

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

*Ениколоян Н. С., Хачатрян А. М., Стырикович Н. М.,
Никольский В. Г., Кечекъян А. С.*

В широком интервале составов и температур деформирования изучены деформационно-прочностные свойства смесей ПП с ПЭ низкой плотности с различной термической предысторией. Величина предела прочности σ_p и, особенно, разрывного удлинения ε_p для закаленных образцов значительно выше, чем для полученных медленным охлаждением. Это объясняено особенностями морфологии двухфазных систем и характером взаимодействия на межфазной границе. Форма зависимости ε_p от состава видоизменяется в исследованном интервале 293–398 К, поскольку с подъемом температуры ε_p ПП растет, а ε_p ПЭ снижается.

В последние годы большое значение приобрело создание полимерных композиций путем смешения двух (или более) компонентов. К числу наиболее интенсивно исследуемых систем относятся, в частности, бинарные смеси на основе полиолефинов – ПЭ и ПП. Интерес к ним обусловлен в основном тем обстоятельством, что, несмотря на термодинамическую несовместимость компонентов [1], эти системы по своим механическим, и особенно деформационно-прочностным, свойствам заметно превосходят большинство смесей на основе других распространенных гомополимеров [2].

В то же время, несмотря на наличие обширной литературы по смесям полиолефинов, работ, посвященных изучению механических свойств системы ПП – ПЭ, сравнительно немного. Согласно работам [2–7], для этих смесей характерно близкое к аддитивности изменение предела прочности σ_p и модуля Юнга, но чрезвычайно резкое снижение деформируемости, характеризуемой разрывным удлинением ε_p . Приведенные в литературе данные относятся, как правило, к образцам, полученным при сравнительно медленном охлаждении расплава, т. е. к условиям, в которых оба компонента образуют сферолитную структуру. Известно, однако, что при закалке расплава для ПП характерно возникновение несферолитной «смектической» модификации. Поэтому следовало ожидать, что образцы смесей ПП – ПЭ с различной термической предысторией будут характеризоваться различной морфологией, а тем самым и различными механическими свойствами. Следовало также ожидать, что наиболее резко этот эффект будет выражен для смесей ПП с ПЭ низкой плотности (ПЭНП), интервал кристаллизации которого лежит при значительно более низких температурах, чем у ПП.

Выбор системы ПП – ПЭНП для исследования был обусловлен еще одним обстоятельством. Потребности практики зачастую диктуют необходимость эксплуатации материала не только при комнатной, но и при более высоких температурах. Известно [8], что с повышением температуры ε_p ПЭНП (в отличие от ПЭ высокой плотности или ПП) постепенно уменьшается. Поэтому можно было полагать, что изучение деформации такой двухфазной системы в условиях, когда деформируемость одного из компонентов растет, а другого снижается, позволит в какой-то степени судить о механизме этого процесса.

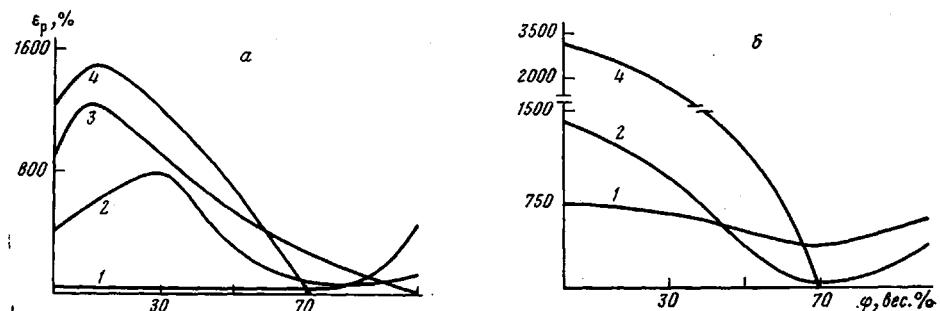


Рис. 1

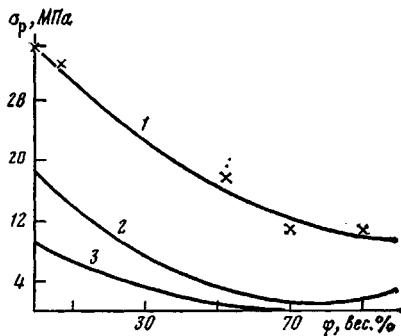


Рис. 2

Цель настоящей работы — изучение деформационно-прочностных характеристик смесей ПП с ПЭНП в зависимости от их термической предыстории в широком интервале составов и температур деформирования.

Исходные гомополимеры: ПП марки 21030-010 и ПЭНП марки 16803-070. Смеси ПП и ПЭНП готовили измельчением гранул исходных компонентов в роторной дробилке до частиц размером 1–2 мм с последующим смешением в смесителе типа Бенбери при 473 К в течение 15 мин. Пленочные образцы толщиной ~100 мкм получали прессованием расплава смесей между тонкими листами алюминиевой фольги при 473 К в течение 20 мин с последующей закалкой в смеси лед — вода (образцы C₁) либо медленным охлаждением со средней скоростью 1,5–2 град/мин до комнатной температуры (образцы C₂).

Размеры сферолитов ПП определяли методом оптической микроскопии в скрещенных поляризаторах (метод I), а в тех случаях, когда их размер составлял менее 10 мкм, также методом рассеяния поляризованного света под малыми углами; длина волн 0,6328 мкм (метод II). В образцах C₁ сферолиты ПП обнаружены не были. Данные, относящиеся к образцам C₂ различного состава, представлены ниже (основные величины получены по методу I, величины в скобках — по методу II).

ПП : ПЭНП	100 : 0	90 : 10	70 : 30	50 : 50	30 : 70	10 : 90
Размер сферолитов, мкм	90–120	30–40	10–12	10–12	8–10 (9,5)	3–5 (3,7)

В образцах ПЭНП размеры сферолитов составляли 2,4 для закаленных и 4,6 мкм для медленно охлажденных пленок.

Изучение деформационно-прочностных характеристик проводили в режиме одностороннего растяжения на динамометре типа «Инстрон» со скоростью 5·10⁻³ м/мин в интервале температур 293–393 К. Образцы для испытаний — двусторонние лопатки шириной 1,4 и базой 20 мм. Значения предела прочности σ_p и разрывного удлинения ε_p усредняли не менее, чем на пяти образцам. Разброс результатов при этом колебался от 3 до 12%.

На рис. 1, а представлены зависимости ε_p от состава смеси, полученные для образцов C₂ при различных температурах. При 293 К во всем интервале концентраций (за исключением образца ПП : ПЭ = 10 : 90) деформируемость крайне низка: величина ε_p не превышает 10–15%, и разрушение образца происходит без образования шейки, как это неоднократно

наблюдалось для смесей ПП с ПЭНП [2, 3, 7]. Деформируемость исходного ПП также составляет $\sim 15\%$, видимо, вследствие большого размера сферолита [9] (таблица).

Характер зависимости, однако, существенно меняется с ростом температуры. При 363 К (кривая 2) величина ε_p с увеличением доли ПЭНП в смеси сначала несколько возрастает, достигает максимума при соотношении компонентов $\sim 70:30 = \text{ПП : ПЭ}$, а затем снижается. При 378 и 398 К кривые носят аналогичный характер, хотя спад ε_p после достижения максимума (смещенного в этих случаях в сторону большей концентрации ПП) выражен значительно резче. В последнем случае (кривая 4) образец разрушается практически без деформирования, как только доля ПЭНП становится выше, чем ПП.

Можно полагать, что сложный характер рассмотренных выше зависимостей определяется особенностями морфологии исследованных смесей, в частности их двухфазной структурой. Из данных, приведенных в таблице, следует, что введение ПЭНП в ПП влечет за собой снижение размера сферолитов ПП, быстро прогрессирующее с увеличением концентрации ПЭ. Согласно работам [7, 10], этот эффект типичен для ситуации, когда интервалы кристаллизации компонентов не перекрывают друг друга. Предполагается, что второй компонент (находящийся при температуре кристаллизации ПП все еще в расплавленном состоянии) влияет на количество центров нуклеации, скорость кристаллизации ПП и тем самым на количество образующихся сферолитов.

Деформируемость системы в области высоких концентраций ПП определяется, очевидно, соотношением двух основных факторов. С одной стороны, введение второго компонента ведет вследствие возникновения двухфазной структуры к снижению деформируемости; с другой — уменьшает размер сферолитов ПП, способствуя тем самым увеличению ε_p . Роль последнего фактора является, по-видимому, определяющей в области малого (до 10–30 вес.%) содержания ПЭНП. Увеличение его весовой доли ведет к спаду ε_p , выраженному тем сильнее, чем выше температура вытяжки.

Характерно, что исследованные смеси сохраняют способность деформироваться и при температурах выше $T_{\text{пл}}$ ПЭНП (кривая 4), но лишь в тех случаях, когда доля ПП составляет более 30%. Это свидетельствует о том, что инверсия фаз происходит не при соотношении компонентов 50:50, а при более высоком содержании ПЭНП.

На рис. 1, б представлены аналогичные данные для образцов C_1 . Сопоставление кривых, полученных при одной и той же температуре вытяжки, показывает, что деформируемость смесей существенно зависит от их термической предыстории. Наиболее резко этот эффект выражен при 293 К: при переходе от медленно охлажденных к закаленным образцам величина ε_p во всем диапазоне составов (за исключением образца состава ПП : ПЭ = 10 : 90) увеличивается в 10–15 раз. При повышенных температурах величины ε_p образцов C_1 и C_2 различаются в меньшей степени, но во всех случаях деформируемость закаленных образцов выше, чем медленно охлажденных. Характерно, что в отличие от предыдущего случая, максимумы на кривых, полученных для образцов C_1 , отсутствуют. Этот факт подтверждает сделанное выше предположение о том, что наличие этих максимумов в случае образцов C_2 обусловлено лишь уменьшением размера сферолитов ПП.

Значения σ_p образцов C_2 в температурном интервале 293–398 К

пп : пэнп	σ_p (МПа) при $T, \text{К}$				пп : пэнп	σ_p (МПа) при $T, \text{К}$			
	293	363	378	398		293	363	378	398
100 : 0	29,4	12,3	11,6	9,3	30 : 70	13,5	2,5	0,97	—
90 : 10	28,9	9,6	8,9	4,6	10 : 90	9,3	2,0	0,15	—
70 : 30	24,6	9,0	2,9	3,3	0 : 100	8,6	1,4	0,17	—
50 : 50	11,9	4,1	—	2,4					

Влияние термической предыстории образцов на σ_p при 293 К наблюдалась и для смесей ПП с ПЭВП [6]; в этом случае, однако, эффект выражен в значительно меньшей степени.

Можно полагать, что возрастание σ_p при переходе от медленно охлажденных к закаленным образцам обусловлено различиями в их морфологии. Наличие в образцах C_2 двух различных типов сферолитовых структур ведет вследствие крайне слабого взаимодействия в межсферолитных областях [7] к разрушению образца при малых значениях ϵ_p . Присутствие в закаленных пленках сферолитов лишь одного типа (ПЭНП) способствует, возможно, вследствие увеличения толщины переходного слоя улучшению контакта на межфазной границе и тем самым возрастанию деформируемости.

На рис. 2 приведены кривые, описывающие зависимость σ_p образцов C_2 от их состава. Как и в случае ϵ_p , значения этого параметра во всем диапазоне составов и температур деформирования лежат несколько ниже соответствующих аддитивных величин.

Что же касается медленно охлажденных пленок типа C_2 , то их прочностные параметры характеризуются значительно большим разбросом экспериментальных данных, что не позволяет получить достаточно четких зависимостей σ_p от состава. Значения σ_p этих образцов приведены в таблице. Видно, что при любом значении температуры деформации величина σ_p более или менее монотонно уменьшается с увеличением содержания ПЭНП.

Представленные в работе результаты, таким образом, однозначно показывают, что деформационно-прочностные характеристики двухфазных смесей ПП с ПЭНП являются функцией не только их состава и технологического режима смешения. Морфологические изменения, возникшие вследствие различий в термической предыстории образцов, в частности изменения скорости охлаждения расплава, также способны оказать значительное воздействие на их надмолекулярную структуру и тем самым на их механические свойства.

Дискуссионным является вопрос о том, в какой степени физико-механические характеристики полимер-полимерной смеси могут служить критерием для оценки совместимости составляющих ее компонентов. Можно полагать, что существующие в литературе расхождения во мнениях при ответе на этот вопрос обусловлены не всегда корректным использованием термина «совместимость». Зачастую [7, 10–12] под этим термином подразумевают не термодинамическую, а техническую (по терминологии Плохоцкого [1]) или эксплуатационную совместимость.

Действительно, для ряда систем, в том числе смесей ПП с ПЭ, термодинамическая несовместимость которых, как указывалось выше, однозначно доказана, для зависимостей прочности либо модуля Юнга от состава наблюдали аддитивное изменение этих параметров, а в отдельных случаях даже синергетический эффект. Более того, этот эффект был недавно обнаружен [13] и для такого параметра, как деформируемость: значения ϵ_p смеси ПП с иономером существенно превышали соответствующие аддитивные величины.

Эти примеры, равно как и многочисленные данные, относящиеся к другим полимер-полимерным смесям, показывают, что их физико-механические свойства (но не термодинамическая совместимость компонентов) могут быть значительно улучшены изменением режима смешения, введением дополнительных компонентов, увеличивающих адгезию на межфазной границе раздела [1] и т. д. Результаты настоящей работы, кроме того, наглядно демонстрируют наличие еще одного технологически неносложного способа улучшения механических (прочностных и деформационных) параметров смеси — изменение ее термической предыстории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плохоцкі А. В. В кн.: Полимерные смеси. М.: Мир, 1981, т. 2, с. 340.
2. Robertson R. E., Paul D. R. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 8, p. 2579.
3. Слонимский Г. Л., Мусаелян И. Н., Козанцева В. В. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 5, с. 818.

4. Lovinger A. J., Williams M. L. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 8, p. 1703.
5. Noel O. F., Carley J. F. Polymer Engng Sci., 1975, v. 15, № 2, p. 117.
6. Bartleff D. W., Barlow J. W., Paul D. R. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 7, p. 2351.
7. Ten J. W. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 2, p. 605.
8. Ениколопян Н. С., Акопян Е. Л., Никольский В. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 4, с. 889.
9. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974, с. 189.
10. Siegmann A. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 12, p. 2333.
11. Shishsaz M. R., Donatelly A. A. Polymer Engng Sci., 1981, v. 21, № 13, p. 869.
12. Макнайт В., Карапаш Ф., Фрид Дж. В кн.: Полимерные смеси. М.: Мир, 1984, т. 1, с. 221.
13. Lindsay C. R., Barlow J. W., Payl D. R. J. Appl. Polymer. Sci., 1981, v. 26, № 1, p. 8.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.XII.1983

**INFLUENCE OF THERMAL PREHISTORY ON MECHANICAL
PROPERTIES OF BLENDS OF POLYPROPYLENE WITH LOW
DENSITY POLYETHYLENE IN THE WIDE TEMPERATURE RANGE**

*Yenikolopyan N. S., Khachatryan A. M., Styrikovich N. M.,
Nikol'skii V. G., Kechak'yan A. S.*

Summary

The strain-strength properties of PP — LDPE blends having various thermal prehistory have been studied in the wide composition and temperature range. The value of the strength limit σ_p and breaking elongation ε_p for quenched samples are essentially higher than for those prepared by slow cooling. This fact is explained by features of morphology of two-phase systems and by the character of interaction in interface. The type of the dependence of ε_p on composition is changed in the 293–398 K range because ε_p of PP is increased with enhancing of temperature, while ε_p of PE is decreased.