

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

*М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. В. Некрасов*

Для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в  $\alpha$ -бромнафталине при  $110^\circ$  наблюдается отрицательная седиментация [1]. Константа седиментации связана с молекулярным весом соотношением

$$-s_0 = \bar{s}_0 = K_s M^{1-b}, \quad (1)$$

где  $K_s = 7,74 \cdot 10^{-2}$ ;  $(1-b) = 0,344$ .

Однако этот результат не подтвержден данными по вискозиметрии или диффузии, а для ПЭВП не проверена применимость закономерностей, характерных для линейных гибкоцепных полимеров в растворе, в частности, выполнение инварианта Флори — Манделькерна. Ниже представлены результаты исследований ПЭВП методами скоростной седиментации, вискозиметрии разбавленных растворов и светорассеяния.

Исследованы два образца ПЭВП (I и II) промышленного производства с широким унимодальным молекулярно-весовым распределением, характеризующиеся показателем текучести расплава 0,68 и 1,44 г/10 мин, плотностью 0,950 и 0,949 г/см<sup>3</sup>. Степень разветвленности исследованных ПЭВП мала; по данным ИК-спектров содержание  $\text{CH}_3$ -групп на 100 атомов углерода составляет 0,4 и 0,05.

По данным фракционирования и определения молекулярного веса (методами светорассеяния или вискозиметрии) и характеристической вязкости фракций, в  $\alpha$ -бромнафталине при  $110^\circ$  были построены интегральные кривые распределения  $W-M$  и  $W-[\eta]$  для этих образцов. Методика эксперимента описана в [2].

Распределения по константам седиментации  $W-\bar{s}_0$  были получены по данным скоростной седиментации ПЭВП в  $\alpha$ -бромнафталине при  $110^\circ$  методом фиксированной координаты [3].

Седиментацию изучали с помощью ультрацентрифуги Г-120 фирмы МОМ. Фотосъемку проводили сразу после разгона ротора до 40 000 об/мин. Диапазон исследованных концентраций составлял 1—3,5 мг полимера/г растворителя. Константы отрицательной седиментации  $\bar{s}_0$  определяли экстраполяцией  $\bar{s}$  к бесконечному разбавлению.

С целью получения воспроизводимых и надежных результатов исследования растворов ПЭВП в  $\alpha$ -бромнафталине терmostатировали предварительно перегретый раствор. Уменьшение температуры ниже  $110^\circ$  приводит (особенно для высокомолекулярного ПЭВП) к помутнению раствора.

«Графическое фракционирование» нормированных на единицу кривых  $W-M$ ,  $W-[\eta]$  и  $W-\bar{s}_0$  позволило сопоставить значение  $M$ ,  $[\eta]$  и  $\bar{s}_0$  для фиксированных  $W_i$ . Из сопоставления исключены крайние значения  $W_i$  (от 0 до 0,1 и от 0,9 до 1,0) ввиду наибольшей погрешности на «хвостах» распределения.

Результаты сопоставления вместе с результатами определения  $\bar{s}_0$  и  $\bar{M}_w$  отдельных фракций ПЭВП представлены в виде зависимости  $\lg \bar{s}_0 - \lg \bar{M}_w$  (рисунок, а) и  $\lg \bar{s}_0 - \lg [\eta]$  (рисунок, б) и могут быть описаны уравнениями

$$[\eta] = 7,3 \cdot 10^{-4} M^{0,635} \quad (2)$$

$$\bar{s}_0 = 2,8 \cdot 10^{-2} M^{0,455} \quad (3)$$

$$\bar{s}_0 = 4,96 [\eta]^{0,716} \quad (4)$$

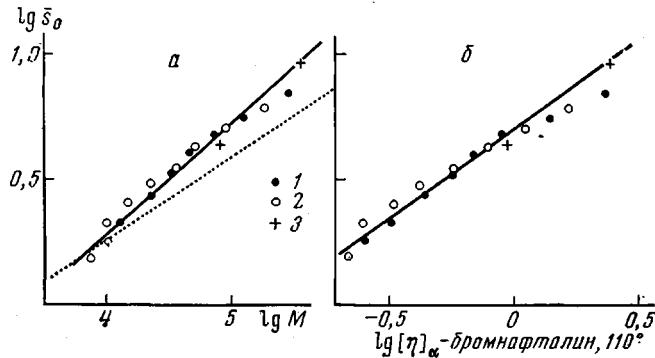
Из теории растворов полимеров [4] следует правило экспонентов:  $b=1/3(a+1)$  ( $a$  — показатель степени в уравнении Марка — Куна — Хаувинка), в соответствии с которым для  $(1-b)=0,344$  [1] расчетное значение  $a$  равно 0,97, что существенно отличается от экспериментально найденного по уравнению (2) ( $a=0,635$ ). Напротив, для  $a=0,635$  в соответствии с правилом экспонентов и экспериментальными данными

$(1-b)=0,455$  (уравнение (3)). Таким образом, уравнение (3) лучше описывает экспериментальные данные, чем результаты работы [1].

Целесообразно проверить справедливость для этой системы инварианта

$$\Phi^{1/2} P^{-1} = [N_A \eta_0 / (1 - \bar{v} \rho_0)] s_0 ([\eta] / M^2)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\Phi$  и  $P$  — параметры Флори и Манделькерна,  $N_A$  — число Авогадро,  $\eta_0$  и  $\rho_0$  — вязкость и плотность растворителя,  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера,  $\text{см}^3/\text{г}$ . По нашим экспериментальным данным, для  $\alpha$ -бром-



Зависимость  $\lg \bar{s}_0 - \lg M$  (а) и  $\lg \bar{s}_0 - \lg [\eta]$  в  $\alpha$ -бромнафталине при  $110^\circ$  (б) для образцов I (1), II (2) и отдельных фракций ПЭВП (3). Пунктир — данные работы [1]

нафталина при  $110^\circ$   $\eta_0 = 1,142 \cdot 10^{-2}$  дин/с,  $\rho_0 = 1,41 \text{ г}/\text{см}^3$ . Значение  $\bar{v}$  определяли по формуле  $\bar{v} = 1,1490 + 9,24 \cdot 10^{-4} T$  [5]. Согласно уравнениям (4) и (5), при  $M = 10^4$  имеем  $[\eta] = 0,257 \text{ длан/с}$ ,  $\bar{s}_0 = 1,88 \cdot 10^{-13}$  сек., а при  $M = 10^6$  —  $[\eta] = 4,73 \text{ длан/с}$ ,  $\bar{s}_0 = 14,8 \cdot 10^{-13}$  сек. Этим двум достаточно удаленным друг от друга значениям  $M$  соответствуют значения  $\Phi^{1/2} P^{-1} = 2,3 \cdot 10^6$ , что хорошо согласуется с значением  $2,5 \cdot 10^6$ , предсказываемым теорией [4].

Таким образом, проведенное исследование позволяет заключить, что поведение макромолекул ПЭВП в растворе подобно таковому для других линейных представителей винильного ряда. Молекулярный вес линейного полиэтилена может быть вычислен по данным седиментации и вязкости с использованием инварианта Флори — Манделькерна.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
14 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. McCormick, J. Polymer Sci., A1, 103, 1963.
2. А. Н. Карасев, И. А. Андреева, Н. М. Домарева, К. И. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домничева, Высокомолек. соед., A12, 1127, 1970.
3. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., A13, 2626, 1971.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. 5, 6.
5. A. Kotera, N. Iso, A. Senuma, T. Hamada, J. Polymer Sci., 5, A-2, 277, 1967.