

УДК 541(64—24):539.55

**ОБ ОГРАНИЧЕННОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ
ИХ КОРРЕЛЯЦИИ С НАЧАЛЬНОЙ ВЯЗКОСТЬЮ**

Платонов М. П., Григорьева Ф. П.

На основании сравнения экспериментальных и расчетных (с использованием моментов ММР) значений начальной вязкости расплава полидисперсного полиэтилена низкой плотности установлена неоднозначность параметров расчета при изменении полидисперсности и порядка усреднения. Предложен анализ интегральной кривой распределения по вязкости (спектр значений вязкости полидисперсного образца) для установления однозначной корреляции между начальной вязкостью и ММР.

Некоторые характеристики расплавов различных полимеров подобны в реологическом поведении и существенным образом зависят от ММР. Экспериментальную кривую ММР обычно «сворачивают» — рассчитывают средние молекулярные массы M_n , M_w , M_z и т. д., которые и используют, пытаясь установить связь с тем или иным свойством расплава. Часто под понятием ММР подразумевают лишь полидисперсность, оценивая ее в терминах отношений M_w/M_n и M_z/M_w .

Несмотря на то что в монографии [1] содержатся разделы о влиянии ММР на наибольшую newtonовскую вязкость, на нормальные напряжения и эластичность, каких-либо количественных корреляций ММР со свойствами расплава в них не содержится.

В литературе имеется много достаточно надежных эмпирических количественных корреляций реологических параметров со средней ММ полимеров, характеризующихся узким ММР. Установлено [1—5], что для монодисперсных полимеров зависимость начальной вязкости от ММ в логарифмических координатах с хорошим приближением может быть представлена в виде двух отрезков прямых, имеющих излом вблизи некоторого значения критической молекулярной массы M_c (строго говоря, переход от одной прямой к другой не является резким, поэтому M_c определяют приближенно), т. е.

$$\eta_0 = K_v' \cdot M^a \quad M < M_c \quad (1)$$

$$\eta_0 = K_v'' \cdot M^b \quad M \geq M_c, \quad (2)$$

где K_v' и K_v'' — константы для полимергомологического ряда.

Для полидисперсных полимеров обычно используют средние молекулярные массы. Если в полидисперсном образце все макромолекулы имеют ММ больше M_c , то чаще используют средневесовую молекулярную массу M_w [6]. Согласно [7], для смесей высокомолекулярных полибутадиенов

$$\eta_0 = A M_w^a,$$

где $a=3,7$.

В работе [1] отмечено влияние ММР на начальную вязкость при неизменном значении M_w . При содержании в смеси фракций с ММ меньше $10M_c$ авторы [8] рекомендуют использовать зависимость

$$\eta_0 = A M_w^a \left(\frac{M_z}{M_w} \right)^{1,5}$$

Встречаются рекомендации и об использовании среднечисленного значения M_a [1]. В работе [9] для смесей полиэтилена с парафином рекомендуется использовать значение

$$M_a = \left(\sum_i \Delta w_i M_i^a \right)^{1/a},$$

где $a \approx 0,75$.

Иными словами, для полидисперсных полимеров вопрос об однозначной корреляции реологических параметров с ММР пока открыт.

Ниже представлены и обсуждены экспериментальные данные, связанные начальную вязкость и ММР полипропиленов низкой плотности. Их рассмотрение позволяет дать рекомендации постановки исследований для систематического накопления необходимого экспериментального материала.

Уместно отметить очень важное обстоятельство, которое приведено в монографии [1]: сомнение в справедливости предположения об однозначности величин вязкости для данного образца независимо от его предыстории, что подкрепляется двумя конкретными экспериментальными фактами — способностью к течению ПВХ при температурах ниже равновесной температуры плавления кристаллической фазы [10] и зависимостью вязкости ПС от концентрации и качества растворителя, из которого получен образец [11]. Несмотря на общепризнанный факт вращения сегментов макромолекул при температурах выше температуры плавления, считают [12], что общая молекулярная ориентация твердого состояния длительно сохраняется в расплаве.

Кроме того, возможно различие в надмолекулярной организации полимеров, развивающейся в процессе полимеризации. Вследствие этого вязкость расплава не будет однозначной функцией ММ, если условия синтеза влияют на надмолекулярную организацию. Примером может служить полимеризация этилена при высоком и низком давлении и при температуре соответственно выше и ниже температуры плавления кристаллитов.

Таким образом, необходима строгая идентификация предыстории полимеров для получения данных об их вязкостных характеристиках, сопоставимых с параметрами макромолекулярной структуры. Для растворимых полимеров единственным общим приемом соблюдения идентичности предыстории, на наш взгляд, является переосаждение полимера из раствора путем добавления осадителя (что обычно имеет место при фракционировании). В случае нерастворимых полимеров, к сожалению, рецепт неизвестен, как, впрочем, неизвестен и способ определения параметров их макромолекулярной структуры.

При установлении типа усреднения вязкости возможны два подхода, связанные с предысторией образца: 1) выбирают полидисперсный образец, фракционируют его и определяют вязкость каждой фракции; 2) синтезируют монодисперсные образцы, определяют их вязкость, смешивают в известном соотношении и определяют вязкость их смеси. Нам представляется, что во втором подходе «полное» смешение высокомолекулярных компонентов осуществить невозможно.

Для установления типа усреднения полидисперсных ПЭ низкой плотности были выбраны шесть образцов (синтезированных в различных реакторах), которые фракционировали и определяли η для каждой фракции.

Использовали промышленные образцы ПЭ низкой плотности. Образцы серии А синтезировали в реакторах автоклавного типа при температуре до 250° и давлении до 1,5·10⁸ Па, причем инициатор (органические перекиси) вводили либо в одну зону (A1), либо в две (A2). Образцы группы Т1 синтезировали в реакторах трубчатого типа при температуре до 250° и давлении 1,5·10⁸ Па, в качестве инициатора использовали кислород. В таблице представлены основные характеристики исследованных образцов: индекс расплава I и плотность ρ .

Характеристики исследованных образцов ПЭ низкой плотности

| Образец | Марка по ГОСТ 16337-70 | I , г/10 мин | ρ , г/см ³ |
|---------|------------------------|----------------|----------------------------|
| A1-5 | 11502-070 | 6,3 | 0,9180 |
| A2-5 | 11003-020 | 1,9 | 0,9234 |
| A1-6 | 10203-003 | 0,2 | 0,9215 |
| T1-3 | 15303-003 | 0,2 | 0,9205 |
| T1-7 | 17902-017 | 1,8 | 0,9212 |
| T1-14 | 16802-070 | 6,1 | 0,9212 |

Для получения фракций в больших количествах ($\sim 0,5$ г каждая), необходимых для определения вязкости расплава, фракционирование осуществляли в колбе емкостью 1 л при $88 \pm 0,1^\circ$ путем ступенчатого высаждения триэтиленгликолем ПЭ из раствора в толуоле [13]. Фракционирование проводили в присутствии термостабилизатора в токе аргона. Вязкость расплава определяли на капиллярном вискозиметре при напряжении сдвига $2,35 \cdot 10^2$ кГ/см² при 150° [14].

На рис. 1 сопоставлены интегральные кривые распределения $w(\eta)$ для образцов А1-5 и Т1-14, имеющих одинаковое значение вязкости $\eta_{\text{исх}}$, которое обозначено на рисунке крестом при $w=0,5$. Видно, что оба образца чрезвычайно полидисперсны: присутствуют как фракции с вязкостью несколько сотен тысяч Па·с, так и фракции, вязкость которых составляет доли Па·с при 150° (такие значения вязкости соответствуют при комнатной температуре вязкости каучука и жидкого масла).

Для оценки полидисперсности воспользуемся методом, предложенным для анализа ММР [15], и рассчитаем ее по формуле

$$P = \frac{\lg \eta_3 - \lg \eta_1}{\lg \eta_2},$$

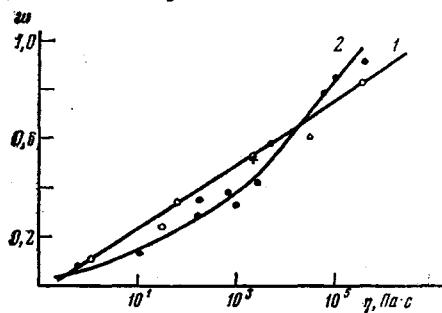


Рис. 1. Зависимость w от η для фракций образцов Т1-14 (1) и А1-5 (2)

где $\lg \eta_1$, $\lg \eta_2$ и $\lg \eta_3$ — значения, определяемые кривыми распределения $w(\eta)$, соответствующие $w_i=0,17$; $0,5$; $0,83$. Для монодисперсных фракций $P=0$, а для образцов А1-5 и Т1-14 соответственно $1,0$ и $1,7$.

В работе [13] показано, что для фракций ПЭ низкой плотности в диапазоне молекулярных масс от 10 000 до 700 000 корреляция между значением начальной вязкости и ММ имеет вид

$$\eta = K_v M^a, \quad (3)$$

где $a=3,56$. Попытаемся установить корреляцию для полидисперсных образцов ПЭ низкой плотности между значением начальной вязкости и какой-либо средней молекулярной массой M_n , M_w и M_z . С этой целью будем сравнивать с экспериментальным значением рассчитанные значения начальной вязкости

$$\eta_{\text{расч}1} = K_v M_n^a \quad (4)$$

$$\eta_{\text{расч}2} = K_v M_w^a \quad (5)$$

$$\eta_{\text{расч}3} = K_v M_z^a, \quad (6)$$

подбирая различные величины параметра a и предполагая, что для полидисперсных образцов значение K_v то же, что и для монодисперсных. Однако в отличие от обычных (используемых в литературе) подходов мы не будем подставлять численные значения M_n , M_w и M_z , а представим их через известные выражения усреднения (с использованием весовой доли макромолекул Δw_i молекулярной массы M_i) и заменим M_i на соответствующие значения η_i , т. е. полностью учтем экспериментальные кривые распределения $w(\eta)$

$$\eta_{\text{расч}1} = K_v \left(\frac{1}{\sum \frac{\Delta w_i}{M_i}} \right)^a = \frac{1}{\left(\sum \frac{\Delta w_i}{\eta_i^{1/a}} \right)^a} \quad (7)$$

$$\eta_{\text{расч}2} = K_v \left(\sum \Delta w_i M_i \right)^a = \left(\sum \Delta w_i \eta_i^{1/a} \right)^a \quad (8)$$

$$\eta_{\text{расч}} = K_v \left(\frac{\sum \Delta w_i M_i^2}{\sum \Delta w_i M_i} \right)^a = \left(\frac{\sum \Delta w_i \eta_i^{2/a}}{\sum \eta_i^{1/a} \Delta w_i} \right)^a \quad (9)$$

Результаты расчета представлены на рис. 2 в виде зависимости $\eta_{\text{расч}}$ от параметра a . Пунктир соответствует экспериментальному значению $\eta_{\text{исх}}$. Видно, что в интервале значений a от 3,5 до 12 наблюдается совпадение расчетных данных для $\eta_{\text{расч}}$ с экспериментом в случае пропорциональности $\eta_{\text{расч}}$ среднечисленной молекулярной массе M_n при $a=5,5$ и 8,2 соответственно для образцов А1-5 и Т1-14, и в случае пропорциональности $\eta_{\text{расч}}$ средневесовой молекулярной массе M_w для образца А1-5. Для M_z

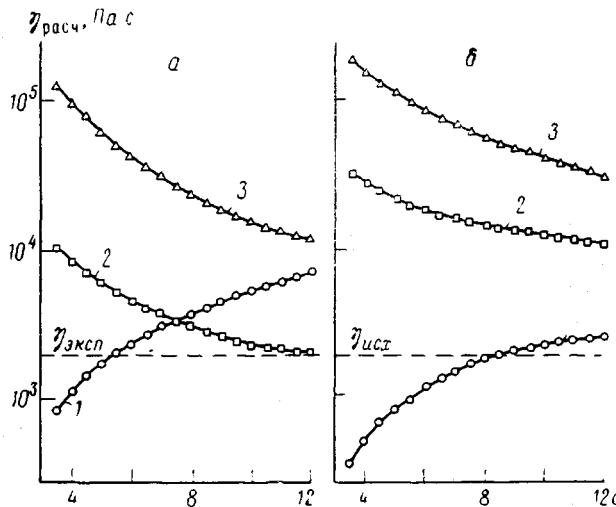


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{расч}}$ от параметра a для образцов А1-5 (а) и Т1-14 (б) при условии пропорциональности вязкости значениям M_n^a (1), M_w^a (2) и M_z^a (3). Штриховая линия соответствует $\eta_{\text{эксп}}$ (а) и $\eta_{\text{исх}}$ (б)

величина $a \gg 12$. Учитывая, что для монодисперсной фракции $M_n = M_w = M_z$, можно записать последовательность

$$P=0; \quad \eta = K_v M_n^{3,56} = K_v M_w^{3,56} = K_v M_z^{3,56}$$

$$P=1,0; \quad \eta = K_v M_n^{5,5} = K_v M_w^{12}$$

$$P=1,7 \quad \eta = K_v M_n^{8,2},$$

в которой четко прослеживается возрастание показателя степени a по мере увеличения полидисперсности для фиксированной средней ММ и при переходе к высшим моментам распределения для фиксированного ММР.

Если искать решение при условии постоянства значения $a=3,56$, то для полидисперсных образцов необходимо введение дополнительного множителя, учитывающего полидисперсность. (Можно рассматривать обратную задачу — по отклонению от «закона 3,5» определять полидисперсность.)

Проведенный анализ объясняет наличие в литературе различных рекомендаций по использованию той или иной средней ММ с соответствующей корреляцией на полидисперсность в виде добавочного множителя. Действительно, чем более полидисперсен образец, тем в большей степени поправочный множитель будет отличаться от единицы. Анализ свидетельствует также о предельно формальном и необоснованном использовании средних

молекулярных масс для установления корреляции с начальной вязкостью [16].

На наш взгляд, необходимо анализировать всю интегральную кривую распределения по вязкости — своего рода спектр значений вязкости полидисперсного образца. Его можно получать двумя способами: прямым — фракционируя образец и определяя Δw_i и η_i каждой фракции, и косвенным — определяя ММР и используя предварительно полученную зависимость между ММ и вязкостью фракций.

Следующий этап в установлении корреляции между ММР и $\eta_{\text{исх}}$ состоит в усреднении этого спектра значений вязкости — в «сворачивании» распределения. При этом удобно воспользоваться правилом логарифмической аддитивности

$$\lg \eta_{\text{расч}} = \sum \Delta w_i \lg \eta_i$$

Ниже для шести полидисперсных образцов ПЭ низкой плотности сопоставлены экспериментальные значения $\lg \eta_{\text{исх}}$ и расчетные $\lg \eta_{\text{расч}}$.

| Параметр | $\lg \eta_{\text{исх}}$ | $\sum \Delta w_i \lg \eta_i$ | $\lg \sum \Delta w_i \eta_i$ |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Значение параметра для образцов | | | |
| T1-14 | 3,3 | 3,1 | 5,1 |
| T1-7 | 3,8 | 3,7 | 5,5 |
| T1-3 | 4,6 | 4,4 | 5,9 |
| A1-5 | 3,3 | 3,3 | — |
| A2-5 | 3,5 | 3,8 | — |
| A1-6 | 4,6 | 4,5 | — |

Видно, что они удовлетворительно совпадают. Здесь для контраста для первых трех образцов представлены расчетные значения логарифма средневзвешенного значения вязкости, что следует из предположения об аддитивности вкладов отдельных макромолекул в величину $\eta = \sum \Delta w_i \eta_i$, которые катастрофически выше соответствующих экспериментальных значений.

Итак, для того чтобы установить корреляцию между ММР и вязкостью расплава, необходимо сначала оценить весовую долю и ММ фракций, составляющих полидисперсный образец. Далее, пользуясь соотношением $\lg M - \lg \eta$, нужно перейти от распределения по ММ к распределению по $\lg \eta$, усреднить его с учетом весовой доли этих фракций.

При таком общем подходе монодисперсная фракция является частным и предельно простым случаем ($\Delta w=1$) для установления корреляции между молекулярной массой и вязкостью полимера. Рассмотренный подход позволяет направленно изменять ММР для получения наперед заданного значения вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 438.
- N. J. Mills, Europ. Polymer J., 5, 675, 1969.
- G. L. Lee, K. E. Polmanteer, E. G. King, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1809, 1970.
- J. D. Ferry, R. L. Landell, M. L. Williams, J. Appl. Phys., 26, 359, 1955.
- W. W. Graessley, J. Chem. Phys., 47, 1942, 1967.
- H. J. Cantow, Plast. Inst. Trans. J., 31, 141, 1963.
- A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, G. V. Vinogradov, M. P. Забугина, O. Yu. Sabsai, V. S. Shalganova, I. Yu. Kirchevskaya, V. P. Shatalov, Europ. Polymer J., 10, 445, 1974.
- А. Я. Малкин, Г. Н. Жангерева, М. П. Забугина, Высокомолек. соед., A16, 2360, 1974.
- R. Longworth, W. Busse, Trans. Soc. Rheol., 6, 179, 1962.
- A. R. Berens, V. L. Folt, Polymer Engng Sci., 9, 27, 1969.
- Г. П. Андрианова, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 95, 1975.
- Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, под ред. С. Я. Френкеля, «Химия», 1968, стр. 551.

13. М. П. Платонов, И. Н. Андреева, Е. А. Лебедева, Л. А. Чепурко, Пласт. массы, 1976, № 4, 49.
14. И. А. Марахонов, В сб. Переработка пластических масс, под ред. И. И. Поржицкой, «Химия», 1966, стр. 272.
15. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 2369, 1976.
16. С. Ф. Чистов, И. И. Скорогодов, З. В. Шураleva, Высокомолек. соед., A20, 1699, 1978.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21.XII.1979

ON THE LIMITED POSSIBILITY OF USING OF AVERAGE MOLECULAR
MASSES FOR THEIR CORRELATION WITH INITIAL VISCOSITY

Platonov M. P., Grigor'eva F. P.

Summary

The relation between initial viscosity with molecular-mass distribution of LDPE is discussed. The polymolecular samples synthesized in various reactors (with pressure and tube-type) have been studied as well as their fractions. An increase of parameter a in Mark-Kuhn-Hawink equation with enhancing of polymolecularity at constant average molecular mass and at the transition to higher MMD moments is shown. This fact indicates the limited possibility of using of average molecular masses for the determination of their correlation with initial viscosity. The analysis of integral curve of viscosity distribution for the determination of single correlation between initial viscosity and MMD is given.
