

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ ПОЛИЭТИЛЕНА,
ПОЛУЧЕННОГО ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

И. Г. Соболева, *Н. В. Маклецова*, *С. С. Медведев*

В настоящей работе представлены результаты исследования строения молекулярной цепи полиэтилена, полученного полимеризацией этилена под действием γ -излучения [1].

В процессе исследования нами проведена качественная оценка разветвленности полимерной цепи радиационного полиэтилена, синтезированного в газовой фазе при различной интенсивности и дозе облучения, а также при различных давлениях этилена и температурах полимеризации. Кроме того, получены предварительные данные о влиянии некоторых добавок на величину молекулярного веса радиационного полиэтилена. В качестве методов исследования применяли нефелометрический метод измерения молекулярных весов [2—4] и вискозиметрический метод определения размера полимерных молекул [5]. Измерение молекулярного веса и характеристической вязкости растворов полиэтилена проводили в октане при 90—95°. Величина инкремента показателя преломления в этих условиях составляла $0,185 \pm 0,003$. Температуру измерения выбирали близкой к температуре выпадения полиэтилена из раствора, что уменьшало влияние объемных эффектов на размеры макромолекулярных клубков [6]. Свойство полиэтилена растворяться только при повышенной температуре позволяет для любого растворителя проводить измерения вблизи точки осаждения. В табл. 1 приведены результаты измерения среднего молекулярного веса полиэтилена по светорассеянию в трех растворителях вблизи точки осаждения.

Таблица 1

Молекулярный вес полиэтилена в различных растворителях
(Второй вириальный коэффициент $B \cdot 10^4$ равен нулю)

Растворитель	Температура, °C		Мол. вес $M \cdot 10^{-3}$
	осаждения	измерения	
Октан	87	90	200
Тетралин	75	78	190
α -Хлорнафталин	87	90	240

Растворы полиэтилена перед измерением светорассеяния фильтровали через стеклянный пористый фильтр № 4^{1/2} и затем дополнительно подвергали отстаиванию в кювете нефелометра.

Характеристическую вязкость растворов полиэтилена измеряли специальным вискозиметром [7] с разъемным нижним шариком, что давало возможность растворять навеску полиэтилена в самом вискозиметре. Поправка на кинетическую энергию для данного вискозиметра значительно ниже, чем для вискозиметра Оствальда.

Область молекулярных весов исследуемого полиэтилена лежала в пре-

делах от $50 \cdot 10^3$ до $500 \cdot 10^3$, вследствие чего размеры его макромолекул в растворе не во всех случаях могли быть измерены по светорассеянию. Поэтому размеры молекулярных клубков полиэтилена рассчитывали из значений характеристической вязкости по известному соотношению Флори [5]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}$$

Значение коэффициента Φ принимали равным его эмпирическому значению $2,1 \cdot 10^{21}$, если измерять $(\bar{h}^2)^{1/2}$ в см, а $[\eta]$ в 100 мл/г.

Ниже представлены экспериментальные результаты определения молекулярных характеристик радиационного полиэтилена табл. 2—4.

Таблица 2

Влияние добавок на величину среднего молекулярного веса полиэтилена
(Температура полимеризации 25°)

Условия полимеризации			Добавка	Количество добавки в реакционной смеси, вес. %	Мол. вес $M \cdot 10^{-3}$
интенсивность облучения, рентген/сек	время полимеризации, часы	давление этилена, ат			
81	36	85,5	—	0	260
81	36	87,6	Водород	0,440	80
81	36	87,0	То же	0,158	80
81	36	87,0	» »	0,037	100
81	36	87,0	» »	0,018	60
82	12	100,0	Гептан	19,5	60
27	12	100,0	То же	19,7	40
27	24	100,0	» »	9,5	66

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что добавка водорода, к газообразному этилену существенно понижает молекулярный вес образующегося полимера, по-видимому, вследствие реакции передачи цепи. Понижение молекулярного веса в присутствии гептана связано с передачей цепи через молекулы растворителя, а также с уменьшением концентрации этилена в реакционной смеси.

Таблица 3

Зависимость среднего молекулярного веса полиэтилена от начального давления этилена

(Интенсивность облучения 81 рентген/сек, время полимеризации 36 час., температура 25°)

Начальное давление этилена, ат	Выход полимера, %	Мол. вес $M \cdot 10^{-3}$	Начальное давление этилена, ат	Выход полимера, %	Мол. вес $M \cdot 10^{-3}$
59,6	8,9	50	87,5	21,0	150
65,0	12,4	60	100,0	44,0	320 ¹
70,0	18,2	110	100,0	47,0	Нерастворим

¹ Полимер содержит нерастворимую часть.

Увеличение молекулярного веса полиэтилена с ростом начального давления этилена обусловлено повышением концентрации этилена и непосредственным влиянием давления на константу скорости роста полимерной цепи [1].

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что при равных интенсивностях облучения, температуре и давлении этилена с увеличением дозы облучения средний молекулярный вес образующегося полиэтилена возрастает. Для равной дозы молекулярный вес растет с уменьшением интенсивности облучения. Для дозы 3 млн. рентген величины молекуляр-

Таблица 4

Зависимость среднего молекулярного веса и характеристической вязкости полиэтилена от температуры, интенсивности и дозы облучения

Условия полимеризации			Выход полимера, %	Мол. вес, $M \cdot 10^{-3}$	Характеристическая вязкость $[\eta] \frac{100 \text{ мл}}{\text{г}}$		Среднеквадратичное расстояние между концами цепи $h, \text{ \AA}$		$h/M^{1/2}$	
температура, $^{\circ}\text{C}$	начальное давление этилена, ат	доза, 10^{-6} рентген			октан 95°	ксилол 105°	октан 95°	ксилол 105°	октан 95°	ксилол 105°
Интенсивность облучения 17 рентген/сек										
25	100	1,47	11,3	130	0,96	—	400	—	1,07	—
25	100	2,26	20,0	200	1,18	—	480	—	1,09	—
25	150	0,73	7,2	330	1,45	1,80	600	650	1,06	1,13
50	174	0,73	4,7	435	—	1,25	—	640	—	0,97
Интенсивность облучения 27 рентген/сек										
25	100	2,32	13,2	125	0,86	—	370	—	1,05	—
25	100	3,40	21,6	250	1,32	—	540	—	1,08	—
25	100	3,90	24,2	490	—	1,95	—	780	—	1,10
25	150	1,18	11,4	250	—	1,50	—	560	—	1,12
50	178	1,18	6,1	540	—	1,30	—	700	—	0,95
Интенсивность облучения 33 рентген/сек										
25	100	1,43	5,7	50	0,65	0,70	225	—	1,03	—
25	100	2,85	14,9	150	0,77	—	380	—	1,0	—
25	150	1,43	12,4	280	—	1,55	—	600	—	1,12
50	176	1,43	8,6	800	—	1,33	—	800	—	0,89
Интенсивность облучения 72 рентген/сек										
25	100	6,23	22,8	190	0,96	—	450	—	1,03	—
25	100	9,35	44,0	320	—	1,9	—	660	—	1,17
25	150	3,12	15,6	260	1,25	1,78	510	600	1,02	1,17
25	200 ¹	3,12	17,1	280	1,15	1,66	540	600	1,02	1,13
Интенсивность облучения 82 рентген/сек										
25	100	3,54	10,5	56	0,43	—	225	—	0,95	—
25	150	3,54	14,6	125	0,90	—	375	—	1,05	—
50	176	3,54	10,4	230	0,66	0,71	380	430	0,86	0,90

¹ Давление этилена постоянно.

ных весов составляют (рис. 1) для $I = 27$ рентген/сек — $200 \cdot 10^3$, $I = 72$ рентген/сек — $85 \cdot 10^3$, $I = 82$ рентген/сек — $40 \cdot 10^3$.

Увеличение молекулярного веса с глубиной превращения для одной и той же интенсивности облучения и появление в полиэтилене нераство-

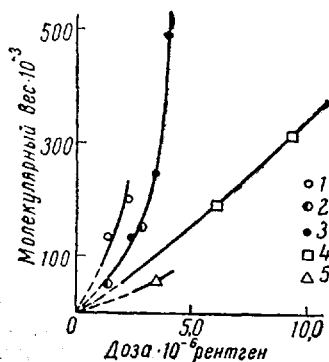


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полиэтилена от дозы для различных интенсивностей облучения:

1 — 17; 2 — 33; 3 — 27; 4 — 72; 5 — 82 рентген/сек

римых продуктов при глубине превращения свыше 44% (табл. 3) свидетельствует о протекании процессов, ведущих к разветвленности молеку-

лярной цепи. Разветвления могут возникать при реакциях радикалов, застрявших в массе полимера, а также в результате вторичных процессов воздействия γ -излучения на полиэтилен.

Как следует из экспериментальных данных, представленных в табл. 4, в исследованной области доз, интенсивностей и концентраций этилена, при температуре полимеризации 25° , величина отношения $h/M^{1/2}$

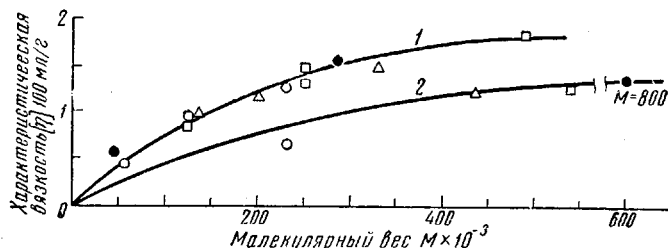


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости полиэтилена от молекулярного веса:

1 — полиэтилен, полученный при 25° , 2 — то же при 50°

неизменна и составляет $1,05 \pm 0,03$ в октане и $1,15 \pm 0,03$ в ксилоле. Отношение $h/M^{1/2}$ является параметром, характеризующим строение молекулярной цепи полимера. Постоянство этого отношения для полиэтилена, синтезированного в указанных выше условиях, позволяет сделать заключение о неизменном строении его молекулярной цепи. Высокая плотность и кристалличность данных образцов полиэтилена [1], превышающая кристалличность полиэтилена низкого давления, указывает на малую степень разветвленности. Это обстоятельство дает основание предполагать, что исследуемый полиэтилен имеет редко расположенные разветвления, сравнимые по своей длине с основной цепью. При повышении температуры полимеризации до 50° установлено уменьшение величины отношения $h/M^{1/2}$ до $0,91 \pm 0,05$, являющееся следствием возрастания разветвленности. Одновременно происходит увеличение молекулярного веса образующегося полиэтилена (см. табл. 4). Наиболее вероятным будет отнести увеличение разветвленности с повышением температуры за счет возрастания скорости реакции передачи цепи через полимер, так как энергия активации реакции передачи значительно выше энергии активации реакции роста цепи.

Изменение характеристической вязкости радиационного полиэтилена в зависимости от молекулярного веса представлено на рис. 2, 3. Кривая 1 на рис. 2 соответствует образцам полиэтилена, синтезированным при 25° , для которых справедливо следующее уравнение:

$$[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,57}.$$

Кривая 2 на рис. 2 дает характер зависимости $[\eta]$ от M для полиэтилена, полученного при 50° . Уменьшение характеристической вязкости при одновременном увеличении молекулярного веса также указывает на рост разветвленности цепи с повышением температуры полимеризации.

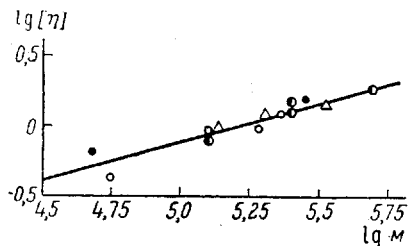


Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для полиэтилена, полученного при 25°

Выводы

1. Макромолекулярная цепь полиэтилена, полученного радиационным иницированием в газовой фазе при 25°, характеризуется невысокой степенью разветвленности. В исследованной области интенсивностей, доз и концентраций этилена степень разветвленности изменяется незначительно.

2. При повышении температуры полимеризации до 50° наблюдается увеличение молекулярного веса образующегося полиэтилена и рост разветвленности его полимерной цепи.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский и др., Высокомолек. соед., 2, 904, 1960.
2. P. Debye, J. Phys. Coll. Chem., 51, 18, 1947.
3. И. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. эксп. и теорет. физики, 26, 345, 1954.
4. И. Г. Соболева, Приборы и стенды, Труды Института технико-экономической информации АН СССР, 1956, 499 (I II 1960).
5. P. I. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
6. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 29, 396, 1955.
7. V. Desreux, J. Vischoff, Bull. soc. chim. Belg., 59, 93, 1950.

STRUCTURE OF THE MOLECULAR CHAIN OF POLYETHYLENE
PRODUCED WITH THE AID OF γ -RAYS

I. G. Soboleva, *N. V. Makletsova*, *S. S. Medvedev*

Summary

Polyethylene produced in the gaseous phase by gamma ray initiated polymerization at 25° with doses not exceeding $4 \cdot 10^6$ roentgens and intensities up to 82 roentgens per sec. is characterized by a low degree of molecular chain branching. For equal radiation intensities, ethylene concentrations and polymerization temperatures the mean molecular weight of polyethylene increases with radiation dose. For equal doses the molecular weight increases with falling intensity. When at the same doses, intensities and ethylene concentrations the temperature is raised to 50° an increase in the molecular weight of polyethylene and in the degree of branching of its molecular chain is observed.