

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СМЕШЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕН-ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 1995 г. Н. А. Ерина, С. Г. Карпова, О. А. Леднева, Л. В. Комшанец,  
А. А. Попов, Э. В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4  
Поступила в редакцию 17.06.94 г.

Изучена структура межкристаллитных областей в смесях ПП-ПЭВП различного состава в зависимости от условий смешения. Показано, что смешение компонентов методом упруго-деформационного воздействия приводит к более плотной упаковке аморфных областей, чем смешение в расплаве. Это обуславливает рост модуля упругости и предельной величины прочности, причем наиболее сильный эффект наблюдается в смесях с избытком ПП.

Согласно термодинамике большинство полимеров несовместимы. Однако, изменения в широких пределах условиях их смешения, в особенности интенсивность механических воздействий, можно варьировать степень гетерогенности композиций на различных структурных уровнях и получать материалы, характеристики которых отличны от таковых для индивидуальных полимеров [1]. Так, методом РСА в больших углах было установлено, что после воздействия интенсивных сдвиговых деформаций в смесях частично кристаллических полимеров, таких как изотактический ПП и ПЭВП, не наблюдается кристаллических рефлексов одного из компонентов, если он присутствует в виде небольшой добавки (2 - 10 мас. %) в матрице другого. Если дисперсной фазой является ПЭВП, то концентрационная область разрушения его кристаллической структуры гораздо шире, чем для ПП, т.е. соответствующие кристаллические рефлексы надежно идентифицируются лишь при содержании ПЭВП в матрице ПП выше 30 мас. % [2, 3].

В связи с этим было интересно исследовать не только структуру кристаллической фазы смесей ПП-ПЭВП, но и изменения в аморфных областях, происходящие при воздействии интенсивных сдвиговых деформаций. Такое исследование является целью настоящей работы.

В работе использовали изотактический ПП ( $\bar{M}_w = 3.5 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_n = 7.7 \times 10^4$ , показатель текучести расплава 1.8 г/10 мин (230°C, 26 Н), степень кристалличности 58%,  $T_{\text{пл}} = 165^\circ\text{C}$ ) и ПЭВП ( $\bar{M}_w = 1.8 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^4$ , показатель текучести расплава 3.5 г/10 мин, степень кристалличности 73%,  $T_{\text{пл}} = 135^\circ\text{C}$ ).

Смешение компонентов проводили как в расплаве, так и методом упруго-деформационного

воздействия (УДВ) [4] в одношнековом экструдере (отношение длины шнека к его диаметру 20, скорость вращения 20 об/мин, температура расплава 200°C), снабженном на выходе роторной насадкой, принудительно охлаждаемой до температуры меньшей, чем температура кристаллизации компонентов. При этом в узком кольцевом зазоре возникали интенсивные сдвиговые деформации и конечный продукт получался в виде тонкодисперсного порошка.

Для дальнейших физико-механических исследований из полученных различными методами смесей прессовали пленки при температурах 165 и 200°C, давлении 10 МПа и времени прессования 10 мин. Охлаждение пленок осуществляли в режиме "закалки". Механические испытания проводили на испытательной машине "Инстрон 1122" при комнатной температуре и скорости перемещения траверсы  $v_\epsilon = 20$  мм/мин. Из диаграмм напряжение-деформация вычисляли модуль упругости  $E$ , а также предельные величины прочности и удлинения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$ . Результаты усредняли по шести измерениям.

Структурные исследования смесей проводили на спектрофотометре "Specord M-80" методом ИК-спектроскопии, позволяющим получить информацию о конформационном наборе полимерной цепи каждого из компонентов смеси. По величине оптической плотности полос 720  $\text{cm}^{-1}$  для ПЭ и 840  $\text{cm}^{-1}$  для ПП [5], нормированной на содержание данного полимера в смеси и толщину образца, оценивали долю упорядоченных участков цепей каждого из компонентов.

Аморфные области исследовали с помощью ЭПР-спектроскопии методом парамагнитного зонда, который позволяет оценить молекулярную подвижность именно в неупорядоченных областях. В качестве парамагнитного зонда

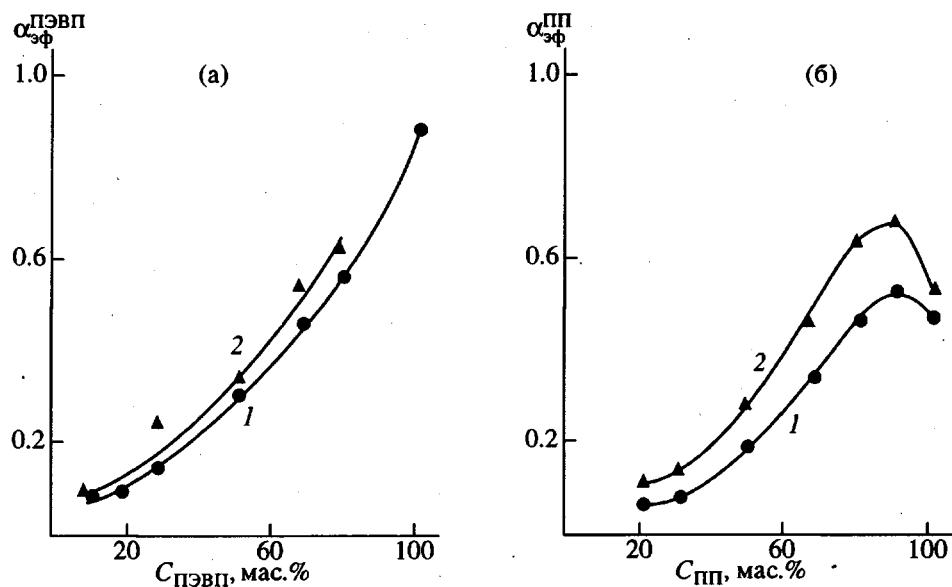


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента экстинкции ПЭВП (а) и ПП (б) от состава смеси при смешении в расплаве (1) и смещении методом УДВ (2).

использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил. Радикал вводили в пленки из паров при 30°C до концентрации 10<sup>-3</sup> моль/л. Вращательную подвижность зонда характеризовали временем корреляции  $\tau_c$ , которое определяет среднее время пребывания частицы в некоторой пространственной ориентации [6]. Значения  $\tau_c$  оценивали из спектров ЭПР по методикам, изложенным в работе [7].

При количественной обработке ИК-спектров применяли закон Ламберта-Бера [5]

$$D = \alpha c d,$$

где  $D$  – оптическая плотность соответствующей полосы,  $\alpha$  – коэффициент экстинкции,  $c$  – концентрация компонента в смеси,  $d$  – толщина пленки. Экспериментально полученную величину  $D$  относили к общему содержанию полимера в смеси и толщине образца, получая тем самым некое эффективное значение коэффициента экстинкции  $\alpha_{\text{эфф}}$  для данного компонента. Однако ответственными за поглощение при 720 cm<sup>-1</sup> являются лишь упорядоченные последовательности (CH<sub>2</sub>)-звеньев ПЭВП. Поэтому в общем случае  $\alpha_{\text{эфф}} = \alpha_{\text{уп}} \gamma$ , где  $\alpha_{\text{уп}}$  – предельное значение коэффициента экстинкции при упорядочении всех звеньев,  $\gamma$  – доля упорядоченных звеньев, равная  $c_{\text{уп}}/c$ . Если содержание упорядоченных звеньев  $c_{\text{уп}}$  увеличивается симбатно с ростом общей концентрации полимера в смеси, то  $\gamma$  будет величиной постоянной и  $\alpha_{\text{эфф}}$  не будет зависеть от  $c$ . Это возможно только в том случае, когда один компонент не влияет на кристаллизацию другого. В противном случае  $\gamma$  и, следовательно,  $\alpha_{\text{эфф}}$  будут зависеть от соотношения компонентов в смеси.

Представленная на рис. 1а концентрационная зависимость эффективного коэффициента экстинкции  $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПЭВП}}$  показывает, что с уменьшением общего содержания ПЭ в смеси  $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПЭВП}}$  и соответственно доля упорядоченных звеньев в ПЭ падают независимо от способа смешения. При этом зависимость  $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПЭВП}}(c_{\text{ПЭВП}})$  не является линейной: при высокой концентрации ПЭВП коэффициент экстинкции резко падает, а затем изменяется слабо, особенно при содержании ПЭВП в смеси меньше 30 мас.%. Это означает, что  $c_{\text{уп}}^{\text{ПЭВП}}$  изменяется по мере увеличения содержания ПП в смеси.

Таким образом, при добавлении небольшого количества ПП структура ПЭВП становится более рыхлой и доля его упорядоченных звеньев сильно падает. По мере того как соотношение компонентов смеси приближается к 1 : 1, падение степени упорядоченности ПЭВП замедляется, и в области составов, когда ПП становится матрицей (менее 70 мас. %), доля упорядоченных звеньев ПЭВП уже практически не меняется.

Одной из причин отклонения зависимости  $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПЭВП}}(c_{\text{ПЭ}})$  от аддитивного закона может быть наличие взаимодействия между компонентами, которое наиболее эффективно, как упоминалось ранее [8], в композициях с избыtkом ПП.

В отличие от ПЭВП для ПП наблюдается иной характер зависимости эффективного коэффициента экстинкции  $\alpha_{\text{эфф}}^{\text{ПП}}$  от состава смеси и от интенсивности сдвигового воздействия (рис. 1б). Приводя те же рассуждения, что и в случае ПЭВП,

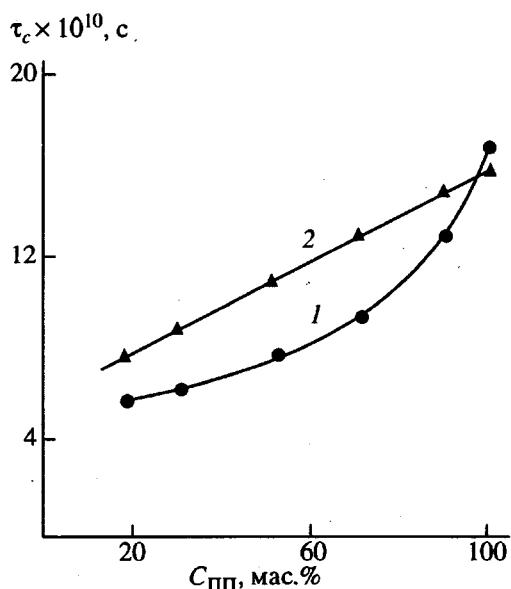


Рис. 2. Зависимость времени корреляции спино-волнового зонда  $\tau_c$  от состава смеси ПП-ПЭВП при смешении в расплаве (1) и смешении методом УДВ (2).

получаем для ПП  $\alpha_{\text{зф}}^{\text{ПП}} = \alpha_{\text{уп}}^{\text{ПП}} \gamma_{\text{ПП}}$ . По характеру зависимости  $\alpha_{\text{зф}}^{\text{ПП}}(c_{\text{ПП}})$  можно судить, что сначала, по мере добавления ПЭВП в матрицу ПП вплоть до 20 мас. %, доля упорядоченных звеньев ПП растет, а затем резко падает и становится ниже, чем следовало бы ожидать, исходя из соотношения компонентов при их независимой кристаллизации.

Таким образом, ПЭВП в количествах менее 20 мас. % упорядочивает кристаллические области ПП, а при большем содержании делает их менее плотными. Аналогичный вывод был сделан ранее для смесей ПП с этилен-пропиленовым эластомером [9]. Кроме того, смешение при интенсивных сдвиговых деформациях, реализуемых при УДВ, приводит к большей доле упорядоченных звеньев ПП (рис. 1б, кривая 2) по сравнению со смешением в расплаве во всей концентрационной области (рис. 1б, кривая 1).

Свойства частично кристаллических полимеров существенным образом определяются структурой аморфных областей, которую в настоящей работе исследовали методом спинового зонда. Молекулы последнего локализуются в неупорядоченных областях, как внутри, так и вне сферолитов.

Из рис. 2 видно, что с уменьшением содержания ПП в смеси время корреляции  $\tau_c$  падает, т.е. аморфные области становятся более рыхлыми. При этом вид кривых  $\tau_c(c_{\text{ПП}})$  существенно зависит от метода смешения. В случае УДВ (рис. 2, кривая 2)

$\tau_c$  линейно падает с уменьшением содержания ПП, и это падение можно описать уравнением

$$\tau_c = \tau_{c1} \frac{\phi}{100} + \tau_{c2} \frac{1-\phi}{100}, \quad (1)$$

где  $\phi$  – массовая доля ПП в смеси;  $\tau_{c1}$ ,  $\tau_{c2}$  – времена корреляции ПП и ПЭВП соответственно.

При смешении в расплаве (рис. 2, кривая 1) абсолютные значения  $\tau_c$  во всей области концентраций ниже, чем в случае УДВ, причем сначала, при уменьшении содержания ПП в смеси до 70 мас. %,  $\tau_c$  резко падает, а затем меняется незначительно. Тот факт, что значения  $\tau_c$  при использовании УДВ выше, чем при смешении в расплаве, свидетельствует о более плотной упаковке аморфных областей в первом случае. Это обусловлено формированием ориентированной структуры в процессе УДВ.

В работе [10] методом РСА была исследована структура индивидуальных ПП и ПЭВП после УДВ. Оказалось, что в результате такого воздействия образуется ориентированный расплав. Наложение интенсивных сдвиговых полей в момент кристаллизации такого ориентированного расплава приводит к его разрушению и образованию мелкодисперсного порошка, частицы которого имеют анизометрическую форму. Сохранение ориентации в каждой из частиц способствует тому, что  $T_{\text{пп}}$  порошка повышается по сравнению с  $T_{\text{пп}}$  исходных полимеров, до 140°C и 172°C для ПЭВП и ПП соответственно. Видимо, в результате такого сложного термомеханического воздействия имеет место кристаллизация расплава с образованием кристаллитов по крайней мере двух типов. Это предположение подтверждает эксперимент по отжигу ПП-порошка при температуре плавления исходного необработанного полимера (165°C). При отжиге происходит своего рода фракционирование кристаллитов по степени совершенства: сильнодефектные кристаллиты плавятся при 165°C и образуют матрицу, в которой распределяются кристаллиты с более совершенной структурной организацией, имеющие по данным ДСК [4]  $T_{\text{пп}} = 182^\circ\text{C}$ .

Таким образом, структурная картина, реализуемая при УДВ, является сложной даже для индивидуального ПП. Тем более сложно интерпретировать структурную организацию смесей ПП-ПЭВП. Однако следует ожидать существенного влияния ориентации макромолекул на механические характеристики смесей. С повышением температуры прессования различие в свойствах образцов, полученных смешением в расплаве и при УДВ, должно уменьшаться [4]. Поэтому для сохранения ориентированной структуры, близкой к насcentной, порошки прессовали при 165°C, а затем для сравнения – при 200°C.

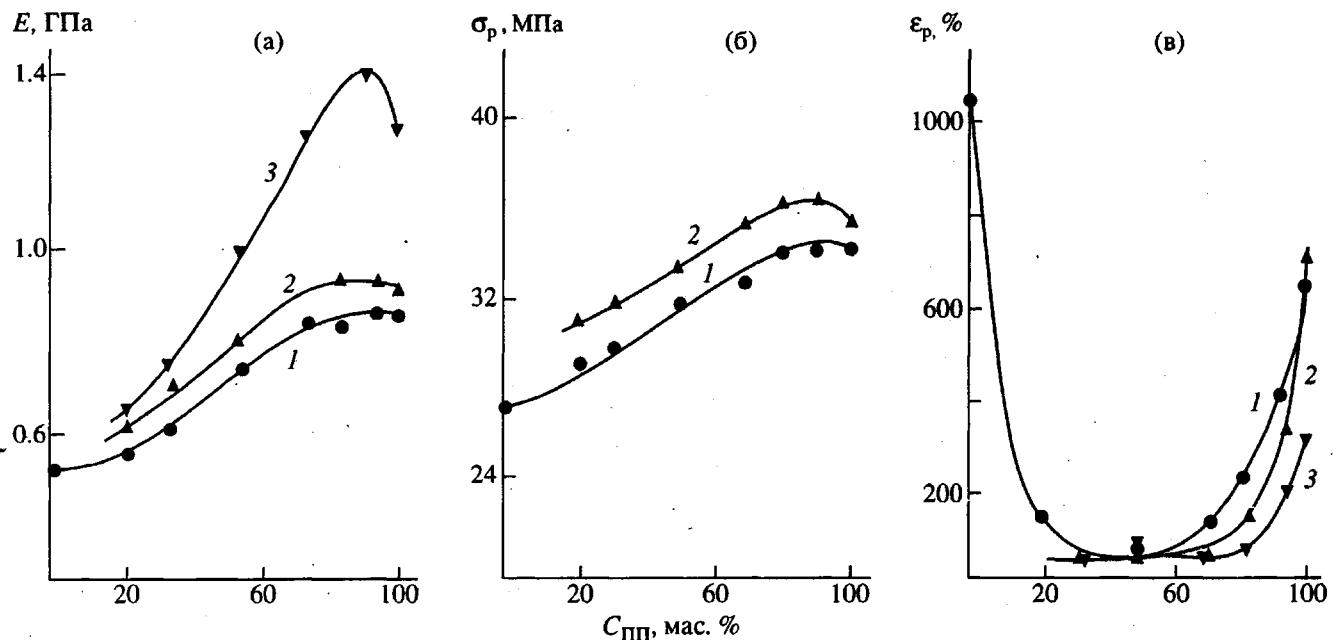


Рис. 3. Зависимость модуля упругости  $E$  (а), а также предельных величин прочности  $\sigma_p$  (б) и удлинения  $\varepsilon_p$  (в) от состава смесей, приготовленных в расплаве (1) и методом УДВ (2, 3). Пленки получены при 200 (1, 2) и 165°C (3).

На рис. 3 представлены зависимости  $E$ ,  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  от состава смесей, полученных различными способами. Видно, что величина  $E$  достигает максимума при содержании ПП порядка 80 мас. %, и она выше аддитивного значения  $E_{ad}$  при содержании ПП в смеси больше 60 мас. %, независимо от способа смешения и температуры прессования пленок. При этом чем выше интенсивность сдвиговых воздействий при смешении и ниже температура прессования, тем больше отклонение  $E$  от  $E_{ad}$ , особенно в области составов с избытком ПП. Это коррелирует с зависимостью  $\tau_c(c)$  и подтверждает вывод об упорядочении структуры аморфных областей в указанной области концентраций.

Следовательно, при добавлении ПЭВП в матрицу ПП даже при смешении в расплаве изменяется структура межкристаллитных областей. Вероятно, в смесях с избытком ПП существует интенсивное взаимодействие между компонентами. При этом главная роль в реализации зацеплений разнородных молекул принадлежит ПЭВП. Аналогичный вывод был сделан при исследовании ориентационной вытяжки смесей ПП–ПЭВП [8]. Интенсивные сдвиговые деформации при УДВ еще больше усиливают влияние ПЭВП на формирование более упорядоченной структуры ПП-матрицы, и только с повышением температуры прессования до 200°C разница в модулях упругости смесей, полученных различными способами, нивелируется.

Аналогичная картина наблюдается и для зависимости предельной прочности  $\sigma_p$  от состава (рис. 3б):  $\sigma_p$  смесей, полученных при УДВ, выше, чем у смесей, приготовленных в расплаве, и при всех способах смешения  $\sigma_p$  превышает соответствующую аддитивную величину в области составов с избытком ПП.

Характер разрушения пленок также зависит от способа смешения и от состава смеси (рис. 3в). Образцы, полученные из порошка, разрушаются более хрупко, что связано с сохранением ориентированной структуры компонентов смеси. Для образцов, полученных смешением в расплаве, хрупкое разрушение наблюдается при соотношении компонентов порядка 1 : 1, где их взаимодействие является наиболее слабым.

Таким образом, при УДВ происходит образование более гомогенной, чем при смешении в расплаве структуры смесей ПП–ПЭВП. Это приводит к росту модуля упругости и предельного значения прочности, что обусловлено более плотной упаковкой межкристаллитных областей, связанный с ориентацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Вильяма и Мэри Грив.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymer Blends / Ed. by Paul D., Newman S. New York: Acad. Press, 1978.

2. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 529.
3. Купцов С.А., Жорин В.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 150.
4. Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Куняниц М.И., Прут Э.В., Ениколов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 32. № 4. С. 766.
5. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972.
6. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
7. Анциферова Л.М., Вассерман А.М., Иванова А.И., Лившиц В.А., Наземец И.С. Атлас спектров. М.: Наука, 1977.
8. Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Крючков А.Н., Куняниц М.И., Прут Э.В. // Механика композит. материалов. 1988. № 4. С. 609.
9. Onogi S., Asada T., Tanaka A. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 171.
10. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 262.

## The Effect of Blending Conditions on the Structure and Properties of Polypropylene-HDPE Blends

N. A. Erina, S. G. Karpova, O. A. Ledneva, L. V. Kompaniets, A. A. Popov, and E. V. Prut

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – The structure of intercrystallite domains in PP-HDPE blends of various composition was studied as dependent on the conditions of mixing. The elastic-strain mixing was found to lead to a more compact packing of the amorphous domains, as compared to the mixing in melt. This results in higher elastic modulus and ultimate strength, the effect being most pronounced in the blends with excess PP.