

辐射交联法估算分子量分布的多分散指数

——分子量分布对聚乙烯辐照交联的影响*

罗云霞 李平** 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文考察了聚乙烯的分子量分布多分散指数对辐照交联的影响。随着多分散指数的增大, 聚乙烯的辐照交联相对于 Charlesby-Pinner 直线关系的偏离愈大。定义了一个参数 ν 来定量表示这种偏离的程度, ν 与多分散指数 M_w/M_n 之间可以简洁地用经验式 $\nu = 1.25 - 0.18(M_w/M_n)^{0.62}$ 表示。因而可以通过这个关系, 用辐照交联的技术来估算分子量分布多分散指数。

关键词 辐照交联、聚乙烯、分子量分布

分子量和分子量分布对于高聚物的物理性质影响很大, 因而是十分重要的参数。这些参数对于大多数高聚物, 都能用惯常方法如凝胶渗透色谱 (GPC) 等进行测定。但是, 对于某些含氟高聚物, 由于溶剂等问题, 这些参数难以测定。另一方面, 人们知道, 辐照交联的高聚物的溶胶分数与辐照剂量的关系, 对于分子量和分子量分布是十分敏感的^[1]。

我们曾经提出了用辐照交联方法测定三氟氯乙烯-乙烯共聚物的分子量^[2], 并用熔融指数与以此法所测重均分子量的关系验证了此方法的适用性^[3]。本工作提出了如何采用辐照交联方法估算聚乙烯的分子量分布多分散指数。在本文中, 首先考察聚乙烯的分子量分布多分散指数对辐照交联的影响。这种方法预期可以被推广到其它高聚物, 尤其是某些含氟高聚物的这个参数的估算上。

实 验 部 分

1. 试料

高密度聚乙烯 (HDPE), $M_w = 168,000$, $M_n = 19,500$, 北京化工三厂产品; 低密度聚乙烯 (LDPE), $M_w = 140,000$, $M_n = 10,600$ 。在 170°C 下, 将粒料模压成片, 厚度-毫米左右。

试片在室温下进行真空 (10^{-3} 托) $\text{Co}^{60}\gamma$ -射线辐照, 辐照剂量率 1.65 兆拉特/小时。辐照至规定剂量的试片, 用沸腾的二甲苯在纯氮气保护下抽提 48 小时, 乙醇洗涤, 80°C 下真空干燥至恒重。

* 1986 年 3 月 17 日收到; ** 现在吉林化工研究院工作。

2. 分子量及其分布的测定

重均分子量 M_w , 数均分子量 M_n 以及分子量分布, 由北京化工学院用美国 Waters 公司的 150C 型凝胶渗透色谱仪, 在 135°C 用邻二氯苯为溶剂测定的。

结 果 与 讨 论

我们知道, 对于分子量是无规分布的高聚物, Charlesby 和 Pinner^[4] 推导了交联系数 δ 与辐照剂量 γ 的关系:

$$\frac{2}{\delta} = S + \sqrt{S} - \frac{P_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 M_1} \cdot \frac{1}{\gamma} \quad (1)$$

式中 S 为溶胶分数, P_0 、 q_0 分别为断链与交联的几率, M_1 为数均聚合度。业已发现, 这种线性关系在许多情况下, 如对聚乙烯不成立。Charlesby 指出, 单分散分子量分布的试样, 对此线性有负偏离, 对于分布比无规分布宽的试样, 则有正偏离。显然, 这种偏离使人难以准确地用外推法估算辐照交联的两个重要参数: 凝胶化剂量 γ_{gel} 和断链交联几率比 P_0/q_0 。Inokuti^[5] 和 Saito^[6] 自统计法推导了表达分子量分布显著影响上述线性关系的数学表达式。然而, 这种方法复杂, 用于定量或半定量地估算分子量分布参数太繁杂。

我们曾提出用下式表达对 Charlesby-Pinner 线性关系的偏离:

$$\frac{2}{\delta} \gamma = S + \sqrt{S} \gamma - \frac{1}{q_0 M_1} + \frac{P_0}{q_0} \gamma^\nu \quad (2)$$

式中 ν 是估算偏离的参数。可惜, 此式难于用外推方法求得一些辐照交联的参数。在此, 我们提出一个经验方法来表示这种关系如下:

$$\frac{2}{\delta} = S + \sqrt{S} - \frac{P_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 M_1} \cdot \left(\frac{1}{\gamma}\right)^\nu \quad (3)$$

ν 可用 $S + \sqrt{S}$ 与 $(1/\gamma)^\nu$ 的线性回归法以达到最大线性相关系数进行拟合求得。外推至 $1/\gamma = 0$ 和 $S + \sqrt{S} = 2.0$, 可以分别估算 P_0/q_0 和 γ_{gel} 。线性拟合得到的 ν 就是由于分子量分布的影响引起的偏离的参数。对无规分布, ν 趋于 1.0; 分布愈宽或 M_w/M_n 愈大, ν 愈小; 对单分散试样, ν 将大于 1.0。

对于具有不同 M_w/M_n 的高密度聚乙烯和低密度聚乙烯, 室温辐射交联后的拟合图和 Charlesby-Pinner 图为图 1, 可以看出线性拟合是相当满意的。用类似方法, 处理了文献中的一系列数据, 如图 2 所示。从图中清楚地看到, 线性拟合的结果也是很好的。此外, 为了考察结晶度对偏离指数的影响, 我们对具有同一 M_w/M_n 的低密度聚乙烯, 在其熔点以上的 120°C 进行了辐照, 并用同样方法处理结果, 示于图 1 中。估算的 ν 值, GPC 方法测得的 M_w/M_n , 以及最佳线性拟合的线性相关系数列于表 1 中。结果表明, ν 随 M_w/M_n 或分子量分布多分散指数的增加而减少, 如图 3 所示。也就是说, 无论是高密度聚乙烯还是线性低密度聚乙烯, 当它们的 M_w/M_n 不同时, 其 ν 值也不同。但对于具有相同 M_w/M_n 的低密度聚乙烯, 无论在结晶态还是在熔融态辐照, 其 ν 值却非常接近。这说明 ν 值确是随 M_w/M_n 改变。 M_w/M_n 与偏离指数 ν 的这种关系与 Charlesby^[4] 和 Inokuti^[5] 的结果是一致的, 但它却更简单明了地表示出这种半定量关系。对于这个关系, 我们可以经验地按下式写出分子量分布对辐照交联的影响:

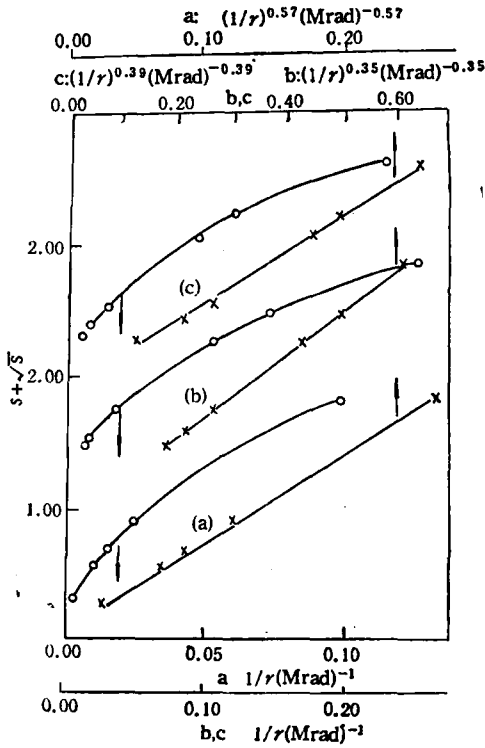


图1 不同 M_w/M_n 的聚乙烯的 $S + \sqrt{S}$ 随 $1/r$ 及 $(1/r)^\nu$ 的变化。
 M_w/M_n : a—HDPE = 8.6; b—LDPE = 13.2 (室温辐照); c—LDPE = 13.2 (120°C 辐照)。

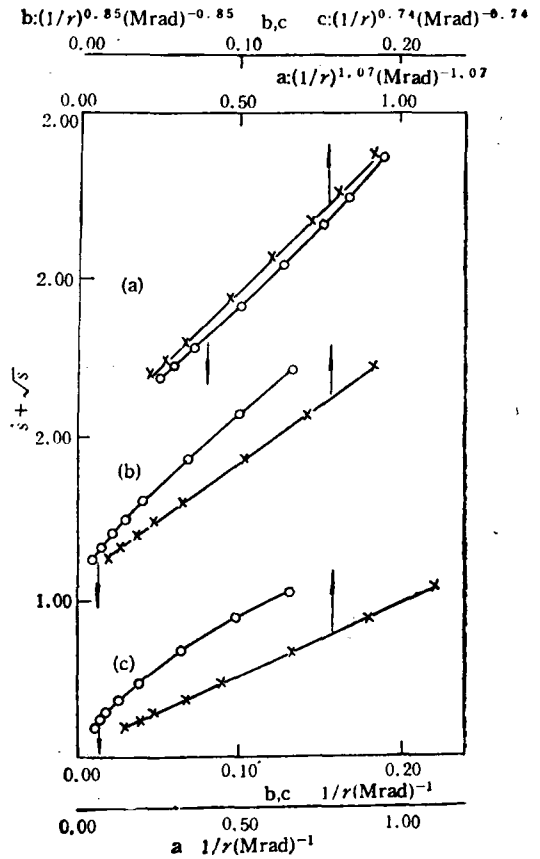


图2 不同 M_w/M_n 的聚乙烯的 $S + \sqrt{S}$ 随 $1/r$ 及 $(1/r)^\nu$ 的变化(数据引自文献)
 M_w/M_n : a—HDPE = 1.02^[13]; b—LLDPE = 3.87^[13]; c—LLDPE = 5.19^[13]。

表1 参数 ν , P_0/q_0 , r_{gel} , G 值以及线性相关系数与 M_w 和 M_w/M_n 的关系

试 样	M_w	M_n	M_w/M_n	ν	P_0/q_0	r_{gel}^{**}	G 值	相关系数
HDPE	168,000	19,500	8.6	0.57	0.08	8.3	0.34	0.9999
LDPE	140,000	10,600	13.2	0.36	-0.08	3.1	1.1	0.9983
LDPE*	140,000	10,600	13.2	0.39	-0.08	2.8	1.5	0.9992
HDPE ^[13]	17,800	17,400	1.0	1.07	-0.08	7.0	3.9	0.9994
LLDPE ^[13]	90,000	23,000	3.9	0.85	0.07	4.9	1.1	0.9985
LLDPE ^[13]	140,000	27,000	5.2	0.74	0.12	3.1	1.1	0.9995

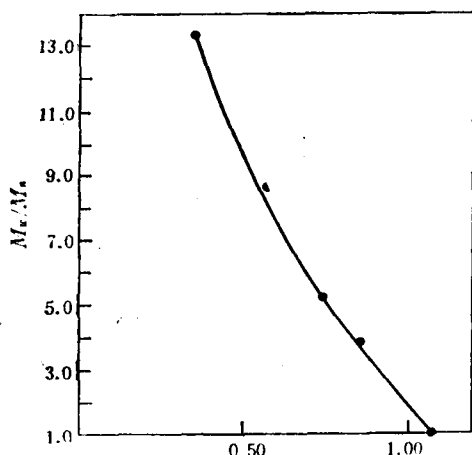
* 120°C 辐照试样; ** r_{gel} (Mred)

$$\nu = 1.25 - 0.18(M_w/M_n)^{0.62} \quad (4)$$

同时用此辐照交联方法所得的 ν , 按下式以估算体系的分子量分布多分散指数:

$$M_w/M_n = 15.9(1.25 - \nu)^{1.613} \quad (5)$$

因此, 由 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/r$ 的关系, 即由对 Charlesby-Pinner 线性关系的偏离, 可以借

图3 聚乙烯的 M_w/M_n 与 ν 的关系

$\nu \sim M_w/M_n$ 关系图以及(4)、(5)两式, 半定量地用内插法估算 M_w/M_n 。尽管未考虑分子量的具体分布形式, 此关系有些简单化, 然而, 对于无法用常规方法测定分布的高聚物, 如果某些含氟高聚物, 用此方法可以推广的话, 将是有意义的。我们的工作正在进行, 以确证这种关系可以推广到其它高聚物。

比值 P_0/q_0 可由式(3)线性外推的纵坐标截距估算得到, 也列于表1中, 所得的 P_0/q_0 在 +0.12—0.08 的范围内, 相应于长时间辐照后溶胶分数为 0.01—0.00 之间。这和早期报道的聚乙烯其值为 0.2 相应于无限辐照的溶胶分数的渐近值 0.04 不同。这种差别来源于非线性外推至 $1/\gamma = 0$ 所致。我们认为, 本文的估算结果更好, 因为线性相关好。最近的结果提出对分子量分布很窄的聚乙烯可以交联到其溶胶分数几乎低达 0.00^[7], 和我们上述估算的结果在误差范围内。

将上述结果线性外推至 $S = 1.0$ 或 $S + \sqrt{S} = 2.0$, γ_{gel} 便可更准确地估算。估算结果和其相应的重均分子量列于表1中。交联 G 值可按下列关系估算, 也列于表1中。

$$M_w \cdot \gamma_{gel} = 0.48 \times 10^6 / G \quad (6)$$

G 值随不同试样的变化, 是由于试样分子结构和聚集态结构不同所致。例如, 试样中乙烯基含量和结晶度可显著地影响 G 值。

参 考 文 献

- [1] Charlesby, A., *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, London, 1960.
- [2] Luo Yunxia and Sun Jiazhen, *Radiation Phys. Chem.*, 1981, 18, 445.
- [3] 罗云霞、孙家珍, 高分子通讯, 1985, 23.
- [4] Charlesby, A. and Pinner, S. H., *Proc. Roy. Soc.*, 1959, A249, 367.
- [5] Inokuti, M., *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2999.
- [6] Saito, O., Kang, H. Y. and Dole, M., *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 3607.
- [7] Lyons, J., *Radiation Phys. Chem.*, 1983, 22, 135.
- [8] Rijke, A. M. and Mandelkern, L., *Macromolecules*, 1971, 4, 594.

ESTIMATION OF POLYDISPERSITY INDEX OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION WITH A RADIATION CROSSLINKING TECHNIQUE

——The Effect of Polydispersity on the Radiation Crosslinking of Polyethylene

LUO Yunxia LI Ping and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The effect of polydispersity of molecular weight distribution M_w/M_n on radiation-induced crosslinking of polyethylene has been studied. The deviation from the linearity of Charlesby-Pinner's relationship increases with M_w/M_n . A parameter ν has been defined to estimate the deviation. ν and M_w/M_n can be simply related with the empirical expression $\nu = 1.25 - 0.18(M_w/M_n)^{0.68}$ in the range of M_w/M_n experimentally studied. The M_w/M_n could be estimated accordingly with radiation crosslinking technique by means of the expression.

Key words Radiation crosslinking, Polyethylene, Molecular weight distribution