

УДК. 541.64:532.55.

© 1991 г. Н. Н. Комова, В. М. Гольдберг, А. Н. Крючков,
Э. В. Прут, В. В. Густов

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА
И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОСДВИГОВОЙ ЭКСТРУЗИИ**

В процессе высокосдвиговой экструзии на дисковом экструдере получены материалы на основе смесей ПП и ПЭВП со свойствами, отличающимися (в сторону увеличения прочностных характеристик) от свойств этих смесей, полученных простым механическим смешением. Различие связано с тем, что наряду с гомогенизацией материала в процессе такой переработки имеют место радикальные превращения, приводящие к образованию третьего компонента в системе – блок-сополимера. Эти выводы подтверждены методом радиотермoluminesцентного анализа смесей.

Проблемы, связанные с использованием смесей полимеров, исследуются весьма широко [1, 2]. Механические свойства полимерных материалов, полученных на основе смесей, в большинстве случаев оказываются существенно ниже уровня аналогичных свойств гомополимеров. Однако «гибридизация» свойств в смеси является очень заманчивой, так как материал на основе одного полимера, как правило, всегда имеет какие-либо недостатки.

Можно полагать, что одним из направлений решения этого вопроса будет использование механоиницированных реакций, происходящих при переработке полимеров. Известно, что механические напряжения в потоке расплава полимера способствуют разрывам макромолекул и образованию радикалов [3, 4]. Их перекрестная рекомбинация будет сопровождаться образованием блок-сополимеров [5]. Последние способствуют возрастанию взаимной растворимости [6]. Таким образом, в результате переработки бинарной смеси полимеров вероятно возникновение тройной смеси с соответствующим изменением свойств по отношению как к исходным полимерам, так и к их смеси.

В настоящей работе эта гипотеза была проверена путем исследования изменений свойств смесей ПП и ПЭВП до и после воздействия сдвиговой деформации на расплав в процессе дисковой экструзии.

В качестве исходных материалов использовали ПЭВП марки 209-06-040 с показателем текучести расплава (ПТР) 3,6 г/10 мин и ПП марки 05П10-040 с ПТР = 4,5 г/10 мин, содержание атактической компоненты <3%. Средний размер частиц порошка ПЭВП 200 и ПП – 400 мкм.

Дисковый экструдер, на котором проводили переработку, описан в работе [7]. Эта перерабатывающая машина была выбрана вследствие того, что скорости сдвига, которые на ней могут быть достигнуты, значительно больше аналогичных характеристик, реализуемых на других экструдерах. Таким образом, механическая компонента общей деструкции в дисковом экструдере должна проявляться наиболее ярко. Корректное реологическое описание потока расплава в экструдере является сложной проблемой. Поэтому в качестве эффективной величины, связанной с интенсивностью механического воздействия на расплав, в настоящей работе будет использовано значение скорости вращения шнека (диска) N . Диапазон скоростей вращения диска составлял 10–100 об/мин. Температуру при переработке поддерживали постоянной во всех зонах и равной 180°.

Механические смеси для сравнения получали смешением порошков в лабораторном лопастном смесителе в течение 5 ч. Пленки для испытания готовили прессованием при 200° в течение 5 мин при давлении 10 МПа с последующим охлаждением со скоростью 100 град/мин. Деформационно-прочностные свойства (модуль упру-

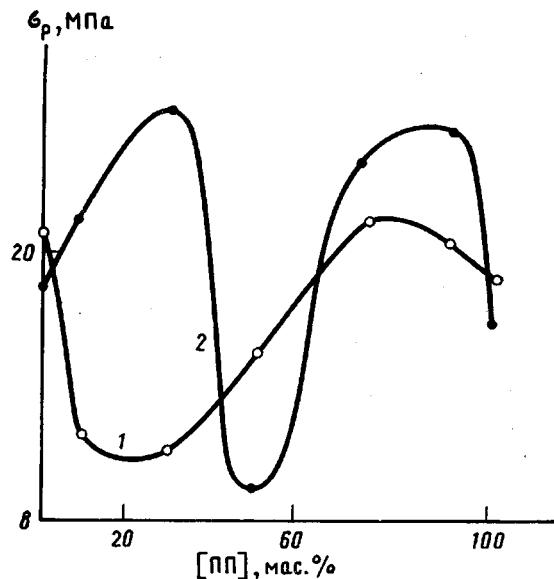


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении от состава смеси ПП – ПЭВП до (1) и после переработки (2)

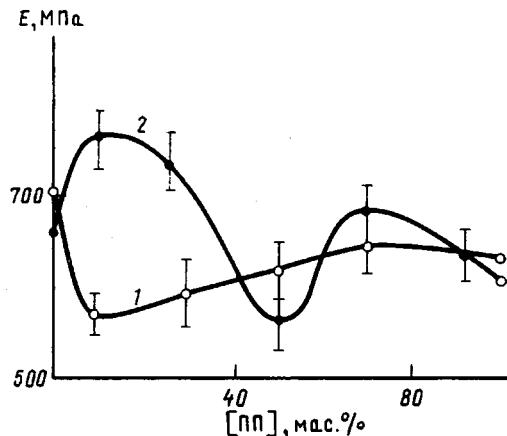


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от состава смеси ПП – ПЭВП до (1) и после переработки (2)

гости E , предел прочности при растяжении σ_p , относительное удлинение при разрыве ε_p определяли на испытательной машине «Инстрон-1122» при скорости растяжения $0,015 \text{ с}^{-1}$; размеры рабочей части образцов $30 \times 5 \times 1 \text{ мм}$. Результаты усредняли не менее чем по 10 образцам. Разделение растворимой в бензоле части проводили кипячением в аппарате Сокслета в течение 5 ч.

Кривые РТЛ получали на приборе РТЛ-4. Скорость подъема температуры составляла 10–12 град/мин, доза предварительного облучения 10 кГр. Положение максимумов усредняли по пяти-шести кривым.

На рис. 1 показана зависимость σ_p , а на рис. 2 – зависимость E от состава смеси ПЭВП – ПП для исходной механической и переработанной композиций. Характер соответствующих кривых для σ_p и E механических смесей примерно одинаков. Разница заключается лишь в диапазоне изменений: для σ_p он существенно больше, чем для E . Наиболее резкое падение прочности – до 25% от σ_p чистого ПП и до 50% от σ_p чистого ПЭВП наблюдали для смеси с 10–30 мас.% ПП (70–90 мас.% ПЭВП).

Такое поведение связано с тем, что эти полимеры термодинамически несовместимы, смесь имеет гетерогенную структуру.

Переработка смеси в дисковом экструдере при $N=100 \text{ об}/\text{мин}$ сопровождается изменением зависимости состав – свойство. В смесях с высоким содержанием одного из компонентов (на обоих краях диаграммы) величины

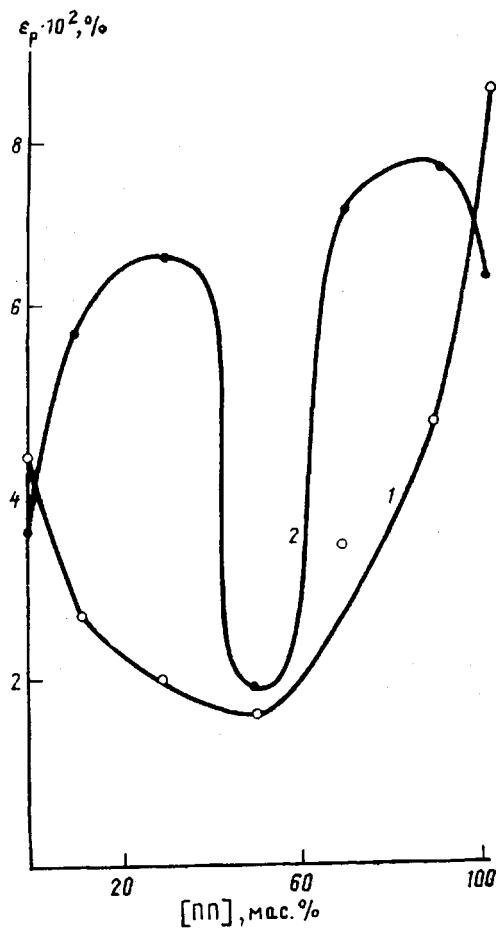


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве от состава смеси ПП – ПЭВП до (1) и после переработки (2)

параметров σ_p и E стали больше, чем у исходных полимеров. Смесь состава ПП : ПЭВП = 50 : 50 мас. % характеризуется резким падением σ_p и E по сравнению с исходными полимерами.

Влияние переработки на относительное удлинение при разрыве ϵ_p (рис. 3) в определенной степени сходно с аналогичным влиянием на σ_p и E . Параметр ϵ_p чувствителен к гетерогенности структуры смеси; поэтому достигает наименьшего значения при равных массовых концентрациях ПП и ПЭВП. Аналогичный результат был получен в работе [8]. Изменение же размеров сферолитов и концентрации межкристаллических связей не влияет на падение ϵ_p и приводят к увеличению E и σ_p при небольшой концентрации одного из компонентов в смеси (рис. 1 и 2). Переработка чистых ПЭВП и ПП снижает относительное удлинение при разрыве у ПП более чем в 3 раза, а у ПЭВП на 30 %. Наиболее вероятной причиной этого является деструкция, поскольку ПП подвержен ей в значительной степени. Для смесей влияние переработки оказывается положительным; в переработанных смесях значение ϵ_p увеличивается по сравнению с непереработанными такого же состава в 1,5–2,5 раза. Исключение составляет смесь состава ПЭВП : ПП = 1 : 1, в которой величины ϵ_p различаются незначительно. В смесях с небольшим содержанием ПП рост ϵ_p настолько велик, что превышает значения, которые должны получаться по правилам аддитивности из непереработанных полимеров. Такой же рост наблюдается для E и σ_p (рис. 1 и 2, кривые 2).

Наблюдаемый рост σ_p и E на краях диаграммы неудивителен для этих смесей. Явление модификации, сопровождающееся улучшением свойств

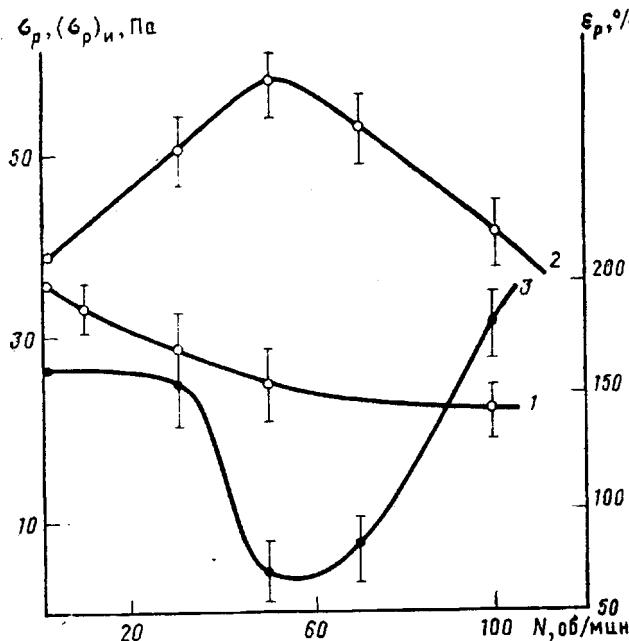


Рис. 4. Влияние скорости вращения диска при переработке на дисковом экструдере при 180° на σ_p (1), $(\sigma_p)_n$ (2) и ε_p (3) ПП (1) и смеси состава ПП : ПЭВП = 1 : 1 (2, 3)

при малых добавках ПЭВП к ПП и наоборот, достаточно хорошо известно [8]. Сама по себе механодеструкция, хотя и оказывает негативное влияние на свойства полимеров, что видно по данным для чистого ПЭВП и ПП, в данном случае имеет, по-видимому, меньшее значение.

Таким образом, влияние переработки на зависимость свойств от состава проявляется весьма наглядно (рис. 1–3) и в целом положительно: E , σ_p и ε_p повышаются при переработке, за исключением смеси состава 1 : 1.

Поскольку для смеси состава ПП : ПЭВП = 1 : 1 имеют место экстремальные значения исследуемых характеристик, провели анализ влияния интенсивности сдвигового воздействия на прочностные параметры этой системы. На рис. 4 показано влияние интенсивности переработки (скорости вращения диска) на σ_p ПП (кривая 1), $(\sigma_p)_n$ смеси ПП – ПЭВП (кривая 2), а также ε_p этой же смеси (кривая 3). С увеличением интенсивности переработки образцов происходит изменение характера разрушения от квазихрупкого к пластическому. Поэтому для характеристики предела прочности при растяжении переработанных смесей использовали величину $(\sigma_p)_n$, где вместо начального сечения образцов (расчет для σ_p) учитывали истинное сечение образца. Если при увеличении скорости вращения диска σ_p ПП монотонно уменьшается, что объясняется увеличением степени деструкции полимера, то для смеси соответствующая функция имеет совершенно иной характер с четко выраженным максимумом (кривая 2). В точке максимума (при $N=50$ об/мин) значения $(\sigma_p)_n$ смеси более чем в 3 раза выше, чем σ_p непереработанной смеси. Очевидно, в данном случае проявляется сложное влияние переработки, изменяющее характер разрушения материала и его прочностные характеристики. Это прежде всего механодеструкция гомополимеров в смеси, приводящая к накоплению низкомолекулярных продуктов и ухудшению механических свойств, процессы гомогенизации на молекулярном уровне и инициированное образование третьего компонента – блок-сополимера, меняющего свойства системы в целом.

В результате интенсивного перемешивания при дисковой экструзии может происходить смешение на молекулярном уровне, при котором кажущаяся совместимость оказывается существенно выше термодинамической. При сдвиге под высоким давлением подобные эффекты наблюдали для термодинамически несовместимых полимеров в твердой фазе [9]. Однако

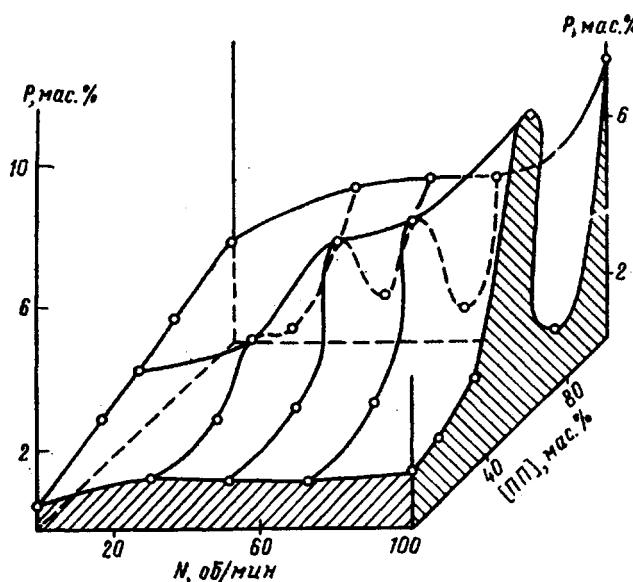


Рис. 5. Зависимость экстрагируемой кипящим бензолом фракции P от состава смеси ПП – ПЭВП и скорости вращения диска при 180°

при переработке при высоких температурах и скоростях сдвига наряду с хорошим перемешиванием растет роль химической модификации. Суть последней состоит в появлении в смеси блок-сополимера в результате перекрестных реакций радикалов и макромолекул обоих гомополимеров, что должно привести к росту совместимости и обусловленному им изменению механических свойств.

В пользу последней гипотезы свидетельствуют опыты по определению содержания в смеси растворимой в кипящем бензоле фракции. Как известно, блок-сополимер этилена с пропиленом хорошо растворим при нагревании в алифатических и ароматических углеводородах. Поэтому повышение количества золь-фракции при экстракции бензолом служит указанием на присутствие в системе блок-сополимера. На рис. 5 показана зависимость относительного количества растворимой в кипящем бензоле фракции от условий переработки (скорости вращения диска) и состава смеси. Общая картина напоминает «долину между двумя хребтами». Один из хребтов иллюстрирует зависимость P от условий переработки низкомолекулярной и потому растворимой в чистом ПП фракции. При $N=100$ об/мин она поднимается до 8 мас. % по сравнению с 3 мас. % в непереработанном ПП, где наличие ее обусловлено атактической частью ПП. Резкий подъем количества золь-фракции наблюдается при соотношении ПП : ПЭВП = 50 : 50 мас. %. Для этого состава характерно превышение количества золь-фракции над аддитивным уровнем. Сложный характер зависимости количества золь-фракции как функции состава указывает на изменение химического состава. Маловероятно, что это является следствием деструкции отдельных полимеров в смеси: скорости соответствующих процессов должны плавно зависеть от состава.

В рамках имеющихся экспериментальных данных трудно понять, почему для смеси, где соотношение полимеров 50 : 50, переработка не оказывает влияния на разрывное удлинение (рис. 3). Одно из возможных объяснений состоит в том, что данная смесь максимально гетерогенна и тех факторов гомогенизации (перемешивание, возможное образование блок-сополимера), которые появляются в результате переработки, не хватает для того, чтобы преодолеть отрицательное влияние гетерогенности для данного состава.

Дополнительные указания на присутствие определенного количества блок-сополимера в переработанной смеси ПП – ПЭВП дают результаты ис-

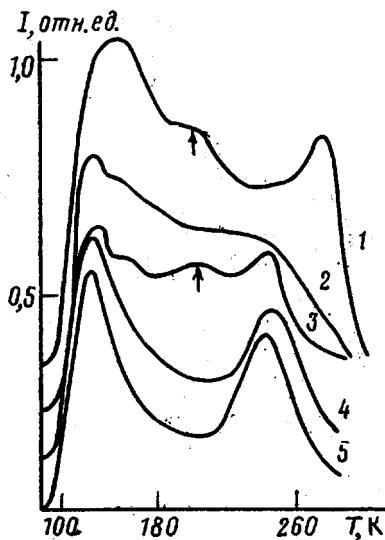


Рис. 6

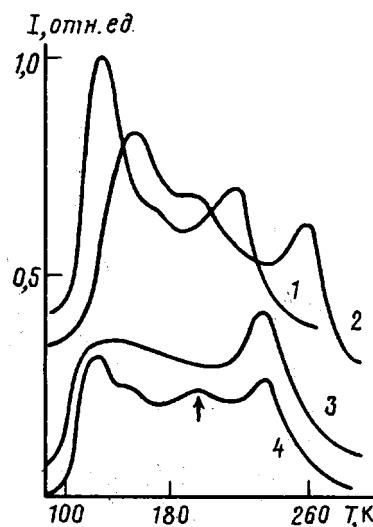


Рис. 7

Рис. 6. Кривые высвечивания переработанной смеси ПП – ПЭВП при соотношениях компонентов 9 : 1 (1); 3 : 7 (2); 1 : 1 (3); 7 : 3 (4); 1 : 9 (5). Пояснения в тексте

Рис. 7. Кривые высвечивания ПЭВП (1); ПП (2); смеси ПП : ПЭВП = 1 : 1, переработанной при 180° и $N=100$ об/мин (3); той же смеси после переработки и последующего отжига (4)

следования, выполненного методом РТЛ [10, 11]. На рис. 6 приведены кривые высвечивания переработанных смесей с различным содержанием компонентов. Вид кривых указывает на появление весьма интенсивного нового релаксационного перехода в области 200 К, имеющего значительную ширину. Если бы система была высококристаллической, то такой переход мог быть приписан локальной релаксации сегментов в кристаллической фазе чистого ПЭВП. Но в данной системе это свидетельствует о том, что скорее всего наряду с аморфной фазой ПЭВП появилась другая аморфная фаза с более низкой температурой стеклования, близкой к температуре стеклования СКЭП (~ 200 К).

По-видимому, в данном случае взаимодействие реакционноспособных частиц, образовавшихся из макромолекул ПЭВП и ПП, привело к образованию новых макромолекул с достаточно протяженными участками ПЭ и ПП, почти как в сополимере.

Из рис. 6 видно, что количество образующихся таким образом соединений влияет исходная концентрация компонентов (ПЭВП и ПП) до переработки. При преобладающем содержании одного из компонентов ПП : ПЭВП = 9 : 1 (кривая 1) и ПП : ПЭВП = 1 : 9 (кривая 5) форма кривых имеет максимумы, близкие к максимумам ПП и ПЭВП соответственно. Но уже при содержании ПЭВП в смеси в количестве 30 мас.% наблюдается характерный вид кривой с пиком в области 155 К.

При равном содержании компонентов в смеси это плечо проявляется наиболее заметно. Образование в смеси третьего компонента подчеркивает тот факт, что в результате отжига образцов соответствующий пик высвечивания не только не исчезает, но и проявляется более резко.

На рис. 7 вместе с кривыми высвечивания индивидуальных компонентов смеси (кривые 1 и 2) представлены кривые смесей ПП – ПЭВП состава 1 : 1 неотожженных (кривая 3) и отожженных при 200° в течение 40 мин (кривая 4) после переработки. Появление дополнительного пика в области 200° характерно для структурного перехода в СКЭП.

Отметим отличие данных настоящей работы от полученных при исследовании смесей ПЭ и ПП после обработки на наковальнях Бриджмена [12]. В последнем случае при давлении 10–15 кБар получалась аморфная фаза, температура релаксационного перехода которой располагалась между соответствующими температурами для ПЭВП и ПП.

Авторы работы [12] приписывали наблюдаемый экспериментальный факт образованию смеси ПЭ и ПП на молекулярном уровне.

В нашем случае в отличие от работ [9, 12] можно, по-видимому, полагать, что причина наблюдаемых изменений кривых высвечивания состоит в образовании сополимера. Вероятно, это не дубличный сополимер этилена и пропилена, а соединение, более близкое к статистическому сополимеру, так как в случае дубличного сополимера вследствие микрофазного разделения для таких полимеров должны были бы проявляться переходы, характерные для чистого ПЭ и чистого ПП.

Авторы выражают благодарность В. Г. Никольскому за плодотворное обсуждение результатов по радиотермолюминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нол Д., Ньюман С. Полимерные смеси. Т. 1/2. М., 1981. 1020 с.
2. Кулезинев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
3. Ford R. W., Scott R. A., Wilson R. J. B. // J. Appl. Polymer Sci. 1962. V. 12. № 3. Р. 547.
4. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 297.
5. Ceresa R. J. Block and Graft Copolymers. Ch. 5. L., 1962. Р. 120.
6. Многокомпонентные системы / Под ред. Голда Р. Ф. М., 1974. С. 10.
7. Морозов В. И., Штаркман Б. П., Рылов Е. Е. // Пласт. массы. 1968. № 4. С. 56.
8. Ерина Н. А., Компаниец Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 963.
9. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
10. Вонсянский В. А., Боярский Г. Я. // Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975. С. 123.
11. Nikol'skii V. G. // Pure Appl. Chem. 1962. V. 54. № 2. Р. 493.
12. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. // Докл. АН ССР. 1979. Т. 244. № 4. С. 1153.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН ССР

Поступила в редакцию
19.02.91

N. N. Komova, V. M. Goldberg, A. N. Kryuchkov,
E. V. Prut, V. V. Gustov

CHANGE OF PROPERTIES OF POLYPROPYLENE BLENDS WITH HIGH DENSITY POLYETHYLENE IN THE COURSE OF HIGH-SHEAR EXTRUSION

Summary

As a result of high-shear extrusion on the disc extruder the materials on the base of blends of PP with HDPE have been obtained having the properties differing (in the direction of enhancing of strength characteristics) from those of blends obtained by simple mechanical mixing. This difference is related with radical transformations proceeding in the course of such processing and resulting in the formation of the third component in the system, i.e. block copolymer. These assumptions are confirmed by radioluminescence analysis of products.