

О СОВМЕСТИМОСТИ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН — ПОЛИПРОПИЛЕН

*Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева,
Чен Чин-хай*

Метод совмещения полимеров через общий растворитель или расплав в настоящее время нашел довольно широкое применение как один из методов модификации свойств полимерных материалов. В данной работе сделана попытка развить метод совместимости полимеров из их растворов [1] применительно к полиуглеводородам. Непосредственный интерес представляло изучение наиболее простой системы полиэтилен — полипропилен.

При постановке работы мы исходили из возможности взаимного пластифицирующего влияния одного полимера другим, что должно привести к изменению физико-химических свойств совмещенной смеси полимеров по сравнению со свойствами исходных полимеров. Важно было выяснить, будут ли свойства совмещенных полимеров отличаться от свойств сополимеров аналогичного состава.

Смеси полимеров, полиэтилена низкого давления и изотактического полипропилена приготавляли через общий растворитель (о-ксилол, уайт-спирт) или расплав при различных весовых соотношениях полиэтилен — полипропилен.

Растворение происходило при перемешивании и нагревании ($t = 160-165^\circ$). Общая концентрация раствора была равна 0,1, 0,5, 5%, время растворения 40—50 мин. При охлаждении раствора до 80—85° наблюдалось выпадение осадка, который отделялся от маточного раствора и тщательно промывался ацетоном до полного удаления следов растворителя.

Основное внимание в работе было обращено на изучение физико-химических свойств приготовленных смесей полимеров с целью оценки их совместимости. Для этого были использованы: дифференциальный термический анализ, термохимический и метод градиентной трубы для измерения плотности.

На рис. 1, а, б, в и 2, а, б приведены термографические кривые чистых полимеров, сopolимеров и смесей полимеров различных составов. В табл. 1 и 2 приведены некоторые свойства этих же образцов. На всех кривых нагревания чистых полимеров и сopolимеров (рис. 1, а, б, в) наблюдаются эндотермические эффекты, отвечающие температурной области плавления этих полимеров. Заметно отличаются от упомянутых кривые нагревания смесей полимеров. В большинстве случаев на этих кривых наблюдаются два эндотермических эффекта, отвечающие температурной области перехода чистых полимеров, и лишь в случае смесей состава 7,5 : 2,5, 8 : 2, 9 : 1, 9,5 : 0,5, 9,8 : 0,2 они подобны кривым нагревания исходных полимеров, т. е. на них выявляется один эндотермический эффект, что должно служить одним из признаков совместимости полимеров. В этой связи в работе важно было установить область концентраций, при которых происходит совмещение этих полимеров. Поэтому смеси полимеров готовились

при условии очень небольших различий в выбиралой концентрации исходных компонентов.

Как видно из термографических кривых смесей полимеров, концентрационная область совмещения указанных полимеров является ограниченной. Интересно отметить, что совмещение наблюдается только в строго определенной области так, что уменьшение концентрации полиэтилена или увеличение концентрации полипропилена в смеси приводит к расслоению (рис. 2, а).

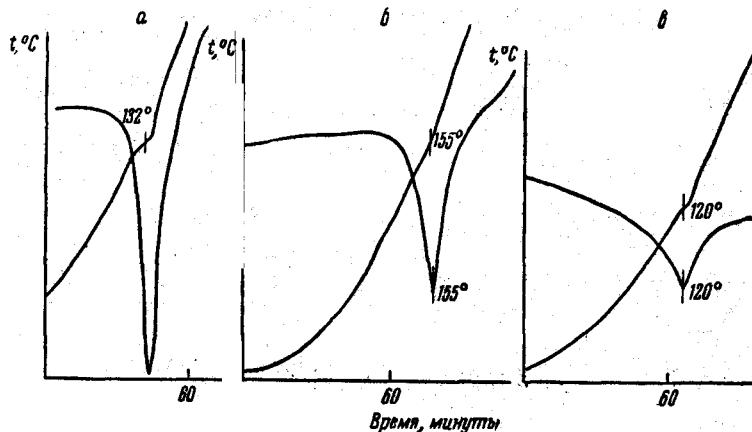


Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания: а — полиэтилена; б — полипропилена; в — сополимера

Казалось бы, что значение температурного интервала эндотермического пика на кривой нагревания таких совмещенных смесей должно было бы, как и в случае сополимеров, принципиально отличаться от соответствующего значения для гомополимера. Известно, что температурная

Таблица 1

Значения плотности исходных полимеров и их смесей

Образец	Аддитивное значение плотности	Экспериментальное значение плотности	Отклонение в % от аддитивного значения
Полиэтилен		0,943	
Полипропилен		0,895	
Сополимер	0,937	0,915	-2,4
Смесь полимеров 9 : 1	0,937	0,933	-0,3
То же 8,5 : 1,5	0,936	0,929	-0,8
» » 7,5 : 2,5	0,930	0,915	-1,6
» » 6 : 4	0,925	0,916	-1,1
» » 5 : 5	0,919	0,923	+0,4
» » 0,2 : 9,8	0,895	0,905	+1,2

область плавления сополимера (т. е. как бы крайнего случая совмещения полимеров) отличается от температурной области плавления чистого полиэтилена всего лишь на 15—18°. Следовательно, в случае совмещенной смеси полимеров эти различия должны еще более уменьшиться и составлять, видимо, всего несколько градусов, что и наблюдается на термограммах. Такие незначительные изменения нами неоднократно наблюдались и особенно наглядно в случае, когда кривая нагревания полиэтилена и смесей полимеров записывались на один лист. Таким способом был установлен несомненный факт очень небольшой разницы в температурах плавления гомополимеров и совмещенных смесей полимеров. Это также

следует из представления Флори о понижении температуры плавления полимера при его пластификации другим полимером (как низкомолекулярным, так и высокомолекулярным).

К выводу о незначительном снижении температурной области плавления несовмешенной смеси полимеров (всего на 1°) по сравнению с исходными полимерами приходит и Р. Ки [2], изучая указанные системы термографическим методом. Таким образом, дифференциальный термический метод позволил установить концентрационные границы совместимости смесей полиэтилена с полипропиленом. Если учитывать, что температурная область совмешенных полимеров различных составов почти одинакова и практически отвечает температуре плавления полиэтилена, то возникает вопрос, насколько глубоко прошло совмещение смеси полимеров, т. е. насколько близка такая смесь к сополимеру. Мы полагали, что критерием степени совмещения смесей полимеров могут быть данные их теплоемкости и плотности в сравнении с этими данными для сополимера.

Таблица 2
Значения теплоемкости исходных полимеров и их смесей

Образец	Теплоемкость
Полиэтилен	0,456
Полипропилен	0,450
кристаллический	
Сополимер 9 : 1	0,5000
ПЭ + ПП 8 : 2	0,4650
ПЭ + ПП 7 : 3	0,4500

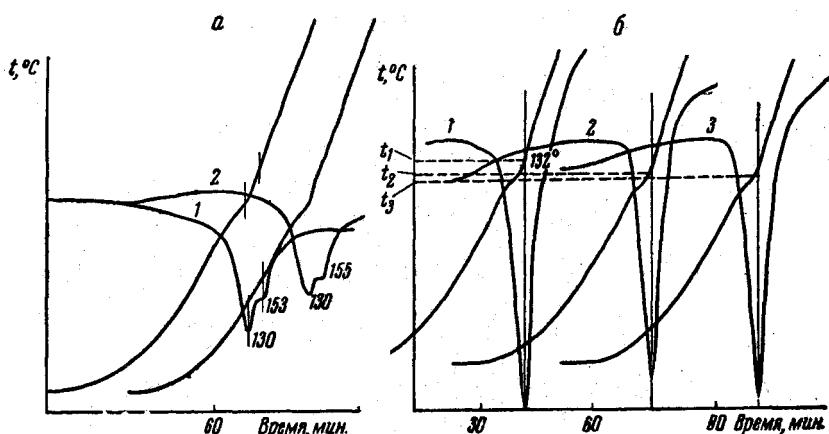


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания: а — несовмешенной смеси полимеров состава ПЭ : ПП 1 : 1 (1) и состава ПЭ : ПП 0,67 : 1 (2); б — совмешенной смеси полимеров состава полиэтилена(1); ПЭ : ПП7, 5:2,5 (2); ПЭ : ПП 8 : 2 (3)

В табл. 2 приведены значения теплоемкостей исследованных образцов. Как следует из этой таблицы, теплоемкости чистых гомополимеров довольно близки между собой и резко отличаются от таковой для сополимера. Отличие теплоемкости совмешенной смеси полимеров от теплоемкости сополимера не является неожиданным, ибо сополимер, как уже отмечалось, представляет собой крайний случай совмещения полимеров [3].

Большой интерес представляет рассмотрение характера изменения теплоемкости при переходе от одной совмешенной смеси полимеров к другой. Как видно из табл. 2, максимальной теплоемкостью обладает совмешенная смесь полимеров 8 : 2. Если учесть, что смесь полимеров состава 7 : 3 уже расслаивалась (рис. 2, а), а значение теплоемкости совмешенной смеси 8 : 2 в меньшей степени отличается от этого значения для сополимера, следует полагать, что в этом случае совмещение смеси полимеров наиболее полное. С другой стороны, смесь полимеров состава 9 : 1, хотя и является совместимой по термограмме, имеет меньшую степень

совместимости, так как значение теплоемкости заметно отличается от теплоемкости сополимера.

Аналогичный подход нами был применен и при рассмотрении значений плотности исследованных объектов, поскольку между теплоемкостью и плотностью молекулярной упаковки цепей полимера существует непосредственная связь. А именно, чем выше плотность упаковки, тем ниже значение теплоемкости. Действительно, минимальной плотности сополимера (0,915) отвечает максимальное значение теплоемкости (0,500).

При оценке совместимости смесей полимеров по данным измерений плотности важно было выяснить, насколько отличаются экспериментальные значения плотности таких смесей от вычисленных по аддитивности. Эти результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3.

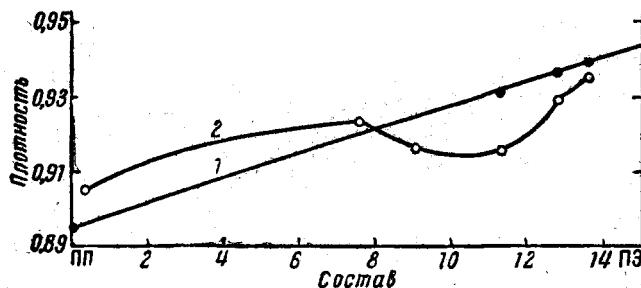


Рис. 3. Изменение плотности смесей полиэтилена с полипропиленом в зависимости от состава:

1 — аддитивная кривая; 2 — экспериментальная кривая

Как видно из данных табл. 1 и 2, наибольшее отклонение от аддитивности, как и следовало ожидать, наблюдается у сополимера. Причем, экспериментальное значение плотности ниже аддитивного, что указывает на менее плотную молекулярную упаковку сополимеров по сравнению с чистыми полимерами. Следовало бы ожидать, что совмещенная смесь полимеров должна иметь аналогичный ход изменения плотности. Действительно, как видно из данных табл. 1, найденные значения плотности всех совмещенных смесей полимеров ниже вычисленных по аддитивности.

Так же, как и в случае теплоемкости, наибольшее отклонение от аддитивности наблюдается у совмещенной смеси полимера состава 7,5 : 2,5. Поэтому можно полагать, что этому составу смеси полимеров отвечает наиболее полная их совместимость.

Интересно отметить, что при переходе к несовместимым смесям полимеров $(d_{\text{эк}} - d_a)/d_{\text{эк}}$ меняет знак, что является убедительным доказательством существования концентрационной границы между совместимостью и несовместимостью смесей полимеров.

Приведенные в работе результаты указывают на очень ограниченную совместимость полиэтилена с полипропиленом, причем совмещение наблюдается при сравнительно высоких концентрациях полиэтилена в смеси. Было установлено, что при концентрации полиэтилена ниже 75% совмещения с полипропиленом не происходит. Наиболее высокая степень совместимости наблюдается при соотношении компонент 75 : 25. Дальнейшее понижение концентрации полиэтилена в смеси уже приводит к расслоению, и смесь, содержащая почти чистый полипропилен (2 : 98), также расслаивается.

Для объяснения этого явления следует полагать, что совместимость полимеров связана с пластифицирующим влиянием полиэтилена на полипропилен за счет различной гибкости молекулярных цепей рассматриваемых полимеров.

Как известно, гибкость молекулярных цепей полиэтилена выше гибкости цепей полипропилена и поэтому в растворе, в процессе смешения, происходит некоторое понижение жесткости полипропилена, что облегчает его совмещение с полиэтиленом. Очевидно, чем большая доля полипропилена (до какого-то предела), тем больший эффект в смешении полимеров и на «границе совмещения» пластифицирующее влияние должно быть наиболее заметным за счет большего количества пластифицированных молекул в смеси полимеров.

Таким образом, на примере изучения смеси полиэтилена с полипропиленом подтверждено известное положение о том, что пластификатором для другого полимера может быть только более гибкий полимер. В рассматриваемом случае таким полимером должен являться полиэтилен.

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение условий совместимости полиэтилена с полипропиленом в зависимости от состава смеси.
2. Установлено, что совмещение полимеров наблюдается только при определенных соотношениях полиэтилена с полипропиленом.
3. Показано, что совмещение полиэтилена с полипропиленом сопровождается пластифицирующим влиянием полиэтилена на полипропилен.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, В. С. Клименков, Е. А. Курильчиков, Текстильная пром-сть, 1954, № 9, 11.
2. Р. Кий, J. Polymer Sci., 42, 15, 1960.
3. В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., 2, 1495, 1960.

COMPATIBILITY OF POLYHYDROCARBONS OF THE SYSTEM POLYETHYLENE—POLYPROPYLENE

N. V. Mikhailov, E. Z. Fainberg, V. O. Gorbacheva, Chen Tsin-khai

Summary

Conditions have been investigated for the compatibility of polyethylene and polypropylene depending upon the composition of the mixture. Compatibility has been found only for certain polyethylene — polypropylene ratios.