

УДК 541.64:539.2

О СТРУКТУРЕ ДЛИННОЦЕПНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Домарева Н. М., Коган С. И., Тумаркин Н. Я.

Показано, что анализ зависимости характеристической вязкости фракций разветвленного полидисперсного полимера от их молекулярной массы может дать сведения о типе разветвленности макромолекул. На основании экспериментального изучения ПЭ сделан вывод о том, что в его длинноцепной разветвленности преобладает хаотическая структура.

Известно, что ПЭНП, получаемый радикальной полимеризацией, характеризуется сильной длинноцепной разветвленностью (ДЦР) [1]. Узел ДЦР возникает в результате межмолекулярной передачи цепи на полимер и является трифункциональным. Точных сведений о характере длинноцепной разветвленности ПЭНП нет, что связано скорее всего с отсутствием в общем случае прямых методов анализа ДЦР. Из теории радикальной полимеризации этилена следует, что образующийся полимер должен быть разветвлен хаотически, поскольку передача цепи одинаково вероятна на любой вторичный атом углерода макрорадикала или макромолекулы. Поэтому при оценке разветвленности ПЭНП и других получаемых радикальной полимеризацией полимеров по данным исследования их в разбавленных растворах обычно предполагают, что они разветвлены хаотически, и предпринимают попытки детализации разветвленной структуры по косвенным данным [2–4]. Однако некоторые авторы не принимают во внимание соображений о хаотической разветвленности таких полимеров. Например, в работах [5–10] предложены методы расчета молекулярных характеристик ПЭНП и ПВА, основанные на модели, подразумевающей гребнеобразное строение этих полимеров. Очевидно, что подобное представление о структуре разветвленных цепей, хотя оно значительно упростило расчеты и позволило авторам получить аналитические выражения для средних молекулярных характеристик разветвленных макромолекул, требует специального доказательства¹. В настоящей работе показано, что анализ зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ в широком интервале значений ММ для фракций полидисперсного разветвленного полимера может дать сведения о типе разветвленности, и на основании экспериментальных данных для ПЭНП сделан вывод о хаотичности его ДЦР.

Пусть индексы р и л соответствуют разветвленному полимеру и его линейному изомеру. Из-за недостаточного развития теории $[\eta]_p$ при изучении разветвленности с помощью данных о $[\eta]$ принято использовать гидродинамический фактор разветвленности $g_n = [\eta]_p / [\eta]_l$, связывая его с геометрическим фактором $g = \bar{R}_p^2 / \bar{R}_n^2$ (\bar{R}^2 — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы) соотношением типа

$$g_n = g^\epsilon \quad (1)$$

$(\epsilon = \text{const} > 0)$, а фактор g описывать как функцию числа узлов ветвлений

¹ Следует отметить, что аналитические выражения для молекулярных характеристик разветвленных полимеров могут быть получены и в предположении о хаотической разветвленности цепей как в случае стационарных режимов полимеризации [11], так и в общем случае [12].

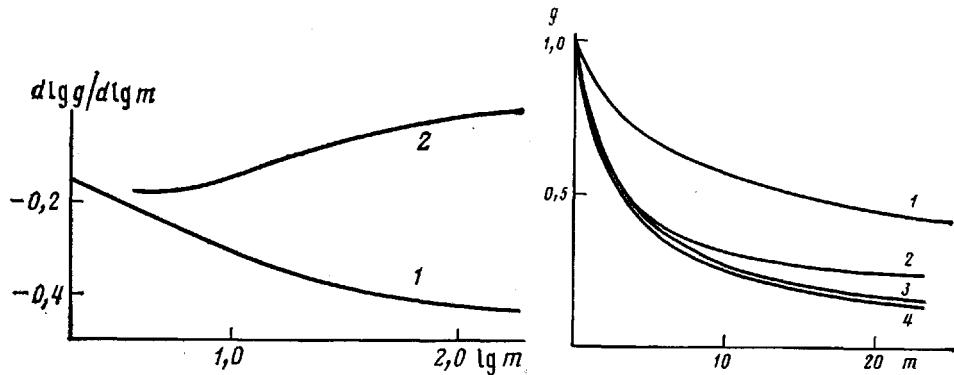


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $d \lg g / d \lg m$ от m для хаотически (1) и гребнеобразно разветвленных макромолекул (2) по функциям $g(m)$ из работ [13, 14]

Рис. 2. Зависимость фактора разветвленности от числа узлов ветвления по моделям хаотической разветвленности, предложенными в работах [13, 14] (1) и [15, 16] (2-4). $\alpha=0,9, 1,0$ и $1,1$.

ния m в макромолекуле в соответствии с теорией для того или иного типа разветвленной структуры.

Для линейного полимера справедливо

$$[\eta]_p = K_n M^\alpha, \quad (2)$$

тогда для разветвленного изомера выполняется

$$[\eta]_p = K_n M^\alpha g^\alpha, \quad (3)$$

$$d \lg [\eta]_p / d \lg M = \alpha + \epsilon (d \lg g / d \lg m) \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что, если M однозначно связана с m , то, зная закон изменения M с m , можно перейти от $d \lg g / d \ln M$ к $d \lg g / d \lg m$ и таким образом связать изменение $[\eta]_p$ с M с изменением g с m . Для решения этой задачи использовали два подхода.

1. Были рассмотрены традиционные модели хаотически и гребнеобразно разветвленных макромолекул со статистическим распределением трехфункциональных ($f=3$) узлов ветвления, для которых функция $g(m)$ описывается уравнениями (47а) [13] и (29) [14] в первом случае и (31) [14] – во втором. Зависимость между M и m для разветвленного в широком интервале значений M полимера можно описать уравнением вида

$$m = KM^\beta, \quad (5)$$

где $K=\text{const}>0$, $\beta=\text{const}>0$.

Тогда уравнение (4) переходит в следующее:

$$d \lg [\eta]_p / d \lg M = \alpha + \epsilon \beta d \lg g / d \lg m, \quad (6)$$

откуда вытекает, что вид зависимости $[\eta]_p$ от M определяется видом зависимости g от m .

На рис. 1 представлены зависимости $d \lg g / d \lg m$ от m для рассматриваемых моделей. Ход кривых весьма различен: в случае хаотической разветвленности $d \lg g / d \lg m$ монотонно убывает с ростом m и, согласно используемым уравнениям $g(m)$, в этом случае

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (d \lg g / d \lg m) = -0,5, \quad (7)$$

а в случае «гребня» кривая характеризуется наличием минимума и

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (d \lg g / d \lg m) = 0 \quad (8)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что вид кривой $\lg [\eta]_p - \lg M$

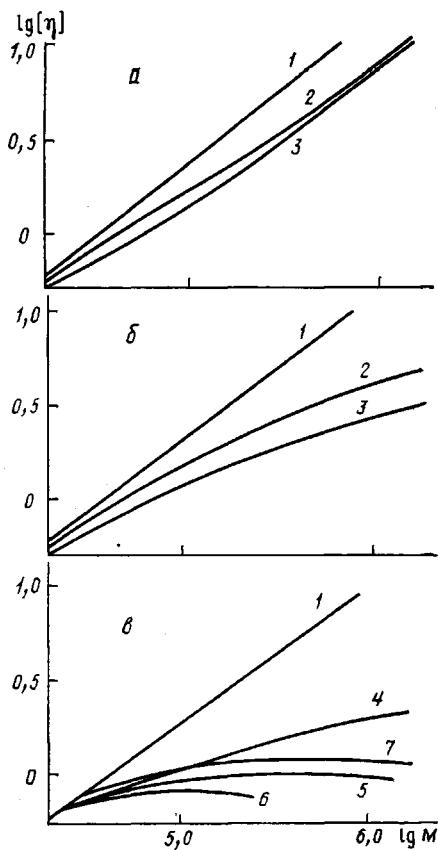


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для разветвленных изомеров ПЭ. а – «гребень»; б, в – хаотическая разветвленность по [13, 14] и [15, 16] соответственно. 1 – линейный изомер ПЭВП; 2 – $K=4 \cdot 10^{-5}$; 3 – $K=10^{-4}$; 4–6 – $l_0=100$, $\alpha=1,1$; 1,0; 0,9 соответственно; 7 – $l_0=130$, $\alpha=1,0$

Рис. 4. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для фракций трех образцов ПЭНП, синтезированных в реакторе трубчатого типа [18]. Точки соответствуют фракциям разных образцов ПЭНП; прямая линия – линейному изомеру, ПЭВП

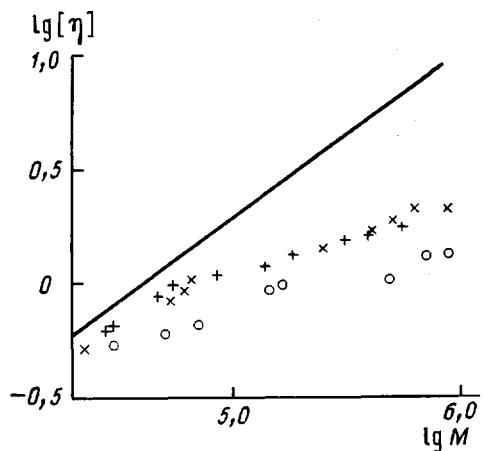


Рис. 4

должен существенно зависеть от типа разветвленности. При этом следует отметить, что поскольку ε и β – величины положительные, из уравнений (6) – (8) вытекает, что при конечном значении m

$$d \lg [\eta]_p / d \lg M < a, \quad (9)$$

т. е. независимо от типа разветвленности наклон зависимости $\lg [\eta]_p$ от $\lg M$ меньше, чем таковой у линейного полимера.

2. Кроме названных моделей разветвленности были рассмотрены предложенные в работах [15, 16] модели образования и роста разветвленных ($f=3$) макромолекул. Данные модели принципиально отличаются от моделей, представленных в работах [13, 14], и основаны на учете кинетического характера формирования структуры хаотически разветвленных макромолекул в зависимости от физико-химических и технологических условий полимеризации. В предложенных моделях длина ветвей макромолекулы может меняться в ходе процесса формирования разветвленной макромолекулы по закону

$$l_m = l_0 \alpha^m, \quad (10)$$

где l_0 , l_m – длины (в единицах сегмента Куна) начальной ветви и ветви, выросшей после m -го акта разветвления соответственно; $\alpha = \text{const}$. При этом M связана с m соотношениями

$$m = (M - M_0) / M_0, \quad \alpha = 1$$

$$m = \ln [1 + (\alpha - 1) M / M_0] / \ln \alpha, \quad \alpha \neq 1$$

Учет кинетического характера формирования структуры макромолекулы и распределения плотности статистических сегментов внутри макромолекулярного клубка привел в работах [15, 16] к иной, чем в работах [13, 14], зависимости размеров макромолекул от M и m .

Зависимости $g(m)$ для моделей разных авторов представлены на рис. 2.

На рис. 3 в качестве примера показаны зависимости $\lg [\eta]_p$ от $\lg M$ для разветвленных изомеров ПЭ в декалине при 135° , построенные с помощью рассмотренных моделей при следующих значениях параметров уравнений (1), (2), (5) и (10): $\epsilon=1$; $K_n=3,8 \cdot 10^{-4}$; $a=0,74$ [17]; $K=10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-5}$; $\beta=1$; $l_0=100$ и 130 , $\alpha=0,9$; $1,0$; $1,1$, и при значении статистического сегмента Кунда $L=8,3$ мономерной единицы.

Как и ожидали, характер кривых для различных типов разветвленности весьма различен. Вид графика для хаотически разветвленного полимера существенно отличен от такового для линейного полимера, что позволяет установить этот тип разветвленности по данным $[\eta]-M$ даже без предварительного анализа линейного полимера. В случае «гребня» нет столь характерного отличия от линейного полимера и для обнаружения разветвленности в таком случае требуется исследование и линейного аналога.

На рис. 4 приведены зависимости $\lg [\eta]-\lg M$ по результатам исследования фракций ПЭНП [18]. Значения M определены методом светорассеяния, $[\eta]$ измерены в декалине при 135° .

Сопоставление рис. 3 и 4 показывает, что вид зависимости $\lg [\eta]-\lg M$ для фракций ПЭНП больше соответствует виду кривых, рассчитанных для модели хаотически разветвленного полимера, чем таковым для «гребня». Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод, что преобладающим типом длинноцепной разветвленности ПЭНП является хаотическая разветвленность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бильмайер Ф. Введение в химию и технологию полимеров. М., 1958. С. 358.
2. Kuhn R., Krömer H., Rosmanith G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1974. В. 40/41. № 586. С. 361.
3. Shirayama K., Okada T. // Chem. High Polymer. 1971. V. 28. № 4. Р. 325.
4. Домарева Н. М. // Моделирование структуры и свойств полимеров. Л., 1981. С. 36.
5. Mulliken R. V., Mortimer C. A. // J. Macromolek. Sci. A. 1970. V. 4. № 7. Р. 1495.
6. Mulliken R. V., Mortimer C. A. // J. Macromolek. Sci. A. 1972. V. 6. № 7. Р. 1301.
7. Small R. A. // Polymer. 1972. V. 13. № 11. Р. 536.
8. Small R. A. // Polymer. 1973. V. 14. № 10. Р. 524.
9. Jamamoto K. // J. Macromolec. Sci. A. 1982. V. 11. № 3. Р. 415.
10. Arndt K.-F., Shröder E. // Plaste und Kauchuk. 1982. В. 29. № 11. С. 640.
11. Bamford C. H., Tompa H. // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. Р. 1097.
12. Коган С. И. Автoref. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
13. Zimm B. H., Stokmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. Р. 1301.
14. Kurata M., Fukatsu M. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. Р. 2934.
15. Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 418.
16. Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 166.
17. Карасев А. Н., Андреева И. Н., Домарева Н. М., Косматых К. И., Домничева Н. А., Карасева М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1127.
18. Домарева Н. М., Гольденберг А. Л., Тумаркин Н. Я., Чепурко Л. А. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 34.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27.VIII 1986

ON THE STRUCTURE OF LONG-CHAIN BRANCHING OF POLYETHYLENE

Domareva N. M., Kogan S. I., Tumarkin N. Ya.

Summary

The possibility to determine the type of macromolecules branching from analysis of dependence of the intrinsic viscosity of branched polymolecular polymer fractions on their MM is shown. Basing on experimental study of PE the random character of structure of their long-chain branching is concluded.