

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ РАЗНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

© 2025 г. С. А. Вшивков<sup>а, \*</sup>, Е. В. Русинова<sup>а</sup>, Е. С. Ключин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет 620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

<sup>б</sup>Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина с опытным заводом 606000 Дзержинск, Автозаводское ш., 101А

\*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 18.01.2025 г.

После доработки 26.02.2025 г.

Принята в печать 12.03.2025 г.

Методами точек помутнения, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа и поляризованной микроскопии изучены фазовые переходы и морфология смесей полиэтиленов с разными молекулярными массами. Построены фазовые диаграммы и рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия Флори–Хаггинса. Показано, что образцы полиэтиленов с молекулярными массами  $(1.5\text{--}4.0) \times 10^4$  совмещаются друг с другом в расплаве, а полиэтилен с молекулярной массой  $3.7 \times 10^6$  в широком диапазоне составов не совмещается с полиэтиленом с молекулярной массой  $3.5 \times 10^4$ .

DOI: 10.31857/S2308112025010038, EDN: KRYFVS

### ВВЕДЕНИЕ

Получение смесей полимеров и создание на их основе новых конструкционных материалов выступает магистральным направлением современной технологии переработки полимеров. Результаты исследования структуры, фазовых переходов и свойств смесей полимеров приведены в ряде монографий [1–6]. Однако в основном эти исследования касались смесей аморфных полимеров и систем кристаллический полимер – аморфный полимер. Образование смешанных кристаллов в смесях полимеров, которое может наблюдаться при наличии изоморфизма смешиваемых полимеров, – явление крайне редкое. Кристаллизация полимеров в бинарных смесях изучена недостаточно. Кристаллизация и совместимость полипропилена в расплаве с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) рассмотрена авторами работ [7–10]. Так, было обнаружено уменьшение частоты нуклеации и скорости роста сферолитов ПП в смесях, что, по мнению авторов этих работ, связано с возможной совместимостью данных полимеров в определенном диапазоне температуры и составов. Кинетика кристаллизации несмешивающихся полиолефинов в расплавленных смесях описана в работе [11]. Методом оптической микроскопии обнаружено, что температура кристаллизации изотактического

ПП резко снижается с увеличением содержания в смеси ПЭВП. Реологические измерения согласуются с этими наблюдениями. Энтальпия кристаллизации смесей меньше, чем значения для отдельных компонентов. В работе [12] были изучены разделение фаз и кристаллизация в монодисперсных блок-сополимерах линейного ПЭНП и изотактического ПП. Блоки линейного ПЭНП представляли собой статистические сополимеры этилена/1-октена с концентрацией 1-октена от 1 до 3 мол.%. Блок ПП плавится при 135°C в соответствии с умеренной изотактичностью, тогда как блоки ПЭНП плавятся при более низких значениях температуры (между 101° и 113°C) в зависимости от концентрации 1-октена. Оба блока кристаллизуются из расплава, при этом блок ПП кристаллизуется первым при охлаждении, за исключением образца с наименьшей молекулярной массой, для которого ПЭНП и ПП кристаллизуются почти одновременно. Методом малоуглового рассеяния обнаружено появление единого широкого пика рассеяния, вызванного образованием кристаллических ламелей неразличимых ПП и ПЭНП со значениями длины периода 13–14 нм. Анализ с помощью электронной микроскопии позволил получить изображение микродоменной структуры и показал, что фазовое разделение разнородных блоков происходит

в расплаве. Сформированная структура микродоменов сохраняется после кристаллизации обоих блоков.

В работах [13, 14] приводятся результаты исследования фазового поведения смесей полиэтиленоксида с молекулярной массой  $4.1 \times 10^6$  с полиэтиленгликолями ( $M_1 = 2 \times 10^3$  и  $M_2 = 6 \times 10^3$ ). Также были определены концентрационные зависимости температуры плавления  $T_{пл}$  и температуры кристаллизации  $T_{кр}$  полиэфиров и их смесей. Увеличение содержания низкомолекулярного ПЭГ приводит к понижению  $T_{пл}$  смеси. Рассчитанные термодинамические параметры взаимодействия между компонентами  $\chi$  оказались меньше критического значения  $\chi_{крит}$ , что свидетельствует о совместимости полиэфиров в расплаве. Полученные результаты согласуются с данными о параметре Флори–Хаггинса  $\chi$  для системы ПЭГ ( $M = 2 \times 10^3$ ) – ПЭГ ( $M = 4 \times 10^4$ ) [15].

Присутствие второго полимера в смеси, близкого по химическому строению, замедляет кристаллизацию диспергированного в нем кристаллического полимера, что было показано на примере смесей ПЭ, ПП и ПЭТФ [16]. Присутствие полимера, далекого по химическому строению (“несовместимого”), может вообще не влиять на скорость кристаллизации.

Теоретическая фазовая диаграмма смеси кристаллизующегося полимера поливинилиденфторидом с аморфным полиметилметакрилатом, в которой оба компонента взаиморастворимы в расплаве, но несовместимы в кристаллическом состоянии, была построена Ниши и Вангом [17]. Они предложили уравнение, описывающее понижение температуры плавления полимера:

$$1/T_{пл} - 1/T_{пл}^0 = (-RV_2/\Delta H_{пл}V_1)\chi(1 - \phi_2)^2. \quad (1)$$

Здесь  $V_2$  – мольный объем звеньев кристаллизующегося полимера;  $V_1$  – мольный объем звеньев аморфного высокомолекулярного растворителя;  $T_{пл}^0$  и  $T_{пл}$  – температуры плавления индивидуального кристаллического полимера и полимера в смеси соответственно;  $\Delta H_{пл}$  – энтальпия плавления кристаллического полимера, рассчитанная на звено;  $\phi_2$  – объемная доля кристаллизующегося полимера в смеси;  $R = 8.31$  Дж/моль К.

Для расчета параметра взаимодействия между компонентами по значениям температуры кристаллизации в работах [1, 18–20] было предложено уравнение

$$1/T_{кр} - 1/T_{кр}^0 = (RV_2/\Delta H_{кр}V_1)\chi(1 - \phi_2)^2, \quad (2)$$

где  $T_{кр}^0$  и  $T_{кр}$  – температуры кристаллизации индивидуального кристаллического полимера и полимера в смеси соответственно;  $\Delta H_{кр}$  – энтальпия кристаллизации кристаллического полимера, рассчитанная на звено:  $\Delta H_{кр} = -\Delta H_{пл}$ .

На сегодняшний день данные о систематическом исследовании фазовых переходов в смесях двух кристаллизующихся полимеров малочисленны. Смеси полиэтиленов разных молекулярных масс являются удобными модельными системами для такого рода исследований. В работах [21–23] изучена кристаллизация и структура смесей полиэтиленов, однако фазовые диаграммы не были построены. Фазовая диаграмма смеси двух олигомеров ПЭ с молекулярными массами  $(0.98$  и  $1.79) \times 10^3$  описана в работе [24]. При охлаждении их расплавов была построена фазовая диаграмма с эвтектической точкой. При этом содержание в эвтектике высокомолекулярной фракции составляло 2%. В работе [25] приведены рассчитанные фазовые диаграммы смесей ПЭ разных молекулярных масс. Показано, что если молекулярные массы полимеров отличаются в 2 и более раз, то эвтектическая точка находится практически при нулевой концентрации ПЭ с большей молекулярной массой.

В работе [26] была изучена кинетика кристаллизации смеси сополимера полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и линейного полиэтилена низкой плотности. Также исследовано влияние сокристаллизации на показатель Аврами и на энергию активации. Обнаружено регулярное изменение показателя Аврами с составом смеси от значения  $\sim 3$ , соответствующего ПЭВП, до значения 2, соответствующего линейному ПЭНП. Бинарная смесь ПЭВП и линейного ПЭНП, приготовленная путем смешивания расплава в экструдере, была исследована с помощью ДСК и рентгеновских дифракционных измерений в работе [27]. Обнаружено влияние добавления линейного ПЭНП на скорость нуклеации и кристаллическую морфологию. В работе [28] для смесей ПЭНП–ПЭВП выявлены два значения температуры кристаллизации и плавления. Совместная кристаллизация ПЭВП с ПЭНП изучена также в работах [29, 30].

Следует отметить, что во всех описанных выше работах не были рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия между компонентами. В этой связи, целью настоящей работы явилось как построение фазовых диаграмм, так и расчет термодинамических параметров взаимодействия компонентов в бинарных смесях полиэтиленов разных молекулярных масс.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовали образцы полиэтиленов с  $M_n = (1.5, 3.1$  и  $4.0) \times 10^4$  и степенью

кристалличности  $\alpha = 46, 50$  и  $64\%$  соответственно, предоставленные предприятием “Нижнекамск-нефтехим”, а также образцы с  $M_w = (2.5 \text{ и } 3.5) \times 10^4$  и  $\alpha = 45$  и  $36\%$  соответственно, предоставленные фирмой “Sigma Aldrich”. Использовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с  $M_n = 3.7 \times 10^6$  и  $\alpha = 47\%$ .

Пленки смесей полиэтиленов получали из общих растворов в *о*-ксилоле квалификации ч.д.а. (Акционерное общество “ЭКОС-1”) при  $368 \text{ K}$  в течение нескольких суток. Чистоту растворителя определяли по показателю преломления, величину которого измеряли с помощью рефрактометра “Аббе NAR-2T”. Растворитель удаляли испарением и дальнейшей сушкой в вакуумном шкафу при  $415 \text{ K}$  при остаточном давлении  $100 \text{ мм рт.ст.}$  до достижения постоянной массы пленки. Толщина пленок составляла  $1\text{--}2 \text{ мм}$ . Для построения пограничных кривых использовали метод точек помутнения (метод Алексеева) и дифференциальную сканирующую калориметрию. Метод Алексеева [1] заключается в установлении температуры начального помутнения пленок (растворов), которую принимают за температуру фазового перехода  $T_f$ . Для нахождения  $T_f$  пленок применяли жидкостный термостат, теплоносителем служил глицерин. В термостат помещали запаянные ампулы с мутными пленками смесей полимеров и индивидуальных полимеров. Нагревание вели до температуры начала исчезновения мутности пленок, которую принимали за  $T_{пл}$  пленок. Расплавленные пленки термостатировали выше  $T_{пл}$  на  $20 \text{ K}$  в течение  $30 \text{ мин}$  и затем охлаждали. Скорость охлаждения смесей составляла  $10 \text{ град/ч}$ . Температуру начала помутнения пленок принимали за  $T_{кр}$ . Погрешность в определении  $T_f$  составляла  $\pm 0.5 \text{ K}$ . Измерения ДСК выполняли с помощью сканирующего калориметра “Setaram DCSC 131” в режиме линейного разогревания от  $273$  до  $473 \text{ K}$  при скорости  $5 \text{ град/мин}$ . Масса навески в среднем составляла  $11 \text{ мг}$ . Степень кристалличности полимеров рассчитывали по данным интенсивности рентгеновского рассеяния, получаемым с помощью дифрактометра “D8 Advance Bruker” с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  и длиной волны  $1.5418 \text{ \AA}$  с шагом  $0.05^\circ$  и экспозицией  $4 \text{ с}$ . Исследование морфологии пленок полимеров и их смесей осуществляли с помощью поляризационного микроскопа “Olympus BX-51”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана концентрационная зависимость температуры плавления и кристаллизации смесей двух образцов ПЭ, полученных методом точек помутнения. Величины температуры плавления и кристаллизации не совпадают, так как  $T_{пл}$  больше  $T_{кр}$ , что обусловлено релаксационным характером фазовых переходов.

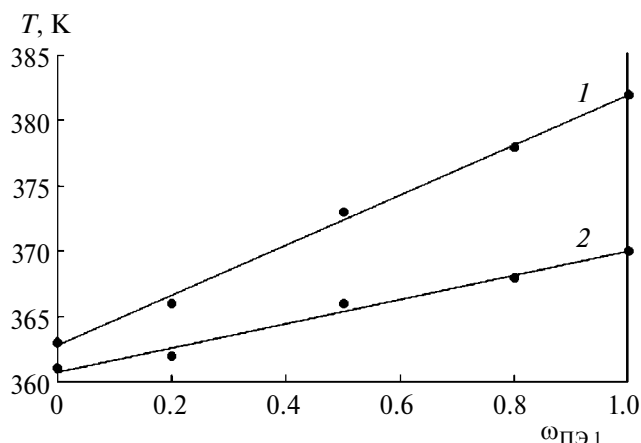


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ПЭ-1–ПЭ-2 с  $M_n = (3.1\text{--}2.5) \times 10^4$  соответственно: 1 – температура плавления, 2 – температуры кристаллизации;  $\omega_2$  – массовая доля компонента.

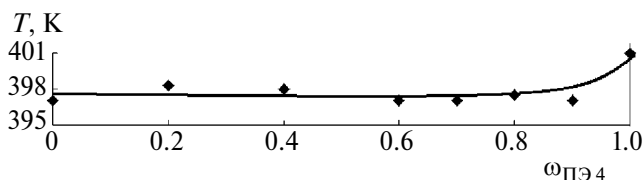


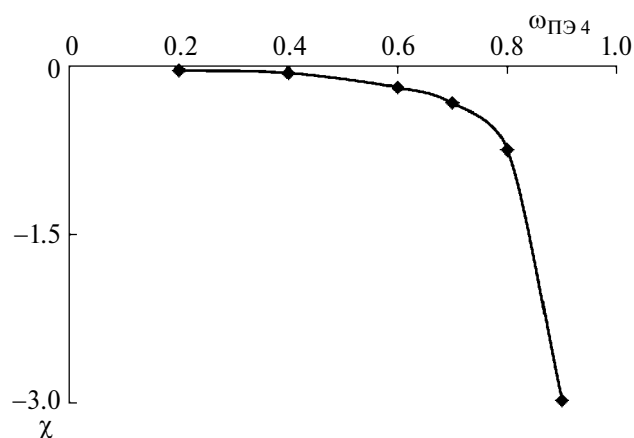
Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПЭ-3–ПЭ-4 с  $M_n = (1.5\text{--}4.0) \times 10^4$  соответственно.

Никаких перегибов и точек эвтектики не обнаружено. Это свидетельствует о совместимости компонентов в расплаве, что объясняется близкими значениями степени кристалличности и молекулярных масс образцов. Аналогичные данные получены ранее для системы поливинилфторид–поливинилиденфторид в работе [31].

Концентрационная зависимость температуры кристаллизации системы ПЭ-3–ПЭ-4 с  $M_n = (1.5\text{--}4.0) \times 10^4$  соответственно приведена на рис. 2.

При добавлении низкомолекулярного ПЭ к высокомолекулярному температура кристаллизации понижается, что обусловлено уменьшением содержания в смеси образцов с более высокой температурой кристаллизации. Точки эвтектики не обнаружено, это согласуется с литературными данными [26]. В широком диапазоне концентрации температура кристаллизации ПЭ-4 практически не изменяется.

Для расчета параметра взаимодействия  $\chi$  данных полимеров по  $T_{кр}$  было использовано уравнение (2), как в работах [1, 19–21]. Поскольку полимеры имеют идентичное химическое строение, то  $V_1$  равен  $V_2$ , объемная доля равна массовой доле ( $\varphi_2 = \omega_2$ ),  $\Delta H_{пл} = 8.2 \text{ кДж/моль}$  [26],  $\varphi_2$  – объемная



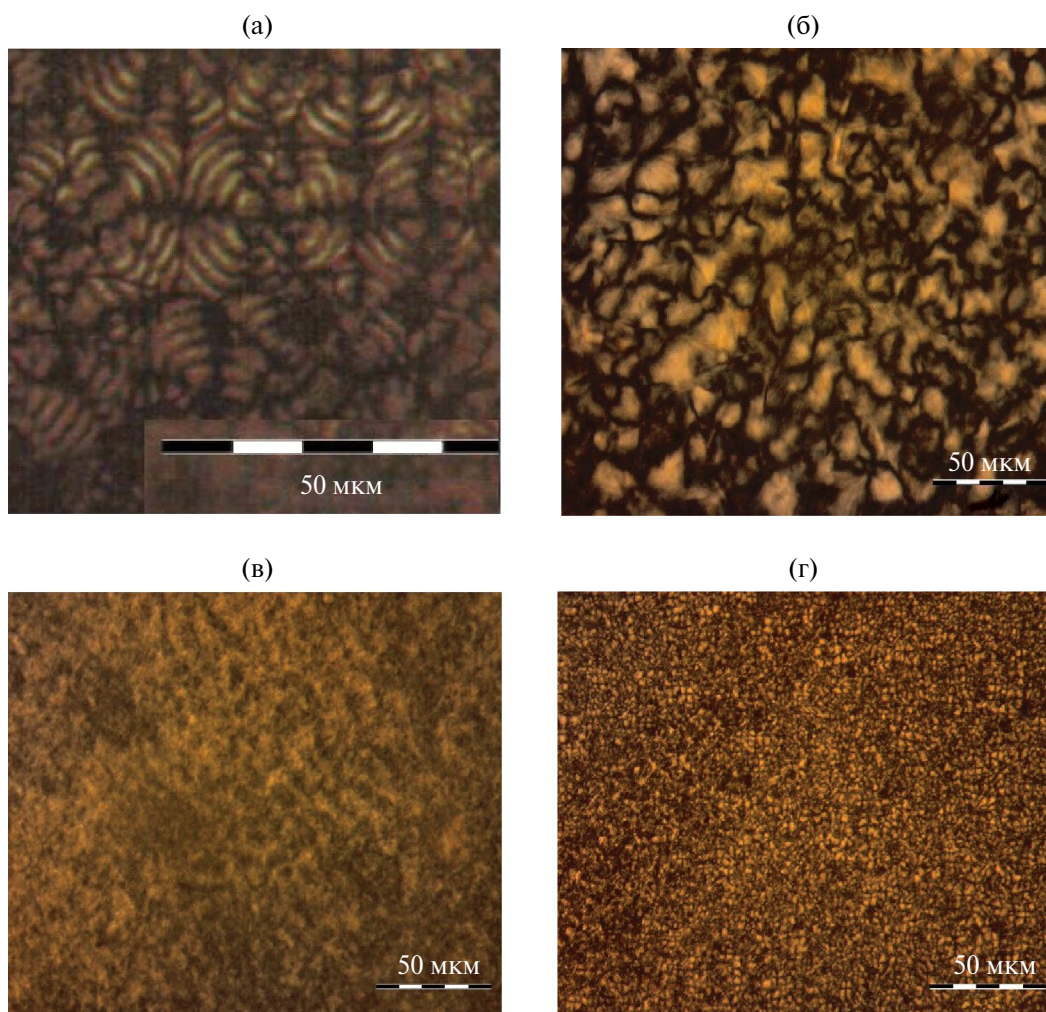
**Рис. 3.** Концентрационная зависимость параметра  $\chi$  для системы ПЭ-3–ПЭ-4 с  $M_n = (1.5\text{--}4.0) \times 10^4$  соответственно.

доля полиэтилена ПЭ-2 ( $M = 3.2 \times 10^4$ ) в смеси. Критическое значение параметра  $\chi_{\text{крит}}$  рассчитано по уравнению [4]:  $\chi_{\text{крит}} = 0.5 (1/m_1^{0.5} + 1/m_2^{0.5})^2$ , где  $m_1$  и  $m_2$  – степени полимеризации ПЭ-1 и ПЭ-2.

На рис. 3 представлена зависимость параметра Флори–Хаггинса  $\chi$  от массовой доли ПЭ-3 ( $M_n = 4.0 \times 10^4$ ) в смеси.

Критическое значение для этой системы составляет  $\chi_{\text{крит}} = 0.0024$ . Рассчитанные значения  $\chi$  меньше критического, что свидетельствует о термодинамической совместимости данных полимеромологов в расплаве. При этом с увеличением содержания ПЭ-3 в смеси термодинамическая совместимость компонентов в расплаве ухудшается.

Микрофотографии пленок ПЭ-5 с  $M_n = 3.5 \times 10^4$ , СВМПЭ и их смесей представлены на рис. 4. Видно, что СВМПЭ кристаллизуется в виде кольцевых сферолитов. При увеличении концентрации ПЭ-5 структура смеси меняется и превращается



**Рис. 4.** Микрофотографии СВМПЭ (а), ПЭ-5 (г) и их смесей СВМПЭ : ПЭ-5 = 20 : 80 (б), СВМПЭ : ПЭ-5 = 40 : 60 (в).

в тонкосферолитную структуру, свойственную образцу ПЭ-5.

На рис. 5 приведены полученные методом ДСК термограммы плавления смесей ПЭ-5 ( $M_n = 3.5 \times 10^4$ ) с СВМПЭ ( $M_n = 3.7 \times 10^6$ ). Экстремумы на кривых отвечают значениям температуры плавления смесей разных составов. Эндотермические пики при меньшей температуре соответствуют энтальпии плавления низкомолекулярного полиэтилена, при больших значениях температуры – СВМПЭ. Значения температуры плавления ПЭ-5 и СВМПЭ не совпадают, что свидетельствует об отсутствии смешанных кристаллов. Следовательно, при охлаждении *o*-ксилольных растворов этих полимеров вначале кристаллизуется СВМПЭ, а ПЭ-5 кристаллизуется независимо при более низких значениях температуры.

При нагревании смесей образец ПЭ-5 в широком диапазоне составов плавится практически при одной и той же температуре независимо от СВМПЭ, что свидетельствует о плохом взаимодействии компонентов. Определенная температура плавления СВМПЭ, равная 412.7 К, хорошо согласуется с  $T_{пл} = 414.6$  К, которая рассчитана для полиэтилена бесконечно большой молекулярной массы по уравнению  $T_{пл} = 414.1 - 2071/x$  ( $x$  – степень полимеризации) [25].

С увеличением содержания СВМПЭ и, соответственно, с уменьшением в смеси количества полимера с меньшей молекулярной массой площадь пика, отражающего энтальпию плавления СВМПЭ, увеличивается, а площадь пика, отражающего энтальпию плавления ПЭ-5, уменьшается. При дальнейшем уменьшении его содержания в смеси пик, отвечающий энтальпии плавления ПЭ-5, вообще исчезает. Это показано на рис. 6, где приведены данные об энтальпии плавления компонентов системы в зависимости от их содержания. Построенная фазовая диаграмма системы СВМПЭ–ПЭ-5 приведена на рис. 7. Концентрационная зависимость параметра  $\chi$  системы ПЭ-5–СВМПЭ, вычисленная по значениям температуры плавления, представлена на рис. 8.

Из сопоставления рассчитанных величин с критическим значением  $\chi_{крит} = 0.0005$ , а также данных ДСК следует, что СВМПЭ в широком диапазоне составов практически не совмещается с низкомолекулярным ПЭ-5 как в расплаве, так и в твердом состоянии, что обусловлено большой разницей в молекулярных массах и различной морфологией полимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами точек помутнения, ДСК, рентгеноструктурного анализа и поляризационной микроскопии изучены фазовые переходы и морфология

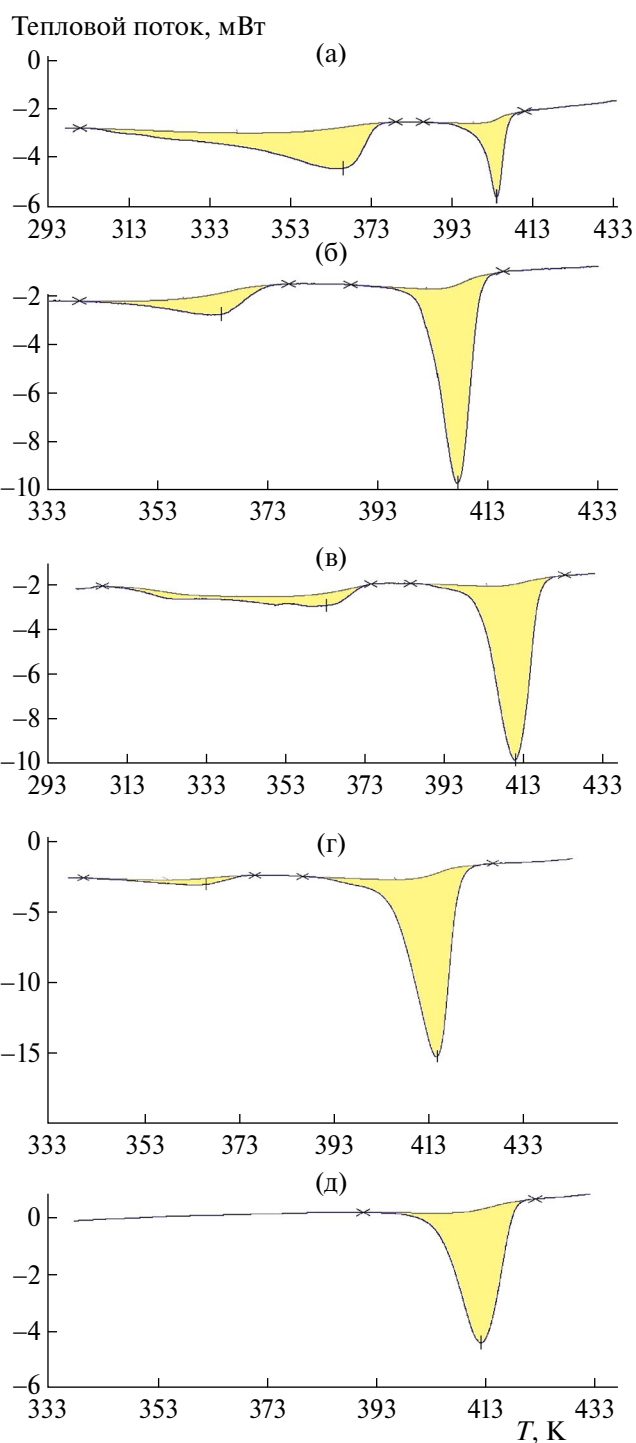


Рис. 5. Кривые ДСК смесей СВМПЭ : ПЭ-5 с молекулярной массой  $3.5 \times 10^4 = 10 : 90$  (а),  $20 : 80$  (б),  $30 : 70$  (в),  $50 : 50$  (г) и СВМПЭ (д).

смесей полиэтиленов с разными молекулярными массами. Построены концентрационные зависимости температуры плавления и кристаллизации смесей, рассчитаны концентрационные зависимости термодинамических параметров взаимодействия Флори–Хаггинса. Образцы



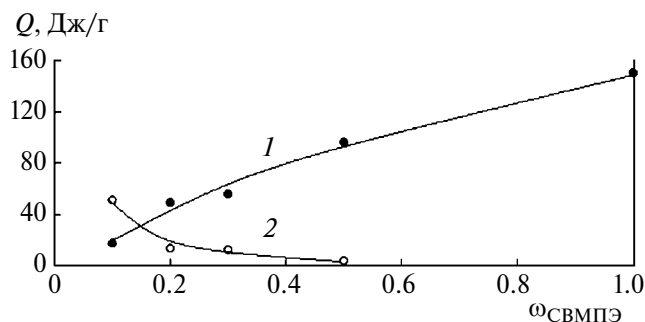


Рис. 6. Концентрационная зависимость энтальпии плавления СВМПЭ (1) и ПЭ-5 (2).

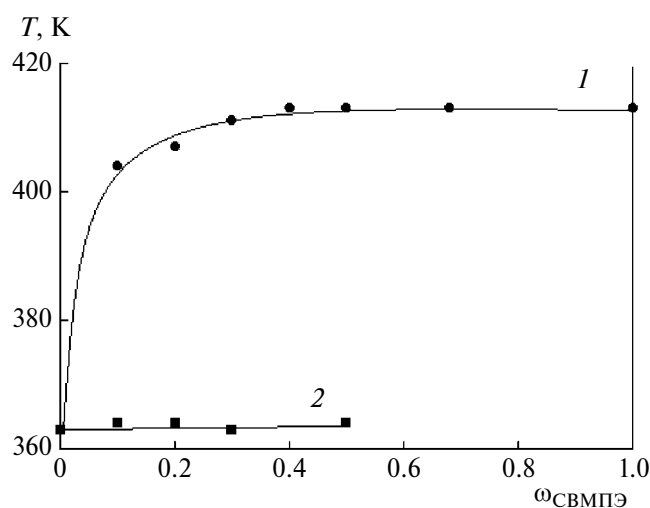


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы СВМПЭ–ПЭ-5 с  $M_n = 3.5 \times 10^4$ : 1, 2 – концентрационная зависимость температуры плавления СВМПЭ и ПЭ-5 соответственно.

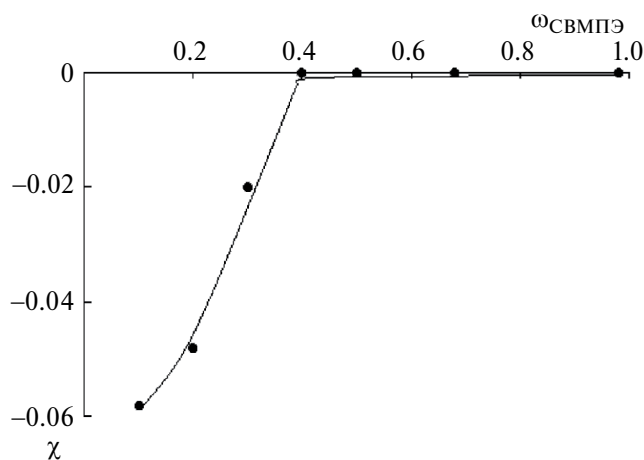


Рис. 8. Концентрационная зависимость параметра  $\chi$  для системы ПЭ-5–СВМПЭ.

полиэтиленов с молекулярными массами  $(1.5\text{--}4.0) \times 10^4$  совмещаются друг с другом в расплаве. Однако СВМПЭ в диапазоне составов 35–100 мас.% практически не совмещается с низкомолекулярным ПЭ-5, что обусловлено большой разницей в молекулярных массах и различной морфологией полимеров. СВМПЭ кристаллизуется в виде кольцевых сферолитов. При увеличении концентрации ПЭ-5 структура смеси меняется и превращается в тонкосферолитную структуру, свойственную образцу ПЭ-5.

Авторы выражают благодарность П.М. Пахову за предоставление образца сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vshivkov S.A. Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields. Newcastle: Cambridge Scholars Publ., 2019.
2. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
4. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
5. Klenin V.I. Thermodynamics of Systems Containing Flexible Chain Polymers. Amsterdam: Elsevier Science, 1999.
6. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
7. Li J., Shanks R.A., Long Y. // Polymer. 2001. V. 42. P. 1941.
8. Li J., Shanks R.A., Long G. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. P. 1179.
9. Li J., Shanks R.A., Olley R.H., Greenway G.R. // Polymer. 2001. V. 42. P. 7685.
10. Wang Y., Na B., Fu Q., Men Y. // Polymer. 2004. V. 45. P. 207.
11. Huang D.E., Kotula A.P., Snyder C.R., Migler K.B. // Macromolecules. 2022. V. 55. № 24. P. 10921.
12. Cicoletta A., De Stefano F., Scoti M., Talarico G., Eagan J.M., Coates G.W., Di Girolamo R., De Rosa C. // Macromolecules. 2024. V. 57. № 5. P. 2230.
13. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Gur'ev A.A. // Polymer Science B. 2002. V. 44. № 3–4. P. 60.
14. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. С. 9.
15. Яковлев А.Д., Шангин Ю.А., Автушенкова Г.К., Худякова О.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 457.

17. *Nishi T., Wang T.T.* // *Macromolecules*. 1975. V. 8. P. 909.
18. *Rusinova E.V., Vshivkov S.A., Zarudko I.V., Nadoľ'skii A.L.* // *Polymer Science. A*. 1997. V. 39. № 10. P. 1074.
19. *Вишивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В.* // *Высокомолек. соед. Б*. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
20. *Vshivkov S.A.* // *Polymer Science. A*. 2009. V. 51. № 8. P. 858.
21. *Conde Brana M.T., Gedde U.W.* // *Polymer*. 1992. V. 33. № 15. P. 3123.
22. *Agamalian M.M., Alamo R.G., Londono J.D., Mandelkern L., Wignall G.D.* // *J. Appl. Cryst.* 2000. V. 33. P. 843.
23. *Mandelkern L., McLaughlin K.W., Alamo R.G.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 5. P. 1440.
24. *Smith P., Manley R.J.St.* // *Macromolecules*. 1979. V. 12. P. 483.
25. *Вундерлих Б.* *Физика макромолекул*. М.: Мир, 1984. Т. 3.
26. *Gupta A.K., Rana S.K., Deopura B.L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 51. № 2. P. 231.
27. *Gupta A.K., Rana S.K., Deopura B.L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 44. № 4. P. 719.
28. *Kyucheol Cho, Byung H. Lee, Kyu-Myun Hwang, Hoseok Lee, Soonja Choe* // *Polym. Eng. Sci.* 1998. V. 38. № 12. P. 1969.
29. *Xin Sun Guanghao, Shen Hongwang, Shen Banghu, Xie Wei Yang, Mingbo Yang* // *J. Macromol. Sci. B*. 2013. V. 52. № 10. P. 1372.
30. *Yong Zhao, Shengsheng Liu, Decai Yang* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 198. № 5. P. 1427.
31. *Natta G., Allegra G., Bassi I.W., Sianesi D., Caporiccio G., Tori E.* // *J. Polym. Sci. A*. 1965. V. 3. № 12. P. 4264.