

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1974

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ И ЯДЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

М. П. Платонов, В. А. Шевелев, Г. П. Белов

Проведено исследование полиэтилена высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП) методами скоростной седиментации и ядерной магнитной релаксации. Установлена корреляция результатов исследования ПЭ различными методами. Показано, что образцы ПЭВП, характеризующиеся различной стойкостью к растрескиванию, обнаруживают отличие в МВР. Короткоцепная разветвленность макромолекул ПЭНП может быть оценена по данным спин-решеточной релаксации.

Известно, что промышленный полиэтилен низкой плотности (высокого давления) (ПЭНП), синтезируемый в реакторах автоклавного и трубчатого типов, представляет собой полидисперсный полимер с разветвленными макромолекулами. Из-за методических трудностей известные методы анализа молекулярной структуры ПЭ находят применение лишь в последнее время. Например, метод скоростной седиментации [1] не мог быть применен для исследования ПЭ ввиду несовершенства ультрацентрифуг. В настоящее время он имеет ограниченное применение из-за сложности проведения опытов с горячими растворителями и специфики свойств ПЭ [2].

Применение метода ядерной релаксации для исследования ПЭ позволяет получить информацию о полидисперсности [3], разветвленности [4] и подвижности кинетических единиц [5—7].

Ниже рассмотрены результаты исследования ПЭ методами скоростной седиментации и ядерной релаксации.

Экспериментальная часть

Характеристика промышленных образцов ПЭНП представлена в табл. 1.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-65 при $190 \pm 0,5^\circ$ и нагрузке 2, 16 кГ, плотность — по ГОСТ 15139-69 — флотационным методом при $20 \pm 0,1^\circ$. Испытания на стойкость к растрескиванию при изгибе проводили в поверхностно-активной среде (водный раствор ОП-7) при 50° по ГОСТ 13518-68. Содержание групп $\text{CH}_3/100\text{C}$ определяли по интенсивности полос поглощения 1378 см^{-1} . Исследование распределения по коэффициентам седиментации проводили с помощью аналитической ультрацентрифуги Г-120 фирмы МОМ (Будапешт). В качестве растворителя использовали α -бромнафталин, температура опыта — 110° , угловая скорость вращения ротора — 40 000 об/мин. Предварительные опыты показали, что обычная методика [1] непригодна для определения распределения по коэффициентам седиментации исходного (нефракционированного) образца ПЭНП по следующей причине: поскольку в ПЭНП присутствуют низкомолекулярные фракции, имеющие соответственно небольшие коэффициенты седиментации, то необходимо достаточно время (120—150 мин.) для отделения границы растворитель — раствор от дна кюветы (ввиду большей плотности растворителя движение границы происходит от дна кюветы 1 к мениску 2 (рис. 1)). Однако за это время фракции с большим коэффициентом седиментации приближаются к мениску, вслыхивают на поверхность раствора и оптической системой не регистрируются. Исключить влияние геометрии кюветы позволяет метод фиксированной координаты [2], поэтому съемку седиментограмм через определенные промежутки времени проводили сразу после

разгона ротора, и исходные для математической обработки данные получали в виде распределения по времени при фиксированной координате x_c .

Времена магнитной релаксации протонов T_1 и T_2 измеряли при помощи спектрометра спинового эха, описанного в работе [8]. При неэкспоненциальном характере поперечной релаксации T_2 определяли как $\langle T_2 \rangle = t_{1/2} / \ln 2$, где $t_{1/2}$ — время, за которое амплитуда спинового эха уменьшается в 2 раза.

Исследовали также специально синтезированный [9, 10] линейный высокомолекулярный образец полиэтилена (ПЭВП), плотность которого составляла $0,955 \text{ г/см}^3$, характеристическая вязкость, определенная в декалине при $135^\circ - 6 \text{ дL/g}$. Содержание групп $\text{CH}_2 < 1/2000$ атомов С.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены седиментограммы образцов ПЭВП и Г; угол Филпота — Свенсона — 40° . Видно, что для образца ПЭВП наблюдается более узкая седиментограмма, чем для образца Г, т. е. для ПЭВП характерно узкое МВР.

Значительный интерес представляет сопоставление результатов исследования образцов ПЭНП, синтезированных при одном и том же аппа-

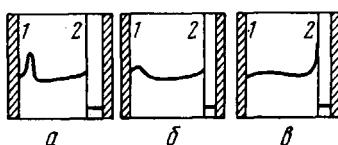


Рис. 1. Седиментограммы образцов ПЭВП (a) и Г (b, c)

Концентрация — 0,2 вес.%, время — 60 (a, b) и 180 мин. (c)

ратурном оформлении процесса полимеризации, но отличающихся по ПТР. На рис. 2 представлены интегральные кривые распределения по коэффициентам седиментации (флотации) S для ПЭНП, полученного в реакторе трубчатого типа. Значения S соответствуют средней концентрации 0,175 вес. % из двух определений при $c=0,15$ и $0,2\%$. Видно, что распределение унимодально. Интегральная кривая охватывает широкий диапазон S — от долей до 14 ед. сведберга, что свидетельствует о чрезвычайной полидисперсности образцов. По мере уменьшения ПТР вся кривая смещается в сторону больших S . В настоящее время трудно говорить об изменении МВР, поскольку S оказывается функцией не только молекулярного веса, но и длинноцепной разветвленности.

Таблица 1

Характеристика образцов ПЭНП

Образец	ПТР, г/10 мин	Плотность, г/см ³	Реактор	Обозначение ГОСТ 16337-70
А	0,2	0,9205	Трубчатый	15303-003
Б	0,5	0,9201	»	15303-003
В	1,8	0,9212	»	17902-017
Г	6,1	0,9212	»	16802-070
Д	1,9	0,9234	Автоклавный	11003-020

Исследованные образцы отличаются по стойкости к растрескиванию: до растрескивания образец А выдерживает больше 500 час., образец В — 1, 2 час. и Г — 1 час. Из представленных данных следует, что стойкость к растрескиванию тем выше, чем больше кривая $W(S)$ смещена в сторону больших S , что соответствует меньшему значению ПТР.

На рис. 3 показаны зависимости логарифма амплитуды спинового эха от времени. Опыты проведены при температуре расплава 150° . Для образца линейного ПЭВП с узким МВР ($M_w/M_n=2$) и достаточно большим молекулярным весом зависимость $\lg A(t)$ практически прямолинейна (кривая 1), т. е. поперечная релаксация с достаточной точностью описывается простой экспоненциальной зависимостью. Зависимости $\lg A(t)$ для образ-

цов ПЭНП представляются кривыми линиями с меньшим наклоном (большими временами $\langle T_2 \rangle$), чем для образца ПЭВП. Большим временам $\langle T_2 \rangle$ соответствуют меньшие средние молекулярные веса [3]. Из табл. 2 видно, что между ПТР и $\langle T_2 \rangle$ наблюдается корреляция.

Для полидисперсного образца

$$A(t) = A_0 \sum_i p_i \exp(-t/T_{2i}),$$

где p_i — нормированные численные доли протонов i -й фракции с молекулярным весом M_i . Кривая релаксации будет представлять собой сумму многих экспонент. В этом случае время $\langle T_2 \rangle$, строго говоря, должно быть определено как средневзвешенное по всем фракциям

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle T_2 \rangle} &= - \left[\frac{dA(t)}{A_0 dt} \right]_{t=0} = \\ &= \sum_i \frac{p_i}{T_{2i}}; \quad \sum_i p_i = 1 \end{aligned}$$

Качественной характеристикой полидисперсности может служить кривизна зависимостей $\lg A(t)$. Например, образцы В и Д (рис. 3, кривые 4 и 5) с близкими ПТР, полученные в реакторах различного типа, имеют различную кривизну зависимостей в области больших времен, свидетельствующую о том, что полидисперсность образца В больше, он содержит фракции с более низкими молекулярными весами. Соответственно длительнее $\langle T_2 \rangle$ для образца В. Следует отметить, что этот образец имеет меньшую стойкость к растрескиванию по сравнению с образцом Д. Более стойкие образцы А и Б, особенно первый, явно содержат более высокомолекулярные фракции. Полученные кривые $\lg A(t)$ хорошо согласуются с данными седиментационного анализа, а между стойкостью к растрескиванию и обратной величиной $\langle T_2 \rangle$ прослеживается определенная корреляция. Достоинство релаксационного метода анализа заключается в его быстроте, хотя для количественной оценки МВР требуется градуировка по молекулярным весам.

С целью определения структурных различий между образцами проведены исследования зависимости времени спин-решеточной релаксации от температуры, представленные на рис. 4. Для образцов разветвленного ПЭНП (кривые 2—5) характерно наличие трех температурных областей релаксации, где время T_1 проходит через минимум. Минимум T_1 , наблю-

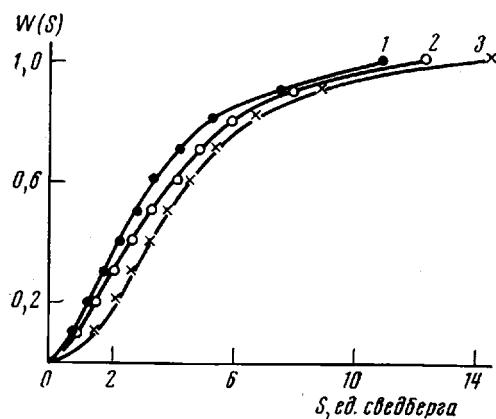


Рис. 2. Интегральные нормированные кривые распределения по коэффициентам седиментации для образцов ПЭНП: 1 — Г, 2 — В, 3 — А

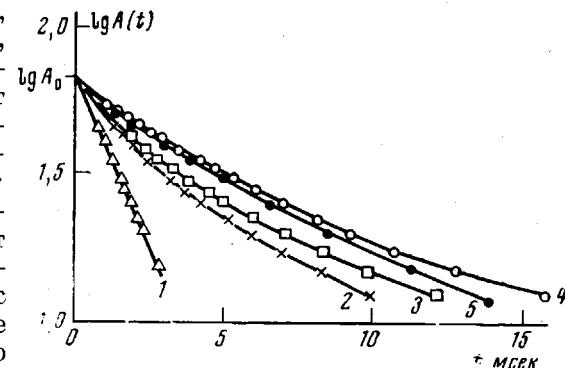


Рис. 3. Зависимости амплитуды эха от интервала между импульсами для ПЭВП (1) и ПЭНП: А (2), Б (3), В (4), Д (5)

даемый при -135 — -140° , обусловлен переориентацией групп CH_3 в ответвлениях и концевых метильных групп. Глубина минимума зависит от относительного количества метильных протонов x_m . Согласно [4],

$$\frac{1}{T_{1\min}} = \frac{1}{T_{1m}} \cdot x_m,$$

где T_{1m} — время спин-решеточной релаксации протонов изолированной группы CH_3 , которое при частоте резонанса $18,6 \text{ МГц}$ составляет $12,5 \cdot 10^{-3}$ сек. Результаты расчета числа метильных групп из данных по про-

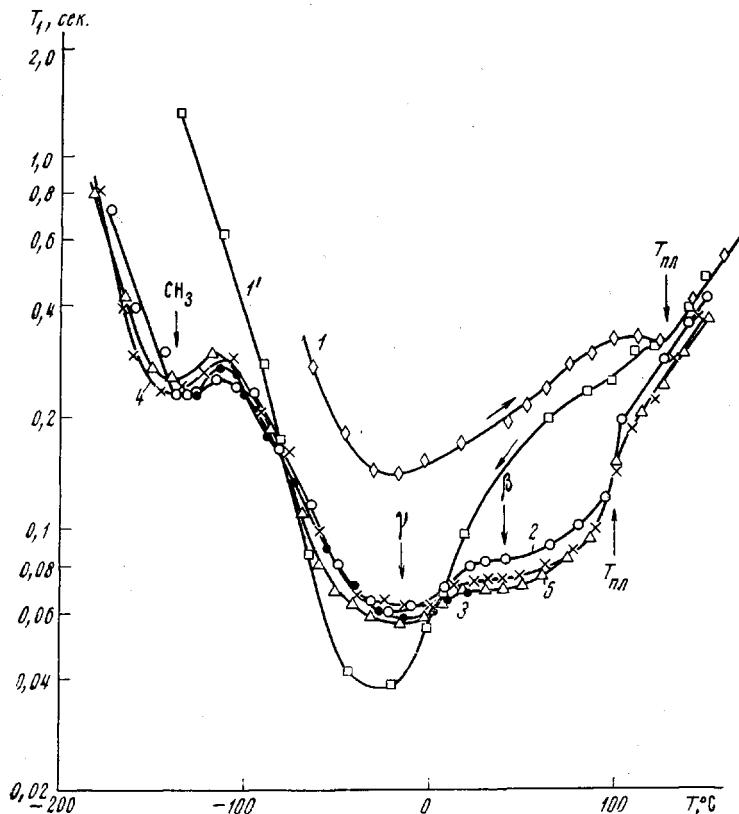


Рис. 4. Зависимости T_1 от температуры для ПЭВП (1, 1') и ПЭНП: Д (2), В (3), Г (4), А (5)

тонной спин-решеточной релаксации сопоставлены с данными ИК-спектроскопии в табл. 2. Результаты обоих методов несколько различаются, хотя и тот и другой свидетельствуют о примерно одинаковом количестве метильных групп в образцах ПЭНП.

При -26° имеет место вторая область минимума T_1 , которую связывают с подвижностью метиленовых групп в дефектных областях кристал-

Таблица 2

Свойства образцов ПЭНП

Образец	Стойкость к растрескиванию, часы	$\langle T_2 \rangle \cdot 10^{-3}$, сек.	$\text{CH}_3/100 \text{ С}$		Образец	Стойкость к растрескиванию, часы	$\langle T_2 \rangle \cdot 10^{-3}$, сек.	$\text{CH}_3/100 \text{ С}$	
			ИК-спектры	ЯМР				ИК-спектры	ЯМР
А	>500	3,9	2,0	3,3	Д	2,3	6,2	1,7	3,6
Б	14	4,3	2,2	3,5	В	1,2	6,6	2,3	3,6

лических образований (аналог механического γ -процесса). Чем меньше кристалличность (или плотность) полимера, тем глубже эта область минимума [7].

Наконец, при 47° время T_1 в третий раз проходит через минимум (β -процесс), обусловленный подвижностью протонов основной цепи в местах разветвлений, и, следовательно, глубина этой области минимума определяется степенью разветвленности полимера [4]. Резкое изменение T_1 в области 100° связано с плавлением образцов ПЭНП. Тот факт, что зависимости T_1 от температуры практически совпадают для всех образцов ПЭНП, свидетельствует об их одинаковой кристалличности и разветвленности.

Зависимость T_1 от T^0 для ПЭВП существенно отличается от таковой для ПЭНП. Если для исходного образца ПЭВП процесс спин-решеточной релаксации еще может быть описан одной постоянной времени T_1 , то для образца, быстро закристаллизованного из расплава, наблюдается четко выраженная двухфазность, причем каждой фазе соответствует свое T_1 . Одно из них близко к T_1 для исходного образца, которому соответствует кривая 1 на рис. 4, а температурная зависимость второго, более короткого, представлена кривой 1'. Не затрагивая здесь деталей процесса спин-решеточной релаксации в аморфно-кристаллических полимерах, можно указать, что более короткое T_1 связывают с существованием аморфных областей [7]. Кривые 1 и 1' подтверждают данные об отсутствии короткоцепной разветвленности в образце ПЭВП, обнаруживая лишь область γ -релаксации. Кроме того, кривая 1 свидетельствует о большей степени кристалличности исходного образца ПЭВП и о более высокой температуре плавления по сравнению с образцами ПЭНП.

Таким образом, величины $\langle T_2 \rangle$ и T_1 , характеризующие спин-спиновую и спин-решеточную релаксацию протонов, чувствительны к МВР и структурным особенностям образцов ПЭ.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
3. D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
4. B. Crist, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 791, 1970.
5. B. I. Hunt, J. G. Powles, A. E. Woodward, Polymer, 5, 323, 1964.
6. V. Haeblerlen, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 225, 15, 1968.
7. B. Crist, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1165, 1969.
8. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 1965, № 3, 135.
9. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
10. G. P. Belov, V. I. Kuznetsov, T. I. Solovyeva, N. M. Chirkov, S. S. Ivanchev, Makromolek. Chem., 140, 213, 1970.