

ным долям полимера). Если избрать в качестве границ такого перехода первые два пика вязкости, то для рассмотренного на рис. 3 случая соотношение концентрации составляет ~8 и 14% по весу или 0,1 и 0,16 по объемной доле, что отвечает их отношению 1,6, т. е. близко к теоретической величине. При других концентрациях H_2SO_4 это отношение, как следует из данных рис. 2, несколько отличается от предсказываемого теорией, однако следует учесть отмеченное ранее обстоятельство, связанное с полидисперсностью сополимера.

Более подробные исследования, в частности области анизотропной фазы переменного состава, где наблюдается специфическое поведение ее в отношении реологических свойств, продолжаются.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
2. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. С. Соколова, Химич. волокна, 1975, № 1, 23.
3. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
4. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А15, 2501, 1973.
5. Р. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.

УДК 541.64 : 539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

*Гуль В. Е., Кузьмин Н. Н., Ананьев В. В.,
Селихова В. И., Овчинников Ю. К., Толмачева М. Н.*

Совместимость полимеров при изготовлении композиционных материалов является одной из наиболее актуальных проблем в науке о полимерах [1–5]. Наиболее распространено мнение о том, что едва ли можно получить термодинамически совместимую смесь полимеров, если хотя бы один из них способен к кристаллизации, поскольку смешанная кристаллизация невозможна. Даже полимеры одинаковой химической природы, например полиэтилен высокой (ПЭВП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), считают термодинамически несовместимыми [6–8]. Однако в смесях этих полимеров удалось методами ДТА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) обнаружить «гибридные кристаллы» или «сокристаллы» ПЭВП и ПЭНП [9, 10], что объясняется образованием межфазного слоя, структура которого определяется сегментальной растворимостью [11]. В то же время исследования кристаллической структуры полиэтиленов различных типов свидетельствуют о том, что нет принципиальных препятствий для сокристаллизации их макромолекул [12–14].

Отсутствие единой точки зрения на процессы кристаллизации смесей аморфно-кристаллических полимеров явилось причиной постановки данной работы, цель которой — изучение структур, сформированных в результате совместной кристаллизации ПЭВП и ПЭНП, методами измерения плотности, ДСК и рентгеновского дифракционного анализа.

В качестве объектов исследования были взяты ПЭНП (ГОСТ 16337-70, марки 16802-070); ПЭВП (ТУ 3810258-73, марки 30507-100); смеси на их основе в широком интервале соотношений компонентов. Гранулы исходных полимеров взвешивали в

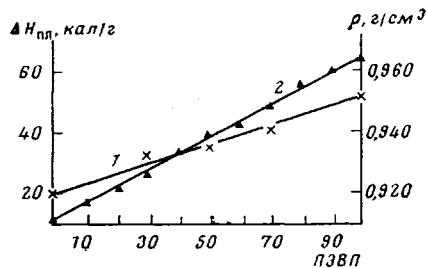


Рис. 1. Зависимость суммарной удельной теплоты плавления (1) и плотности (2) от состава смеси

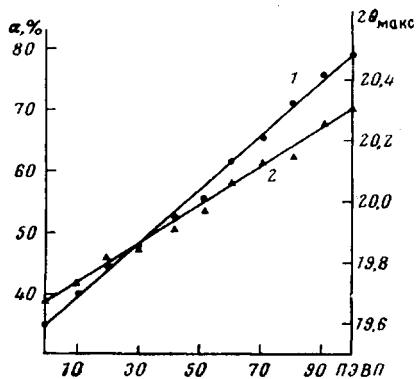


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности α (1) и угла $2\theta_{\text{макс}}$ (2) от состава смеси

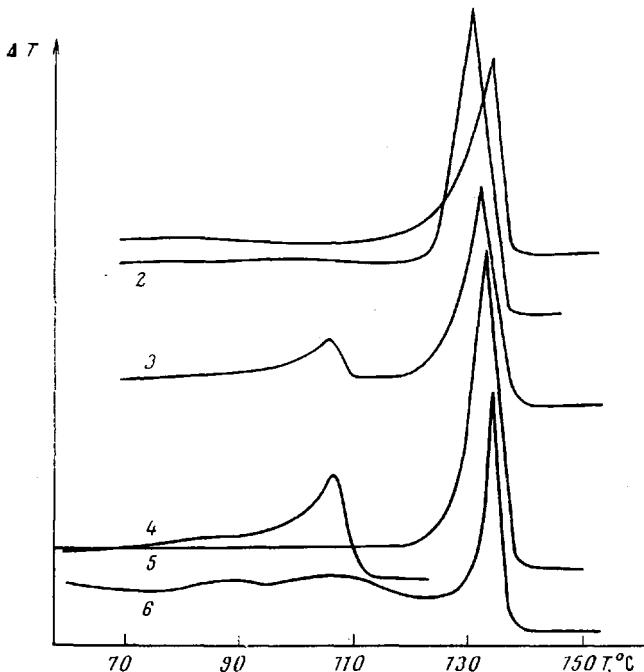


Рис. 3. Регистрационные кривые плавления пленок:
1 — ПЭВП; 2 — смесь ПЭВП : ПЭНП = 50 : 50; 3 — образец, сложенный из индивидуальных пленок ПЭВП и ПЭНП (50 : 50); 4 — ПЭНП; 5, 6 — смесь ПЭВП : ПЭНП = 70 : 30 (5) и 30 : 70 вес.% (6)

определенном соотношении, перемешивали механически и перерабатывали на лабораторном одношинковом экструдере с отношением длины шнека к диаметру $l/d=16$ при $140-160^\circ$ с получением гранул смесей. Затем из гранул смесей получали пленку толщиной 50–60 $\mu\text{м}$ на том же экструдере через щелевую фильтру при $280-290^\circ$, расплав охлаждали металлическим валиком с температурой $30-40^\circ$.

Структуру полученных пленок исследовали следующим образом. Плотность пленок определяли в градиентных трубах толуол – хлорбензол и ацетон – вода с точностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$. Определение температур и теплот плавления пленок проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2, как описано в работе [15]. Точность определения температуры составляла $\pm 2^\circ$, теплоты плавления – $\pm 2 \text{ кал/г}$. Рентгеновская часть исследования была выполнена на дифрактометре ДРОН-1,5 (трубка БСВ-9, $\text{CuK}\alpha$). Монокроматизацию первичного излучения осущес-

ствляли с помощью изогнутого монокристалла кварца, фокусировку – по схеме Брэгга – Брентано. Съемку проводили в режиме сканирования со временем накопления 40 сек. и угловым шагом 0.1° . Положение аморфного гало определяли с точностью 0.1° , степень кристалличности $\pm 5\%$. Определяли средние размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном к оси макромолекул. Образцы для рентгеноструктурного анализа готовили подпрессовкой пленок в блоки толщиной 0,5 мм.

На рис. 1, 2 и в таблице представлены зависимости плотности, удельной теплоты плавления, степени кристалличности, угла $2\theta_{\max}$ (положение максимума аморфного гало) и среднего размера кристаллитов в поперечном направлении от состава смесей.

Зависимость поперечных размеров кристаллитов от состава смеси

Состав смеси ПЭВП:ПЭНП	Размер кристал- литов, Å	Состав смеси ПЭВП:ПЭНП	Размер кристал- литов, Å
ПЭВП	270	30:70	240
90:10	270	20:80	220
80:20	265	10:90	200
70:30	260	ПЭНП	170
50:50	250		

Линейное увеличение угла $2\theta_{\max}$ с увеличением содержания ПЭВП в смеси свидетельствует об уменьшении среднего межмолекулярного расстояния в аморфных областях [16]. Плотность, степень кристалличности и суммарная удельная теплота плавления смесей подчиняются правилу аддитивности (рис. 1, 2), однако термограммы смесей существенно отличаются от термограмм, полученных для взятых в тех же соотношениях индивидуальных пленок исходных компонент. Как видно из рис. 3, происходит перераспределение площадей под пиками плавления ПЭНП и ПЭВП в пользу последнего, что свидетельствует о некоторой структурной неидентичности исследуемых смесей по отношению к образцам, полученным сложением индивидуальных пленок. Для иллюстрации был проведен расчет изменения степени кристалличности с температурой по методу, описанному Ки [5, 17], исходя из термограмм, полученных на смесях и образцах, сложенных из пленок ПЭНП и ПЭВП, взятых в тех же соотношениях. Измеряя площади, ограниченные термографической кривой, базовой линией и вертикальными линиями, проводимыми для ряда последовательных

значений температур, строили кривые, показывающие уменьшение степени кристалличности образцов при увеличении температуры (рис. 4). При этом исходная степень кристалличности пленок

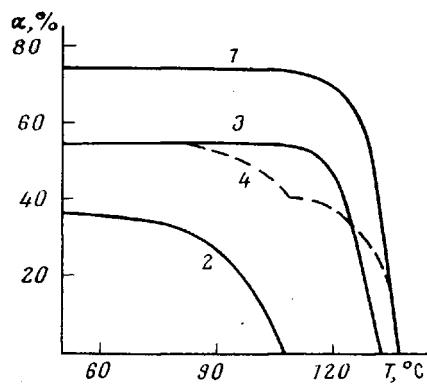


Рис. 4

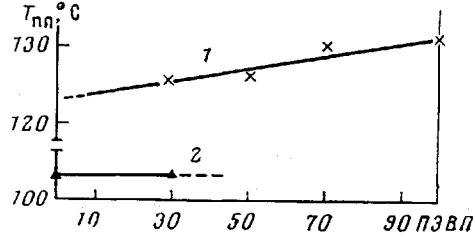


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость степени кристалличности α пленок от температуры:
1 — ПЭВП; 2 — ПЭНП; 3 — смесь ПЭВП : ПЭНП = 50 : 50; 4 — образец, сложенный из индивидуальных пленок ПЭВП и ПЭНП (50 : 50 вес.%)

Рис. 5. Зависимость температур плавления ПЭВП (1) и ПЭНП (2) от состава смеси

определенена методом рентгеноструктурного анализа. Как видно из рисунка, наблюдается отличие в ходе зависимости степени кристалличности от температуры для смеси и образцов, сложенных из индивидуальных пленок, причем температурная стабильность кристаллитов смеси приближается к температурной стабильности кристаллитов ПЭВП. Такое отклонение теплофизических свойств смеси от аддитивности вызвано, по нашему мнению, сокристаллизацией части макромолекул ПЭНП и ПЭВП.

Пик плавления ПЭНП отчетливо наблюдается на термограммах только при его содержании в смеси 100—70 вес.%, при этом положение пика по температурной шкале остается неизменным. Пик плавления ПЭВП наблюдается при содержании его в смеси 100—5 %, но положение его по шкале температур изменяется. По мере уменьшения содержания в смеси ПЭВП он смещается в область более низких температур. Зависимость температур плавления ПЭВП и ПЭНП от состава смеси представлена на рис. 5. Повидимому, смещение пиков плавления в область более низких температур вызвано вовлечением в процесс кристаллизации ПЭВП некоторого количества более разветвленных макромолекул ПЭНП, что приводит к увеличению степени дефектности кристаллитов ПЭВП и уменьшению средних размеров (таблица).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в смесях ПЭВП и ПЭНП наблюдается линейная зависимость плотности, удельной теплоты плавления, степени кристалличности и среднего межмолекулярного расстояния в аморфных областях от состава смеси. Перераспределение площадей, ограниченных пиками плавления компонентов, и смещение их по температуре происходит в результате сокристаллизации макромолекул ПЭВП и ПЭНП с образованием кристаллитов, характерных для ПЭВП. Температурная устойчивость сокристаллитов приближается к температурной устойчивости кристаллитов ПЭВП.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности
Научно-исследовательский физико-
химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.
2. В. Е. Гуль, К. А. Пенская, Н. А. Занемонец, Т. А. Занина, Высокомолек. соед., A14, 294, 1972.
3. А. Г. Шварц, Б. Н. Динсбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, «Химия», 1972, стр. 224.
4. Т. Кавай, Коге кагаку дзасси, 59, 779, 1956.
5. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, стр. 571.
6. L. Bohn, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 213, 55, 1966.
7. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2399, 1942.
8. B. B. Stafford, J. Appl. Polymer Sci., 9, 729, 1965.
9. B. N. Clampitt, J. Polymer Sci., A3, 671, 1965.
10. T. Sato, M. Takahashi, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2665, 1969.
11. В. кн. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Гольда, «Химия», 1974, стр. 328.
12. E. R. Walter, F. P. Reding, J. Polymer Sci., 21, 561, 1956.
13. Кристаллические полиолефины, т. II, под ред. Р. А. Раффа и К. В. Дока, «Химия», 1970, стр. 472.
14. Г. П. Андреянова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 234.
15. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A19, 759, 1977.
16. Ю. К. Овчинников, Е. М. Антипов, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Makromolek. Chem., 177, 1567, 1976.
17. B. Ke, J. Polymer Sci., 42, 15, 1960.