ксилол.

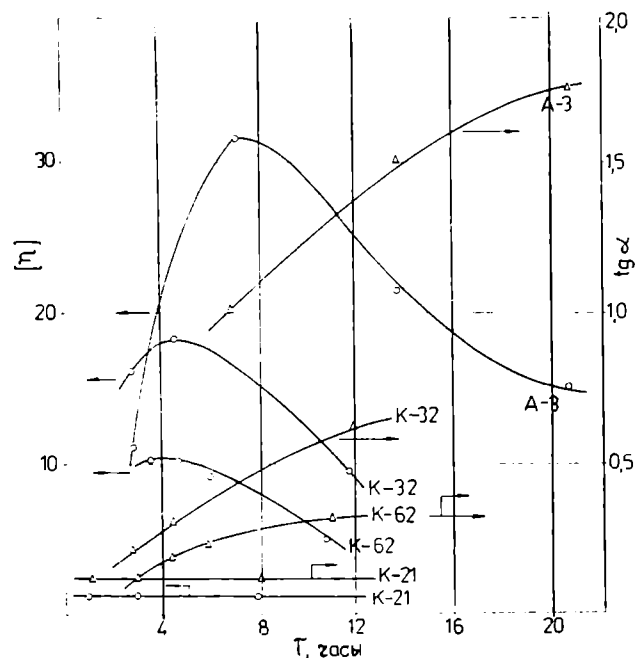


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ и $\text{tg } \alpha$ от времени растворения (τ) различных типов ПЭ при температуре 418 К (145°C) в декалине содержащем Ирганохс 1010 (α — угловой коэффициент зависимости $\eta_{\text{пр}}$ от c)

Таблица 2. ВЛИЯНИЕ ТИПА РАСТВОРИТЕЛЯ НА $[\eta]$ ПЭ

Полимер №	Растворитель	$[\eta]$	Время раств. часы	Темп. раств. К (°C)	$\text{tg } \alpha$
A-3	декалин + стабилизатор (Ирганохс 1010)	31,67	7	418(145)	1
A-3	декалин	—	9	418(145)	—
A-3	тетралин	—	15	400(127)	—
A-3	ксилол	—	15	385(112)	—
K-32	декалин + стабилизатор	18,08	4	418(145)	0,3
K-32	декалин	3,80	3	418(145)	1
K-32	тетралин	5,03	4	400(127)	17
K-32	ксилол	5,35	3	385(112)	1
K-21	декалин + стабилизатор	1,43	1	418(145)	0,12
K-21	декалин	1,47	2	418(145)	0,12

* Полимер не растворяется.

тетралин или декалин без добавки стабилизатора вызывает быструю деструкцию полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баулин А. А. и др.: *Пласт. массы* 1982, № 8, 6.

BOOKS... BOOKS... BOOKS... (newly edited or to be edited in 1986)

from Van Nostrand Reinhold

Plastics Finishing and Decoration by D. Satas. July 1986, 528 pp. Price: £ 58.50

Contents: Surface appearance; Surface analysis; Surface modification; Plasma treatment; Static electricity; Dip and flow coating; Screen printing; Flexographic printing; Gravure printing; Pad printing; Hot transfer processes; Diffusing printing of plastics; Electrostatic printing; Laser marking; Dyeing electrolytic plating; Electroless plating; Vacuum evaporation; Metallizing; In-mould decorating for SMC and RIM. (009686).

You can order these books at Bumpus Haldane & Maxwell Ltd. Olney, Bucks, MK 46 4BN England quoting the card number cited with *Italics* at the end of each item.

from Shire Publications

Early Plastics by S. Katz (Album 168). Spring/Summer 1986. Price: £ 1.25

Being ubiquitous, plastics suffer from a cheapened image which tends to obscure their valuable contribution to our lives. This book traces their development from their origins in animal and vegetable substances, through semi-synthetic moulding materials such as celluloid to the earliest synthetics. There is a brief guide to the identification and care of plastics and the chemical derivation of polymers. (010048).