

УДК 541.64:539 (2+3)

СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ. СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ ОБРАЗЦОВ

Попов А. А., Руссак А. В., Гладилин М. П., Заиков Г. Е.

Определены физико-механические показатели смесей ПП и ПЭВП в изотропном состоянии. Методами ДСК и ЭПР-спектроскопии изучено влияние состава на свойства полиолефинов. Рассмотрена зависимость температуры плавления каждого компонента смеси от скорости нагревания композиций разного состава. Установлена взаимосвязь между характером зависимости $T_{пл}$ кристаллической фазы и молекулярной подвижности цепей в аморфной фазе.

В последнее время все больший интерес исследователей привлекают полимерные смеси. Это одно из перспективных и экономичных направлений модификации полимерных материалов, не требующее создания новых производств. Получаемые материалы обладают комплексом новых свойств, которых нет у исходных полимеров.

Свойства смесей на основе ПЭ и ПП отличаются от свойств исходных полимеров. Изучение структуры показало, что они несовместимы. ПЭ кристаллизуется в более стабильную орторомбическую решетку, тогда как ПП — в моноклинную форму. Однако оба компонента оказывают обобщенное влияние на процесс кристаллизации и формирование надмолекулярной структуры [1–5].

В данной работе изучали влияние состава смеси ПП — ПЭ на структуру и свойства образцов. Структуру смесей характеризовали термодинамическими и динамическими параметрами, полученными методами ДСК и ЭПР-спектроскопии, которые определяются структурой изучаемых систем. Особое внимание уделяли связи между структурой и физико-механическими свойствами.

В работе использовали неингибиционный изотактический ПП ($\bar{M}_w=2,86 \cdot 10^5$, $\bar{M}_n=6,23 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=4,6$, $\chi=64$), ПЭ ($M_w=4,15 \cdot 10^4$, $M_n=2,71 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,53$, $\chi=49$).

Смеси ПП и ПЭ готовили из исходных порошков на шаровой мельнице в течение 60 мин с последующим пропусканием через микроэкструдер с тремя регулируемыми температурными зонами — 140, 160, 190°. Изотропные пленки получали прессованием экструдата в течение 30 мин при 200° и давлении 200 атм на подложке из полипримидной пленки. Толщина пленок 100–120 мкм. Пленки закаляли в воде при 30° сразу после прессования. Перед испытаниями пленки выдерживали не менее одной недели. Физико-механические показатели смесевых композиций определяли на разрывной машине, снабженной тензометрическим устройством. Для уменьшения величины неисключенной систематической погрешности перед началом измерений проводили калибровку силоизмерительного узла с помощью эталонных грузов. Скорость растяжения во всех измерениях была постоянной и составляла 100 мм/мин. Образцы для физико-механических испытаний имели форму лопатки, размер рабочей части которой равнялся 10 мм.

Доверительные границы случайной погрешности результатов измерений оценивали в соответствии с ГОСТ 8.207-76. Расчеты проводили при условии $P=0,95$ и $N=10$, где P — доверительная вероятность, а N — число единичных результатов наблюдений.

Сегментальную подвижность изучали с помощью парамагнитного зонда методом ЭПР. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, который вводили в полимерную пленку из паров до концентрации 10^{-3} моль/л. Время корреляции τ , характеризующее вращательную подвижность зонда, рассчитывали по способу, описанному в работе [6]. Температуру плавления и степень кристалличности χ каждого компонента смеси определяли методом ДСК на приборе ДСМ-2М. Скорость сканирования при определении степени кристалличности 8 град/мин. Навеска образца $8 \pm 0,1$ мг. Температурная шкала была прокалибрована по индиию ($T_{пл}=156,6^\circ$). Для исключения аппаратурной инерционно-

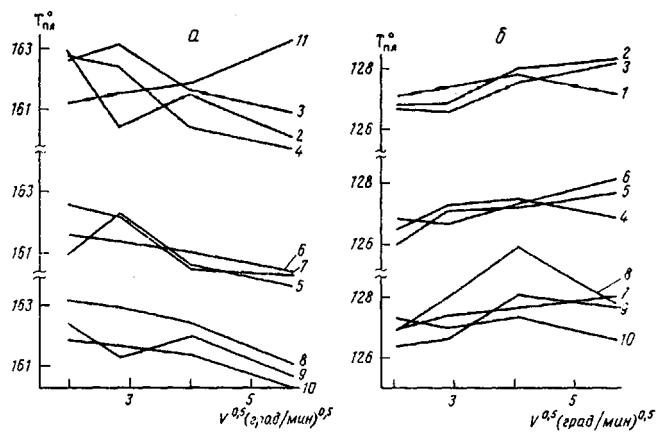


Рис. 1. Зависимости температуры плавления ПП (а) и ПЭ (б) в смесях разного состава от скорости нагревания. Содержание ПП в смесях 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11)

сти $T_{\text{пл}}$ индия измеряли при различных скоростях сканирования V и экстраполировали в зависимости от V на $V=0$ [7]. При определении степени кристалличности использовали следующие значения теплоты плавления полностью кристаллического полимера: для ПЭ 290 Дж/г, для ПП 128 Дж/г [8]. Точность определения температуры $\pm 0,2^\circ$, теплового эффекта плавления ± 6 Дж/г.

Так как при малых скоростях нагревания может происходить отжиг и реорганизация структуры, а при высоких скоростях эффекты перегрева образцов [9], измерения проводили при различных скоростях нагревания. На рис. 1 представлены зависимости $T_{\text{пл}}$ ПП и ПЭ в смесях от $V^{0.5}$. Если у ПЭ температура плавления практически не меняется, оставаясь в пределах $(127,6 \pm 0,4)^\circ$, то у ПП она увеличивается с ростом скорости нагревания более чем на 2° . В противоположность этому, в композициях наблюдается обратная зависимость — температура плавления ПП уменьшается, а ПЭ возрастает при увеличении V . Лишь у образца состава ПП : ПЭ = 90 : 10 не обнаружено заметных изменений температуры плавления ПЭ при всех скоростях нагревания. Для нескольких композиций (рис. 1, б) зафиксирован излом зависимости при скорости нагревания 16 град/мин.

Повышение $T_{\text{пл}}$ с ростом V в литературе обычно связывают с перегревом образца. При очень быстром нагревании система не успевает достичь равновесного состояния и полное плавление кристаллов происходит при более высокой температуре. Медленное нагревание образца способствует протеканию процессов рекристаллизации и реорганизации, которые приводят к образованию в полимере кристаллов с более высокой температурой плавления. Поэтому увеличение скорости нагревания в этом случае приводит к уменьшению $T_{\text{пл}}$ полимера [10]. Таким образом, преобладание одного из противоположных факторов определяет характер изменения $T_{\text{пл}}$ от V .

Рассматривая с этой точки зрения зависимости, представленные на рис. 1, а, можно констатировать, что процессы перестройки кристаллической структуры ПП при нагревании протекают более интенсивно в смесях по сравнению с гомополимером. Кристаллическая структура ПЭ в смесях более стабильна (рис. 1, б).

Наблюдаемые закономерности обусловлены, вероятно, взаимным влиянием компонентов смеси на процессы кристаллизации.

Изменение температур плавления и кристаллизации в смеси ПЭ и ПП по сравнению с гомополимерами отмечали в работе [11].

Таким образом, в исследованном диапазоне V оба компонента смеси проявляют противоположную тенденцию в изменении $T_{\text{пл}}$. Чтобы избежать преимущественного вклада одного из двух процессов — перегрева (при $V_{\text{макс}}$) и реорганизации — (при $V_{\text{мин}}$), следует, видимо, отдать пред-

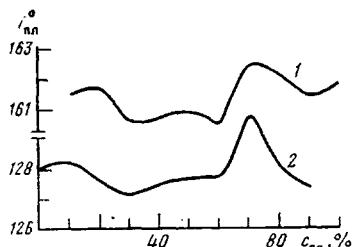


Рис. 2

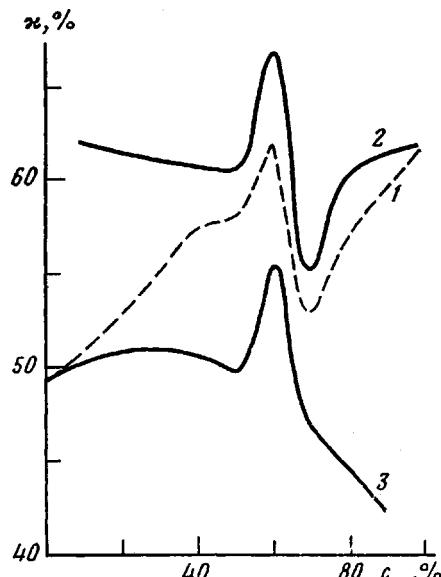


Рис. 3

Рис. 2. Температура плавления ПП (1) и ПЭ (2) для смесей разного состава в зависимости от содержания ПП. Скорость сканирования 16 град/мин, навеска 8 мг

Рис. 3. Зависимости суммарной степени кристалличности (1) и значений χ для ПП (2) и ПЭ (3) от содержания ПП в смеси

Рис. 4. Время корреляции вращения радикала-зонда в смесях разного состава

попечение результатам, полученным при промежуточных V , т. е. 8 и 16 град/мин.

На рис. 2 представлена зависимость $T_{\text{пл}}$ каждого компонента от состава смеси. Эта зависимость имеет аналогичный вид при скоростях нагревания 8 и 16 град/мин. У ПЭ рассматриваемая величина изменяется в диапазоне $127,7 \pm 0,5^\circ$. Лишь для состава ПП:ПЭ=70:30 она несколько выше $129,7^\circ$. Для этого же состава наблюдается максимум величины $T_{\text{пл}}$ и у ПП, соответствующий $162,4^\circ$, что на 2° выше $T_{\text{пл}}$, полученной для состава ПП:ПЭ=60:40. Интересно сравнить эти данные с зависимостью χ от состава, приводимой на рис. 3. На фоне сохранения указанной величины у ПП приблизительно на одном и том же уровне (61 ± 1) % выделяются два значения: с максимумом для состава 60:40 (66 %) и минимумом (55 %). Степень кристалличности ПЭ мало меняется в диапазоне от исходного до состава смеси с 50 %-ным содержанием ПЭ (50 ± 2) %. Дальнейшее повышение содержания ПП в композиции снижает χ до 42 %. Как и у ПП, исключение составляет состав 60:40, для которого обнаружен максимум $\chi=55\%$. Следовательно, колебание степени кристалличности каждого компонента достигает $\sim 13\%$.

Суммарная степень кристалличности возрастает от 50 до 62% при увеличении содержания ПП в смеси. Аддитивная зависимость нарушается скачком величины χ вверх у состава ПП:ПЭ=60:40, а затем резко вниз при соотношении 70:30, т. е. проявляется своеобразный «минимакс». Естественно, что его появление обусловлено как соотношением компонентов, так и условиями кристаллизации.

Сравнение рис. 2 и 3 показывает, что максимальная температура плавления ПП и ПЭ приходится на минимальное значение $\chi_{\text{ПП}}$, и как следствие — минимальную величину $\chi_{\text{сум}}$ (состав 70:30). Возможно, что в данном случае образовалась наиболее совершенная, плавящаяся при большей $T_{\text{пл}}$, кристаллическая структура ПП, содержащая наименьшее количество дефектов. При кристаллизации они, видимо, были вытеснены в аморфную фазу. Доля кристаллической фазы при этом уменьшилась. Но несмотря на свое наименьшее содержание, совершенные кри-

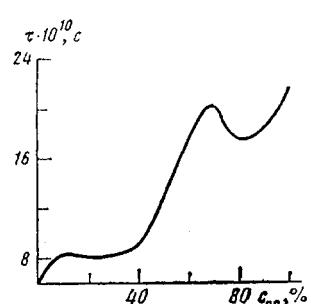


Рис. 4

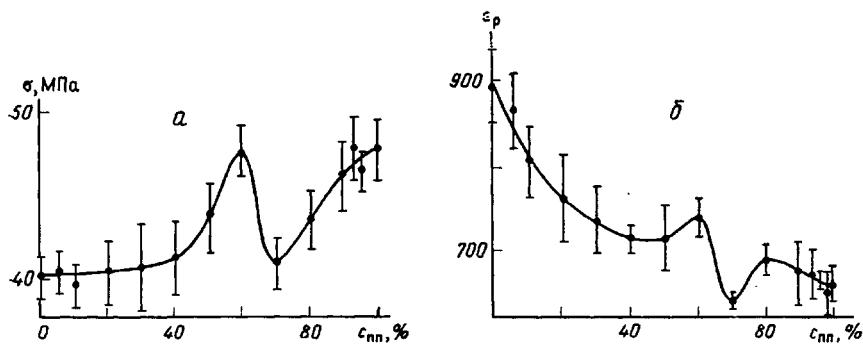


Рис. 5

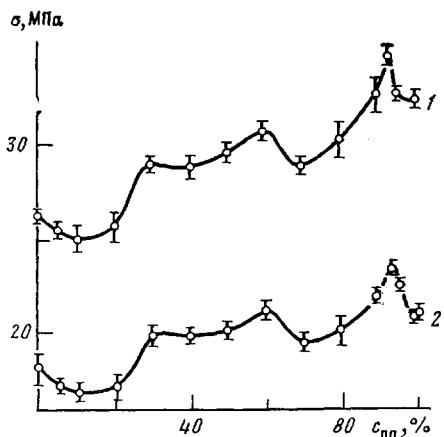


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости предела прочности (а) и разрывной деформации образцов (б) от состава смесей

Рис. 6. Предел текучести (1) и напряжение, отвечающее образованию шейки (2) смесей ПП с ПЭ разного состава

стали придают наибольшую жесткость всей системе, затормаживая сегментальную подвижность в аморфной фазе. Об этом свидетельствует появление максимума на зависимости времени корреляции радикаль-зонда от состава (рис. 4) именно для рассматриваемого состава (70:30). В отличие от последнего доля кристаллической фазы каждого компонента смеси состава 60:40 максимальна (причина этого в настоящей работе не рассматривается). Но по совершенству кристаллическая структура ПП в этом случае, видимо, уступает составу 70:30, на что указывает минимальное значение $T_{пл}$, равное 160,5° (рис. 2).

Интересно более детально сравнить калориметрические данные, характеризующие кристаллическую фазу, с результатами ЭПР-спектроскопии, несущими информацию об аморфной фазе системы. При переходе от ПЭ к ПП жесткость системы увеличивается — величина τ меняется в пределах $(5,9-21,6) \cdot 10^{-10}$ с, т. е. почти в 4 раза (рис. 4). Однако видно, что изменение молекулярной подвижности цепей в аморфной фазе не аддитивно. Наблюдаются два отклонения в сторону повышения жесткости: значительное в области состава 70:30 и небольшое в диапазоне малого содержания ПП ($\sim 10\%$). Выделяются также две зоны с несколько более повышенной гибкостью — это область составов с содержанием ПП от 20 до 40% и диапазон с небольшими добавками ПЭ к ПП ($\sim 10\%$).

Все четыре области отклонения подвижности от аддитивности (рис. 4) согласуются с тенденцией в изменении величины $T_{пл}$ от состава (рис. 2). Совпадение четко выраженного максимума в обоих случаях в области состава 70:30 было рассмотрено выше. Соответствует друг другу и некоторое увеличение функций в области малых добавок ПП. Зоны, в которых проявляется тенденция к снижению величин τ и $T_{пл}$, также одни и те же: область малых добавок ПЭ к ПП и диапазон состава 30:70. Следовательно, изменение сегментальной подвижности макроцепей в амор-

фной фазе при вариации состава смеси тесно связано с изменениями температуры плавления кристаллической фазы компонентов смеси.

Зависимость $T_{\text{пл}}$ от состава видоизменяется при смене скорости нагревания. Наилучшая взаимосвязь величины τ наблюдается с калориметрическими данными, полученными при высоких V (16 град/мин). При малых скоростях ($V=4$ град/мин) такой связи не наблюдается. Вероятно, сказывается реорганизация структуры, успевающая протекать в период предплавления. Поэтому эти калориметрические данные в меньшей степени отражают первоначальную структуру системы.

Интересно проследить влияние исходной структуры образцов на их механические свойства. На рис. 5 представлены значения предела прочности σ и разрывной деформации ε . На фоне плавного подъема величины σ и уменьшения ε при переходе от ПЭ к ПП наблюдается заметное отклонение с максимумом и минимумом у составов ПП:ПЭ=60:40 и 70:30 соответственно. Положение этого «мини-макса» совпадает с аналогичным скачком χ . Это свидетельствует о значительном влиянии χ на прочностные параметры. Увеличение χ приводит к росту σ и ε и наоборот. Каких-либо заметных отклонений рассматриваемых параметров не обнаружено.

Более чувствительными к особенностям структуры оказались предел текучести σ_t и напряжение, отвечающее образованию шейки $\sigma_{\text{ш}}$. Зависимость этих параметров от состава представлена на рис. 6. Как и предельные характеристики, величины σ_t и $\sigma_{\text{ш}}$ имеют на зависимости от состава максимум при соотношении ПП:ПЭ, равном 60:40, а для состава 70:30 – минимум, определяемый изменением степени кристалличности. Но кроме этого, наблюдаются и другие отклонения от аддитивности: минимум в области малых добавок ПП (~10%) и максимумы в зоне малого содержания ПЭ (~10%) и в диапазоне состава 30:70. Указанные области практически совпадают с отклонениями от аддитивности времени корреляции радикала-зонда (рис. 4). Причем, повышение жесткости, характерное для составов 70:30 и 10:90, соответствует снижению величин σ_t и $\sigma_{\text{ш}}$. И наоборот, рост молекулярной подвижности макроцепей в аморфной фазе (области составов 10:90 и 30:70) сопровождается увеличением рассматриваемых механических параметров. Наблюданную взаимосвязь можно, видимо, интерпретировать со следующих позиций. При более высокой сегментальной подвижности макромолекул в аморфной фазе исходная структура способна обратимо деформироваться (т. е. без перестройки первоначальной структуры) до больших напряжений. Рост жесткости полимерной матрицы приводит к необратимой реорганизации структуры на более ранней стадии, т. е. при меньших значениях напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Noel O. F., Carley J. F. Polymer Engng Sci., 1975, v. 15, № 1, p. 117.
2. Robertson R. E., Raul D. R. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 8, p. 2579.
3. Ten J. W. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 2, p. 605.
4. Ragosta G., Greco R., Martuscelli E. Polymer, 1982, v. 23, № 3, p. 466.
5. Lovinger A. J., Williams M. L. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 8, p. 1703.
6. Букаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
7. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 759.
8. Cipittoi A., Popa V. T., Constantinescu A., Dobrescu V. In: JUPAC MACRO-83. Bucharest, 1983, sec. 4, p. 727.
9. Бундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных параметров/Пер. с англ. и нем. Годовского Ю. К. М.: Мир, 1972. 238 с.
10. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
11. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н., Иваненко Т. А. Коллоид. журн., 1966, т. 28, № 5, с. 640.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
3.IX.1984

**BLEND OF POLYPROPYLENE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE.
STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTROPIC SAMPLES**

Popov A. A., Russak A. V., Gladilin M. P., Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

The physico-mechanical properties of the set of blends of PP and HDPE in isotropic state have been studied. The effect of composition on structural parameters of polyolefins was studied by DSC and radical-probe (ESR-spectroscopy) methods. The dependence of the melting point of each component of the blend on the rate of heating of compositions of various composition was studied. The effects of reorganization of the structure and superheating were observed. The correlation between the character of the T_m dependence of the crystalline phase and molecular mobility of macrochains in amorphous phase was found. The nonadditive dependence of mechanical properties of samples on the blend composition was explained.