

УДК 541.64:539.2

О ВЗАЙМОДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ
ПЛОТНОСТИ В СМЕСЯХ С ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ

Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Аножин О. В.

Исследованы смеси полиэтилена высокой и низкой плотности с полиоксиметиленом, полученные смешением расплавов. Температурные переходы компонентов и энталпию смешения определяли методом обращенной газовой хроматографии. Обнаружено изменение интервалов плавления компонентов в области малых добавок. В этих же областях концентраций наблюдается экстремальное изменение поверхностного натяжения смесей. Полученные результаты объясняются перераспределением низкомолекулярных примесей и термодинамической совместимостью компонентов в области малых добавок.

Совмещение полимеров различной химической природы в смесях и сплавах сопровождается изменением их свойств [1–4]. Отмечалось, что наиболее значительные изменения достигаются при введении малых, в пределах нескольких процентов, количеств полимера-добавки [2, 5, 6]. Механизм модифицирующего влияния малых полимерных добавок до настоящего времени остается до конца невыясненным, хотя имеются некоторые данные, характеризующие этот процесс [1, 2, 6]. Настоящая работа посвящена расширению экспериментальных данных об изменении свойств полимерных компонентов в их смесях.

Исследовали промышленные полимеры: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), низкой плотности (ПЭНП) с индексом расплава ~ 4 г/10 мин и полиоксиметилен с характеристической вязкостью в ДМФ 1,06. Плотность при 20° 0,939 кг/м³, температура плавления ПЭВП составляла 127° , а для ПЭНП – соответственно 0,922 кг/м³ и 107° . Кристалличность по плотности с учетом значения плотности ПЭ в кристаллическом и аморфном состояниях, равная 1,0 и 0,855 кг/м³ [7], для ПЭВП равнялась 63% и для ПЭНП 46%. Для полиоксиметиlena (ПОМ) температура плавления 164° и плотность 1,394 кг/м³. Расчетная кристалличность ПОМ с учетом плотности кристаллической и аморфной фаз 1,439 и 1,322 кг/м³ [8, 9] составляла 62%. Содержание каждого компонента в смеси составляло 0; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 20; 40; 60; 80; 90; 95; 97; 98; 99; 99,5 и 100 вес. %. Смеси получали из порошков полимеров путем тщательного перемешивания при комнатной температуре и гомогенизацией в расплаве при температуре 185° в лабораторном экструдере. Тепловые режимы образцов на всех стадиях приготовления поддерживали строго постоянными. При определении температурных переходов использовали методику обращенной газовой хроматографии [10]; в качестве сорбата использовали толуол¹.

Температурные переходы, связанные с плавлением кристаллических фаз ПЭ и ПОМ, определяли по точкам перегиба на кривых зависимости удерживаемого объема сорбата полимерной фазой (рис. 1). Методом касательных определяли среднюю температуру начала (T_n) и конца (T_k) плавления.

Как видно из рис. 1, оба компонента плавятся в смесях раздельно, однако положение T_n и T_k и ширина интервала плавления $\Delta T = T_k - T_n$ зависят от соотношения компонентов в смеси (рис. 2). Характерно, что наибольшие изменения наблюдаются в области малых добавок одного поли-

¹ Авторы благодарят Т. Д. Игнатову, принимавшую участие в эксперименте.

мера к другому. В то же время в области средних составов положение T_n и T_k и величина ΔT практически неизменны. Следует отметить, что в этой области составов для ПЭВП положение T_n и T_k не совпадает с T_n и T_k для исходного состояния. Особого внимания заслуживает величина ΔT . В области малых добавок как для ПЭВП, так и для ПОМ наблюдается экстремальное увеличение ΔT , свидетельствующее об изменении совершенства кристаллических образований компонентов. Характерным для обоих компонентов является уширение интервала ΔT при одновременном понижении T_n и повышении T_k до некоторого экстремального значения, после которого наблюдается уменьшение величины ΔT . Для ПОМ отличительной

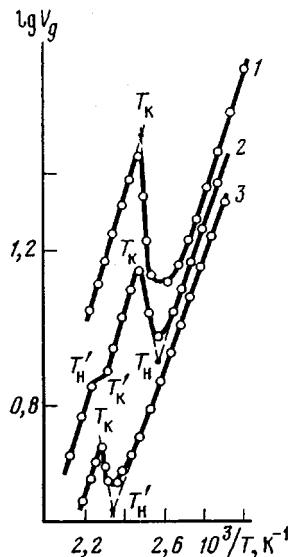


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного удерживаемого объема сорбата от обратной температуры для ПЭВП (1), смеси ПЭВП — ПОМ (2) и ПОМ (3)

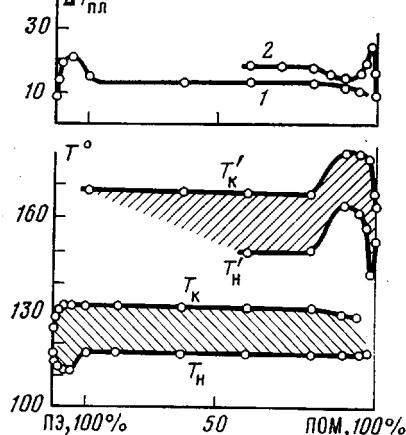


Рис. 2. Зависимость температуры начала T_n , конца T_k и интервала плавления для ПЭВП (1) и ПОМ (2) от состава их смесей

чертой является симбатное изменение T_n и T_k . В интервале концентраций ПОМ 98–80% наблюдается существенное отклонение T_n и T_k в сторону высоких температур, в то время как после 80% ПОМ его T_n и T_k близки к исходным величинам.

Значения T_n и T_k компонентов не удается обнаружить во всем диапазоне составов. И если переходы ПЭВП еще ощущимы при его 5%-ной концентрации в смеси, то для ПОМ T_n и T_k исчезают на кривых зависимости логарифма удерживаемого объема сорбата от обратной температуры уже при 50%-ной (T_n) и 10%-ной (T_k) концентрации. Отсутствие переходов компонентов может быть связано с естественным понижением концентрации соответствующей кристаллической фазы как за счет изменения соотношения полимеров в смеси, так и за счет структурных изменений самих компонентов.

Интересным является то, что расширение интервала плавления компонентов достигается не только за счет понижения температуры начала плавления. Как для ПЭВП, так и для ПОМ в области малых добавок противоположного компонента отмечается повышение T_k , которое можно связывать с появлением в полимере более совершенных кристаллических образований. И если понижение T_n представляется естественным, поскольку полимер-добавка, являясь примесью, затрудняет процесс кристаллизации, то повышение значений T_k требует объяснений. В настоящее время сло-

жилось мнение, что большинство полимеров термодинамически несовместимы. Это, однако, не относится к области малых добавок одного полимера к другому, вероятность растворения в которой меньшего по количеству полимера достаточно реальна и для некоторых полимеров обнаружена экспериментально [11].

Проанализируем полученные данные с позиций возможной растворимости добавок ПЭ и ПОМ, которую ограничим точками экстремальных изменений $T_{\text{н}}$, $T_{\text{к}}$ и ΔT . Как следует из работы [12], такой подход правомерен, поскольку изменение параметров состояния компонентов, в частности $T_{\text{пл}}$, свидетельствует о возможном их растворении. Что же происходит при растворении малых добавок одного полимера к другому? При

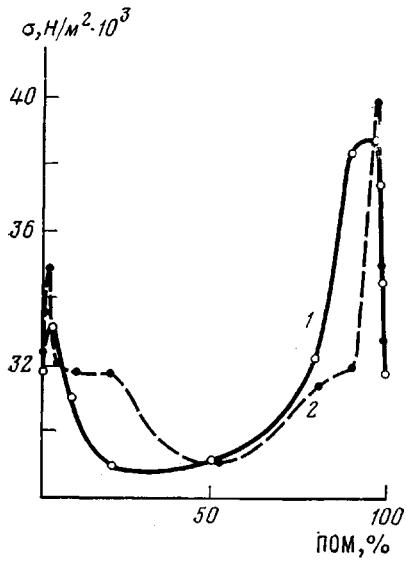


Рис. 3. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения в смесях ПЭВП — ПОМ (1) и ПЭНП — ПОМ (2)

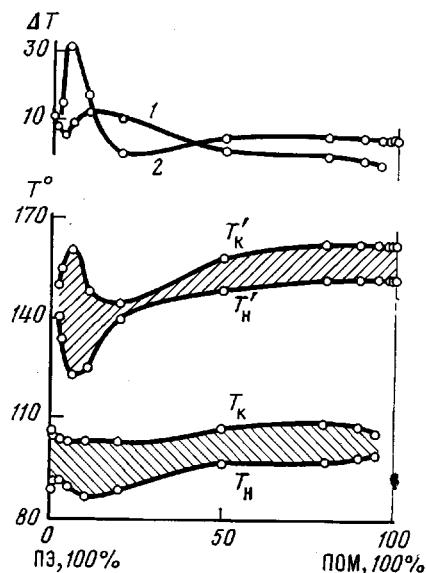


Рис. 4. Изменение температуры начала T_{n} , конца T_{k} и интервала плавления (ΔT) ПЭНП (1) и ПОМ (2) в зависимости от состава их смесей

объяснении следует учесть, что реальные полимеры полидисперсны, и более дееспособными с точки зрения растворимости являются низкомолекулярные фракции [13], т. е. полимер-добавка преимущественно должен взаимодействовать с низкомолекулярной частью основного полимера. В результате низкомолекулярные примеси основного полимера связываются с добавлением полимером. Следствием такого взаимодействия является наблюдаемое расширение интервала плавления, верхняя граница которого T_{k} поднимается за счет того, что наиболее несовершенные низкомолекулярные примеси связываются полимером-добавкой и не мешают кристаллизации высокомолекулярных фракций основного полимера. Высказанное предположение нуждается в доказательстве.

Хорошо известно, что увеличение молекулярной массы, равно как и понижение содержания низкомолекулярной части в полимере кроме повышения $T_{\text{пл}}$ сопровождается изменением и некоторых других свойств. Следовательно, в нашем случае при связывании низкомолекулярных фракций полимером-добавкой (если оно существует) происходит не только повышение $T_{\text{пл}}$, но и другие изменения. В частности, на концентрацию низкомолекулярных фракций очень чутко реагирует величина поверхностного натяжения σ полимера. Проведенная проверка показала (рис. 3), что экстремальным точкам на кривых зависимости σ от состава соответствует экстремальное увеличение значений σ образцов (рис. 3). Изменение σ

наблюдается и для смесей ПОМ с ПЭНП (рис. 3, кривая 2). Таким образом, перераспределение низкомолекулярных примесей при введении полимера-добавки имеет место, и оно максимально в момент экстремального изменения температуры и интервала плавления компонентов и, как было показано в работе [14], соответствует резкому изменению механических показателей композиции.

Изменение положения температурных переходов зависит от типа ПЭ. В отличие от ПЭВП добавки ПЭНП в ПОМ хотя и вызывают смещение T_g и T_c компонентов, но не адекватно первой системе (рис. 4). Основное отличие использованных ПЭВП и ПЭНП заключается в содержании низкомолекулярных фракций. Их количество в ПЭ определяли экстрагированием бензолом в аппарате Сокслетта. Для ПЭНП после 40 ч экстракции количество извлеченных фракций составило 15,5 вес.%, в то время как для ПЭВП в тех же условиях эта величина не превышала 1,7%. Как видно из рис. 4, наиболее существенные изменения T_g и T_c компонентов локализованы в интервале концентраций до 50% ПЭНП. Для соизмеримых концентраций компонентов можно отметить одну особенность, выражющуюся в том, что по мере нарастания концентрации ПОМ понижению значений T_g и T_c для ПОМ соответствует одновременное повышение T_g и T_c для ПЭНП. В рамках принятой гипотезы такое поведение T_g и T_c можно объяснить «перекачкой» низкомолекулярных фракций из ПЭНП в ПОМ. Не противоречит этому предположению и изменение ΔT ; эта величина в интервале концентраций 20–50% ПЭНП уменьшается для ПЭ и увеличивается для ПОМ.

Особого внимания заслуживает изменение T_g и T_c компонентов при концентрации ПОМ в смеси, не превышающей 20%. Во-первых, эти изменения экстремальны, во-вторых, сопровождаются резким расширением интервала плавления ПОМ. Увеличение ΔT ПОМ при концентрациях до 20% свидетельствует о существенном изменении кристаллической фазы ПОМ. Для детализации этих изменений было оценено изменение кристалличности K компонентов в смеси (рис. 5). Как видно из рисунка, в области средних составов изменение значений K монотонно и симбатно с изменением T_g и T_c компонентов (рис. 4). В то же время в области малых добавок одного полимера к другому изменения значений K экстремальны. Общим для компонентов является первоначальное резкое снижение K , после которого значения K возрастают, не достигая, однако, исходной величины. Такое изменение кристалличности компонентов нельзя объяснить просто перераспределением низкомолекулярных фракций, налицо явное изменение соотношения кристаллической и аморфной фаз компонентов.

Снижение кристалличности при первых небольших добавках можно объяснить их растворением в массе основного полимера. В этом случае макромолекулы полимера-добавки играют роль растворимых примесей и затрудняют процессы структурообразования основного полимера, поскольку при кристаллизации они локализуются на границах растущих структурных элементов [15]. Одним из следствий подобного влияния может быть нарушение соотношения упорядоченной (кристаллической) и аморфной фазы в пользу последней. Для подтверждения этого предположения была проведена оценка энталпийного члена избыточной свободной энергии смешения (ΔH) ПОМ и ПЭНП (рис. 5). Оказалось, что минимуму кристалличности каждого компонента соответствует отрицательное значение ΔH , т. е. в концентрационных интервалах с отрицательным значением ΔH растворимость компонентов термодинамически оправдана. Взаимное растворение ПОМ и ПЭ исключает их сокристаллизацию, поскольку не выполняется одно из необходимых условий — близость параметров элементарных кристаллических ячеек [16, 17]. Как известно [7], ПЭ кристаллизуется с образованием орторомбической, а ПОМ гексагональной сингонии. Следовательно, растворение компонентов в данном случае со-

пряжено с понижением кристалличности из-за перехода дополнительного количества полимера в аморфную фазу.

Сделанному выводу не противоречит и концентрационная зависимость кристалличности компонентов, когда они находятся в недостатке, т. е. играют роль добавки. Например, K ПЭНП в интервале его концентрации в смеси 20–0% постепенно уменьшается с одновременным уменьшением величины ΔH . В то же время K ПОМ в интервале его концентраций 20–0% вначале растет, а затем уменьшается в полном соответствии с изменением величины ΔH . Возрастание величины ΔH до экстремальных значений при этом свидетельствует о минимальной термодинамической устойчивости системы и означает процесс расслоения. Однако сам факт такого

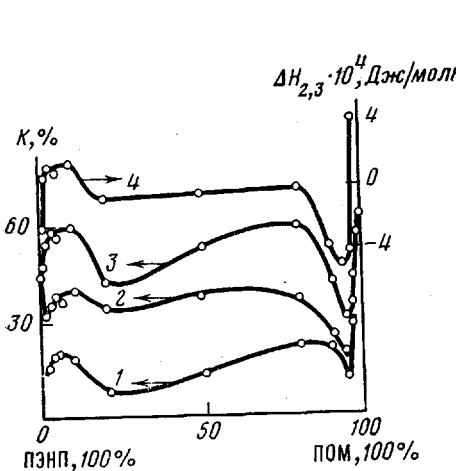


Рис. 5. Концентрационное изменение степени кристалличности ПОМ (1), ПЭНП (2), суммарной кристалличности их смеси (3) и энталпии смешения (4)

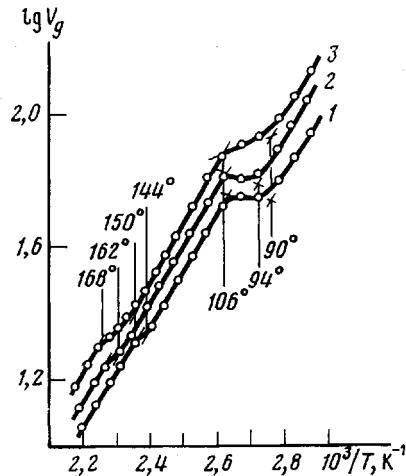


Рис. 6. Зависимость логарифма уделяемого объема от обратной температуры смесей ПЭНП (1), экстрагированного ПЭНП (2) и экстракта из ПЭНП с 20% ПОМ (3)

расслоения системы с довольно значительным возрастанием K для ПОМ в области его малых концентраций вызывает большой интерес. Было выяснено, что в этом интервале концентраций существенную роль играют низкомолекулярные фракции ПЭ.

Для сравнения дополнительно была определена зависимость логарифма уделяемого объема сорбата от обратной температуры для композиций ПОМ (20%) с очищенным экстракцией ПЭНП и ПОМ (20%) с экстрактом, извлеченным из ПЭНП. Полученные зависимости сопоставлены с аналогичной зависимостью для композиции с исходным ПЭНП (рис. 6). После расчета кристалличности ПОМ по методике, изложенной в работе [10], и дифференцирования вклада каждого из компонентов в общее количество кристаллической фазы в смеси оказалось, что кристалличность ПОМ в смеси с экстрактом, т. е. низкомолекулярными фракциями ПЭНП, достигает 110%, что противоестественно. Это свидетельствует о том, что при расслоении и выделении ПОМ в самостоятельную фазу количество его закристаллизованной части превышает его общее количество в смеси, а при расслоении ПЭНП с добавками ПОМ в дисперсную фазу выделяется не чистый полимер, а раствор низкомолекулярных примесей ПЭНП в ПОМ. При этом примеси и ПОМ сокристаллизуются, и это приводит к увеличению кажущейся кристалличности ПОМ. Для ПЭ увеличение кристалличности отмечалось в тех случаях, когда в состав его макромолекул входили атомы кислорода [18]. Возможно, что в данном случае именно кислородсодержащие примеси ПЭНП сокристаллизуются с ПОМ в его несо-

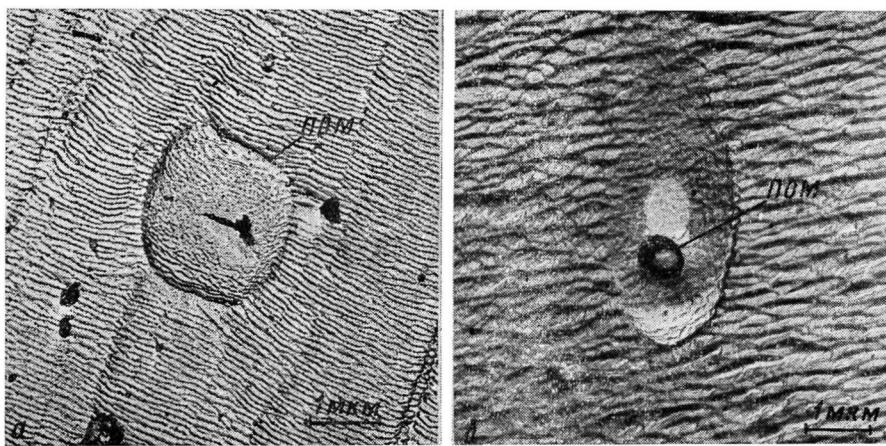


Рис. 7. Дисперсные частицы ПОМ в матрице ПЭВП (а) и ПЭНП (б)

вершенной части кристаллической фазы. На это указывает и расширенный интервал плавления ПОМ в его композициях с экстрактом (рис. 6), захватывающий температуры 144–168°. Следует отметить и различие в интервалах плавления исходного ПЭНП и очищенного экстракцией. Как видно из рис. 6, экстрагирование низкомолекулярных фракций из ПЭНП сопровождается смещением T_n и T_k компонентов в область высоких температур и некоторое сужение ΔT для ПЭНП.

Локализация примесей ПЭНП на дисперсной фазе ПОМ была обнаружена морфологически при электронно-микроскопическом анализе композиций. Дисперсные частицы ПОМ в ПЭНП имеют четко выраженную границу, в то время как для ПЭНП дисперсные частицы ПОМ имеют довольно протяженный межфазный слой, в котором, вероятно, и совмещены низкомолекулярные фракции контактирующих полимеров. При деформации образцов этот слой становится еще более выраженным (рис. 7).

Полученный в работе экспериментальный материал показывает, что при совмещении полимеров в расплаве в ограниченном количестве возможна их взаимная растворимость. Низкомолекулярные фракции компонентов увеличивают эту вероятность и при расслоении системы преимущественно захватываются возникающей дисперсной фазой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Состояние теории совместимости полимеров.— В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 10.
2. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Безрук Л. И. О влиянии малых полимерных добавок на свойства полимеров.— В кн.: Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, с. 3.
3. Lipatov Yu. Structure, mechanical and rheological properties of polyethylene-poly(oxymethylene) blends.— J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 23, № 7, p. 1895.
4. Лебедев Е. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С. Структурно-морфологические особенности бинарных полимерных систем.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1973, с. 53.
5. Кулезнев В. Н. Особенности структуры и свойств смесей полимеров. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1976, с. 93.
6. Соголова Т. Н., Акугин М. С., Цванкин Д. Я., Кербер М. Л., Муджери Б. Г., Чердабаев А. Ш. Модифицирование низкомолекулярной структуры и свойств полимера этилена термоэластопластами.— Высокомолек. соед. А. 1975, т. 17, № 11, с. 2505.
7. Джайл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. М.: Химия, 1968, с. 452.
8. Miller R. L. Krystallinity.— In: Encyclopedia of polymer Science and Technology. New York: Wiley — Interscience, 1966, v. 4, p. 449.
9. Uchida T., Tadokoro H. Structural studies of polyethers.— J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 1, p. 63.
10. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, 128 с.

11. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е. Вязкость и термодинамика смесей расплавов полимеров.— Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 148.
12. Семченко В. К., Ермакова Т. А. Об оценке совместимости полимеров на основе термодинамической устойчивости и теории растворов.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1674.
13. Кулезнёв В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г., Злачен Л. М. Влияние молекулярного веса на взаимную растворимость полимеров.— Коллоидн. ж., 1971, т. 33, № 1, с. 98.
14. Липатов Ю. С., Роговицкий В. Ф., Лебедев Е. В., Бабич В. Ф., Святченко Г. П. О влиянии небольших концентраций полимерных добавок на вязко-упругие свойства композиционных материалов.— Докл. АН УССР Б, 1976, № 8, с. 715.
15. Keit H. D., Padden F. J. Interkristalline links in polyethylene crystallized from the melt.— J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 2, p. 267.
16. Natta G., Allegra G., Bassi J. W. Isomorphism phenomena in systems containing fluorinated polymers and new fluorinated copolymers.— J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 12, p. 4263.
17. Гальперин Е. Л., Бычков Р. А. Влияние конформации макромолекул на совместимость кристаллических полимеров.— Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 2, с. 905.
18. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Штольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 207.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
20.V.1980

ON THE INTERACTION OF HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE
WITH POLYOXYMETHYLENE IN BLENDS

Lebedev Ye. V., Lipatov Yu. S., Anokhin O. V.

Summary

The blends of HDPE and LDPE with polyoxymethylene obtained by mixing of melts have been studied. The temperature transitions of components and enthalpies of mixing were determined by reversed gas chromatography. The change of ranges of components melting in the region of low additives content was found. In same concentration ranges the extremal change of surface tension of mixtures was observed. These results are explained by redistribution of low-molecular impurities and by thermodynamic compatibility of components at the low content of additives.
