

УДК 541.64 : 539 : 620.183

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
СТРУКТУРНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
БИНАРНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ

*В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, Н. А. Занемонец,
Т. А. Занина*

Вопрос о принципах совмещения полимеров приобретает большое теоретическое и практическое значение [1—3].

Рассматривая совмещение полимеров, как смешение двух высоковязких жидкостей, мы аналогично смешению низкомолекулярных веществ различаем следующие случаи: 1) системы из неограниченно смешивающихся полимерных компонентов; 2) системы из ограниченно смешивающихся компонентов; 3) системы из несмешивающихся компонентов. Если в этом случае все же смешение достигнуто принудительно, то система будет с большей или меньшей скоростью расслаиваться.

В качестве критерия устойчивости таких систем мы предложили критерий термодинамического равновесия смеси молекулярно диспергированных компонентов [1]. Другими словами, перемешивание полимеров, если оно может быть осуществлено самопроизвольно, независимо от скорости процесса, должно привести к образованию термодинамически устойчивой системы, и ее компоненты мы назвали «термодинамически совместимыми».

Наряду с этим могут быть системы, достаточно устойчивые в процессе эксплуатации, но термодинамически неустойчивые, которые будут рано или поздно расслаиваться. Если в результате принудительного перемешивания компонентов образуется система, расслоение которой в течение времени эксплуатации столь мало, что не вызовет изменений основных характеристик материала, превышающих допустимые пределы, то такие компоненты мы назвали «эксплуатационно совместимыми».

В основу принципов получения смесей положены представления о совместимости, как о взаимной растворимости полимеров. Действительно, вследствие самопроизвольного образования смеси совместимых полимеров должны получаться с меньшей затратой энергии при переработке и дольше сохранять свойства в изделии во время хранения и эксплуатации, чем смеси из несовместимых компонентов. Однако для совместимых полимеров осуществление заданной степени дисперсности может быть достигнуто самопроизвольно лишь при высокой температуре очень медленно по причине чрезвычайно малых скоростей диффузии макромолекул [4].

Перестройка структуры расплава может происходить только в том случае, когда реализуется гибкость цепей всех макромолекул, т. е. выше температуры плавления всех компонентов.

Кристаллические образования, например полиолефинов, для полного разрушения требуют температур на 100° выше температуры плавления. При смешении двух или более полимеров типа полиолефинов неизбежно возникает вопрос, каково термодинамическое состояние аморфно-кристаллического полимера.

Так как полимеры такого типа, как полиолефины или кристаллизующиеся каучуки, сами по себе представляют двухкомпонентную систему, состоящую из аморфной и кристаллической частей, то определить тип совместимости можно, только установив, является ли система кристалл — расплав или кристалл — эластомер термодинамически устойчивой. Как известно, по этому поводу существуют две точки зрения. Согласно первой, у полимеров с достаточно большой и одинаковой длиной цепей существует только одна температура, при которой кристалл и расплав находятся в равновесии [5, 6]. Вторая точка зрения сводится к тому, что система кристалл — аморфная часть полимера обладает минимальной свободной энергией только тогда, когда значительная часть полимера находится в аморфных областях [7—10]. В таких случаях считают, что для каждого полимера можно найти равновесную степень кристалличности, зависящую от температуры: $a_{\text{равн}} = f(T)$.

Естественно, что смесь двух полимеров не может быть термодинамически устойчивой, а следовательно, эти полимеры не могут быть термодинамически совместимыми, если каждый из них сам по себе представляет термодинамическую неустойчивую систему.

Экспериментальное решение вопроса можно было бы свести к исследованию направления изменения при прогреве системы. В случае изменения свойств, свидетельствующих о расслоении, система, полученная в результате принудительного смешения, является термодинамически неустойчивой, а ее компоненты — термодинамически несовместимыми. Наоборот, если изменение свойств при прогреве свидетельствует о самопроизвольном диффузионном смешении, компоненты термодинамически совместимы, но равновесная степень совмещения (соотношение компонентов, при котором система является равновесной) является неопределенной, так как самопроизвольное смешение протекает обычно слишком долго. При перемешивании расплавов роль диффузии так мала, что она почти не влияет на однородность смесей.

Например, коэффициенты самодиффузии макромолекул полибутилакрилата и синтетического полизопрена, измеренные с помощью меченых атомов, составляют $10^{-12} — 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$, т. е. на 3—4 порядка меньше диффузии низкомолекулярного пластификатора в поливинилхлориде [4].

Во время бездиффузионного смешения движение частиц осуществляется под воздействием внешних сил. Применяя различные технологические приемы, можно принудительно диспергировать один полимерный компонент в среде другого, причем несмотря на высокую вязкость полимеров, отсутствие поперечных связей между макромолекулами позволяет осуществить такое диспергирование как совместимых, так и несовместимых компонентов. Прогрев молекулярно диспергированных и перемешанных полимеров может позволить получить ответ на вопрос, являются ли данные полимеры в данных соотношениях совместимыми.

За время технологической переработки даже смеси из совместимых полимеров не всегда могут быть доведены до гомогенности на молекулярном уровне вследствие высокой вязкости среды, малых скоростей диффузии и кратковременности тепловых и механических воздействий. В результате смеси полимеров представляют собою системы с более или менее равномерным распределением частиц одного компонента в среде другого. В микрообъемах могут формироваться структуры, характерные для исходных компонентов. При исследовании таких систем методами рентгеноструктурного анализа, микроскопии, дифференциального термического анализа и другими физическими методами выявляются надмолекулярные структуры исходных компонентов, что является признаком термодинамической несовместимости.

Структуры, которые возникают после термомеханической переработки аморфно-кристаллического полимера, обладают разной устойчивостью в зависимости от кинетических условий кристаллизации.

Как правило, мелкокристаллические структуры, возникшие при благоприятных кинетических условиях, являются термодинамически неустойчивыми. С течением времени при хранении и эксплуатации под влиянием изменения температуры и других воздействий структуры проявляют тенденцию к дальнейшему упорядочению (увеличению сферолитов или изменению структуры). Однако, как указывалось выше, такие системы могут быть эксплуатационно совместимыми. Эксплуатационную совместимость мы оцениваем временем, в течение которого в материале, в конкретных условиях эксплуатации, не произойдет изменений заданных характеристик, превышающих допустимые пределы. Для решения практических вопросов необходима характеристика эксплуатационной совместимости материала по ряду свойств, которые определяются его конкретным назначением.

Зная условия и длительность эксплуатации, на основе простого эксперимента возможно предсказать, следует ли ожидать в период эксплуатации изменения выбранных характеристик, выходящего за допустимые пределы. С этой целью изменение характеристик производится в условиях более жестких, чем условия эксплуатации (например, при более высокой температуре). При этом отмечая время t_e , в течение которого изменение выбранных характеристик выходит за допустимые пределы, и экстраполируя полученную зависимость $t_e = f(T)$, определяют, произойдет ли потеря необходимых свойств за время эксплуатации при заданной температуре.

Приведенные выше положения могут быть проиллюстрированы на примере смесей полипропилен (ПП) с полизтиленом (ПЭ) исследованных ранее [11].

Исходными материалами были полипропилен П-3 Московского нефтеперерабатывающего завода с индексом расплава 1,65 и с содержанием атактической фракции 5% и ПЭ низкой плотности с индексом расплава 2,6 г/10 мин.

Смешение гранул исходных компонентов и получение пленок производили на шнековом экструдере при температуре $\sim 180^\circ$.

Проведено исследование термодинамической устойчивости смеси ПП с ПЭ в соотношении 70 : 30 и исходных компонентов на основании применения термодинамического критерия устойчивости системы, а именно независимости характеристик данного состояния от пути, следяя которому данное состояние достигнуто. В случае термодинамической устойчивости характеристики данного состояния (механические, оптические, проницаемость) не должны изменяться после повышения температуры и возвращения ее к исходной. В случае совместности данных компонентов в данном соотношении должно наблюдаться увеличение однородности системы.

В качестве характеристики рассмотрим, например, разрушающее напряжение при растяжении. Нагревание 50 образцов пленок из смесей ПП — ПЭ и исходных компонентов производили периодически при $90 \pm 2^\circ$ по 15 мин. После 24 час. выдержки при комнатной температуре образцы испытывали. Результаты испытаний обрабатывали статистически, определяли среднее квадратичное отклонение величины разрушающего напряжения при растяжении от его наиболее вероятного значения $\bar{\sigma}^2$, где $\bar{\sigma}^2$ — дисперсия.

Результаты этого испытания приведены на рис. 1, из которого видно, что с увеличением кратности прогревания всех пленок наблюдается уменьшение разрушающего напряжения. После трехкратного прогрева уменьшение разрушающего напряжения прекращается как для образцов из ПЭ, так и для образцов из ПП. Однако для их смеси характерно в этих условиях заметное уменьшение прочности при прогревании. Таким образом,

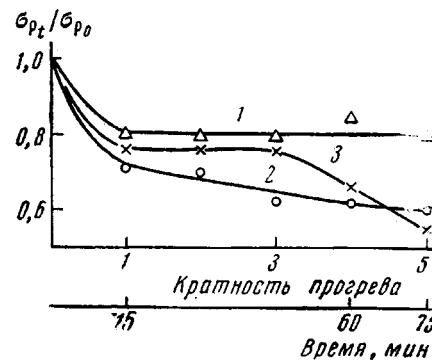


Рис. 1. Зависимость относительного разрушающего напряжения от времени или кратности прогрева для образцов из ПЭ (1), ПП (2) и смеси ПП — ПЭ в соотношении 70 : 30 (3)

в условиях, когда процессы, протекающие при прогреве, приводят к стабилизации индивидуальных поликристаллических полимеров, их смесь проявляет стремление к все большему и большему увеличению неоднородности. Сравнение структур пленок в поляризованном свете оптического микроскопа до и после прогревания при 90° в течение 82 час. показало, что во время указанного воздействия происходит укрупнение кристаллических образований в ПП и смесях ПП с ПЭ. Изменения надмолекулярных структур полиэтилена при данных условиях эксперимента обнаружить не удалось.

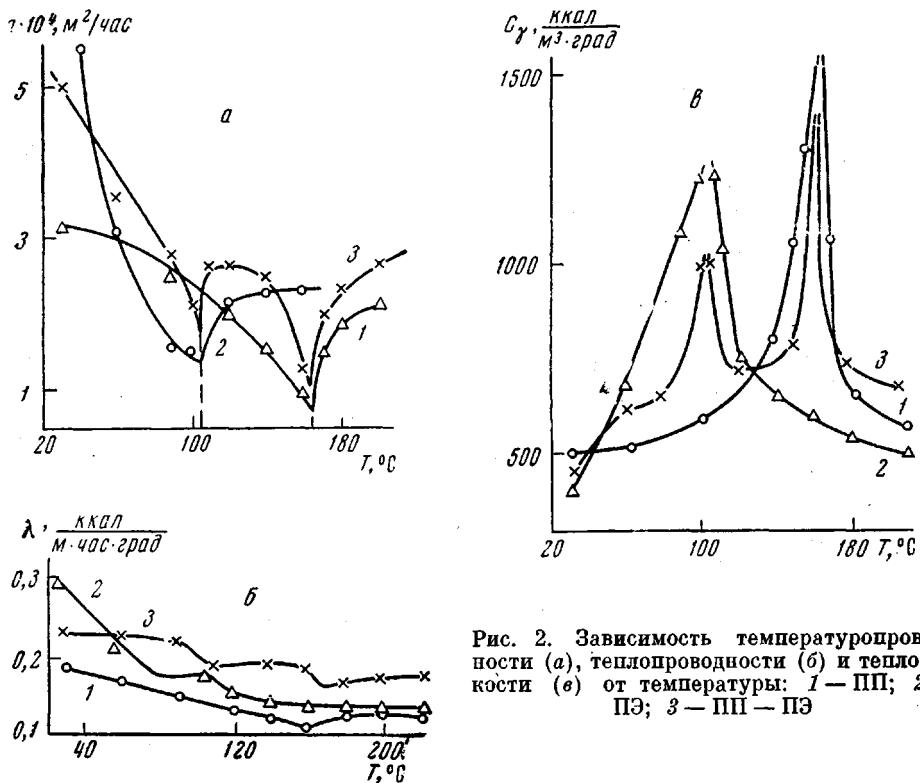


Рис. 2. Зависимость температуропроводности (а), теплопроводности (б) и теплоемкости (в) от температуры: 1 — ПП; 2 — ПЭ; 3 — ПП — ПЭ

Приведенные факты свидетельствуют, по-видимому, об изменениях структуры и величины межфазного переходного слоя [12] в смеси несочетимых полимеров, происходящих при увеличении подвижности сегментов макромолекул во время нагревания.

В процессе прогревания могут иметь место не только просто ускорение диффузионных процессов, но также и фазовые переходы. В частности, могут иметь место плавление кристаллов исходных компонентов, смешение их на молекулярном уровне и при охлаждении формирование кристаллов из макромолекул обоих компонентов.

Такие переходы должны отразиться, прежде всего, на теплофизических характеристиках.

В связи с этим нами проведено термографирование полимеров в процессе нагрева в интервале температур 20 — 220° при скорости нагрева 1 — 3 град/мин.

На термограммах смесей полипропилена с полиэтиленом проявляются два эндотермических пика при температурах 106 и 165° , характерных для исходных компонентов.

Для определения коэффициентов теплопроводности λ использован метод стационарного теплового режима, коэффициента температуропроводности α — метод регулярного теплового режима [13]. Теплоемкость была

получена расчетом из соотношения $C_v = \lambda / a$. Точность определения λ и a — 5%, C_v — 8—10%.

Полученные зависимости приведены на рис. 2.

Приведенные на рисунках данные для исходных компонентов совпадают с литературными [14—19].

Все полученные температурные зависимости теплофизических характеристик исследованной смеси подтверждают термодинамическую несовместимость ее компонентов. Названные характеристики изменяются в области температур фазовых переходов. Для смесей — характеристики изменяются в области фазовых переходов компонентов; C_v (согласно $\Delta H / \Delta T$) стремится к бесконечности.

Исследование зависимости λ , a и C_v для смесей показало, что только C_v является величиной аддитивной; λ и a закону аддитивности не подчиняются. По термограммам и из расчета теплофизических характеристик определены тепловые эффекты плавления ПЭ, ПП и их смеси ($q = \frac{2\lambda}{\delta^2} \Delta t_{cp}$ ккал/м³час). Расчет был произведен методом термографических балансов, в основе которого лежит анализ температурного поля с внутренним источником тепла в образце полимера [20]. Полученные данные для ПП и ПЭ совпадают с литературными данными [21].

Теплота плавления ПП в 2 раза больше, чем теплота плавления ПЭ. Величины теплот плавления компонентов в смеси аддитивны. Из полученных нами данных следует, что по $\Delta H_{пл}$ может быть определена концентрация компонента в смеси.

На основе анализа кинетики изменения величины теплового эффекта плавления нами были рассчитаны константы скоростей процесса плавления: $K_{ПЭ} = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $K_{ПП} = 9,14 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹; константы для смеси ПП—ПЭ (в соответствии с двумя фазовыми переходами): $K_{см. ПЭ-пика} = 46 \cdot 10^{-5}$; $K_{см. ПП-пика} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹.

Таким образом, на примере смесей исследованных компонентов (аморфно-кристаллических полимеров) показана их термодинамическая несовместимость. Полученные данные не позволяют утверждать, что исследованные компоненты термодинамически несовместимы при всех температурах и при различных соотношениях. Однако в реальных условиях эксплуатации исследованные полимеры термодинамически несовместимы.

Представляло интерес исследовать эксплуатационную совместимость этих полимеров.

Эксплуатационная совместимость смесей ПП — ПЭ = 70:30 была определена для условий стерилизации упаковки в автоклаве при 120° и в воде при кипении.

В первом и втором случаях одной из наиболее ответственных характе-

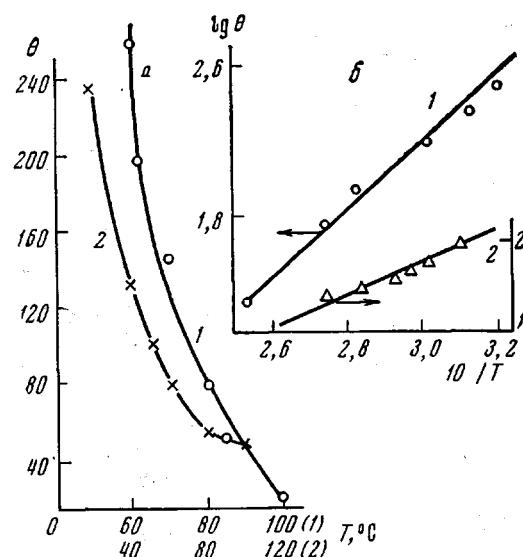


Рис. 3. Зависимость времени (а) и логарифма времени (б) уменьшения прочности до заданного предела от температуры: 1 — прогревание смеси ПП — ПЭ (70:30) в воздушной среде; 2 — в воде

ристик является разрушающее напряжение при растяжении, которое после стерилизации должно быть не менее 150 кГ/см^2 .

Прогреванием материала при разных температурах (в том числе и более высоких, чем условия эксплуатации) и определением времени, в течение которого произойдет падение разрушающего напряжения до установленного предела, получены зависимости: $\theta = \tau_{\sigma_{150}} = f(T^\circ)$ и $\lg \theta = \lg \tau_{\sigma_{150}} = f(1/T)$, представленные на рис. 3. Видно, что зависимость $\lg \theta = \lg \tau_{\sigma_{150}} = f(1/T)$ носит прямолинейный характер. Эту зависимость удобно применять для прогнозирования продолжительности эксплуатационной пригодности материала в любых заданных температурных условиях. Как показали наши исследования, прямолинейный характер зависимости $\lg \theta = \lg \tau_{\sigma_{150}} = (1/T)$ сохраняется как для двухкомпонентных, так и для трехкомпонентных систем.

Из рис. 3 следует, что пленки из смеси ПП—ПЭ с соотношением компонентов 70:30 могут выдержать нагревание до 120° в течение 35 час.,

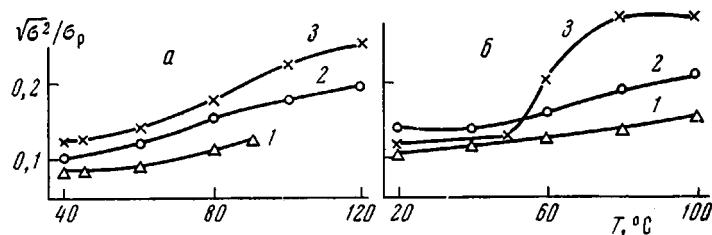


Рис. 4. Изменение среднего квадратичного отклонения σ^2 величины разрушающего напряжения при растяжении σ_0 от наиболее вероятного значения при прогревании образцов ПП (1), ПЭ (2) и смеси ПП—ПЭ в соотношении 70:30 (3) в воздушной среде (а) и воде (б)

причем их прочность не упадет ниже заданной величины. Следовательно, в данном конкретном случае компоненты смеси являются эксплуатационно совместимыми.

Среднее квадратичное отклонение $\sqrt{\sigma^2}$, характеризующее неоднородность смеси, возрастает с повышением температуры испытаний. Такой характер изменения среднего квадратичного отклонения величины разрушающего напряжения от наиболее вероятного значения свидетельствует о процессах, протекающих в сторону увеличения неоднородности системы. Изменение указанного показателя при прогревании материалов приведено в виде $\sqrt{\sigma^2}/\sqrt{\sigma_0} = f(T)$ (рис. 4) ($\sqrt{\sigma^2}$ — среднее квадратичное отклонение, σ_0 — разрушающее напряжение при растяжении).

Из изложенного следует, что проведенные исследования эксплуатационной совместимости позволяют не только предсказывать поведение материала в конкретных условиях, но и обоснованно выбрать необходимый коэффициент запаса прочности для изделий из него.

В заключение следует отметить, что применение законов классической термодинамики к таким системам, как смеси полимеров, сильно затруднено. В соответствии с законами термодинамики условие равновесия определяется как $dF = 0$, т. е. как состояние, отвечающее минимуму свободной энергии при переходе от раздельного существования кристаллических компонентов к состоянию, при котором получилась смесь молекул обоего рода. Это состояние определяется, прежде всего, значением энергии исходных компонентов. Однако тот факт, что исходные компоненты не могут характеризоваться точкой плавления на температурной шкале, затрудняет определение условия равновесия самих исходных компонентов. Степень термодинамической устойчивости смеси кристаллических полимеров, по-видимому, должна определяться в сравнении с термодинамической устойчивостью самих индивидуальных кристаллических полимеров.

Выводы

1. Высказаны основные представления о совместимости аморфно-кристаллических полимеров.

2. Проведено исследование термодинамической устойчивости смеси ПП — ПЭ = 70:30, изучение структур в поляризованном свете оптического микроскопа и определение теплофизических характеристик в интервале температур от 20 до 220°. Отмечена пониженная стабильность структурных и эксплуатационных характеристик смеси ПП — ПЭ по сравнению с исходными полимерами. Показано увеличение константы скорости плавления ПЭ и уменьшение константы скорости плавления ПП в смесях ПП — ПЭ по сравнению с величинами констант индивидуальных полимеров.

3. Определена «эксплуатационная совместимость» для случая применения пленки из смеси ПП — ПЭ в качестве стерилизуемого материала.

4. Показано, что зависимость логарифма времени θ , в течение которого эксплуатационные характеристики системы не изменяются сверх допустимых пределов в процессе эксплуатации, от обратной температуры в °К, носит прямолинейный характер. Значение времени «эксплуатационной совместимости» возможно определить, экстраполируя температурную зависимость θ к температуре, при которой будет эксплуатироваться материал.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности
Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.
2. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комская, Ж. физ. химии, 30, 1746, 1956.
3. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 15, 108, 1953; 16, 204, 1954; В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 17, 180, 1955; С. С. Воюцкий, В. И. Алексеенко, Л. Е. Калинина, Коллоидн. ж., 20, 20, 1958; С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, Успехи химии, 33, 205, 1964.
4. F. Bueche, W. M. Cashin, R. Debue, J. Chem. Phys., 20, 1956, 1952; С. Е. Бреслер, Г. М. Захарова, С. В. Кириллов, Высокомолек. соед., 3, 1072, 1961.
5. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
6. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2857, 1962.
7. T. Alfrey, H. Mark, J. Phys. Chem., 46, 112, 1942.
8. E. M. Firth, R. F. Tucket, Trans. Faraday Soc., 40, 251, 1944.
9. L. Tung, S. Bucker, J. Phys. Chem., 62, 1530, 1958.
10. K. J. Roc, K. J. Smith, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 35, 1306, 1961.
11. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Чен-Цин-Хай, Высокомолек. соед., 4, 237, 1962; Г. Л. Слонимский, И. М. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 818, 1964.
12. В. Н. Кулезнев, А. Г. Шварц, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 28, 211, 1965; В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 29, 170, 1967.
13. В. О. Фогель, П. Г. Алексеев, Инженерно-физический ж., 5, 35, 1962.
14. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., 7, 621, 1965.
15. D. E. Kline, J. Polym. Sci., 50, 154, 441, 1961.
16. J. Kepnig, W. Koppere, P. Lohre, Kolloid-Z., 189, 114, 1963.
17. Л. Н. Черкасова, Ж. физ. химии, 33, 1928, 1959.
18. Б. А. Арутюнов, В. С. Биль, Механика полимеров, 1966, 793.
19. И. И. Чернобыльский, А. Н. Пивень, Н. А. Гречанская, Химич. пром-сть Украины, 1969, № 4, 137.
20. Н. А. Занемонец, В. О. Фогель, Химия и химич. технология, 2, 437, 1959.
21. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.

**EFFECT OF COMPATIBILITY ON THE STABILITY OF STRUCTURAL
PROPERTIES AND PERFORMANCE OF A BINARY POLYMER SYSTEM**

*V. E. Gul', E. A. Penskaya, N. A. Zanemonets,
T. A. Zanina*

S u m m a r y

The basic concepts of the compatibility of amorphous-crystalline polymers are presented. The thermodynamic incompatibility of the polypropylene (PP) : polyethylene (PE) = 70 : 30 mixture has been proved by investigation of its thermodynamic stability, by examination of the structures by optical microscopy in polarized light and by studying the thermophysical characteristics during heating from 20 to 220°. The limits of practical compatibility of the film from PP : PE mixture for sterilization usage are determined.
