

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ДЛИННОЦЕПНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М.

Сочетание методов скоростной седиментации и гель-проникающей хроматографии применили для изучения молекулярно-массовых характеристик и разветвленности промышленных образцов полиэтилена. Предложенный метод оценки молекулярно-массового распределения разветвленных полимеров позволяет устранить ошибки, возникающие при определении молекулярно-массового распределения как методом гель-проникающей хроматографии, так и скоростной седиментацией.

В связи с развитием работ по получению полимерных материалов с заданными свойствами возрастает роль исследований по анализу молекулярно-массовых распределений и параметров длинноцепной разветвленности макромолекул. Определение этих характеристик, во-первых, позволяет идентифицировать кинетические реакции полимеризации и вычислить константы этих реакций, а во-вторых, рассчитывать режимы переработки, а следовательно, и прогнозировать свойства полимерных материалов.

Разветвленный полиэтилен (ПЭ низкой плотности (ПЭНП)) является одним из самых крупнотоннажных пластиков, поэтому оценка его молекулярной структуры является чрезвычайно актуальной задачей. Обычно ММР и параметры длинноцепной разветвленности оценивают, исходя из определенных предположений о зависимости числа ветвлений m от молекулярной массы M [1, 2]. При этом в зависимости от того или иного соотношения между m и M изменяются и абсолютные значения m . В то же время в реальном технологическом процессе с переменными температурными режимами зависимость $m=f(M)$ может быть своеобразная. В связи с этим возникает проблема разработки достаточно быстрой методики анализа ММР и длинноцепной разветвленности ПЭНП. Это можно осуществить сочетанием двух фракционирующих методов, в частности, скоростной седиментации и гель-проникающей хроматографии. Хотя, в принципе, подобные методики описаны [3, 4], применение их к растворам ПЭНП имеет ряд особенностей.

В этой работе излагается конкретное применение методики сочетания скоростной седиментации и гель-проникающей хроматографии на примере ПЭНП, полученных в различных технологических схемах. Кроме того, здесь исправляется ряд ошибок, допущенных в работах [3, 5].

Теоретические основы методики. Для получения независимой информации о ММР и длинноцепной разветвленности разветвленных полимеров без предположений о связи между m и M необходимо проводить фракционирование образца и определять значения M и параметров длинноцепной разветвленности каждой фракции. Это чрезвычайно трудоемкая работа и для ПЭ, который может деструктировать в растворе, практически обречена на неудачу. Использование скоростной седиментации (или гель-проникающей хроматографии) позволяет в одном эксперименте получать сразу распределение по некоторым гидродинамическим характеристикам (S – коэффициенты седиментации, V – элюационные объемы).

Однако как S , так и V зависят не только от M , но и от параметров длинноцепной разветвленности. В связи с этим необходимо рассмотреть возможность расчета по S и V величин M и некоторого параметра, характеризующего длинноцепную разветвленность *.

Для полимера, состоящего из линейных макромолекул, имеем известные соотношения

$$S_{\pi} = K_s M_{\pi}^{1-b}, \quad [\eta]_{\pi} = K_{\eta} M_{\pi}^a, \quad (1)$$

где S_{π} , $[\eta]_{\pi}$, M_{π} – коэффициенты седиментации, характеристической вязкости, молекулярная масса линейного образца, K_s , K_{η} , b , a – постоянные для данной системы полимер – растворитель.

В отличие от обсужденного ранее [4] здесь мы рассмотрим нелинейную калибровочную кривую хроматографа

$$\lg M_{\pi} = C_1 + C_2 V_{\pi} + C_3 V_{\pi}^2 + \dots = \Phi(V_{\pi}), \quad (2)$$

* Во многих работах, использующих гидродинамические методы анализа, исследователи не всегда обращают внимание на то, что определяется некий параметр, только косвенным образом связанный с числом ветвлений m .

где V_n – элюационный объем линейного полимера, $\Phi(V_n)$ – калибровочная кривая. Тогда между S_n и V_n получаем соотношение

$$\lg S_n = \lg K_s + (1-b) \Phi(V_n), \quad (3)$$

и соотношение между $\lg S_n$ и V_n не является прямой линией. Если отклонение от линейности $\lg S_n = f(V_n)$ сильное, необходимо строить графики $\lg S = f[\Phi(V)]$, т. е. на оси абсцисс откладываются величины $\Phi(V)$ и может быть получена линейная зависимость обсуждаемых величин, что удобно для построения номограмм.

Между величинами S , V , $[\eta]$ для линейных и разветвленных макромолекул в случае одинаковой массы и статистической жесткости * выполняются соотношения

$$S_n = h S_p, \quad [\eta]_p = G[\eta]_n \quad (4)$$

Здесь h , G – параметры, связанные в простейшем случае с числом узлов ветвления [7, 8]. В общем случае h , G зависят не только от m , но и от длины ветвлений, расположения ветвлений вдоль цепи, полидисперсности по длинам ветвлений [9], полидисперсности по молекулярным массам [7, 10].

Используя универсальную зависимость между $M[\eta]$ и V [11]: $\lg M[\eta] = \varphi(V)$ для линейных и разветвленных образцов, получаем

$$(1+a) \Phi(V_p) = (1+a) \Phi(V_n) + \lg G \quad (5)$$

В случае $\Phi(V) = C_1 - C_2 V$, получаем

$$V_n = V_p - \frac{\lg G}{C_2(1+a)} \quad (5a)$$

Тогда, используя уравнения (1), (2), (5), получаем аналог соотношения (3) для разветвленных полимеров

$$\lg S_p = \lg K_s + (1-b) \Phi(V_p) - \lg \left(h G^{\frac{1-b}{1+a}} \right) \quad (6)$$

В частном случае $\Phi(V) = C_1 - C_2 V$ соотношение (6) упрощается

$$\lg S_p = \lg K_s + (1-b) (C_1 - C_2 V_p) - \lg \left(h G^{\frac{1-b}{1+a}} \right) \quad (6a)$$

Таким образом, построив графики $\lg S_n$ от $\Phi(V_n)$ и $\lg S_p$ от $\Phi(V_p)$ (или $\lg S_n$ от V_n и $\lg S_p$ от V_p для частного случая линейной калибровки), можно рассчитать параметр длиноцепной разветвленности по разности между $\lg S_p$ и $\lg S_n$ при заданном V

$$\lg S_p - \lg S_n |_{V=\text{const}} = - \lg h G^{\frac{1-b}{1+a}} = - \lg B_{sv} \quad (7)$$

По величине $h G^{\frac{1-b}{1+a}} = B_{sv}$ при заданной модели разветвленной макромолекулы (статистически разветвленная, звездообразная, гребнеобразная) можно рассчитать число ветвлений m для заданного значения V (или S).

Для определения M через точку, задаваемую координатами $\lg S_p$ и $\Phi(V_p)$, проводится прямая с наклоном $(1+a)(\lg h/\lg G)$ до пересечения ее с зависимостью $\lg S_n = \Phi(V_n)$. Точка пересечения ($\lg S_n$ или $\Phi(V_n)$) позволяет по соответствующему значению S_n , V_n определить M . Для частного случая линейной калибровки $\Phi(V) = C_1 - C_2 V$ рассматривается график $\lg S_p \sim V_p$, через заданную точку проводится прямая с наклоном $(1+a)C_2(\lg h/\lg G)$ до пересечения ее с зависимостью $\lg S_n = f(V_n)$ и по соответствующему значению S_n (или V_n) определяется M .

Для наиболее интересного случая (он реализуется и для ПЭНП), статистически разветвленная макромолекула с трифункциональным узлом ветвления, имеем $h = g^{\frac{m}{2}}$. Учитывая также $G = g^e$, получаем $(1+a)C_2(\lg h/\lg G) = [(1+a)/3e]C_2$. Выбрав величину e (она лежит для обсуждаемых моделей разветвленной цепи в интервале 1–1,5), рассчитываем M заданной точки по фракционирующему параметру (S или V), а следовательно, определяем ММР и зависимость B_{sv} (или m) от M для реального полимера.

Определение ММР и параметров длиноцепной разветвленности для ПЭ. Были выбраны четыре образца ПЭНП. Один получен в автоклаве (№ 1), три – в трубчатке (№ 2, 3, 4), при этом два из них – в одинаковых технологических режимах (№ 3, 4). Температура реакторов лежит в области 290–300°. Регулирование молекулярной массы проводили добавлением пропана.

* В случае отличия статистической жесткости линейных и разветвленных макромолекул необходимо вводить поправки (см. работу [6]).

Седиментационные измерения проводили на ультрацентрифуге Г=120, фирмы «МОМ» (Венгрия), оснащенной ротором и блоком терmostатирования, позволяющим проводить измерения при температуре до 150°. Измерения проводили в α -бромнафталине. Скорость вращения ротора 40 000 об/мин, что соответствовало центробежным ускорениям $\approx 130\,000\text{ g}$. Температуру ротора (110°) поддерживали постоянной с точностью до 0,1°. Исключение концентрационных эффектов при седиментационных измерениях проводили стандартным образом. Пересчет распределений по смещениям в распределение по коэффициентам седиментации проводили методом «фиксированной координаты» [12]. Распределение по S для линейных образцов преобразовывали в распределение по M по соотношению $S_0 = 2,8 \cdot 10^{-2} M^{0,455}$, согласно работе [13].

Рис. 1. Нормированные хроматограммы образцов ПЭ-1 (1) и ПЭ-2 (2)

Рис. 2. Зависимость $\lg S_{\pi} - V_{\pi}$ для образцов ПЭ высокой плотности SRM-1475 (1) и промышленных образцов (2); прямая линия – усредненная зависимость

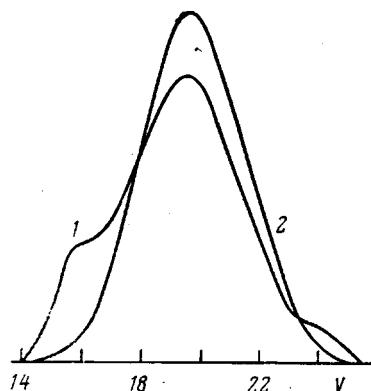


Рис. 1

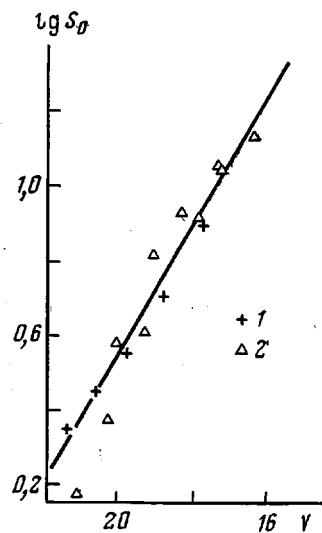


Рис. 2

ГПХ-анализ образцов ПЭ проводили на хроматографе «Waters» GPC-200 в орто-дихлорбензоле при 135°, на колонках, наполненных макропористым стеклом МПС-1600, МПС-250 и силикагелем 19 А. Скорость потока растворителя 1,2 мл/мин, концентрация проб 0,4 об. %. Стабилизатором служил ионол в концентрации 0,1 об. %.

На рис. 1 приведены хроматограммы образцов ПЭ-1 и ПЭ-2. Кроме различия в средних характеристиках (таблица) видно развитие и по форме хроматограммы для ПЭНП, полученного в автоклаве, наблюдается неярко выраженный максимум в высокомолекулярной области. Измерения характеристической вязкости проводили в о-дихлорбензоле (ДХБ) при 135° в вискозиметре Уббелоде с подвесным уровнем. Время течения чистого растворителя 69,5 с.

На рис. 2 приведены зависимости $\lg S_{\pi}$ от V_{π} для линейных образцов ПЭ, в том числе и для стандарта SRM-1475. Прежде, чем перейти к обсуждению результатов, необходимо отметить ряд обстоятельств, затрудняющих однозначную интерпретацию данных. В результате большой полидисперсности образцов ПЭ в обычных аналитических ультрацентрифугах не удается достаточно надежно определить форму распределения по S для низкомолекулярной части ММР. Поэтому для построения номограммы $\lg S - V$ мы использовали точки с интегральной долей более 0,2. Однако

Молекулярные характеристики и технологические параметры для исследуемых образцов ПЭНП

Образец, №	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	\bar{m}	$\frac{\bar{m}}{z} \cdot 10^4$ *	[η] ДХБ, 135°	Показатель текучести расплава, $\text{г}/10\text{ мин.}, 190^\circ$	$p, \text{ атм}$	Содержание пропана, %
1	30	270	9,0	11	11,0	0,98	0,75	1490	—
2	20	150	7,6	6	9,0	0,80	1,80	1950	3,0
3	33	190	5,8	13	12,0	1,04	0,30	1950	0,5
4	38	200	5,3	16	12,6	1,04	0,30	1940	0,5

* z — среднечисленная степень полимеризации.

для использованных нами колонок в хроматографе мы надежно определяли эту часть ММР, поэтому в окончательных расчетах нам удалось избежать этого недостатка измерений на ультрацентрифуге.

Второе обстоятельство относится к высокомолекулярной части ММР (интегральная доля более 0,95; $M > 2 \cdot 10^6$). В этой части наблюдается ослабление зависимости коэффициента седиментации от концентрации, что может быть связано, с одной стороны, с эффектом Огстона – Джонсона [14], с другой, – с флотацией полимера. В то же время и хроматограф в этой области имеет небольшое искривление калибровочной зависимости $M = f(V)$. При этом уточнение этой калибровки затруднено в связи с отсутствием стандартизованных высокомолекулярных образцов ПЭ. Таким образом,

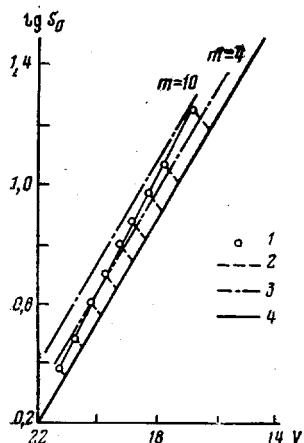


Рис. 3

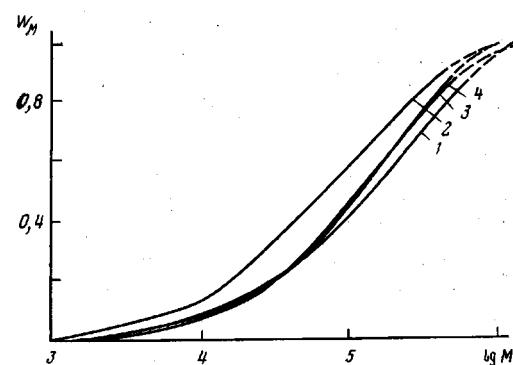


Рис. 4

1 — для образца ПЭ-2; 2 — линии постоянной молекулярной массы; 3 — линии постоянного числа ветвлений ($m=4$); 4 — усредненная зависимость $\lg S_n - V_n$

Рис. 4. Интегральные ММР образцов ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2), ПЭ-3 (3) и ПЭ-4 (4)

измерение высокомолекулярной части ММР ПЭ проводится с большей погрешностью, чем обычно. Это не позволяет надежно определить моменты кривой распределения молекулярных масс более высокого порядка, т. е. значения M_z , M_{z+1} и т. д.

Подводя итоги анализа погрешности, можно прийти к заключению, что при данных V разброс в значениях S составляет $\pm 10\%$, при заданных S разброс в значениях V составляет $\pm 5\%$ в основной части исследованных ММР.

В соответствии с изложенной выше методикой анализа для образца ПЭ-3 построена зависимость $\lg S - V$ (рис. 3) (для простоты анализа мы не использовали номограмму $\lg S - \Phi(V)$). При заданных интегральных долях (0,1; 0,2 и т. д.) проводится расчет M и усредненного параметра B_{sv} . При построении номограмм мы использовали значение $\varepsilon = 1,3$ [15].

Здесь необходимо отметить, что погрешность определения M при выборе того или иного значения ε очень мала, так как изменение величины ε незначительно изменяет наклон соответствующей прямой, а сам отрезок этой прямой невелик (рис. 3).

На рис. 4 приведены полученные интегральные распределения анализируемых образцов, а в таблице – значения среднечисленных M_n и среднемассовых M_w молекулярных масс. Видно, что образцы, полученные при одинаковых технологических параметрах (ПЭ-3, ПЭ-4), практически совпадают между собой, а образец, полученный в автоклаве, обладает значительно большей полидисперсностью за счет наличия высокомолекулярных фракций. Хотелось бы отметить, что использование только данных седиментационного анализа (либо хроматографического) приводит к завышению M_w (или уменьшению M_n) для анализируемых образцов на 10–15%.

Что касается определения величины B_{sv} по данным скоростной седиментации и гель-проникающей хроматографии, то, очевидно, в этом случае погрешности, связанные с определением S и V , складываются. Дополнительная погрешность в определении B_{sv} может появиться из-за наличия приборного уширения при ГПХ-анализе. Поэтому установить на данном этапе однозначную зависимость величины B_{sv} от M по полученным данным не удается, и мы ограничились средними значениями B_{sv} . Значения среднего числа ветвлений, рассчитанных таким образом для модели трифункционального случайного ветвления, представлены в таблице.

Таким образом, проведенное исследование позволило оценить ММР и провести качественный анализ длиноцепной разветвленности для такого трудного для экс-

лоперимента полимера, как полиэтилен. При этом выявлено влияние технологических параметров процесса полимеризации на молекулярную массу, полидисперность, число ветвлений, среднюю плотность ветвления.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию:
2 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Drott, R. M. Mendelson, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1361, 1970.
2. J. Miltz, A. Ramm, Polymer, 12, 685, 1971.
3. L. Tung, J. Polymer Sci., 7, A-2, 47, 1969.
4. В. П. Будтов, Н. Г. Подосенова, В. М. Беляев, Л. Л. Сульженко, Пласт. массы, 1975, № 2, 36.
5. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Хроматография полимеров, «Химия», 1978.
6. В. П. Будтов, Г. А. Отрадина, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., А17, 1706, 1975.
7. B. Zimm, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
8. M. Kyryata, M. Fukatsu, J. Chem. Phys., 41, 2934, 1964.
9. В. П. Будтов, Г. А. Отрадина, С. И. Коган, Е. Н. Кислов, А. П. Земскова, В сб. Структура и эксплуатационные свойства полимеров, НПО «Пластполимер», 1977, стр. 5.
10. Н. М. Домарева, В. П. Будтов, А. П. Земскова, там же, стр. 13.
11. Z. Grubisic, P. Retpp., H. Benoit, J. Polymer Sci., 5, A-3, 753, 1967.
12. С. Я. Френкель, М. П. Платонов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., А13, 2626, 1971.
13. М. П. Платонов, Н. М. Домарева, Н. В. Некрасов, Высокомолек. соед., Б16, 630, 1974.
14. J. Johnson, A. Ogston, Trans. Faraday Soc., 42, 789, 1946.
15. T. Hama, K. Yamaguchi, T. Suzuki, Makromolec. Chem., 155, 283, 1972.

THE DETERMINATION OF MMD AND OF LONG-CHAIN BRANCHING OF POLYETHYLENE

Budtov V. P., Ponomareva Ye. L., Belyayev V. M.

Summary

A combination of high-speed sedimentation and gel-permeation chromatography has been applied to study of MM-characteristics and branching of industrial specimens of polyethylene. The method proposed for estimation of MMD of branched polymers allows to remove mistakes arising at the determination of MMD by both the gel-permeation chromatography and high-speed sedimentation methods.
