

СМЕСИ  
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539(2+3)

**ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ  
И ГРАНИЧНОГО СЛОЯ МЕЖДУ НИМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН–ПОЛИЭТИЛЕН  
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

© 2021 г. Б. Ф. Шклярук<sup>а</sup>, В. А. Герасин<sup>а</sup>, М. А. Гусева<sup>а,\*</sup>, В. В. Малетина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: guseva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 10.05.2021 г.

Методом экструзии в расплаве приготовлены смеси изотактического ПП и ПЭВП различного состава при двух режимах кристаллизации. Первая серия композиций получена быстрым охлаждением расплава ( $\approx 8000$  град/мин). Методами РСА и микроскопии установлено, что чистый ПП в данных условиях образует смектическую мезофазу. В отличие от него ПП-компонент в смесях кристаллизуется в виде моноклинных кристаллов  $\alpha$ -формы, объединенных в сферолиты диаметром  $\sim 4$ – $5$  мкм. ПЭ-компонент композиций имеет меньшую энтальпию плавления, чем у чистого ПЭ и уменьшается с ростом содержания ПП в системе. Это может быть обусловлено образованием межфазного слоя, где молекулы ПЭ и ПП перемешаны на молекулярном уровне. Оценка по теории Гелфанда показала, что толщина граничного слоя в композициях первой серии составляет около 30 нм. Вторая серия композиций получена медленным охлаждением расплава ( $\approx 2$  град/мин). Все образцы данной серии содержат крупные ( $\sim 80$ – $120$  мкм) радиальные сферолиты, но в смесях их размер несколько меньше, чем в чистом ПП. Энтальпия плавления ПЭ- и ПП-компонентов в смесях второй серии не зависит от состава и равна соответствующим значениям для чистых ПЭ и ПП. По-видимому, при медленном охлаждении расплава двух полиолефинов молекулы из межфазного слоя успевают переместиться в соответствующие домены и образуется обычная двухфазная система без “переходной” зоны. Благодаря развитой межфазной зоне в композициях первой серии фазы деформируются совместно, и эти материалы обладают хорошими деформационными свойствами. В композициях второй серии из-за отсутствия протяженного граничного слоя все механические показатели хуже, чем у чистых полимеров и смесей первой серии (“антагонистический эффект”).

DOI: 10.31857/S2308112021050138

ВВЕДЕНИЕ

Цель создания смесей на основе ПЭ и ПП – совмещение положительных качеств ПП (высокая прочность, теплостойкость и формоустойчивость) и ПЭ (высокая гибкость, ударная вязкость) в одном материале. Композициям, состоящим из ПЭ и ПП разного типа, посвящено множество статей. На наш взгляд, важнейшими из них являются два обзора [1, 2], охватывающие широкий круг публикаций по смесям ПЭ–ПП с 1959 по 2019 гг. Несмотря на значительное число работ, некоторые экспериментальные факты, относящиеся к системам ПЭ–ПП, до сих пор не получили четкого объяснения и остаются дискуссионными.

Так, некоторые авторы сообщают о “синергетическом эффекте” в композициях ПЭ–ПП, ко-

торый проявляется в увеличении модуля упругости или других механических характеристик на величину большую, чем предсказывает правило аддитивности [1–4]. Но для других пар ПЭ–ПП синергизма не обнаружили и даже наблюдали “антагонизм” (существенное уменьшение механических показателей смесей по сравнению с их значениями у исходных полимеров). Морфология и механические свойства композиций ПЭ–ПП зависят как от микроструктуры смешиваемых полимеров (разветвленность ПЭ, изотактичность ПП, длина цепей и т.п.), так и от методов получения смесей. В настоящее время остается неясным, при каких условиях в системах ПЭ–ПП будет происходить увеличение механических характеристик.

В твердом состоянии смеси на основе ПЭ и ПП относятся к термодинамически несовмести-

Таблица 1. Характеристики исходных полимеров

Полимер	Марка	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Вязкость $\eta$ , Па с (при 190°C)	$M_v \times 10^{-3}$
ПЭВП*	277	0.950	3090	175
ПП**	H250 GP/2	0.910	1410	230

\* Производитель Общество с ограниченной ответственностью “Ставролен” и \*\* Научно-производственное предприятие “Нефтехимия”.

мым, так как при их совмещении любым способом (смешение через раствор, через расплав, полимеризация *in situ*) общая кристаллическая решетка не образуется. Поскольку ПЭ и ПП близки по химической природе, расплавы данных полимеров частично совместимы, и на границе раздела областей ПЭ и ПП формируется межфазный слой со смещением, близким к молекулярному. [5]. Следует ожидать, что если компоненты смеси кристаллизуются при одинаковой или близких температурах, при охлаждении расплава фазы не успеют разделиться полностью, что позволит улучшить контакт на межфазной границе и структурную однородность таких систем. В связи с этим для исследования были выбраны ПЭ и ПП, имеющие при скорости охлаждения 8 град/мин температуру кристаллизации 114 и 112°C соответственно. Условия переработки и охлаждения (соотношение между скоростью охлаждения и скоростью диффузии макромолекул) оказывают сильное влияние на морфологию и свойства композиций ПЭ–ПП. Данный аспект пока изучен недостаточно, и его изучение составляло одну из задач настоящей работы.

В изотропном состоянии морфология смесей ПЭ–ПП может быть двух типов в зависимости от соотношения компонентов [6]: при содержании второго полимера до  $\phi \approx 30\text{--}40\%$  – обычная дисперсия (домены округлой формы, имеющие размер несколько микрон, равномерно распределены в изотропной матрице); 2) при  $\phi \approx 40\text{--}60\%$  – система из двух непрерывных матриц. Используя особые приемы экструзии или ориентационной вытяжки, “капли” дисперсной фазы можно растянуть в несколько раз и превратить в волокна нанометрового диаметра [7]. Структурно-механические модели полимерных композиционных материалов предсказывают, что волокна с высоким фактором формы обладают гораздо большим усиливающим эффектом, чем изодиаметрические включения [8, 9].

Конечная цель данной работы – установить корреляцию между структурными параметрами и механическими свойствами ориентированных композиций ПЭ–ПП. Метод экструзии в расплаве позволяет получить смеси с любым соотношением компонентов, но некоторые из них разрушаются хрупко и не подходят для ориентацион-

ной вытяжки. В связи с этим исследования были начаты с приготовления смесей, имеющих структуру обычной дисперсии. В настоящей статье представлены результаты, полученные для изотропных композиций ПЭ–ПП.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

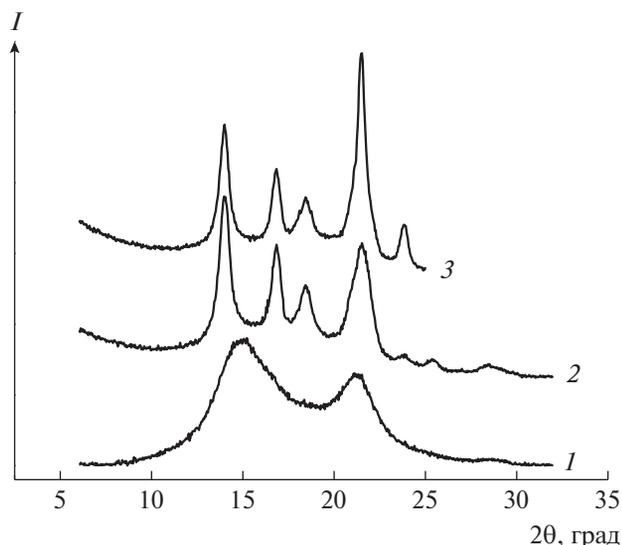
Для приготовления смесей использовали ПЭ высокой плотности и изотактический ПП, основные характеристики которых представлены в табл. 1.

Изучение механизма смешения высоковязких жидкостей показывает, что компоненты наиболее равномерно распределяются по объему смеси, если отношение вязкостей диспергируемой фазы и дисперсионной среды не превышает трех [10–12]. Для исследуемой нами пары полимеров  $\eta_{\text{ПЭ}}/\eta_{\text{ПП}} = 2.2$ . С ростом температуры смешения увеличивается подвижность макромолекул, что способствует взаимной диффузии компонентов и повышению структурной однородности системы. Кроме того, при высокой температуре начинается термическое окисление полимеров. Увеличение скорости вращения шнеков и времени смешения может вызвать снижение молекулярной массы смешиваемых полимеров.

В связи с этим при приготовлении композиций было начато с разработки способа экструзии, обеспечивающего качественное смешение при минимальной термо- и механодеструкции ПЭВП и ПП. Были выбраны следующие параметры смешения: температура смешения 190°C, скорость вращения шнеков 80 об/мин, время смешения 10 мин. В микроэкструдер “MiniLab НААКЕ Rheomex СТW5” сначала загружали более вязкий ПЭВП, постепенно добавляя к нему гранулы ПП. Экструзию проводили в атмосфере азота.

Из экструдатов методом горячего прессования при 190°C получали пленки диаметром 60 мм и толщиной 0.35 мм. Первую серию смесей готовили быстрой закалкой в ледяной воде (скорость охлаждения  $q \sim 8000$  град/мин), вторую – постепенным охлаждением в прессе со скоростью  $q = 2$  град/мин.

С помощью штампа из пленок вырубали двусторонние “лопатки” с размером рабочей части  $10 \times 3 \times 0.35$  мм. Приготовленные “лопатки” рас-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов серии 1: 1 – ПП; 2, 3 – композиция ПП–ПЭВП состава 95 : 5 (2) и 70 : 30 (3).

тягивали на разрывной машине “TIRAtest-2000” (ГДР) со скоростью 20 мм/мин до разрыва при комнатной температуре. В каждой серии испытывали 7–10 образцов и определяли усредненные механические характеристики: модуль упругости  $E$ , предел текучести  $\sigma_T$ , удлинение в пределе текучести  $\epsilon_T$ , прочность на разрыв  $\sigma_p$ , разрывное удлинение  $\epsilon_p$ .

Термодинамические параметры плавления и кристаллизации образцов с разной термической предысторией определяли на калориметре DTAS-30. Термограммы первого нагревания смесей и исходных полимеров с навеской 15–20 мг регистрировали в температурном диапазоне от 20 до 190°С со скоростью нагревания 8 град/мин. Погрешность при определении температуры и энтальпии составляет  $\pm 1^\circ$  и  $\pm 5\%$  соответственно.

Рентгенограммы в больших углах дифракции получали на дифрактометре DRON-3 (излучение  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 0.154$  нм). Микрофотографии прессованных пленок и деформированных “лопаток” получали в режиме “на прохождении” на оптическом микроскопе “Bresser Micro 5MP”.

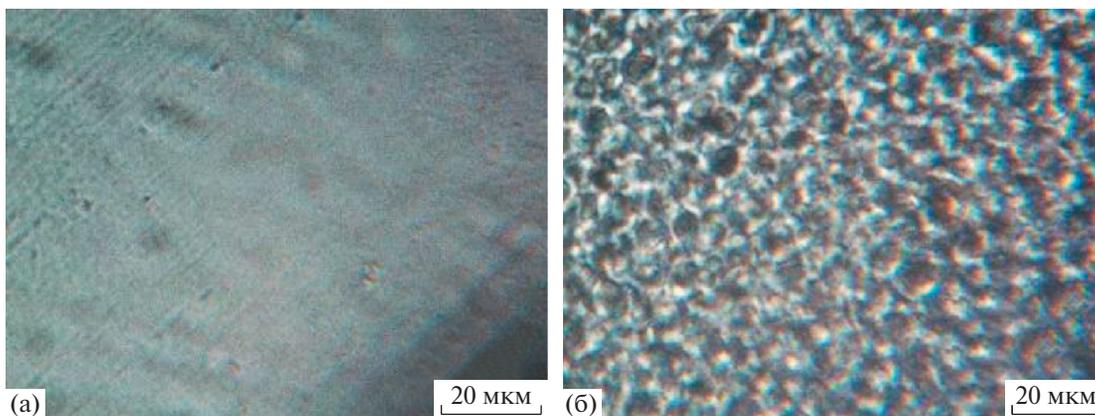
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кристаллическая структура смесей ПЭВП–ПП*

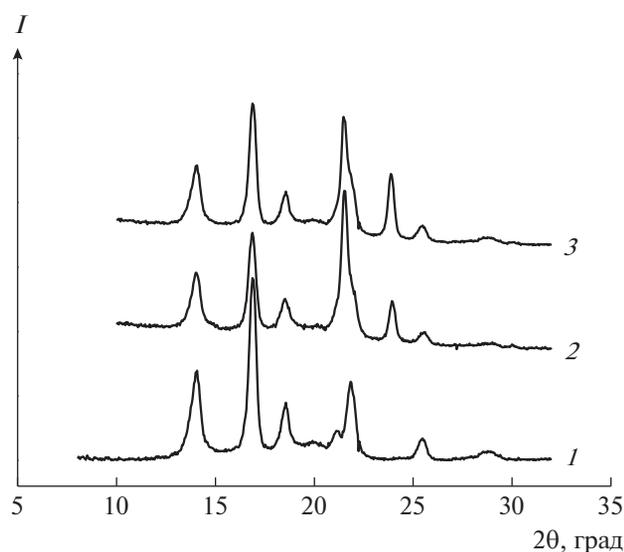
В публикации [13] было показано, что если расплав изотактического ПП в пресс-форме толщиной 100 мкм охлаждать со скоростью большей, чем 100 град/с, в нем образуется смектическая мезофаза. Два широких “размытых” максимума в области углов  $2\theta \approx 15^\circ$  и  $21^\circ$  на рентгенограмме (рис. 1) и отсутствие каких-либо кристаллических образований на микрофотографиях (рис. 2а) подтверждают, что чистый ПП серии 1 находится в мезоморфном состоянии. Изначально ожидали, что ПП-компонент в смесях серии 1 будет иметь такую же структуру. Тем не менее, на рентгенограммах композиций наблюдаются четко выраженные брэгговские пики при  $2\theta = 14.1^\circ, 16.9^\circ, 18.8^\circ$  и  $21.8^\circ$ , соответствующие рефлексам 110, 040, 130 и 111/041  $\alpha$ -модификации ПП. На микрофотографиях видны небольшие сферолиты ПП диаметром до 4–5 мкм (рис. 2б).

На рентгенограммах смесей серии 1 также имеются кристаллические рефлексы при  $2\theta = 21.5^\circ$  и  $23.9^\circ$ , отвечающие рассеянию от орторомбических кристаллов ПЭВП. Интенсивность этих максимумов возрастает с повышением содержания ПЭВП в смеси.

Данные РСА и микроскопии показывают, что при охлаждении со скоростью 2 град/мин ПП успевает закристаллизоваться в виде крупных (80–120 мкм) сферолитов, состоящих из моноклинных кристаллов  $\alpha$ -формы (рис. 3, 4). Добав-



**Рис. 2.** Оптические микрофотографии пленок серии 1: а – ПП, б – композиция ПП–ПЭВП состава 90 : 10.



**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов серии 2: 1 – ПП; 2, 3 – композиция ПП–ПЭВП состава 70 : 30, полученная экспериментально (2) и суммированием кривых (3).

ление ПЭВП приводит к тому, что размер сферолитов ПП несколько уменьшается, а их границы из-за контакта с “каплями” ПЭ становятся менее ровными (рис. 4б).

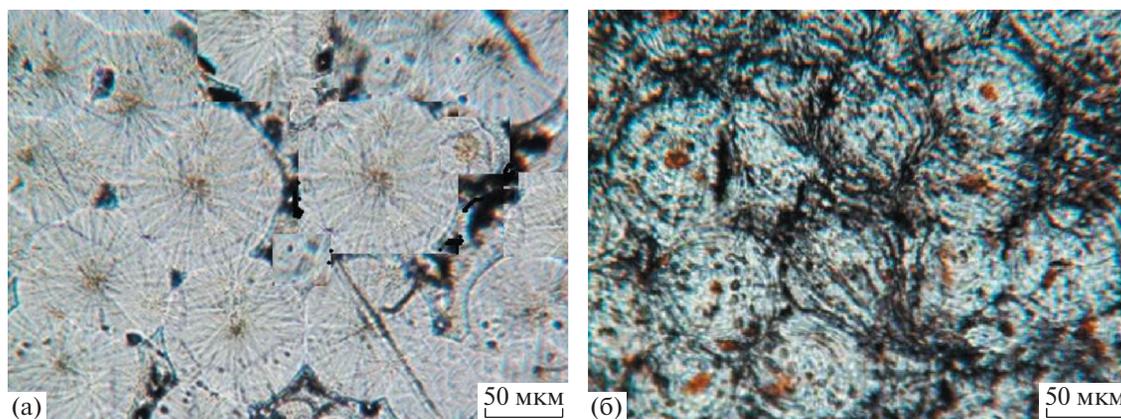
Было установлено, что рентгенограммы смесей серии 2, полученные экспериментально, практически совпадают с рентгенограммами, полученными алгебраическим сложением кривых рассеяния для чистых ПЭВП и ПП с учетом соответствующих объемных долей (рис. 3). Это свидетельствует о том, что композиции серии 2 представляют собой простые двухфазные дисперсии, а переходный слой между компонентами имеет очень маленькую толщину.

### *Термодинамические параметры плавления и кристаллизации смесей*

На кривых нагревания (рис. 5) композиций всех составов обеих серий наблюдаются два пика, отвечающих плавлению орторомбических кристаллов ПЭ при 132°C и моноклинных кристаллов ПП при 165°C. Одинарный экзотермический пик при 112°C на кривых охлаждения показывает, что интервалы кристаллизации ПП и ПЭВП перекрываются.

Для серии 1 было обнаружено, что энтальпия плавления ПЭВП в композиции с ПП значительно меньше, чем у чистого ПЭВП (рис. 6а). Особенно низкие значения энтальпии ПЭВП были зарегистрированы для смесей с его малым содержанием ( $\phi_{\text{ПЭ}} < 20\%$ ). Наоборот, энтальпия плавления ПП увеличивается с повышением концентрации ПЭВП в смеси (рис. 6). В композициях серии 2 энтальпии плавления обеих компонент практически не зависят от состава и равны соответствующим значениям для чистых полимеров (рис. 6б).

Согласно теории кристаллизации [14–16], она всегда начинается с образования первичных центров кристаллизации, которые могут быть гомогенными или гетерогенными. Чистый ПП без добавок имеет небольшое число собственных центров кристаллизации, но очень легко поддается воздействию различных нуклеирующих агентов [17–19]. В качестве нуклеаторов ПП могут выступать как неорганические наполнители (кварц, каолин, тальк, монтмориллонит), так и органические вещества (соли бензойной и стеариновой кислот, терефталевая кислота, производные сорбитола и т.д.). Как правило, введение нуклеаторов в изотактический ПП вызывает увеличение его температуры кристаллизации на 15–25°C, существенное сокращение размеров сферолитов и повышение общей степени кристалличности.



**Рис. 4.** Оптические микрофотографии пленок серии 2: а – ПП, б – композиция ПП–ПЭВП состава 90 : 10.

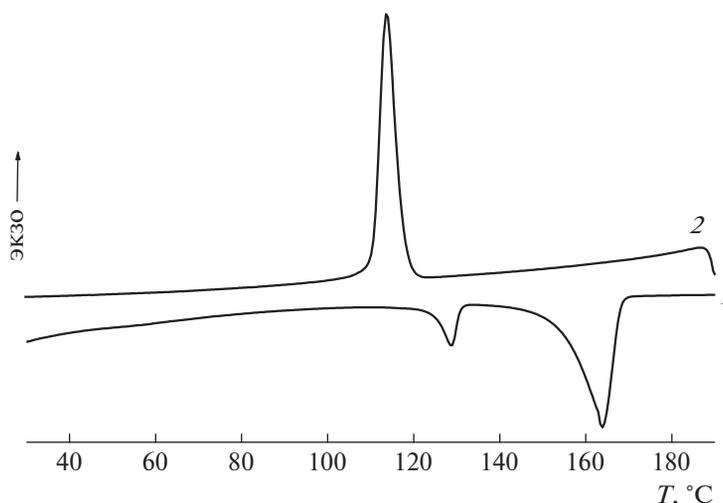


Рис. 5. Термограммы плавления (1) и кристаллизации (2) композиции ПП–ПЭВП состава 90 : 10.

Кроме того, нуклеаторы могут стимулировать кристаллизацию ПП в  $\beta$ -форме [20, 21].

В исследованных нами композициях ПП–ПЭВП температура кристаллизации ПП не повышалась, а в смесях с высоким содержанием ПЭВП наблюдали даже снижение  $T_{кр}$  ПП со 119° до 97°С [4]. По-видимому, в смесях с ПЭ любого вида кристаллизация ПП становится возможной после образования первых кристаллитов ПЭ, которые играют роль гетерогенных зародышей для макромолекул ПП. В ПП, содержащем часто используемые органические нуклеаторы, сферолиты имеют диаметр  $\sim 1$  мкм [17–19]. В композициях серии 1 средний размер сферолитов ПП несколько больше (3–5 мкм), а в смесях серии 2 – значительно больше (60–90 мкм). Суммируя все данные, можно заключить, что ПЭВП является не очень эффективным агентом нуклеации ПП и способствует его кристаллизации в  $\alpha$ -форме.

ПЭ высокой плотности, обладающий линейной структурой, содержит большое количество гомогенных центров кристаллизации и имеет очень высокую скорость кристаллизации [14–16]. В связи с этим многочисленные минеральные наполнители и органические вещества, используемые в качестве эффективных нуклеаторов для других полимеров, практически не влияют на процесс кристаллизации ПЭВП и структуру его кристаллов [22]. Из-за наличия некоторого количества боковых ответвлений кристаллизуется с меньшей скоростью, чем ПЭВП, что делает его более восприимчивым к воздействию разных нуклеирующих агентов [23].

Уменьшение энтальпии плавления ПЭВП в композитах серии 1 может быть вызвано образованием протяженного межфазного слоя на границе с ПП.

Согласно теории Helfand [24, 25], толщина межфазного слоя, возникающего при контакте расплавов двух полимеров, определяется выражением

$$d_{AB} = 2 \left( \frac{b_A b_B}{6\chi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $b_A$ ,  $b_B$  – длина эффективных сегментов полимеров А и В соответственно,  $\chi$  – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса. Параметр  $\chi$  отражает изменение химического потенциала сегментов А при изменении их окружения с А на В. Величину  $\chi$  можно определить по значению параметров растворимости полимеров А и В или межфазного натяжения [25]:

$$\gamma_{AB} = \left( \frac{1}{6} \chi \rho_A \rho_B b_A b_B \right)^{1/2} RT \quad (2)$$

Здесь  $\gamma_{AB}$  – межфазное натяжение,  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  – молярная плотность полимеров А и В соответственно,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Для расчетов по формулам (1) и (2) были использованы следующие значения: при  $T = 190^\circ\text{C}$  параметр  $\gamma_{AB} = 2.4$  мН/м [26],  $\rho_{ПЭ} = 3.14 \times 10^4$  моль/м<sup>3</sup>,  $\rho_{ПП} = 2.09 \times 10^4$  моль/м<sup>3</sup> [27],  $b_{ПЭ} = 1.4$  нм  $\approx b_{ПП}$  [28]. В результате расчетов было установлено, что толщина межфазного слоя в смеси расплавов ПЭ и ПП при температуре 190°С составляет  $\sim 27$  нм, что по порядку величины соответствует размеру граничного слоя для других пар полимеров [25]. Следует отметить, что теория Helfand была разработана для невозмущенных расплавов полимеров. В неравновесных условиях под действием механических напряжений в процессе экструзии

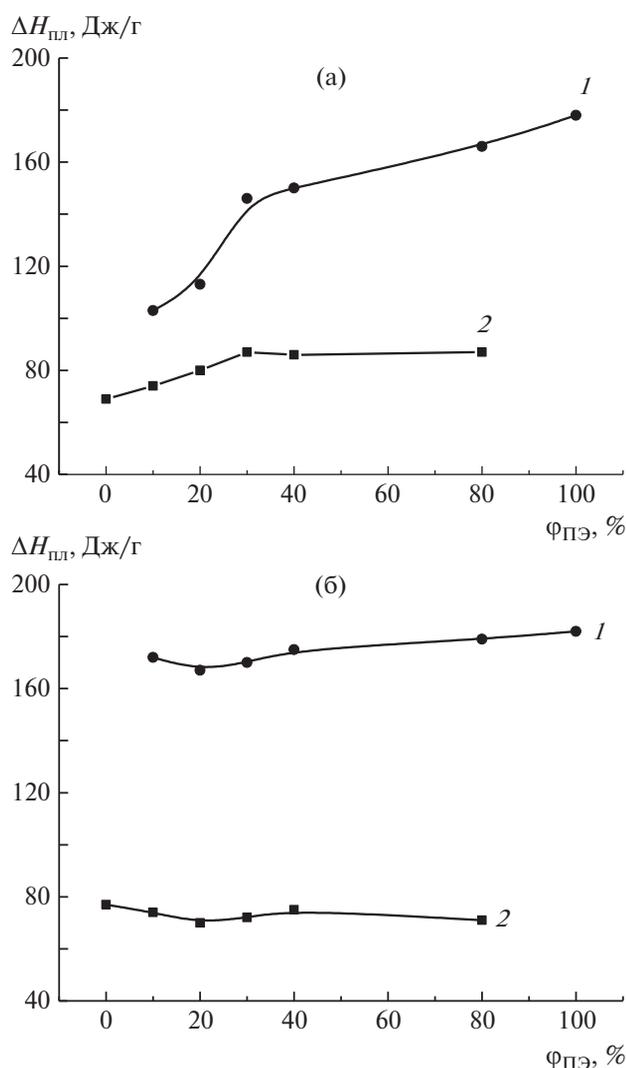


Рис. 6. Зависимости энтальпии плавления ПЭВП (1) и ПП (2) от содержания ПЭВП в смесях серий 1 (а) и 2 (б).

и формирования толщина межфазного слоя может существенно увеличиваться [29].

При охлаждении и кристаллизации расплава смеси полимеров молекулы в граничном слое разделяются и стремятся диффундировать к молекулам своего типа в соответствующие домены. Необходимое для этого время можно оценить на основе теории репаций [28, 30]. Чтобы воспользоваться диффузионным соотношением, нужно знать коэффициент диффузии в межфазном слое  $D_{AB}$ . Если предположить, что он незначительно отличается от коэффициента самодиффузии полиэтилена  $D_s$  и имеет такой же порядок величины  $10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с [28], получим  $t \sim (d_{AB})^2/D_s \sim 7$  с.

При охлаждении расплава со скоростью  $q = 8000$  град/мин понижение температуры от 190 до 120°C (температура начала кристаллизации

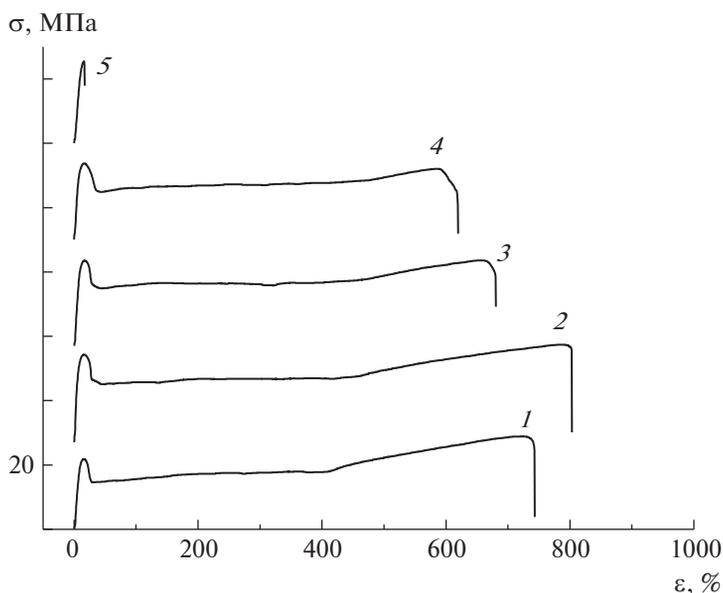
ПЭВП и ПП) происходит приблизительно за 0.5 с, а при  $q = 2$  град/мин – за 35 мин. Естественно ожидать, что в первом случае в значительной мере удастся зафиксировать структуру с широким межфазным слоем, существовавшую в расплаве. Во втором случае макромолекулы ПЭВП и ПП из межфазного слоя успевают диффундировать в соответствующие домены, число сегментов в межфазной области существенно сокращается, и кристаллизация ПЭ- и ПП-компонентов протекает практически независимо друг от друга.

#### Механические свойства

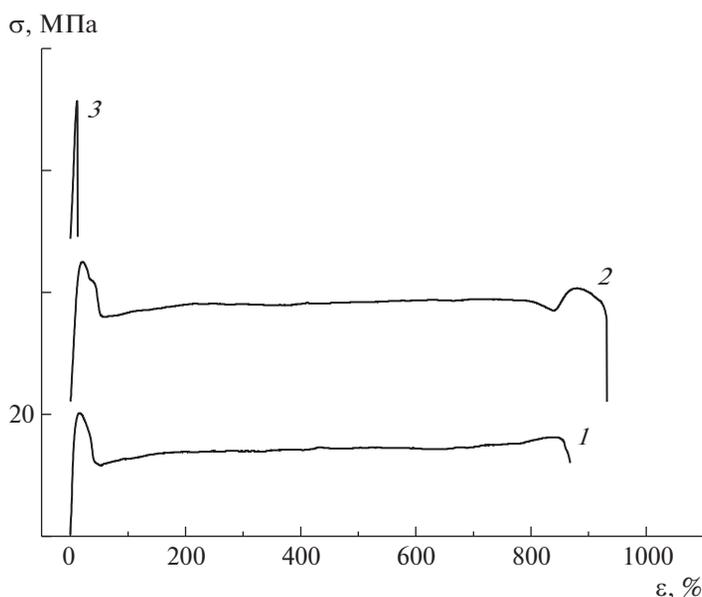
Деформационные кривые чистых ПП и ПЭВП серии 1 (рис. 7, 8) имеют вид, типичный для кристаллизующихся полимеров и содержат четыре этапа: область упругих деформаций, стадию формирования шейки, стадию распространения шейки по образцу и деформационное упрочнение. У композиции ПП–ПЭВП состава 90 : 10 предельное удлинение немного больше, а у смеси состава 80 : 20 и 70 : 30 немного меньше, чем у чистого ПП. Все эти образцы деформируются с образованием шейки, но композиции ПП–ПЭВП состава 80 : 20 и 70 : 30 имеют более короткую зону деформационного упрочнения, чем чистый ПП и образец 90 : 10. Композиции ПП–ПЭВП состава 60 : 40 и 20 : 80 разрушаются хрупко сразу после достижения верхнего предела текучести.

Определенные из диаграмм растяжения механические характеристики представлены в табл. 2. Модуль упругости исходных ПЭВП и ПП имеет близкие значения, поэтому модуль приготовленных из них композиций практически не зависит от состава и попадает в тот же диапазон значений ( $E \approx 300\text{--}350$  МПа). Параметрами, наиболее чувствительными к составу, оказались предел текучести  $\sigma_T$  (рис. 9а) и разрывное удлинение  $\epsilon_p$  (рис. 9б). Видно, что экспериментальная зависимость предела текучести от концентрации ПЭВП для композиций, где ПП является матрицей, проходит выше, чем прямая, рассчитанная по правилу аддитивности ( $\sigma = \phi_{ПП}\sigma_{ПП} + \phi_{ПЭ}\sigma_{ПЭ}$ ), и достигает максимального значения при  $\phi_{ПЭ} \approx 10\text{--}20\%$ .

На первый взгляд, такой характер изменения  $\sigma_T(\phi)$  может свидетельствовать о “синергетическом эффекте”. Однако необходимо учесть, что все известные структурно-механические модели [8, 9] предполагают, что структура компонентов в смеси полностью идентична структуре исходных гомополимеров, и это условие не выполняется для композиций с ПП-матрицей. Как уже отмечалось выше, при охлаждении со скоростью 8000 град/мин чистый ПП имеет мезоморфную структуру, тогда как ПП-компонент в смесях с ПЭВП –  $\alpha$ -моноклинную. Для пластической деформации твердой кристаллической структуры



**Рис. 7.** Диаграммы растяжения образцов серии 1 с матрицей ПП: 1 – ПП; 2–5 – композиция ПП–ПЭВП состава 90 : 10 (2), 80 : 20 (3), 70 : 30 (4) и 60 : 40 (5).



**Рис. 8.** Диаграммы растяжения образцов серии 1 с матрицей ПЭВП: 1 – ПЭВП (1); 2, 3 – композиция ПП–ПЭВП состава 10 : 90 (2) и 20 : 80 (3).

необходимы большие нагрузки, чем для деформации менее упорядоченной мезофазы, что приводит к повышению предела текучести композиций.

Кристаллическая структура ПЭ-компонента в смесях с ПП практически такая же, как у чистого ПЭВП, поэтому предел текучести композиций соответствуют аддитивным значениям.

Предельная деформируемость образцов ПП–ПЭВП состава 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30 и 10 : 90 почти такая же, как у чистых ПП и ПЭ (с учетом разброса экспериментальных данных). Композиции ПП–ПЭВП состава 60 : 40 и 20 : 80 разрушаются хрупко при удлинении 12–14% до начала процесса ориентации. По всей вероятности, изменение характера разрушения в этих образцах обусловлено началом инверсии фаз [6]. Когда смесь имеет

Таблица 2. Механические свойства композиций серии 1

Состав композиций ПП–ПЭВП	$E$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
100 : 0	319 ( $\pm 73$ )	21.3 ( $\pm 1.0$ )	16 ( $\pm 2$ )	27.2 ( $\pm 3.9$ )	679 ( $\pm 134$ )
90 : 10	363 ( $\pm 63$ )	26.8 ( $\pm 0.5$ )	16 ( $\pm 1.3$ )	29.5 ( $\pm 1.1$ )	743 ( $\pm 49$ )
80 : 20	330 ( $\pm 53$ )	26.2 ( $\pm 1.4$ )	16 ( $\pm 2$ )	22.8 ( $\pm 4.4$ )	588 ( $\pm 89$ )
70 : 30	302 ( $\pm 51$ )	24.2 ( $\pm 1.3$ )	17 ( $\pm 1$ )	22.1 ( $\pm 0.3$ )	596 ( $\pm 42$ )
60 : 40	288 ( $\pm 102$ )	24.6 ( $\pm 2.2$ )	14 ( $\pm 3$ )	24.6 ( $\pm 2.2$ )	14 ( $\pm 3$ )
20 : 80	259 ( $\pm 26$ )	21.9 ( $\pm 1.0$ )	13 ( $\pm 1$ )	21.9 ( $\pm 1.0$ )	13 ( $\pm 1$ )
10 : 90	277 ( $\pm 23$ )	21.7 ( $\pm 0.9$ )	21 ( $\pm 2$ )	18.7 ( $\pm 1.3$ )	845 ( $\pm 173$ )
0 : 100	312 ( $\pm 47$ )	21.5 ( $\pm 0.9$ )	17 ( $\pm 1.2$ )	18.2 ( $\pm 2.6$ )	886 ( $\pm 176$ )

структуру обычной дисперсии (“капли в матрице”) и жесткость дисперсной фазы меньше или примерно равна жесткости дисперсионной среды

( $E_{ПЭ} \approx E_{ПП}$ ), матрица передает напряжение “каплям”, и они растягиваются совместно с ней, превращаясь в вытянутые эллипсоиды. Предельная деформируемость таких смесей остается на уровне матричного полимера и может даже превышать ее, если второй полимер имеет очень большую разрывную деформацию.

При увеличении концентрации второго полимера он начинает образовывать более крупные кластеры, которые сосуществуют наряду с мелкими “островками”. При дальнейшем повышении концентрации число дискретных доменов уменьшается и образуется единый непрерывный объем сложной конфигурации. Известно, что большую вероятность образовать непрерывную фазу имеет менее вязкий полимер (ПП), поэтому в композициях с ПЭ-матрицей обращение фаз начинается при меньшем содержании дисперсной фазы ( $\phi_{ПП} \approx 20\%$ ), чем в композициях с ПП-матрицей ( $\phi_{ПЭ} \approx 40\%$ ). В системе из двух непрерывных взаимопереплетенных матриц фазы препятствуют деформированию друг друга, и разрушение происходит по межфазной границе при малых удлинениях.

Как уже отмечалось, пленки ПП, охлажденно-го со скоростью 2 град/мин, состоят из крупных сферолитов диаметром до 120 мкм. Такие большие и жесткие кристаллические образования практически не способны деформироваться пластически, и образцы ПП с такой морфологией разрушаются хрупко, при малых удлинениях [13]. Несмотря на то, что в смесях ПП–ПЭВП размеры сферолитов уменьшаются по сравнению с чистым ПП (рис. 4), это не приводит к улучшению пластических свойств. Предельная деформируемость композиций серии 2 снижается с повышением содержания второго полимера (т.е. с увеличением протяженности межфазной границы) (рис. 10а). По всей вероятности, основная причина преждевременного разрушения образцов данной серии – отсутствие протяженного гранично-

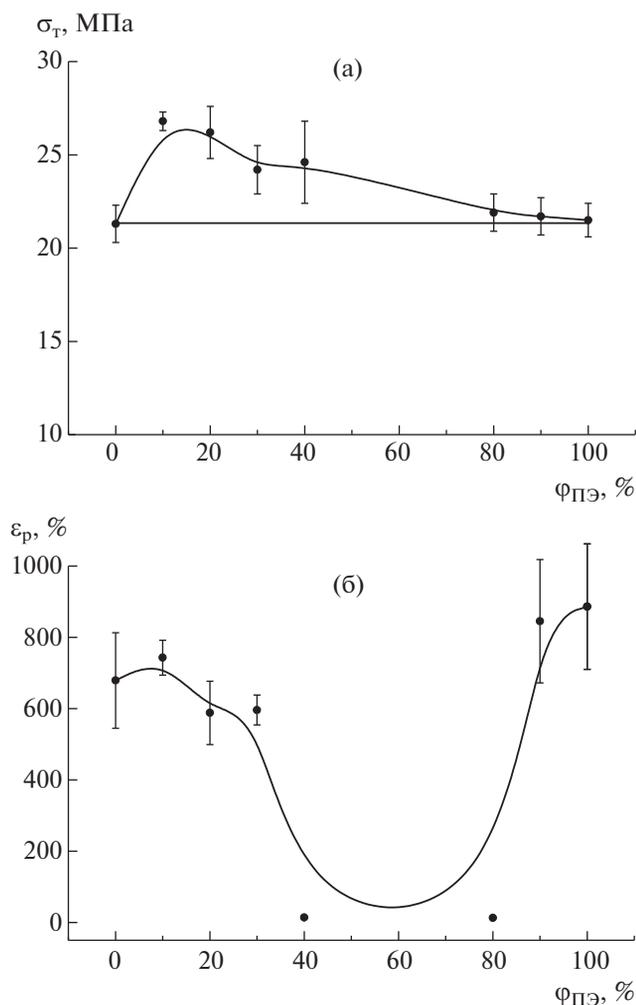


Рис. 9. Зависимости предела текучести (а) и разрывного удлинения (б) от содержания ПЭВВ в композициях серии 1.

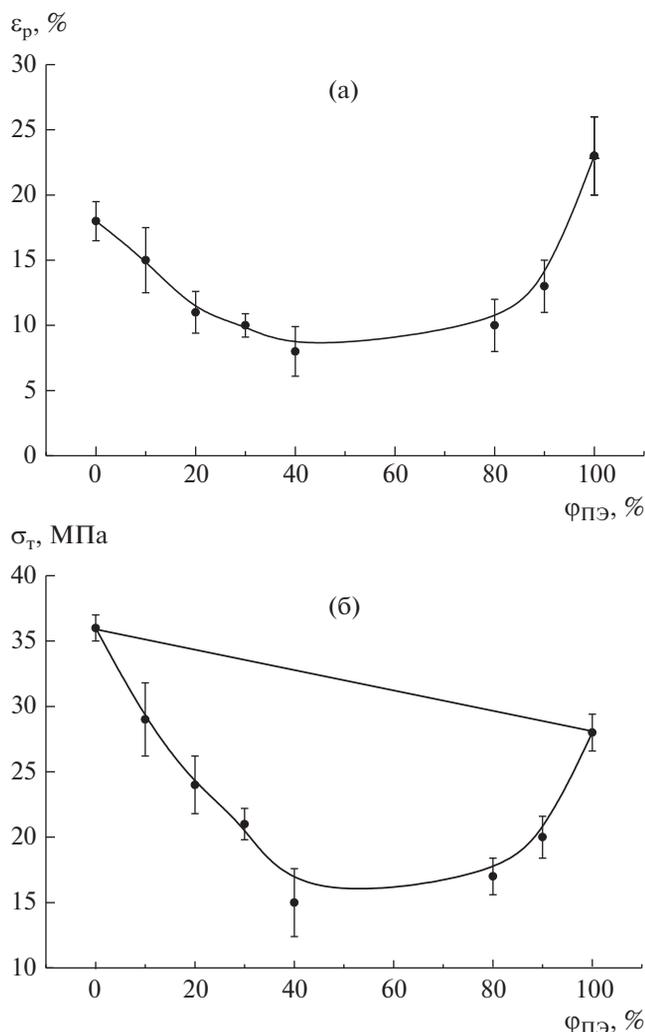


Рис. 10. Зависимости разрывного удлинения (а) и предела текучести (б) от содержания ПЭВП в композициях серии 2.

го слоя, соединяющего компоненты и передающего нагрузку между ними. Смеси серии 2 разрушаются до того, как начинается процесс ориентации, и предел текучести в таком случае совпадает с разрывной прочностью. Зависимость предела текучести от состава во всем диапазоне значений проходит ниже, чем прямая, рассчитанная по правилу аддитивности (так называемый “антагонистический эффект”) (рис. 10б).

Поскольку в дальнейшем планируется получать ориентированные пленки и волокна, целесообразно для этого использовать смеси серии 1 с содержанием ПЭВП 10–30% и ~90%, сохраняющие хорошие пластические свойства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом экструзии в расплаве приготовлены две серии композиций ПП–ПЭВП, отличающи-

еся скоростью охлаждения: 8000 град/мин – серия 1 и 2 град/мин – серия 2.

Обнаружено, что ПЭВП влияет на нуклеацию ПП и способствует его кристаллизации в  $\alpha$ -форме. Если ПП имеет сферолитную структуру, добавление ПЭВП приводит к уменьшению размера сферолитов и искажению их формы.

В первой серии образцов энтальпия плавления ПЭВП и ПП увеличивается с ростом содержания ПЭВП в смеси. Во второй серии значения энтальпии плавления ПЭВП и ПП не зависят от состава и равны соответствующим значениям для чистых полимеров. Это обусловлено тем, что при быстром охлаждении расплава большее число макромолекул ПЭВП и ПП остаются в граничном слое, тогда как при медленном охлаждении компоненты разделяются и образуется двухфазная система.

Благодаря развитой межфазной зоне в композициях серии 1 фазы деформируются совместно, и эти материалы обладают хорошими пластическими свойствами. В композитах серии 2 из-за отсутствия граничного слоя все механические показатели хуже, чем у чистых полимеров и смесей серии 1 (“антагонистический эффект”).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-03-00168-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teh J.W., Rudin A., Keung J.C. // Adv. Polym. Technol. 1994. V. 13. № 1. P. 1.
2. Graziano A., Jaffer S., Sain M. // J. Elastomers Plastics. 2019. V. 51. № 4. P. 291.
3. Erina N.A., Prut E.V. // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 2. P. 183.
4. Mofokeng T.G., Ojijo V., Ray S.S. // Macromol. Mater. Eng. 2016. V. 301. № 10. P. 1191.
5. Кришевски М., Пакула Т., Грембович Я. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 26. № 7. С. 1569.
6. Jose S., Aprem A.S., Francis B., Chandy M.C., Werner P., Alstaedt V., Thomas S. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. P. 2105.
7. Krajenta J., Pawlak A., Gałęski A. // Polimery. 2015. V. 60. № 10. P. 664.
8. Nielsen L., Lawrence E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
9. Manson J., Sperling L. Polymer Blends and Composites. New York: Acad. Press, 1976.
10. Wu S. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 335.
11. Мийченко И.П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов. Уч. пособие. СПб.: Научные основы и технологии, 2012.
12. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
13. Zia Q., Radusch H.-J., Androsch R. // Polym. Bull. 2009. V. 63. P. 755.

14. *Van Krevelen D.W.* Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure. Amsterdam; London; New York: Elsevier, 1972.
15. *Mandelkern L.* Crystallization of Polymers. New York; San-Francisco; Toronto; London: McGraw-Hill, 1964.
16. *Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I.* // Treatise on Solid State Chemistry. Boston: Springer, 1976. V. 3. P. 497.
17. *Libster D., Aserin A., Garti N.* // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 9. P. 685.
18. *Marco C., Gómez M.A., Ellis G., Arribas J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. № 9. P. 1669.
19. *Гликитерн М.В.* // Полим. матер. 2002. № 6. С. 13.
20. *Marco C., Gomez M.A., Ellis G., Arribas J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 3. P. 531.
21. *Li X., Hu K., Ji M., Huang Y., Zhou G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 3. P. 633.
22. *Hoffmann K., Huber G., Mäder D.* // Macromol. Symp. 2001. V. 176. № 1. P. 83.
23. *Li J., Xu J., Mannion M.J.* Pat. № 7781511 USA, 2010.
24. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1971. V. 9. № 10. P. 741.
25. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 7. P. 3592.
26. *Souza A.M.C., Demarquette N.R.* // Polymer. 2002. V. 43. № 4. P. 1313.
27. *Антипов Е.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХХС РАН, 1990.
28. *Rubinstein M. and Colby R.* Polymer Physics. Oxford: Oxford Univ. Press, 2003.
29. *Лунатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
30. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989.