

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541.64 : 542.952

ДЛИННОЦЕПНАЯ РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ*М. И. Платонов, В. М. Беляев, Ф. П. Григорьева,
Л. Л. Сульженко*

Рассмотрены современные представления о характере длинноцепной разветвленности полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Рассмотрен способ определения параметров длинноцепной разветвленности полидисперсного ПЭНП на основании данных скоростной седиментации и вискозиметрии, исключающий фракционирование полимера. Показано, что ПЭ, полученный в реакторах трубчатого типа при различных технологических условиях, характеризуется одинаковыми параметрами длинноцепной разветвленности.

Известно [1, 2], что в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП), синтезированном при высоком давлении по радикальному механизму, кроме большого числа боковых групп CH_3 , в цепи присутствуют длинные разветвления. Длинноцепная разветвленность (ДЦР) изменяет размер макромолекул в растворе и существенно затрудняет анализ ММР.

Количественная оценка ДЦР ПЭ была бы возможна при наличии связи теоретических моделей ветвления с экспериментальным исследованием разбавленных растворов ПЭНП скоростной седиментацией и вискозиметрией.

Обычно [3–6] предполагается, что индекс разветвленности g , определяемый как отношение невозмущенных средних квадратов радиуса иперции разветвленных и линейных макромолекул равной молекулярной массы, связан со средневесовым числом ветвлений на молекулу m_w теоретическим соотношением Зимма и Штокмайера [7], выведенным для трифункциональных и беспорядочно разветвленных полимеров

$$g = \frac{\bar{R}_0^2}{\bar{R}_{0,w}^2} = \frac{6}{m_w} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2+m_w}{m_w} \right)^{1/2} \ln \left\{ \frac{(2+m_w)^{1/2} + m_w^{1/2}}{(2+m_w)^{1/2} - m_w^{1/2}} \right\} - 1 \right] \quad (1)$$

В литературе, однако, нет общепризнанных соотношений между средним числом ветвлений на молекулу и молекулярной массой ПЭНП. Например, в работах [3, 4, 8, 9] предполагается, что частота ветвления постоянна и не зависит от молекулярной массы для всего нефракционированного образца

$$m = \lambda M \quad (2)$$

В работах [10–12] указывается на изменение λ с молекулярной массой. Согласно [13]

$$m = \lambda' M^{0.85} \quad (3)$$

Известно также [5], что

$$m = \lambda'' (M - M_0) \quad (4)$$

для $M > M_0$, причем, если молекулярная масса меньше $M_0 \approx 10000$, то длинноцепная разветвленность не имеет значения. Известны и другие соотношения [11, 14].

Следует отметить, что в общем случае технологические условия получения ПЭНП могут изменять вид зависимости между m и M . Однако практически различные эмпирические соотношения могут быть применимы к одним и тем же экспериментальным данным (с учетом погрешности их определения). Например, экспериментальные данные $\lg m_w - \lg M$ [13] (интервал M составляет 2 порядка) могут быть описаны различными соотношениями, в том числе и самым простым (соотношение (2)).

Теоретический индекс разветвленности, определенный по соотношению (1), может быть связан с индексом разветвленности, введенным Турмондом и Зиммом [15]

$$g_{\eta\theta} \equiv \frac{[\eta]_\theta}{[\eta]_{\theta\perp}} = g^\sigma, \quad (5)$$

где $[\eta]_\theta$ и $[\eta]_{\theta\perp}$ — характеристические вязкости разветвленных и линейных макромолекул равной молекулярной массы в θ -растворителе.

В настоящее время значение σ не может быть строго связано с условиями синтеза. Поэтому при анализе ДЦР ПЭНП различные авторы выбирают значение σ в некоторой степени произвольно.

Например, согласно [3–5, 9, 11, 16] для анализа ПЭНП используется значение $\sigma=0,5$, предложенное Зиммом и Килбом [17]. Жюле [18] показал, что для ПЭНП лучше использовать значение $\sigma=1,5$, предложенное Турмондом и Зиммом [15]. Велкер и Луиг [19] указывают на лучшее согласие с экспериментом в случае $\sigma=1,3$.

Согласно результатам прямого исследования размеров макромолекул разветвленного ПЭ в растворе [13]

$$g_\eta \approx g_{\eta\theta} = g^{1,0 \pm 0,3}, \quad (6)$$

где g_η — отношение характеристических вязкостей разветвленных и линейных полимеров равной молекулярной массы в «умеренных» растворителях.

Следует отметить, что характерное для ПЭНП наличие короткоцепной разветвленности (1–3 – CH_3 -группы) на 100 атомов С практически не изменяет размеры макромолекул [20, 21]. Используя соотношения (1), (5) и (6) и соотношение, связывающее $[\eta]$ в α -бромнафталине при 110° с молекулярной массой линейного ПЭ [22]

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

можно получить аналитическое выражение зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы и числа узлов ветвей для ПЭНП при значении $\sigma=1$

$$[\eta] = 7,3 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,635} \cdot \frac{6}{m_w} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2+m_w}{m_w} \right)^{\frac{1}{2}} \ln \left\{ \frac{(2+m_w)^{\frac{1}{2}} + m_w^{\frac{1}{2}}}{(2+m_w)^{\frac{1}{2}} - m_w^{\frac{1}{2}}} \right\} - 1 \right] \quad (8)$$

Так как m_w может быть связано, с M_w , например, выражением (2) или (3), то можно рассчитать зависимость $[\eta] — M$.

Предположение о справедливости инварианта Флори — Мандельберна для линейных и разветвленных макромолекул [23] означает, что

$$[\eta]^{\frac{1}{2}} \cdot \bar{S}_0 = [\eta]_n^{\frac{1}{2}} \cdot \bar{S}_{0n}, \quad (9)$$

индекс «н» относится к линейным полимерам. Поэтому, используя соотношение, связывающее константу отрицательной седиментации ПЭ в α -бромнафталине с молекулярной массой линейного ПЭ [22]

$$\bar{S}_{0n} = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,455}, \quad (10)$$

можно рассчитать также зависимость $\bar{S}_0 — M$ для разветвленных ПЭ.

Расчет выполнен на ЭВМ для различных значений параметров λ и λ' при варьировании M .

При расчете полагали, что $\sigma=1$. Из условия

$$g^* = [\eta]^*/[\eta]_n \quad (11)$$

и соотношений (5) и (9) следует:

$$\lg [\eta] = \lg [\eta]^* + (\sigma-1) \lg g, \quad (12)$$

$$\lg \bar{S}_0 = \lg \bar{S}_0^* + \frac{1-\sigma}{3} \lg g, \quad (13)$$

т. е. результаты расчета $\lg [\eta]^*$ и $\lg \bar{S}_0^*$ ($\sigma=1$) легко преобразовываются в значения $\lg [\eta]$ и $\lg \bar{S}_0$, соответствующие случаям $\sigma \neq 1$.

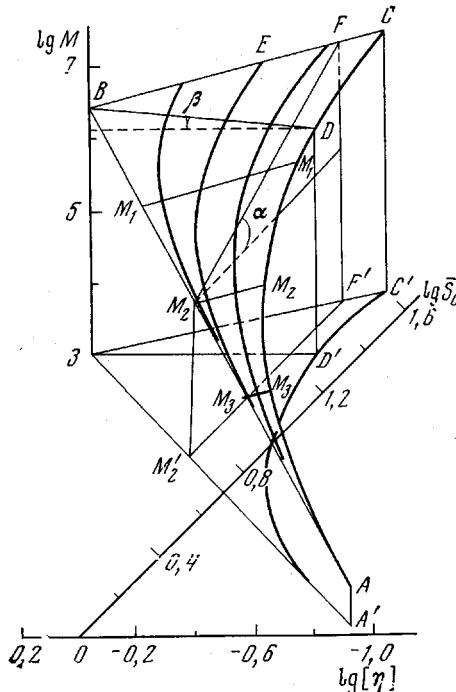


Рис. 1

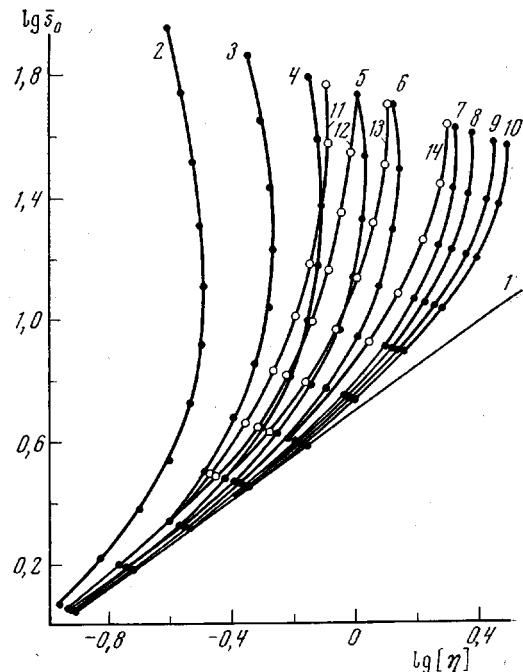


Рис. 2

Рис. 1. Связь между M , \bar{S}_0 и $[\eta]$ в логарифмических координатах для ПЭ в α -бромнафталине при 110° . Точки A' , D' , F' , C' , M_2' - проекции точек A , D , F , C , M_2 на плоскость

Рис. 2. Расчетная зависимость $\lg \bar{S}_0 - \lg [\eta]$ для линейного (1) и разветвленных ПЭ при $\lambda \cdot 10^5 = 20$ (2), 9 (3), 5 (4), 3 (5), 2 (6), 1 (7), 0,8 (8), 0,6 (9), 0,5 (10); $\lambda' \cdot 10^4 = 4$ (11), 3 (12), 2 (13) и 1 (14)

На рис. 1 представлены расчетные кривые в трехмерном пространстве координат $\lg \bar{S}_0$, $\lg [\eta]$, $\lg M$. Прямая AB связывает $\lg \bar{S}_0$, $\lg [\eta]$ и $\lg M$ линейного ПЭ.

Для разветвленных ПЭ зависимость искривляется, причем тем в большей степени, чем выше разветвленность. Например, для кривых AE и AC значения λ составляют $5 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-5}$. Все кривые расположены в плоскости ABC . Линии $M_i - M_i'$ - геодезические линии, соответствующие равным молекулярным массам, получены в результате сечения плоскости ABC плоскостями, параллельными плоскости $\lg \bar{S}_0 - \lg [\eta]$.

Общее уравнение плоскости ABC можно получить, записав инвариант Флори - Манделькерна в виде

$$-\lg \bar{S}_0 - \frac{1}{3} \lg [\eta] - \frac{2}{3} \lg M + \lg \frac{N_A \eta_0}{(1-\bar{\nu} \rho_0) 2,3 \cdot 10^6} = 0 \quad (14)$$

Отрицательные знаки первых двух членов обусловлены выбором направления осей $\lg \bar{S}_0$ и $\lg [\eta]$ (рис. 1).

Положение плоскости в пространстве зависит от плотности ρ_0 , вязкости растворителя η_0 и удельного парциального объема полимера v , но наклон плоскости ABC к трем координатным плоскостям для всех систем полимер — растворитель одинаков.

Линия $B\bar{D}$ соответствует пересечению рассматриваемой плоскости с плоскостью, параллельной координатной $\lg M - \lg [\eta]$. Ее наклон к плоскости $\lg \bar{S}_0 - \lg [\eta]$ составляет $\sim 27^\circ$ ($\tan \beta = 0,5$). Линия M_2F , соответствующая пересечению плоскости ABC с плоскостью, параллельной координатной $\lg M - \lg \bar{S}_0$, наклонена к плоскости $\lg \bar{S}_0 - \lg [\eta]$ под углом $\sim 56^\circ$ ($\tan \alpha = 1,5$).

На рис. 1 углы β и α в 4 раза меньше, чем указано выше, из-за различия масштабов $\lg M$ и $\lg [\eta]$ (или $\lg \bar{S}_0$), так как выбор масштаба «эквивалентен» повороту плоскости в пространстве.

Обычно рассматриваются проекции кривых на координатные плоскости $\lg \bar{S}_0 - \lg [\eta]$, $\lg [\eta] - \lg M$, $\lg \bar{S}_0 - \lg M$, из которых «наиболее чувствительной» к разветвленности является первая.

Проекции расчетных кривых на плоскость $\lg \bar{S}_0 - \lg [\eta]$ представлены на рис. 2. Прямая 1 соответствует линейному ПЭ, кривые 2—10 — разветвленному при условии (2), 11—14 — разветвленному при условии (3). Из рис. 2 следует, что различие в кривизне зависимостей, рассчитанных на основании условий (2) и (3), незначительно; экспериментальные значения $[\eta]$ и \bar{S}_0 , определяемые с относительной погрешностью 5—10% для ПЭНП, синтезированного в реакторах трубчатого типа, могут быть описаны аналитически как при условии (2), так и (3).

Параметрами кривых рис. 2 являются λ (кривые 2—10) и λ' (кривые 11—14), которые определяют положение точки на плоскости $\lg \bar{S}_0 - \lg [\eta]$ и могут быть использованы в качестве параметра разветвленности паряду с g и g_η . В отличие от последних значения λ и λ' не зависят от молекулярной массы и могут быть использованы для характеристики всего полидисперсного образца.

Частоту (или плотность) длинноцепных разветвлений ПЭ, определяемую как число узлов ветвления на 10 000 атомов С, можно рассчитать по формуле

$$\Lambda = \frac{140\,000 \cdot m_w}{M_w}. \quad (15)$$

Если $m = \lambda' M^{0,85}$, то Λ уменьшается с ростом M . Если $m = \lambda M$, то Λ не зависит от M . При $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$ (кривая 7, рис. 2) $\Lambda = 1,4$, т. е. число узлов ветвления примерно в 100 раз меньше, чем боковых CH_3 -групп.

Переход от \bar{S}_0 (или $[\eta]$) к молекулярной массе возможен в том случае, если истинную зависимость $\lg \bar{S}_0 - \lg M$ (или $\lg [\eta] - \lg M$) может описать одна из «модельных» зависимостей. Выбор «модельной» зависимости, описывающей разветвленный ПЭ, из всего семейства рассчитанных нами для ряда значений λ (или λ') может быть осуществлен, если известно распределение $W - \bar{S}_0$ и значение $[\eta]_{\text{эксп}}$ для исходного (нефракционированного) образца.

Для трех образцов (таблица), синтезированных в реакторах трубчатого типа при высоком давлении и существенно отличающихся физико-механическими свойствами и перерабатываемостью, получены экспериментальные нормированные кривые распределения по отрицательным константам седиментации $W - \bar{S}_0$.

Произвольно выбрав параметр λ по номограмме рис. 2, нашли значения $[\eta]_i$, адекватные величинам \bar{S}_{0i} , полученным графическим фракционированием экспериментальных кривых $W - \bar{S}_0$ на 10 фракций ($0,5 \leq \bar{S}_{0i} \leq 14$ ед. Сведберга).

Расчетную характеристическую вязкость исходных образцов определяли по формуле $[\eta]_{\text{расч}} = 0,1 \sum_{i=1}^{10} [\eta]_i$ и сравнивали с экспериментальным

значением $[\eta]_{\text{эксп}}$. В случае несовпадения результатов выбирали иное значение λ по принципу последовательного приближения к $[\eta]_{\text{эксп}}$.

В таблице сопоставлены значения $[\eta]_{\text{эксп}}$ и $[\eta]_{\text{расч}}$ и указаны значения λ , при которых проведен расчет. Видно, что хорошее совпадение $[\eta]_{\text{расч}}$ и $[\eta]_{\text{эксп}}$ для всех трех образцов наблюдается при одном и том же значении $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$.

Характеристика образцов ПЭНП *

Образец, №	Показатель текучести расплава, $\text{г}/10 \text{мин}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	$[\eta]_{\text{эксп}}, \text{дл}/\text{г}$	$[\eta]_{\text{расч}}, \text{дл}/\text{г}$
1	0,2	0,9205	0,80	0,82
2	1,8	0,9212	0,72	0,71
3	6,1	0,9212	0,59	0,62

* $\lambda = m/M = 1 \cdot 10^{-5}$.

Это обстоятельство позволяет сделать важное заключение о том, что ПЭ, полученный в реакторах трубчатого типа при разных технологических условиях, характеризуется одинаковыми параметрами длиноцепной разветвленности.

Следует отметить, что в рассматриваемом методе мы анализируем непрерывный спектр коэффициентов седиментации, который получается экспериментально в опытах на ультрацентрифуге. Полученный спектр подвергается «графическому фракционированию», и значение $[\eta]$, определяемое по номограмме, относится к этим же «графическим фракциям». Поэтому номограмма справедлива только для узких фракций.

Считаем своим приятным долгом поблагодарить И. А. Черкасову за помощь в работе.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
14 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. F. W. Billmeyer, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6118, 1953.
2. J. K. Beasley, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6123, 1953.
3. E. E. Drott, 4-th International Seminar on GPC, Miami Beach, 1967.
4. R. A. Mendelson, E. E. Drott, J. Polymer Sci., B6, 795, 1968.
5. J. Miltz, A. Ram, Polymer, 12, 685, 1971.
6. В. А. Гречановский, Успехи химии, 38, 2194, 1969.
7. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
8. E. E. Drott, R. A. Mendelson, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1361, 1970.
9. E. E. Drott, R. A. Mendelson, 5-th International Seminar on GPC, London, 1968.
10. E. P. Otoka, R. J. Roa, M. V. Hellman, R. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507, 1971.
11. L. Wild, R. Ranganath, T. Ryle, Polymer Preprints, 12, 266, 1971.
12. L. Westerman, J. Clark, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 559, 1973.
13. T. Hama, K. Yamaguchi, T. Suzuki, Makromolek. Chem., 155, 283, 1972.
14. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
15. C. E. Thurnmond, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., 8, 477, 1952.
16. J. G. Spiro, B. A. I. Goring, C. A. Winkler, J. Phys. Chem., 68, 323, 1964.
17. B. H. Zimm, R. W. Kibb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
18. J. E. Gullet, J. Polymer Sci., A1, 2869, 1963.
19. H. Völker, F. J. Luig, Angew. Makromolek. Chem., 12, 43, 1970.
20. G. C. Berry, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1551, 1968.
21. T. A. Orofino, Polymer, 2, 305, 1961.
22. М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. Ф. Некрасов, Высокомолек. соед., Б16, 630, 1974.
23. J. Blachford, R. F. Robertson, J. Polymer Sci., A3, 1289, 1965.