

УДК 541.64:539.2

## ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫТЯЖКОЙ ПОЛИЭТИЛЕНА В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОМ ЖИДКОМ МОНОМЕРЕ С ЕГО ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

*Семерикова И. Б.; Годовский Ю. К.*

Методом сканирующей калориметрии изучены процессы стеклования и плавления в полимерных смесях, полученных вытяжкой ПЭ высокой плотности в адсорбционно-активной жидкости (бутилметакрилате) с последующей ее полимеризацией, а также механических смесей этих полимеров и индивидуальных гомополимеров. Ни в одном случае компоненты смеси не совмещаются. На основе сравнительного анализа теплот плавления ПЭ в смесях, а также индивидуальных полиэтиленов, ориентированных в гентане, рассчитано содержание компонентов в модифицированных смесях.

В настоящее время интенсивно разрабатывается такое направление создания новых полимерных материалов, как получение полимерных смесей. Среди них все более широкое распространение получают смеси несовместимых полимеров, представляющие собой гетерогенную систему, оба компонента которой либо образуют две непрерывные взаимопроникающие фазы, либо один является матрицей для другого. Физико-механические свойства несовместимых полимерных смесей, как и всех гетерогенных систем, очень сильно зависят от размера частиц, причем часто для улучшения какого-либо свойства размеры фаз должны лежать в довольно узком диапазоне [1].

Одним из основных типов микрогетерогенных полимерных смесей является система двух взаимопроникающих сеток [2]. При получении таких сеток путем последовательного отверждения компонентов для введения мономера в полимер широко применяется набухание. Поскольку не все полимеры способны набухать в нужном мономере в достаточной степени, в последнее время стали применять оригинальный метод растяжения полимеров в адсорбционно-активной жидкости (мономере), в процессе которого значительное количество жидкости проникает в полимер [3]. В результате последующей полимеризации мономера получается двухкомпонентная смесь полимеров. Примером такого рода систем могут служить смеси ПЭ высокой плотности (ПЭВП) и полибутилметакрилата (ПБМА), получаемые вытяжкой ПЭ в жидком бутилметакрилате с его последующей полимеризацией. При обычных условиях эти полимеры несовместимы, о чем свидетельствуют различные параметры растворимости: 15,8–17,1  $\text{Дж}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{см}^{-\frac{3}{2}}$  для ПЭ и 17,8–18,4  $\text{Дж}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{см}^{-\frac{3}{2}}$  для ПБМА [4].

В работах [5–7] показано, что при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде количество поглощенной жидкости и характер ее распределения в матрице полимера существенным образом зависят от скорости и степени вытяжки. Кроме того, следует учитывать влияние условий полимеризации второго компонента – температуры, механических напряжений. В связи с этим основной целью данной работы являлось исследование влияния степени вытяжки ПЭ в жидком бутилметакрилате на фазовый состав получаемых смесей ПЭВП и ПБМА. Характерной особенностью систем, растянутых в адсорбционно-активной среде, является малый размер включений второго компонента [5, 8, 9]. Это обусловли-

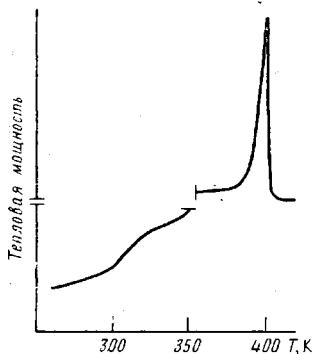


Рис. 1

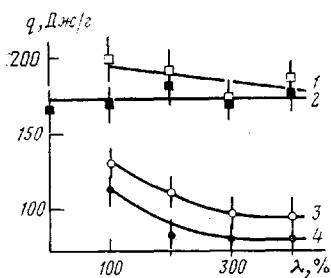


Рис. 3

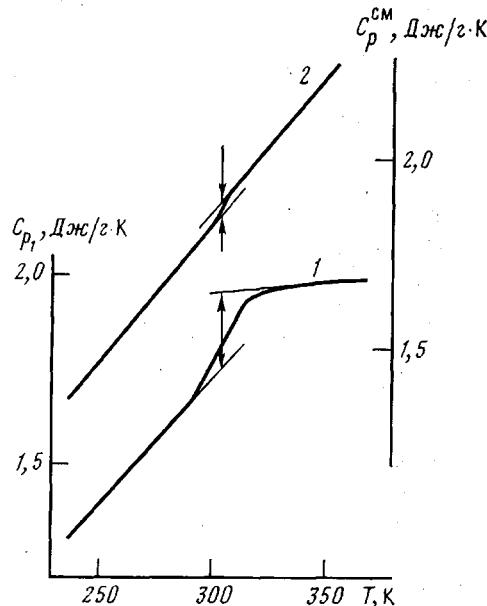


Рис. 2

Рис. 1. Типичная термограмма смеси ПЭВП и ПВМА

Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образцов ПБМА  $C_{p1}$  (1) и модифицированной смеси ПЭВП и ПВМА при степени вытяжки ПЭ 400%  $C_p^{CM}$  (2). Стрелками показан скачок теплоемкости

Рис. 3. Зависимость теплоты плавления  $q$  ПЭ от степени вытяжки  $\lambda$  для образцов ПЭВП, вытянутых в гептане (1, 2) и для модифицированных смесей ПЭВП и ПВМА (3, 4); 1, 3 – исходные образцы; 2, 4 – образцы, подвергнутые отжигу при 420 К и последующей закалке

вает высокую степень диспергирования второго компонента полимерной смеси в матрице растянутого первого полимера и создает возможности для появления особенностей поведения рассматриваемых полимерных смесей по сравнению с поведением механических смесей этих же полимеров. Поэтому в задачу данной работы входило также сравнительное изучение исследуемых смесей и смесей, полученных обычным способом смешения.

Процессы стеклования и плавления в смесях и индивидуальных полимерах исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-2 фирмы «Перкин – Элмер» при скоростях сканирования 10 и 20 град/мин. После первого нагревания образцы быстро охлаждали в приборе со скоростью 320 град/мин и затем проводили повторное нагревание закаленных образцов. Типичная термограмма смеси представлена на рис. 1. На ней четко видно две аномалии: в области комнатных температур – скачок, связанный со стеклованием, выше 380 К – пик плавления. По термограммам рассчитывали зависимость теплоемкости от температуры. На основании кривых температурной зависимости теплоемкости определяли характеристики переходов [10]: по точке перегиба – температуру стеклования  $T_c$ , по максимальному тепловыделению – температуру плавления  $T_{\text{пл}}$ , по площади пика – теплоту плавления  $q$ , по разности экстраполированных к точке стеклования теплоемкостей в стеклообразном и высокоэластическом состояниях – скачок теплоемкости  $\Delta C_p$ . В случае смесей с известным содержанием компонентов рассчи-

тывали степень кристалличности ПЭ по формуле  $W_k = \frac{q}{(1-\varphi)q_0}$ , где  $\varphi$  – весовая

доля ПВМА в смеси,  $q_0 = 293$  Дж/г – теплота плавления полностью кристаллического ПЭ [11];  $q$  – удельная теплота плавления смеси, Дж/г смеси.

Исследование фазового состава проводили на трех группах образцов. В первую группу вошли пленки ПЭВП, ориентированные в среде гептана на 100, 200, 300 и 400% с последующим отжигом их в изометрических условиях при 373 К. Важно подчеркнуть, что гептан при этом полностью испарялся. Для получения второй

группы образцов (называемых в дальнейшем модифицированными смесями) пленки ПЭВП растягивали на  $\lambda=100, 200, 300$  и  $400\%$  в жидком бутилметакрилате с добавлением инициатора полимеризации при комнатной температуре, затем вынимали из жидкости и полимеризовали бутилметакрилат при  $353\text{ K}^1$ . Смеси третьей группы с известным содержанием ПБМА ( $10, 20, 30$  и  $50$  вес.%) были получены смешением на лабораторном экструдере гранулированного ПЭВП с измельченным блочным ПБМА и последующим прессованием пленок из экструдированного материала. В дальнейшем смеси третьей группы мы будем называть механическими смесями.

На зависимости теплоемкости от температуры для ПБМА при  $305\pm 5\text{ K}$  имеется скачок теплоемкости величиной  $0,21\text{ Дж/г}\cdot\text{K}$  (рис. 2). В области  $220\text{--}280\text{ K}$  теплоемкость стеклообразного ПБМА сильно зависит от температуры, что может быть описано формулой:  $C_p=-0,235+6,45\cdot 10^{-3}T\text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ . После расстекловывания теплоемкость в диапазоне  $340\text{--}380\text{ K}$  меняется с температурой на порядок медленнее, чем в стеклообразном состоянии, и выражается как  $C_p=1,77+5,5\cdot 10^{-4}T\text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ . Обращает на себя внимание небольшое значение величины скачка, который составляет  $10\%$  от значения теплоемкости в высокоэластическом состоянии. Это приводит к тому, что в смесях с содержанием  $10\%$  ПБМА скачок становится сравним с ошибкой эксперимента и обнаружить его практически сложно. Отметим также, что для ПБМА величина  $\Delta C_p\cdot T_c=63\text{ Дж/г}$ , тогда как для большинства полимеров она лежит в пределах  $105\text{--}115\text{ Дж/г}$  [12].

Для механических смесей с содержанием ПБМА  $20, 30$  и  $50\%$  наблюдается скачок теплоемкости при той же температуре, что и стеклование исходного ПБМА. Для смеси с содержанием ПБМА  $10\%$  на кривой теплоемкости аномалии не обнаружили. Это связано с малым значением  $\Delta C_p$ , о чём говорилось выше. Как известно [13], теплоемкость ПЭ выше температуры стеклования сильно зависит от степени кристалличности, вследствие этого температурная зависимость теплоемкости ПЭ чувствительна к условиям кристаллизации, определяющим степень кристалличности. По этой же причине кривые температурной зависимости теплоемкости ПЭ, растянутого в адсорбционно-активной среде до различных степеней удлинения, могут иметь различный характер вследствие возможного влияния степени вытяжки на степень кристалличности. Кроме того, цепи в аморфных областях ПЭ, подвергнутого вытяжке до различной степени, имеют конформационные наборы, обедненные в разной мере по сравнению с нерастворенным изотропным ПЭ. Поскольку при повышении степени кристалличности усиливается действие этого фактора, появляются дополнительные различия в кривых теплоемкости ориентированных ПЭ разной степени вытяжки. В результате действия приведенных факторов количественный анализ скачка теплоемкости ПБМА в смесях с ПЭВП становится практически неосуществимым.

При анализе термограмм всех модифицированных смесей обнаружили скачки теплоемкостей, которые лежат в температурном диапазоне  $302\text{--}305\text{ K}$ . Эти значения совпадают с измеренной температурой стеклования чистого ПБМА, что свидетельствует о несовместности компонентов в модифицированных смесях. Для однозначного вывода о полной несовместности требуется подтверждение зависимости  $\Delta C_p^{\text{см}}=\Delta C_p\varphi$ , где  $\varphi$  — весовая доля ПБМА в смеси. Однако отсутствие данных о составе модифицированных смесей, а также сложный характер температурной зависимости теплоемкости ПЭВП наряду с влиянием предыстории образца на эту зависимость не дают возможности проверить пропорциональность между абсолютной величиной скачка теплоемкости в смесях и содержанием ПБМА. Таким образом, из полученных данных следует, что и в модифицированных и в механических смесях компоненты несовместимы. Однако вследствие рассмотренных выше причин, осложняющих количественный анализ стеклования в смесях ПЭВП и ПБМА, для однозначных выводов о фазовом составе требуется привлечение данных других методов.

Наряду со стеклованием значительную информацию о фазовом составе полимерных смесей с кристаллизующимися компонентами может дать

<sup>1</sup> Выражаем искреннюю благодарность А. Л. Волынскому за любезно предоставленные нам образцы модифицированных смесей ПЭВП с ПБМА и ПЭ, ориентированных в гептане.

изучение процесса плавления. Поскольку ПЭ имеет плохо обнаруживаемый скачок стеклования, при изучении свойств ПЭ в смесях основное внимание было уделено изучению характеристик плавления ПЭ. Поэтому представлялось целесообразным сначала проследить влияние степени вытяжки ПЭ в адсорбционно-активной среде (с последующим удалением жидкости) на степень кристалличности индивидуального ПЭ. На рис. 3 (кривая 1) приведены данные по теплотам плавления  $q$  пленок ПЭВП, ориентированных в гептане. Видно, что значения  $q$  для образцов всех степеней вытяжки лежат выше значения  $q$  для изотропных пленок, равного  $167 \pm 17$  Дж/г. С ростом степени вытяжки от 100 до 400% теплота плавления незначительно уменьшается (от 198 до 180 Дж/г). Те же образцы, подвергнутые отжигу выше температуры плавления ПЭ и последующей закалке, дают значения  $q$ , которые лежат ниже значений для исходных ориентированных образцов, причем не зависят от степени вытяжки и не отличаются от теплот плавления для изотропных пленок (рис. 3, кривая 2).

Таким образом, анализ теплот плавления ПЭ, ориентированных в гептане, позволил выявить незначительные различия в степени кристалличности исходных образцов с разной степенью вытяжки в жидкой среде и отсутствие различий в этих образцах после отжига и закалки. Последний факт в дальнейшем позволит сравнить поведение индивидуальных ПЭ и модифицированных смесей, подвергнутых отжигу и закалке.

Результаты измерений теплот плавления ПЭ в механических смесях с содержанием 10, 20, 30 и 50% ПБМА показывают, что в пределах ошибки измерения теплоты плавления в расчете на 1 г ПЭ совпадают и дают среднее значение, равное  $173 \pm 17$  Дж/г. Соответствующая степень кристалличности  $W_k = 0,60$  и не отличается от этой величины для чистых ПЭ, ориентированных в гептане. Таким образом, степень кристалличности ПЭ в механических смесях не зависит от содержания ПБМА при его изменении от 10 до 50%.

Перейдем теперь к анализу процесса плавления в модифицированных смесях. Результаты измерения теплот плавления представлены на рис. 3 (кривая 3). Обнаружено уменьшение  $q$  от 135 до 90 Дж/г смеси при увеличении степени вытяжки от 100 до 400%. Эти значения  $q$  не могут дать представления о степени кристалличности ввиду отсутствия данных о количественном содержании компонентов в модифицированных смесях. Предпринятая нами попытка определения содержания методом ИК-спектроскопии оказалась нерезультативной по двум причинам: неравномерность толщины пленок и высокая интенсивность фона от рассеяния ПЭ при данных толщинах пленок. Значительное отличие теплот плавления в модифицированных смесях от теплоты плавления исходного ПЭ связано с несколькими причинами. Одна из них заключается в том, что величину  $q$  рассчитывали на 1 г смеси из-за отсутствия данных о составе. Другая причина связана с возможными различиями в значениях степени кристалличности, обусловленными разной степенью вытяжки.

При сравнении зависимости  $q - \lambda$  для исходных модифицированных смесей с зависимостью для исходных ориентированных ПЭ бросается в глаза резкое изменение  $q$  в первом случае (кривая 3) по сравнению со слабым изменением  $q$  во втором (кривая 1) в области степени вытяжки  $\lambda = 100 - 300\%$ . Это дает основание полагать, что основной вклад в зависимость  $q$  от  $\lambda$  для модифицированных смесей вносит различие в количественном содержании компонентов. Для исключения влияния степени вытяжки на теплоту плавления в модифицированных смесях были измерены теплоты плавления в этих же образцах, подвергнутых отжигу выше температуры плавления и закалке (рис. 3, кривая 4). При увеличении степени вытяжки теплота уменьшается аналогично поведению исходных образцов. Из сравнения с соответствующей зависимостью  $q - \lambda$  для исходных модифицированных смесей видно, что для образцов, подвергнутых отжигу и закалке, теплоты плавления при всех степенях вытяжки лежат ниже, чем для исходных. Как было установлено выше, в закаленных ориентированных ПЭ теплота плавления не зависит от степени вытяжки, что

является основанием для исключения влияния степени вытяжки на теплоту плавления в закаленных модифицированных смесях.

Сравнительный анализ теплот плавления в модифицированных смесях и в ориентированных ПЭ, как исходных, так и подвергнутых отжигу и закалке, позволяет утверждать, что основной причиной зависимости  $q$  от  $\lambda$  для модифицированных смесей является разное содержание ПБМА в смесях. Это дает возможность оценить содержание ПЭ в модифицированных смесях по отношению теплоты плавления ПЭ в закаленной смеси к теплоте плавления закаленных ориентированных ПЭ.

| Степень вытяжки, %      | 100   | 200   | 300   | 400   |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Содержание ПЭВП, вес. % | 65±13 | 48±10 | 47±10 | 47±10 |

Результаты расчета показывают, что резкое изменение содержания компонентов происходит в начальной стадии растяжения в области степени вытяжки 100–200%, а при дальнейшей вытяжке состав не меняется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
3. Kamour R. P. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
4. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
5. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1031.
6. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2357.
7. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 805.
8. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1216.
9. Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Сточес Р. Н., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1784.
10. Гордовский Ю. К., Бессонова Н. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2393.
11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, с. 446.
12. Fried J. R., Lai S. Y., Wheeler M. E., Kleiner L. W. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 8, p. 2869.
13. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 52.

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
16.VI.1983

#### TRANSITIONS IN BLENDS OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND POLYBUTYL METHACRYLATE PREPARED BY STRETCHING OF POLYETHYLENE IN A LIQUID MONOMER WITH SUBSEQUENT POLYMERIZATION

Semerikova I. B., Godovskii Yu. K.

#### Summary

The glass transition and melting processes in polymer blends prepared by stretching of HDPE in adsorption-active liquid (butyl methacrylate) with its subsequent polymerization and mechanical blends of these polymers and particular homopolymers have been studied by scanning calorimetry method. In both cases the components of the blend are incompatible. Basing on comparative analysis of heats of melting of PE in blends and heats of melting of individual polyethylenes oriented in heptane the content of components in modified blends is calculated.