

**КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ  
И БАЗОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

**Платонов М. П., Беленький Б. Г., Кузнецов А. В., Нестеров В. В.,  
Чичагова Е. Р., Шевелев В. А., Шехтмейстер И. Э.**

Определено ММР образцов линейного ПЭ, синтезированного на различных катализитических системах. Получены корреляционные соотношения между параметрами ММР и базовыми характеристиками свойств расплава (время спин-спиновой релаксации, показатель, характеризующий степень отличия спада поперечной намагниченности от расчетной экспоненциальной со временем релаксации, индекс расплава и индекс смачивания), позволяющие определять параметры ММР линейного ПЭ, не прибегая к растворению.

Изменение свойств полимеров возможно путем вариации их ММР. Это обстоятельство тем более важно, что в настоящее время существует широкий ассортимент катализитических систем.

Как правило, определение ММР связано с характеристиками макромолекул в разбавленных растворах, будь то гидродинамический объем, коэффициенты поступательного или вращательного трения и т. п. Значительные затруднения в этом случае возникают при постановке экспериментов, при интерпретации экспериментальных данных и при исследовании полимеров со сложной конфигурацией (которая влияет на размеры) макромолекул, что требует привлечения современных методов исследования: фракционирования, ультрацентрифугирования, гель-проникающей хроматографии и др. Учитывая, что каждый метод имеет избирательную чувствительность к какому-либо одному параметру макромолекулярной структуры, становится очевидной необходимость комплексного использования нескольких методов исследования.

Существует большой класс кристаллизующихся полимеров, например полиэтилена, с высокой температурой плавления, растворимых лишь в горячих растворителях, причем их растворение может сопровождаться деструкцией [1].

Перечисленные трудности настолько тормозят изучение структуры, что результаты научного исследования отстают от темпов развития технологий, роста крупнотоннажного производства синтетических полимеров. Новые исследования уже не могут повлиять на направленное изменение структуры полимера, синтезируемого на действующих промышленных предприятиях, т. е. они теряют свою актуальность.

Поэтому «классическая» схема исследований (условия синтеза – структура – свойства) не позволяет наладить обратную связь между свойствами и условиями синтеза.

Решение поставленных задач для полидисперсных полимеров, выпускаемых в промышленных реакторах, существенно отличается от такового для полимеров «лабораторного масштаба».

Во-первых, объект исследования в случае полимеров промышленного масштаба представляет собой более полидисперсный продукт, и те количественные формы представления информации о ММР в терминах моментов ММР ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ), которые применимы для узких фракций и еще допустимы для умеренно полидисперсных лабораторных образцов, совершенно непригодны для описания ММР полидисперсных промышленных образцов. В этих случаях целесообразно использование новых подходов к способам представления информации о ММР [2].

Во-вторых, средства исследования ММР образцов лабораторного масштаба, связанные с исследованием поведения макромолекул в разбавленном растворе, практически непригодны для исследования в промышленном масштабе, так как время, которое затрачивается на растворение полимера (не имеющее определяющего значения для исследователя в лабораторных условиях), оказывается чрезвычайно дорогим в промышленных условиях, где даже контроль ММР представляет серьезную трудность.

В связи с этим значительный интерес имеет поиск таких характеристик, которые сильно зависят от макромолекулярной структуры и в то же время могут быть быстро определены.

Цель данной работы – показать на примере линейного ПЭ, синтезированного с помощью различных катализитических систем, существование количественной корреляции между параметрами ММР и некоторыми характеристиками расплава полимера, которые можно рассматривать как базовые и использовать, решая обратную задачу, для определения параметров ММР.

В качестве объектов исследования использованы 12 образцов линейного ПЭ, синтезированных при низком давлении с использованием четырех катализитических систем: гомогенной ванадиевой системы  $[Al(C_2H_5)_2Cl + VO(OC_2H_5)_3]$  (образцы серии А); катализаторов типа Циглера – Натта (образцы серии Б); модифицированного ка-

тализатора типа Циглера — Натта  $[Al(изо-C_4H_9)H + TiCl_4 + Ti(изо-OC_3H_7)_4]$  (образцы серии В); катализатора на носителе  $[MgCl_2 + Ti(OCH_3)Cl_3 + Al(изо-C_4H_9)H]$  (образцы серии Г).

ММР образцов определяли скоростной седиментацией и гель-проникающей хроматографией. В первом случае использовали  $\alpha$ -бромнафталин при  $110^\circ$ , во втором — декан при  $135^\circ$ . В качестве стабилизатора использовали ионол (2 вес. %). Продолжительность растворения 3 часа. Жидкостный хроматограф ХЖ 1303 был снабжен тремя колонками, заполненными макропористым стеклом с диаметром пор 250, 1150 и 1600 Å.

На импульсном магнитном релаксометре с частотой протонного резонанса  $10,9\text{ MHz}$  определены времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  при  $150^\circ$ . Термостатирование образцов проводили с точностью  $\pm 0,5^\circ$  в газопроточном термостате. Использовали последовательность импульсов 90 и  $180^\circ$ . Эффективное время  $T_2$  при неэкспоненциальном спаде поперечной намагниченности определяли как  $\langle T_2 \rangle$  по начальному наклону зависимости логарифма относительной амплитуды спинового эха от времени.

Индекс смачивания определяли после прогревания образцов ПЭ в течение 30 мин. в инертной среде аргона при  $300^\circ$  на поверхности стандартного покровного стекла для микропрепараторов [3, 4]. Исходные размеры цилиндрического образца составляли:  $d_0=3\text{ mm}$ ,  $h_0=3\text{ mm}$ . Индекс смачивания определяли согласно соотношению  $\gamma=d/d_0$ , где  $d$  — диаметр круга смоченной поверхности капли.

Индекс расплава  $MI$  определяли на приборе ИИРТ (диаметр фильтры  $2,1\text{ mm}$ , длина —  $8\text{ mm}$ ) при температуре расплава  $190^\circ$  и при нагрузках  $5\text{ kG}$  ( $MI_5$ ) и  $1,2\text{ kG}$  ( $MI_{1,2}$ ) по ГОСТ 11645-73.

На рис. 1 представлены интегральные нормированные кривые распределения по молекулярным массам для всех исследованных образцов ПЭ. Видно, что ММР образцов, унимодальное и широкое, охватывает почти три декады значений логарифма молекулярных масс. Высокомолекулярные и низкомолекулярные «хвосты» ММР, которые обычно определяются с наибольшей погрешностью (вследствие возможной девиации базовой линии экспериментальных дифференциальных кривых ММР), практически не оказывают влияния на положение интегральной кривой ММР. Поэтому параметры  $M_1$ ,  $M_x$  и  $M_3$ , которыми мы характеризовали ММР (абсциссы кривой при значениях кумулятивной весовой доли 0,17, 0,5 и 0,83 [2]), расположены в наиболее достоверной области интегральных кривых рис. 1.

Учитывая большую полидисперсность исследованных образцов, удобно пользоваться значениями логарифмов параметров ММР:  $\lg M_x$  и  $\lg M_{31} = \lg M_3 - \lg M_1$ , т. е. всю кривую ММР мы характеризуем только двумя параметрами. Их значения представлены в таблице. Там же представлены значения показателя полидисперсности  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2^2 \rangle$ , характеризующие степень отличия спада поперечной намагниченности от расчетной экспоненциальной со временем релаксации  $T_2 = \langle T_2 \rangle$ , согласно работе [5], значения индекса смачивания и индекса расплава.

Значения параметров ММР и ряда характеристик расплава образцов линейного ПЭ

Образец	$\lg M_x$	$\lg M_{31}$	$\frac{\langle T_2 \rangle^2}{\langle T_2^2 \rangle}$	$T_2, \text{ мсек}$	$\gamma$	$\lg MI_5$	$\lg MI_{1,2}$
A1	4,40	1,14	1,12	8,7	2,17	1,56	0,77
A2	4,66	1,10	1,08	5,4	1,62	0,858	0,04
A3	4,65	1,20	1,08	4,2	1,21	0,52	-0,35
B1	4,40	1,80	1,26	5,3	1,14	0,602	-0,44
B2	4,55	1,72	1,29	5,5	1,29	0,255	-0,82
B3	4,41	1,69	1,33	5,0	1,13	0,602	-0,62
B1'	4,58	1,70	1,18	3,1	1,20	0,114	-0,92
B2'	4,20	1,70	1,20	11,5	1,64	1,08	0,01
B3'	4,69	1,73	1,13	2,5	1,07	0,322	-0,68
Г1	4,60	1,36	1,17	7,6	1,31	0,58	-0,3
Г2	4,29	1,34	1,17	4,0	2,12	1,466	0,67
Г3	4,55	1,50	1,15	4,7	1,12	0,482	-0,41

На рис. 2,а представлена корреляционная кривая между параметрами полидисперсности  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2^2 \rangle$  и  $\lg M_{31} / \lg M_x$ , а на рис. 2,б — корреляция с известным показателем полидисперсности  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , который рассчитан из кривых ММР без учета «хвостов» распределения (в противном случае установить надежную корреляцию не удается).

Из рис. 2 следует что «разрешающая способность» нового параметра  $\lg M_{31} / \lg M_x$  лучше, чем  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ . Образцы серии А с самым узким распределением, синтезирован-

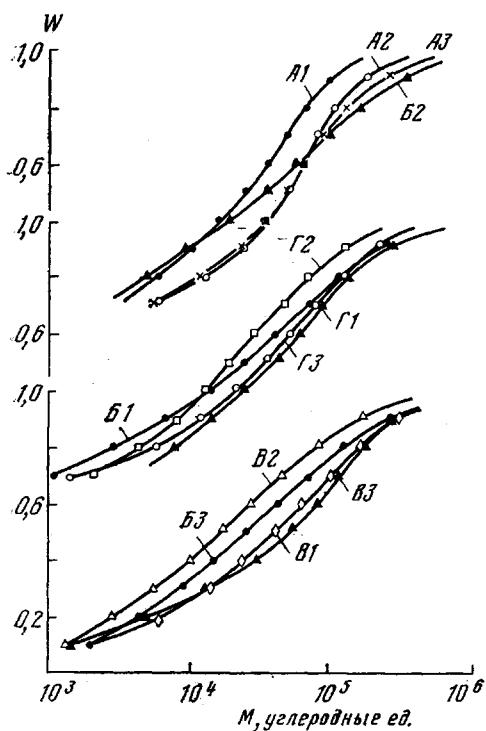


Рис. 1

Рис. 1. Нормированные интегральные кривые ММР для ряда образцов линейного ПЭ  
Рис. 2. Корреляция между параметрами полидисперсности  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2^2 \rangle$ ,  $\lg M_{31} / \lg M_x$   
и  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  для образцов серий А, Б, В и Г

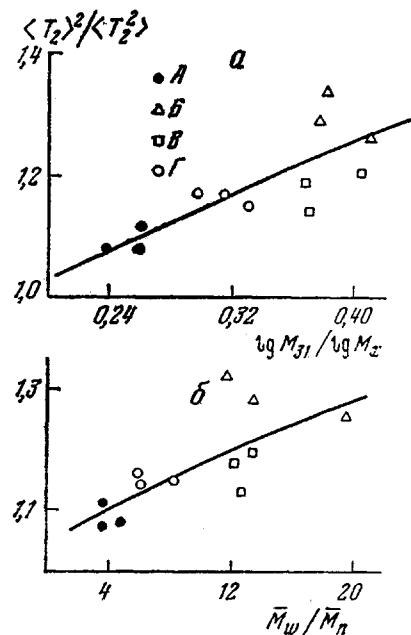


Рис. 2

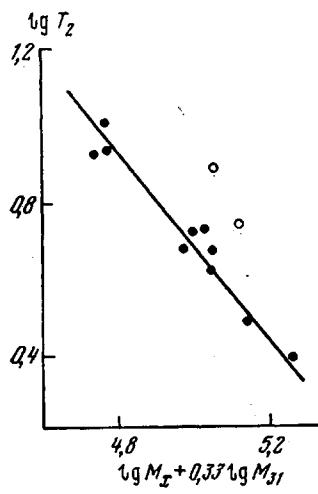


Рис. 3. Корреляция между временем спин-спиновой релаксации и параметрами ММР линейного ПЭ

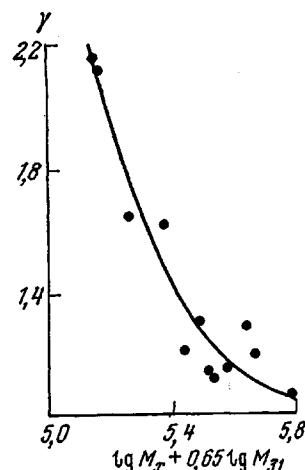


Рис. 4. Корреляция между индексом смачивания расплава и параметрами ММР линейного ПЭ

ные на ванадиевом катализаторе, и образцы серии Г (катализатор на носителе) четко разделяются.

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность определения полидисперсности образцов по данным спада поперечной намагниченности полимера в расплаве. Пользуясь представленной калибровкой рис. 2, а, можно определить полидисперсность образцов линейного ПЭ без их растворения.

Корреляцию времени спин-спиновой релаксации с параметрами ММР искали в виде

$$\lg T_2 = A + B \lg M_x + C \lg M_{31}$$

и получили ее при значениях:  $A=4,37$ ,  $B=-0,73$ ,  $C=-0,24$ .

Данные, изображенные на рис. 3, свидетельствуют о возможности их описания зависимостью

$$\lg T_2 = 4,37 - 0,73 (\lg M_x + 0,33 \lg M_{31}) \quad (1)$$

Коэффициент корреляции повышается от 0,75 до 0,95, если два значения  $T_2$  (светлые кружки) рассматривать как случайные выбросы.

Корреляцию между индексом смачивания, характерной молекулярной массой и полидисперсностью искали в виде

$$\gamma = A + B \lg M_x + C \lg M_{31}$$

и получили ее при значениях:  $A=10,5$ ,  $B=-1,66$ ,  $C=-1,07$ .

Рис. 4 свидетельствует о возможности описания экспериментальных данных зависимостью

$$\gamma = 10,5 - 1,66 (\lg M_x + 0,65 \lg M_{31}) \quad (2)$$

с высоким коэффициентом корреляции 0,88. Однако, учитывая, что по физическому смыслу  $\gamma$  асимптотически приближается к единице при увеличении ММ, рассматриваемую зависимость лучше описать кривой.

Корреляцию между значениями  $MI$  и параметрами ММР можно описать соотношением

$$\lg MI = A + B \lg M_x + C \lg M_{31}, \quad (3)$$

где  $A=12,8$ ,  $B=-2,29$ ,  $C=-1,23$  (коэффициент корреляции 0,94). В случае использования груза 1,2 кг искомые параметры имеют иные значения:  $A=12,6$ ,  $B=-2,28$ ,  $C=-1,7$  (коэффициент корреляции 0,95).

На рис. 5 представлена зависимость  $\lg MI_5$  от  $(\lg M_x + 0,5 \lg M_{31})$ . Она хорошо описывается корреляционным соотношением (3) и (4)

$$\lg MI_5 = 15,8 - 2,88 (\lg M_x + 0,5 \lg M_{31}), \quad (4)$$

если только одно значение ( $\lg MI_5 = 0,322$ ) считать случайным выбросом.

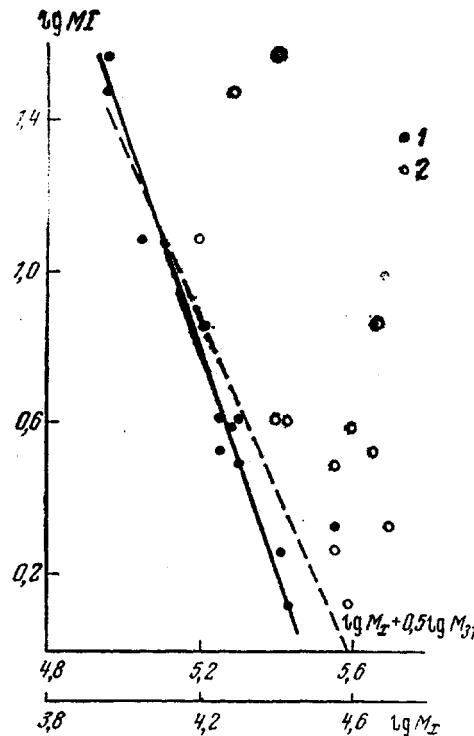


Рис. 5. Корреляция между индексом расплава и параметрами ММР линейного ПЭ с учетом (1) и без учета (2) параметра полидисперсности  $M_{31}$

Если же не учитывать параметр полидисперсности  $\lg M_{31}$  и попытаться представить зависимость  $\lg MI$  как функцию только характерной молекулярной массы ( $\lg M_x$ ), то получаем широкую область (светлые точки на рис. 5). Таким образом, в отличие от монодисперсных образцов корреляция между  $MI$  и  $M_x$  не может быть установлена, если не введен параметр  $M_{31}$ .

Представленные данные свидетельствуют, во-первых, о принципиальной возможности определения параметров ММР на основании сочетания по крайней мере двух методов исследования. Во-вторых, они представляют конкретные калибровки для линейного ПЭ, согласно которым могут быть легко определены параметры ММР только на основании характеристик свойств расплава без растворения полимера.

Например, на основании определения значения  $MI$  при двух нагрузках два параметра ММР линейного ПЭ могут быть рассчитаны по выражениям

$$\lg M_x = 5,39 - 1,04 \lg MI_5 + 0,75 \lg MI_{1,2}$$

$$\lg M_{31} = 0,183 + 1,39 \lg MI_5 - 1,43 \lg MI_{1,2}$$

В случае использования различных методов исследования целесообразно, определив значения  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2^2 \rangle$ ,  $T_2$ ,  $\gamma$  или  $MI$ , найти соответствующие значения параметров ММР, составив два алгебраических уравнения.

Интересно отметить, что в выражениях (1) – (3) параметр полидисперсности  $\lg M_{31}$  суммируется со значением  $\lg M_x$ , т. е. рост полидисперсности эквивалентен увеличению характерной молекулярной массы мономолекулярного аналога, имеющего то же значение характеристики.

Эмпирические соотношения (1) – (3) получены на основании формального приема установления корреляций между параметрами ММР и характеристиками свойств расплавов полимеров, и тем не менее факт их существования указывает на возможность постановки обратной задачи – определения параметров ММР на основании данных о некоторых (базовых) характеристиках полимера. Аналогичный подход использован в работе [6], где для этих же образцов формально установлена связь между индексом расплава и средними значениями  $M_w$  и  $M_n$ , рассчитанными из экспериментальных кривых без учета «хвостов» распределения.

Полученные результаты позволяют рассмотреть новую методологию изучения корреляции между условиями синтеза и свойствами полимера, исключающую трудоемкий анализ макромолекулярной структуры в логической последовательности: условия синтеза – структура – свойства. Схематически она имеет вид



Центральным звеном в этой схеме являются базовые характеристики, которые определяются надежно и быстро и (что особенно существенно) в значительной степени зависят от структуры.

Для рассмотренного выше случая линейного ПЭ к базовым характеристикам могут быть отнесены  $T_2$ ,  $\langle T_2 \rangle^2 / \langle T_2^2 \rangle$ ,  $\gamma$ ,  $MI$  и др., которые на основании известных приемов регрессионного анализа могут быть связаны как с условиями синтеза, так и с другими свойствами.

Таким образом, на примере линейного ПЭ, синтезированного с помощью различных катализитических систем, показано существование количественной корреляции между параметрами ММР и рядом базовых характеристик расплава полимера. Наличие этой корреляции может быть практически использовано для оценки параметров молекулярно-массового распределения на основании изучения свойств расплава.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Платонов, Высокомолек. соед.; **B18**, 483, 1976.
2. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A18**, 2369, 1976.
3. М. П. Платонов, Высокомолек. соед., **B18**, 821, 1976.
4. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A20**, 522, 1978.
5. В. А. Шевелев, Г. П. Белов, М. П. Платонов, Е. Р. Ярда, Высокомолек. соед., **A18**, 625, 1976.
6. И. Э. Шехтмайстер, С. С. Мнацаканов, В. В. Нестеров, Б. Г. Беленький, Пласт. массы, 1977, № 9, 58.

A CORRELATION BETWEEN CHAIN — LENGTH DISTRIBUTION  
AND BASIC CARACTERISTICS OF LINEAR POLYETHYLENE

Platonov M. P., Belen'ky B. G., Kuznetsov A. V., Nesterov V. V.,  
Tshitshagova Ie. P., Shevelyev V. A., Shekhtmeister I. E.

Summary

For the patterns of linear polyethylene (PE) synthesized with different catalytic systems, the chain-length distributions (ChLD) is determined. The following melt properties are studied: the spin-spin relaxation time; the factor indexing the difference of the transversal magnetization decay from the calculating exponential law corresponding to one relaxation time; the wettability index and melt index. The correlations between these and the ChLD parameters are obtained that allows determine the ChLD parameters of linear PE without dissolving the sample.

УДК 541.64:543.422.4

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ГЕКСЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Эфендиева Т. З., Ибрагимов Х. Д., Гусейнов Ф. О.,  
Портянский А. Е.

Описан метод определения состава этилен-пропилен-гексенового сополимера, основанный на использовании оптических плотностей полос при 730 и 1150  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре сополимера. В качестве эталона для калибровки выбрана механическая смесь сополимеров этилена с пропиленом и пропилена с гексеном. Разработанная методика дает возможность определить состав тройного сополимера при содержании звеньев этилена 35–60, пропилена – 28–50 и гексена-1 – 4–18 вес.%. Установлено, что увеличение концентрации гексена-1 в составе сополимера приводит к сильному перекрыванию полосы при 720  $\text{см}^{-1}$ , что ухудшает результаты определений.

Введение в состав этилен-пропиленового каучука небольшого количества гексена-1 способствует улучшению ряда его свойств [1, 2].

Как известно, для исследования свойств и отработки технологии сополимеризации необходимо знание метода определения состава сополимеров. Одним из наиболее удобных и доступных методов определения состава сополимеров является ИК-спектроскопия. В работах [3, 4] с помощью ИК-спектроскопии определяли состав тройных этилен- $\alpha$ -олеиновых сополимеров.

В настоящей работе описан способ определения состава тройного этилен-пропилен-гексенового сополимера, основанный на использовании оптических плотностей полос при 730 и 1150  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре сополимера.

**Калибровка.** Эталоны для калибровки готовили на основе двух исходных образцов этилен-пропиленового и пропилен-гексенового сополимеров, полученных на катализитической системе  $(\text{AcAc})_3\text{V}^+ + \text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  при соотношении  $\text{Al} : \text{V} = 8 : 1$  и температуре 0°. Методика получения сополимеров описана в работе [5]. Концентрация катализатора в среде жидких сомономеров составляла  $2,8 \cdot 10^{-4}$  г.моль/л.

Составы исходных образцов определяли по методике [2, 6].

Таким образом, было приготовлено четыре эталона искусственных бинарных смесей исходных сополимеров с известным содержанием компонентов (табл. 1). Спектры пленок, полученных прессованием этих эталонов при 100–120°, снимали на спектрофотометре UR-20 в области 700–1500 и 4100–4500  $\text{см}^{-1}$ .

\* Триацетилацетонат ванадия.