

УДК 541.64:539.3

## ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА МОДУЛЯ УПРУГОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕН-ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2000 г. Н. А. Ерина, Э. В. Прут

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 09.03.99 г.  
Принята в печать 02.08.99 г.

Изучено влияние условий получения образцов на модуль упругости изотактического ПП, ПЭВП и смесей, приготовленных путем диспергирования компонентов при экструзионном смешивании в расплаве. С увеличением скорости охлаждения модуль упругости неупорядоченных областей индивидуального ПЭВП возрастает, а ПП практически не изменяется. Сделана попытка описания явления синергизма модуля упругости в смесях с избытком ПП путем учета взаимного влияния компонентов при их кристаллизации. Показано, что рост модуля упругости обусловлен упрочнением межкристаллитных мостиков как в самой ПП-фазе, так и в межфазной области за счет остаточных напряжений, возникающих в системе из-за разности модулей упругости и коэффициентов термического расширения компонентов в условиях быстрой кристаллизации смеси.

Расчет модуля упругости  $E$  полимерных смесей по значениям модулей образующих компонентов или фаз является достаточно старой проблемой, которая, тем не менее, до сих пор остается актуальной [1]. Обычно такой расчет проводится для гетерогенных материалов в рамках моделей, основанных на вариационном анализе, определяющем предельные значения упругих констант, и нахождении конкретных значений этих констант при определенном напряженном или деформированном состоянии одного из компонентов (фаз) [2].

Предельные значения упругих констант для изотропной бинарной композиции определяются в следующей форме:

$$E_{\min} \leq E \leq E_{\max} \quad (1)$$

$$\frac{1}{E_{\min}} = \frac{\Phi_1}{E_1} + \frac{\Phi_2}{E_2} \quad (1a)$$

$$E_{\max} = E_1 \Phi_1 + E_2 \Phi_2, \quad (1b)$$

где  $E_1, E_2, \Phi_1, \Phi_2$  – модули упругости и объемные доли компонентов 1 и 2;  $E$  – модуль упругости композиции. Верхний предел  $E_{\max}$  в терминах механических моделей соответствует параллельной, а нижний предел  $E_{\min}$  – последовательной комбинации элементов с модулями упругости, равными модулям упругости компонентов или фаз.

При выводе данных уравнений учитывались только свойства и содержание компонентов и не

делалось никаких предположений о характере их взаимного распределения и взаимодействия.

Формальный учет структурных особенностей позволил получить ряд уравнений, на основании которых были сделаны попытки описания экспериментальных результатов [3–5]. Однако оказалось, что они применимы только в узком диапазоне соотношения компонентов [6].

В настоящей работе исследовано влияние условий получения образцов на модуль упругости ПП, ПЭВП и их смесей, приготовленных путем диспергирования компонентов при экструзионном смешивании в расплаве.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Механические смеси с соотношением компонентов ПП : ПЭВП = 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 50 : 50, 20 : 80, 10 : 90 и 0 : 100 мас. % получали в расплаве при 200°C в одношnekовом экструдере (отношение длины шнека к его диаметру равно 20) при скорости вращения шнека 100 об/мин. Для даль-

нейшего сопоставления с поведением компонентов в смесях индивидуальные ПП и ПЭВП подвергали такой же обработке в экструдере.

Для проведения физико-механических исследований из экструдатов получали изотропные пластины методом прессования ( $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 10 \text{ МПа}$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ ), которые затем охлаждали с различной скоростью 2, 20, 120 град/мин.

Из пластин вырезали образцы в форме двусторонней лопатки с размерами рабочей части  $35 \times 5 \times 0.3 \text{ мм}$ . Механические испытания проводили при растяжении при комнатной температуре на испытательной машине "Инстрон 1122". Из наклона начального участка диаграмм напряжение – деформация вычисляли  $E$ . Результаты усредняли по семи измерениям.

Хорошее разрешение пиков плавления позволило с помощью метода ДСК на приборе фирмы "Du Pont" определить  $T_{\text{пл}}$  и  $\chi$  каждого из компонентов смеси путем отнесения их теплот плавления в реальных системах к теплотам плавления полностью кристаллических ПЭВП и ПП. Скорость изменения температуры при нагревании составляла 20 град/мин. Температурную шкалу калибровали по индии; навеска образца 5–7 мг. Каждое значение  $T_{\text{пл}}$  и  $\chi$  усредняли по четырем измерениям.

Для анализа морфологической структуры поверхности разрушения полимерных смесей использовали сканирующий электронный микроскоп "JSM-35C Jeol". Образцы готовили методом низкотемпературного скола в жидким азоте. С целью повышения качества изображения и улучшения стекания заряда на поверхность исследуемых образцов напыляли слой золота толщиной 100–300 Å.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализируем вначале применимость формул (1) к вычислению  $E$  индивидуальных частично кристаллических ПП и ПЭВП. Такие полимеры рассматривают как гетерогенные системы, состоящие из упорядоченных и неупорядоченных областей [7].

Если относительное содержание кристаллических областей (степень кристалличности  $\chi$ ) равно объемной доле фазы  $\Phi_1$ , т.е.  $\Phi_1 = \chi$ , тогда относительное содержание неупорядоченных областей  $\Phi_2 = 1 - \chi$ . Обозначив  $E_1 = E_k$  (модуль упругости кристаллитов) и  $E_2 = E_a$  (модуль упругости

аморфных областей), получим, согласно формуле (1), для модели последовательного соединения

$$\frac{1}{E} = \frac{\chi}{E_k} + \frac{1-\chi}{E_a} \quad (2a)$$

и для модели параллельного соединения

$$E = E_k\chi + E_a(1-\chi) \quad (2b)$$

Для изотропных образцов средний модуль упругости кристаллических областей можно определить как

$$E_k \approx \frac{E_{\parallel} + 2E_{\perp}}{2}, \quad (3)$$

где  $E_{\parallel}$  и  $E_{\perp}$  – модули упругости кристаллитов в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси полимерной цепи соответственно.

Модули упругости кристаллитов ПП и ПЭВП достаточно хорошо измерены. Так, для ПП  $E_{\parallel} = 34$ ,  $E_{\perp} = 3.1 \text{ ГПа}$ , а для ПЭВП  $E_{\parallel} = 235$ ,  $E_{\perp} = 5.2 \text{ ГПа}$  [8]. Тогда, согласно формуле (3),  $E_k = 13.4 \text{ ГПа}$  для ПП и  $81.8 \text{ ГПа}$  для ПЭВП. Степень кристалличности  $\chi$  для ПП варьируется в диапазоне 0,5–0,6, а для ПЭВП – в интервале 0,6–0,7. Видно, что формула (2b) действительна только при  $E > E_k\chi$ , т.е. если  $E > 6.7 \text{ ГПа}$  для ПП и  $E > 40.9 \text{ ГПа}$  для ПЭВП. Для изотропных ПП и ПЭВП реальный модуль упругости, измеренный в условиях обычного эксперимента (при комнатной температуре и при средних скоростях деформирования), не превышает 1,5 ГПа. Следовательно, оценка  $E$  по формуле (2b) не представляется возможной.

Современные представления о строении частично кристаллических полимеров предполагают, что размер, количество и степень дефектности образующихся сферолитов, соотношение аморфной и кристаллической фаз сильно зависят от условий кристаллизации. Основными параметрами, влияющими на формирующуюся морфологию и, в конечном итоге, на механические свойства, в том числе и на жесткость (модуль упругости) системы, являются температура кристаллизации, скорость охлаждения, направление и напряжение ориентации, а также последующий отжиг [9]. Действительно, из табл. 1 видно, что с увеличением скорости охлаждения расплава при проведении кристаллизации в неизотермическом режиме значение  $E$  падает как для индивидуальных ПП и ПЭВП, так и для их смесей.

Очевидно, для сопоставления экспериментальных значений  $E$  с расчетными помимо  $E_k$  не-

обходимо также знать и  $E_a$ . В соответствии с уравнением (2а)  $E_a$  можно определить как

$$E_a = \frac{1 - \chi}{\frac{1}{E} - \frac{\chi}{E_k}} \quad (4)$$

Для полиолефинов  $\frac{\chi}{E_k} \ll \frac{1}{E}$ , поэтому  $E_a$  можно оценить по упрощенному соотношению

$$E_a = (1 - \chi)E \quad (4a)$$

В табл. 2 приведены значения  $E_a$  вычисленные по формуле (4а), наряду с величинами степени кристалличности  $\chi$  и температурами плавления  $T_{пл}$  индивидуальных ПП и ПЭВП, закристаллизованных при скорости охлаждения 2, 20 и 120 град/мин.

Видно, что с увеличением скорости охлаждения значения  $E_a$ ,  $\chi$  и  $T_{пл}$  изменяются различным образом для ПП и ПЭВП. Для ПП  $\chi$  и  $T_{пл}$  остаются практически постоянными в исследуемом диапазоне скоростей охлаждения. При этом  $E_a$  ПП имеет слабую тенденцию к снижению с ростом скорости охлаждения. Однако, учитывая гораздо более сильное снижение общего модуля упругости ПП с увеличением скорости охлаждения, можно сделать вывод о том, что изменение условий кристаллизации в большей степени оказывается на модуле упругости кристаллических областей  $E_k$  ПП. Как известно, кристаллическая фаза ПП представляет собой совокупность кристаллитов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций, соотношение между которыми в большой степени определяется условиями кристаллизации [10]. При высоких температурах кристаллизации и медленном охлаждении образуются более совершенные и высокоплавкие кристаллиты  $\alpha$ -модификации. Повышение скорости охлаждения, когда кристаллизация проходит в неравновесных условиях, приводит к увеличению доли низкоплавких кристаллитов  $\beta$ -гексагональной формы, обусловливающих снижение модуля упругости кристаллических областей  $E_k$  и, в конечном итоге, общего модуля упругости  $E$ .

Иная картина наблюдается для ПЭВП, для которого  $\chi$  и  $T_{пл}$  значительно снижаются с ростом скорости охлаждения. Падение  $T_{пл}$ , очевидно, связано с существенным уменьшением размеров кристаллитов согласно известному уравнению Томпсона [11]

$$T_{пл} = T_{пл}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_{пл} l}\right),$$

Таблица 1. Влияние скорости охлаждения расплава на модуль упругости ПП, ПЭВП и их смесей

Состав смеси ПП : ПЭВП, мас. %	Значения $E$ (МПа) при скорости охлаждения расплава, град/мин		
	2	20	120
100 : 0	1037	947	921
90 : 10	1016	1005	996
80 : 20	976	1062	1025
50 : 50	928	915	887
20 : 80	874	842	802
10 : 90	852	829	792
0 : 100	850	821	775

Таблица 2. Влияние скорости охлаждения на степень кристалличности  $\chi$ , температуру плавления  $T_{пл}$  и модуль упругости аморфной фазы  $E_a$  индивидуальных ПП и ПЭВП

Скорость охлаждения, град/мин	$\chi, \%$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{МПа}$	$\chi, \%$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{МПа}$
2	59	165.7	418	72	140.0	238
20	56	165.9	416	68	139.0	261
120	56	165.5	405	61	134.8	300

где  $T_{пл}$  – температура плавления кристаллита толщиной  $l$ ,  $T_{пл}^0$  – равновесная температура плавления бесконечного кристалла,  $\sigma_e$  – свободная поверхностная энергия базовой плоскости,  $\Delta H_{пл}$  – энталпия плавления кристалла толщиной  $l$  на единицу объема.

Кроме того, в отличие от ПП с увеличением скорости охлаждения наблюдается рост модуля аморфной фазы ПЭ, что может быть связано как с увеличением ее доли (падение степени кристалличности), так и с какой-либо структурной реорганизацией аморфных прослоек в межкристаллитном и межламеллярном пространствах.

При переходе к рассмотрению механических смесей ПП и ПЭВП следует еще раз подчеркнуть, что описание упругих констант полимерной смеси усложняется, если оба компонента являются частично кристаллическими, поскольку в преде-

**Таблица 3.** Зависимость приращения модуля упругости  $\Delta E$  для смесей различного состава при различных режимах охлаждения

Состав смеси ПП : ПЭВП, мас. %	Значения $\Delta E$ (МПа) при скорости охлаждения расплава, град/мин		
	2	20	120
90 : 10	-3	71	89
80 : 20	-15	140	132
50 : 50	-23	31	40
20 : 80	-13	-4	-1
10 : 90	-18	-5	-3

ле смесь нужно рассматривать как четырехфазную систему. Кроме того, чувствительность модуля каждого из компонентов к изменению скорости охлаждения расплава должна повлиять и на величину  $E$  смеси. Дополнительными факторами, определяющими структурные особенности и конечные свойства системы, являются соотношение вязкостей компонентов и состав смеси.

Согласно теоретическим расчетам, наилучшее диспергирование компонентов достигается при соотношении вязкостей матрицы и капли (дисперской фазы), близком к единице [12]. С учетом конструкционных особенностей имеющегося оборудования были выбраны условия смешения, позволяющие приблизиться к данному критерию.

Что касается изменения макросвойств смеси от ее состава, то обычно такие зависимости носят сложный характер. В частности, изменение  $E$  смеси при варьировании соотношения компонентов, как правило, не подчиняется линейному закону совсем, либо подчиняется ему в очень узкой области соотношения компонентов. Так, в работах [13–16] при различных вариантах смешения ПП с ПЭВП наблюдали как положительное, так и отрицательное отклонение  $E$  от аддитивности.

Из наших экспериментальных данных видно (табл. 1), что при определенном соотношении компонентов и быстром охлаждении расплава величина  $E$  композиции превосходит модули упругости индивидуальных компонентов, т.е. наблюдается так называемый эффект синергизма, когда добавление одного компонента усиливает какое-либо свойство другого.

Попытаться объяснить данный эффект можно, например предполагая наличие какого-то взаимодействия компонентов при их смешении и дальнейшей кристаллизации. При этом, очевидно, должна формироваться структура смеси, отличная от той, которая бы получилась при независимой кристаллизации компонентов.

При смешении несовместимых полимеров, каковыми являются ПП и ПЭВП, несомненно существенными факторами, определяющими свойства смеси, будут являться глубина и строение межфазной области, если таковая вообще будет формироваться. Это особенно важно для контроля механических характеристик, в частности напряжения, которое должно передаваться между фазами при нагружении материала.

Предполагая наличие какого-либо взаимного влияния компонентов, запишем формулу для  $E$  смеси в следующей форме:

$$E_{\text{см}} = E_1\phi + E_2(1 - \phi) + \Delta E, \quad (5)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – модули упругости индивидуальных ПП и ПЭВП, знак приращения модуля  $\Delta E$  свидетельствует о наличии или отсутствии межкомпонентного взаимодействия.

Используя данные табл. 1, по уравнению (5) можно вычислить  $\Delta E$ , значения которых приведены в табл. 3. Видно, что при медленном охлаждении расплава значения  $\Delta E$  отрицательны для смесей всех составов, что указывает на отсутствие всякого межкомпонентного взаимодействия при проведении кристаллизации в таких условиях.

Для быстро закристаллизованных смесей с избытком ПП и вплоть до области, соответствующей инверсии фаз, получаем положительное отклонение  $E$  от линейного закона. При этом для смеси ПП : ПЭВП = 80 : 20 наблюдается наибольшее значение  $\Delta E$ , и оно сопоставимо с вкладом в общий модуль системы модуля ПЭ-фазы:  $E_2(1 - \phi) \sim 160$  МПа.

По нашему мнению, увеличение  $E$  смесей, в которых ПП является матрицей, по сравнению с  $E$  наиболее жесткого компонента может быть обусловлено следующими причинами: ростом модуля каждого или одного из компонентов после их смешения и взаимной кристаллизации; усилиением роли межфазной области, а также совместным влиянием обаих факторов.

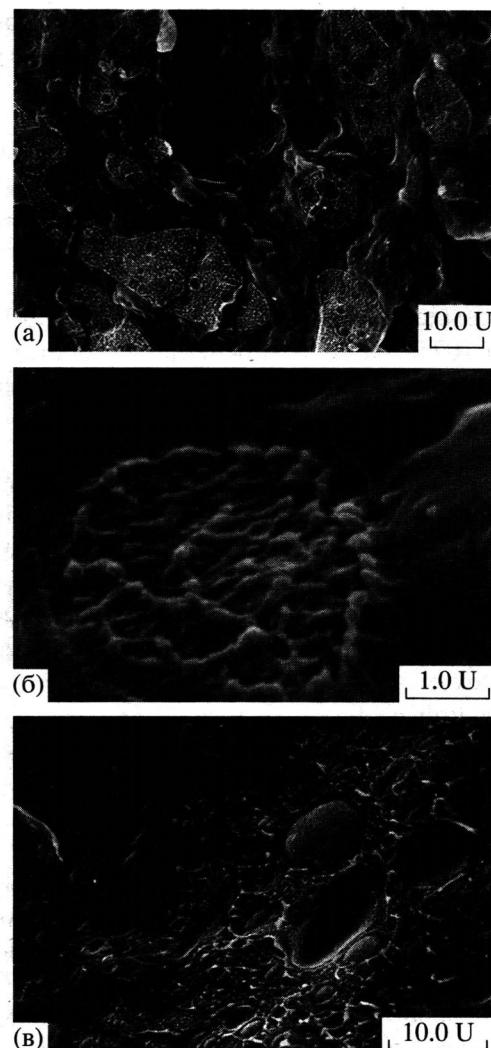
На рис. 1 представлены микрофотографии низкотемпературных сколов полученных в данной работе образцов смесей идентичного состава (ПП : ПЭ = 80 : 20), но закристаллизованных из расплава при различных скоростях охлаждения. Из рис. 1а видно, что после кристаллизации смеси в условиях быстрого охлаждения плоскость разрушения проходит и по материалу матрицы, и по материалу диспергированных частиц, не огибая их контуров. Это свидетельствует о достаточно эффективном взаимодействии компонентов, возникающем при смещении и сохраняющемся при таких условиях кристаллизации. В качестве дополнительного аргумента в пользу данного утверждения служит микрофотография отдельной частицы ПЭ, сделанная при гораздо более сильном увеличении (рис. 1б). Достаточно хорошо видна связь диспергированной частицы с ПП-матрицей.

Заслуживает внимания еще одна интересная морфологическая особенность, наблюдаемая только в смесях с избытком ПП. Видно, что диспергированные частицы ПЭ как компонента с меньшей вязкостью окклюдируют часть матричного полимера, т.е. ПП (рис. 1а). Таким образом, резко увеличивается поверхность контакта между компонентами по сравнению с их объемным содержанием. Подобная морфология является типичной для ударопрочных пластиков.

Совершенно иная картина наблюдается для медленно охлажденной смеси (рис. 1в). В этом случае плоскость разрушения проходит по межфазной границе, т.е. компоненты успевают за кристаллизоваться независимо и какая-либо межкомпонентная связь утрачивается, даже если она и возникла при смещении в расплаве.

Взаимопроникновение расплавов ПЭ и ПП через межфазную границу наблюдали многие авторы. Так, в работе [17] проводили исследования межфазной области в пакетах послойносложенных тонких пленок ПП и ПЭВП, нагретых затем до разных температур. Оказалось, что в зависимости от температуры расплава и времени нагревания ПЭ диффундировал в ПП-фазу на расстояния до 300 мкм, в то время как проникновение ПП в ПЭ могло быть большим или меньшим в зависимости от индекса расплава полимеров.

Наличие или отсутствие эффективной межкомпонентной связи в уже закристаллизованных смесях ПП-ПЭВП, с нашей точки зрения, кроется в интересной особенности, присущей кристаллизации именно этой пары полимеров. Так, несмотря на значительную разницу в  $T_{\text{пп}}$  ПП и ПЭВП (165 и 135°C), кристаллизуются они практи-



**Рис. 1.** Микрофотографии низкотемпературных сколов образцов смеси ПП : ПЭВП = 80 : 20, закристаллизованной при скорости охлаждения расплава 120 (а, б) и 2 град/мин (в).

тически в одной температурной области (~120°C). Это является причиной того, что довольно незначительные изменения режима кристаллизации (скорости охлаждения или  $T_{\text{кр}}$ ) существенно скаживаются не только на кинетике, но даже на последовательности кристаллизации компонентов смеси из расплава и на формирующейся в результате этого морфологической структуре [18].

При медленном охлаждении или при высоких температурах в условиях изотермической кристаллизации первым кристаллизуется ПП, а затем ПЭВП. Однако весьма интересным обстоятельством, отмеченным многими авторами, является тот факт, что при очень быстром охлаждении

расплава смеси ПП–ПЭВП компоненты кристаллизуются одновременно, а на термограмме регистрируется один экзотермический пик [19].

Следует особо отметить, что явление синергизма  $E$  никогда не наблюдалось в системе, где матрицей является тоже ПП, а дисперсной фазой – разветвленный ПЭ (ПЭНП). Видимо, важное обстоятельство здесь – существенное отличие в температурах кристаллизации ПП и ПЭНП (120 и 107°C) и невозможность осуществления в связи с этим их одновременной кристаллизации даже при большой скорости охлаждения.

Таким образом, при быстром охлаждении и одновременной кристаллизации компонентов структура, возникшая в результате взаимодиффузии расплавов ПП и ПЭВП (о чем говорилось выше), успевает зафиксироваться, а высокая вязкость и большие времена релаксации макромолекул в кристаллизующейся смеси делают систему стабильной во времени из-за формирования достаточно эффективного взаимодействия компонентов в так называемой переходной зоне, возникающей в области межфазного контакта.

Современные представления о строении переходных зон и общие принципы их формирования в любых гетерогенных, в том числе полимерных системах, подробно изложены в работах [20, 21]. Исследование структуры переходной зоны и ее толщины (протяженности) является достаточно сложной задачей. Однако достоверной толщиной межфазного слоя, измеренного в закристаллизованных смесях ПП–ПЭВП методом фазово-контрастной микроскопии, считают величину 15–28 Å [17].

Перейдем теперь к обсуждению вопроса о том, почему максимум на зависимости  $E$  от состава в смесях ПП–ПЭВП наблюдается в определенной концентрационной области, а именно в смесях с избытком ПП.

Проведенный анализ кинетики взаимной кристаллизации позволил сделать важное заключение о том, что ПЭВП является сильным нуклеирующим агентом по отношению к ПП. Как показали электронно-микроскопические исследования, средний диаметр сферолитов ПЭВП составляет менее 10 мкм, а сферолитов ПП – 100 мкм и выше. Было показано, что ПЭ даже при небольшом содержании в смеси приводит к заметному снижению размеров, образующихся при кристаллизации сферолитов

ПП и увеличению доли межсферолитных и межламеллярных проходных цепей в самой ПП-фазе. В свою очередь ПП, будучи дисперсной фазой, не влияет на размеры сферолитов ПЭ-матрицы при ее кристаллизации [14].

Однако очевидно, что вклад в превышение модуля системы над аддитивной величиной могут дать только цепи, находящиеся в некотором упорядоченном или ориентированном состоянии.

Ранее в работе [22] с помощью ЭПР-спектроскопии методом парамагнитного зонда были исследованы межкристаллитные аморфные области компонентов в смесях ПП–ПЭВП, полученных при различных способах смешения. Было показано, что даже в изотропных смесях после смешения в расплаве доля упорядоченных цепей в аморфной фазе ПП возрастает при добавлении к нему от 10 до 20 мас. % ПЭВП.

С нашей точки зрения, причиной появления упорядоченных проходных макромолекул, как в ПП-фазе, так и в межфазной области, очевидно, принадлежащих обоим компонентам и образующих сетку межмолекулярных зацеплений, могут быть остаточные напряжения  $\sigma^*$ , возникающие в системе из-за разности модулей упругости и коэффициентов объемного термического расширения (сжатия)  $\alpha$  компонентов в момент их одновременной кристаллизации при быстром охлаждении системы.

Для каждого из компонентов смеси можно записать

$$\sigma_{\text{ПП}}^* = E_{\text{ПП}}(\varepsilon - \varepsilon_{\text{ПП}}), \quad \sigma_{\text{ПЭ}}^* = E_{\text{ПЭ}}(\varepsilon - \varepsilon_{\text{ПЭ}})$$

Здесь  $\varepsilon$  – относительная деформация смеси,  $\varepsilon_{\text{ПП}}$  и  $\varepsilon_{\text{ПЭ}}$  – относительные деформации индивидуальных компонентов (усадка при кристаллизации). При этом  $\varepsilon_{\text{ПП}} = \alpha_{\text{ПП}}\Delta T$  и  $\varepsilon_{\text{ПЭ}} = \alpha_{\text{ПЭ}}\Delta T$ , где  $\alpha_{\text{ПП}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г К}$ ,  $\alpha_{\text{ПЭ}} = 5.5 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г К}$  [23],  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  – разность между температурой расплава и комнатной температурой при охлаждении.

Из условия равновесия системы  $\sigma^* S_{\text{ПП}} + \sigma^* S_{\text{ПЭ}} = 0$  ( $S_{\text{ПП}}$  и  $S_{\text{ПЭ}}$  – площади поверхностей контакта компонентов) получим

$$\sigma_{\text{ПП}}^* = \frac{E_{\text{ПП}} E_{\text{ПЭ}} (\alpha_{\text{ПЭ}} - \alpha_{\text{ПП}}) \Delta T}{S_{\text{ПП}}} \quad (6a)$$

$$E_{\text{ПЭ}} + E_{\text{ПП}} \frac{S_{\text{ПП}}}{S_{\text{ПЭ}}}$$

$$\sigma_{\text{ПЭ}}^* = \frac{E_{\text{ПП}} E_{\text{ПЭ}} (\alpha_{\text{ПП}} - \alpha_{\text{ПЭ}}) \Delta T}{E_{\text{ПП}} + E_{\text{ПЭ}}} \quad (66)$$

Приблизительная оценка по уравнениям (6) остаточных напряжений, возникающих в межфазном слое при очень быстром охлаждении в случае эффективного межкомпонентного взаимодействия, когда  $S_{\text{ПП}} \approx S_{\text{ПЭ}}$ , дает величину порядка 10 МПа.

Таким образом, приведенные результаты позволяют предположить следующий механизм, объясняющий эффект синергизма  $E$  в механических смесях ПП-ПЭВП. Вклад в приращение модуля смесей с избытком ПП дает увеличение доли межсферолитных проходных цепей, возникающих в ПП-матрице при взаимной кристаллизации с ПЭВП. Далее проходные цепи как в ПП-матрице, так и в межфазной области, где они, очевидно, принадлежат уже обоим компонентам, частично разворачиваются и ориентируются за счет остаточных напряжений, накопленных в системе при резком охлаждении и медленно протекающих релаксационных процессах в кристаллизующихся смесях. Это, с нашей точки зрения, и обуславливает рост  $E$  именно в указанной области соотношения компонентов в условиях их наилучшего диспергирования и при данном режиме охлаждения.

Однако следует признать, что более корректной была бы оценка  $\Delta E$  с учетом модулей не изотропных, а ориентированных компонентов. Но для этого необходимо знать как степень ориентации, так и долю проходных цепей каждого из компонентов в межфазной области, что представляется довольно сложной задачей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюемана С. М.: Мир, 1981.
2. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
3. Budiausky B. // J. Comp. Mater. 1970. № 4. P. 286.
4. Kerner E.H. // Proc. Phys. Soc. 1956. V. 69. P. 808.
5. Van der Poel C. // Pheol. Acta. 1958. V. 1. P. 198.
6. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
8. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
9. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
10. Geil P.H. Polymer Single Crystals. New York: Wiley, 1963.
11. Wlochowicz A., Eder M. // Polymer. 1984. V. 25. P. 1268.
12. Chaffey C.E., Mason S.G. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. P. 254.
13. Noel O.F., Carley J.F. // Polym. Eng. Sci. 1975. № 5. P. 117.
14. Lovinger A.J., Williams M.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. P. 1703.
15. Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 963.
16. Teh J.W.; Rudin A., Keung J.C. // Advances in Polymer Technology. 1994. V. 13. № 1. P. 1.
17. Kryszewski M., Galeski A., Pakula T., Grebowicz J. // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 44. P. 85.
18. Martuscelli E., Pracella M., Avella M., Greco R., Ragosta G. // Makromol. Chem. 1980. B. 181. S. 957.
19. Ke B. // J. Polym. Sci. 1962. V. 61. P. 47.
20. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ: Теория и методы. Л.: Химия, 1981.
21. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1989.
22. Ерина Н.А., Карпова С.Г., Леднева О.А., Компаниец Л.В., Попов А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1398.
23. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

## Synergism of the Elastic Modulus of Poly(propylene)-High-Density Poly(ethylene) Blends

N. A. Erina and E. V. Prut

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

**Abstract**—Effects of the sample preparation conditions on the elastic modulus of polymers were studied for isotactic PP, HDPE, and a series of PP-HDPE blends obtained by dispersing components during their extrusion mixing in the melt, followed by cooling. As the cooling rate increases, the elastic modulus in disordered regions of the individual HDPE samples grows, while that of PP remains virtually unchanged. Variation of the elastic modulus in PP-rich compositions is explained in terms of the mutual synergistic influence of components in the course of their crystallization. It is shown that increase in the modulus is due to the formation of stronger intercrystallite links in the PP phase and in the interphase region. The strengthening is induced by residual stresses arising in the system under the rapid crystallization conditions as a result of a difference in the elastic moduli and thermal expansion coefficients between the blend components.