
СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ РАЗНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

© 2025 г. С. А. Вшивков^{a,*}, Е. В. Русинова^a, Е. С. Клюжин^b

^aУральский федеральный университет 620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

^bНаучно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина с опытным заводом 606000 Дзержинск, Автозаводское ш., 101A

*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 поляризационной 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 молекулярным массами $(1.5\text{--}4.0) \times 10^4$ совмещаются друг с другом в расплаве, а полиэтилен с молекулярной массой 3.7×10^6 в широком диапазоне составов не совмещается с полиэтиленом с молекулярной массой 3.5×10^4 .

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 моно-дисперсных 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 4.1×10^6 с полиэтиленгликолями ($M_1 = 2 \times 10^3$ и $M_2 = 6 \times 10^3$). Также были определены концентрационные зависимости температуры плавления $T_{\text{пл}}$ и температуры кристаллизации $T_{\text{кр}}$ полиэфиров и их смесей. Увеличение содержания низкомолекулярного ПЭГ приводит к снижению $T_{\text{пл}}$ смеси. Рассчитанные термодинамические параметры взаимодействия между компонентами χ оказались меньше критического значения $\chi_{\text{крит}}$, что свидетельствует о совместности полиэфиров в расплаве. Полученные результаты согласуются с данными о параметре Флори–Хаггинса χ 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 (“несовместающегося”), может вообще не влиять на скорость кристаллизации.

Теоретическая фазовая диаграмма смеси кристаллизующегося полимера поливинилиденфторида 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:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \left(-RV_2/\Delta H_{\text{пл}}V_1 \right) \chi (1 - \varphi_2)^2. \quad (1)$$

Здесь V_2 – мольный объем звеньев кристаллизующегося полимера; V_1 – мольный объем звеньев аморфного высокомолекулярного растворителя; $T_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}$ – температуры плавления индивидуального кристаллического полимера и полимера в смеси соответственно; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энталпия плавления кристаллического полимера, рассчитанная на звено; φ_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

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} - \frac{1}{T_{\text{кр}}^0} = \left(RV_2/\Delta H_{\text{кр}}V_1 \right) \chi (1 - \varphi_2)^2, \quad (2)$$

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

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 $(0.98 \text{ и } 1.79) \times 10^3$ 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 ~ 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 $M_n = (1.5, 3.1 \text{ и } 4.0) \times 10^4$ и степенью

криSTALLичности $\alpha = 46, 50$ и 64% соответственно, предоставленные предприятием “Нижнекамскнефтехим”, 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 $M_\eta = 3.7 \times 10^6$ и $\alpha = 47\%$.

Пленки смесей полиэтиленов получали из общих растворов в *o*-ксилоле квалификации ч.д.а. (Акционерное общество “ЭКОС-1”) при 368 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 K при остаточном давлении 100 mm rt.st. до достижения постоянной массы пленки. Толщина пленок составляла $1\text{--}2 \text{ mm}$. 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_ϕ . Для нахождения T_ϕ 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 $T_{\text{пл}}$ пленок. Расплавленные пленки термостатировали выше $T_{\text{пл}}$ на 20 K в течение 30 мин и затем охлаждали. Скорость охлаждения смесей составляла $10 \text{ град}/\text{ч}$. Температуру начала помутнения пленок принимали за $T_{\text{кр}}$. Погрешность в определении T_ϕ составляла $\pm 0.5 \text{ K}$. Измерения ДСК выполняли с помощью сканирующего калориметра “Setaram DCSC 131” в режиме линейного разогревания от 273 до 473 K при скорости $5 \text{ град}/\text{мин}$. Масса навески в среднем составляла 11 mg . Степень кристалличности полимеров рассчитывали по данным интенсивности рентгеновского рассеяния, получаемым с помощью дифрактометра “D8 Advance Bruker” с излучением $\text{Cu}K_\alpha$ и длиной волны 1.5418 \AA с шагом 0.05° и экспозицией 4 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 $T_{\text{пл}}$ больше $T_{\text{кр}}$, что обусловлено релаксационным характером фазовых переходов.

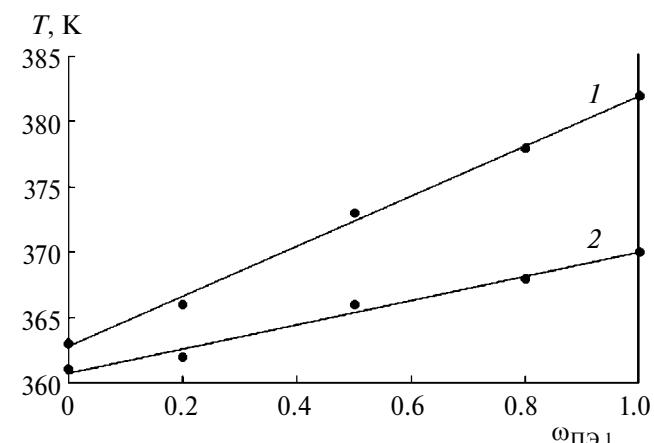


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ПЭ-1–ПЭ-2 с $M_\eta = (3.1\text{--}2.5) \times 10^4$ соответственно: 1 — температура плавления, 2 — температуры кристаллизации; ω_2 — массовая доля компонента.

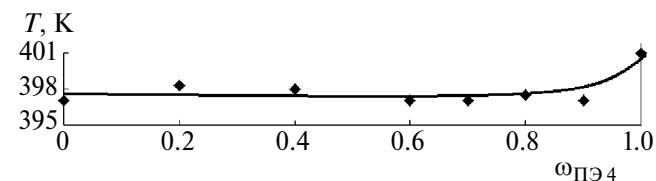


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПЭ-3–ПЭ-4 с $M_\eta = (1.5\text{--}4.0) \times 10^4$ соответственно.

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 $M_\eta = (1.5\text{--}4.0) \times 10^4$ соответственно приведена на рис. 2.

При добавлении низкомолекулярного ПЭ к высокомолекулярному температура кристаллизации понижается, что обусловлено уменьшением содержания в смеси образца 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 χ данных полимеров по $T_{\text{кр}}$ 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 ($\varphi_2 = \omega_2$), $\Delta H_{\text{пл}} = 8.2 \text{ кДж/моль}$ [26], φ_2 — объемная

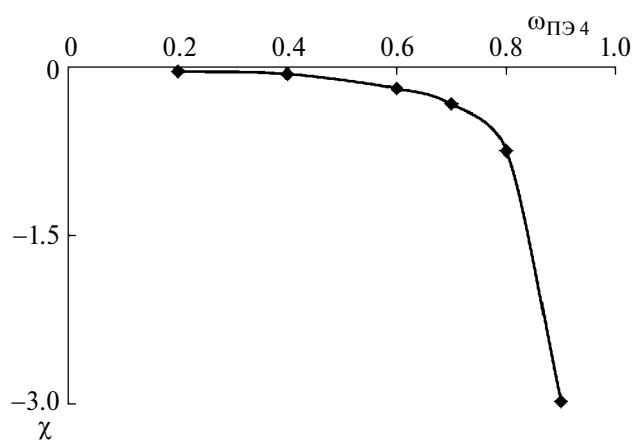


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра χ для системы ПЭ-3–ПЭ-4 с $M_\eta = (1.5-4.0) \times 10^4$ соответственно.

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–Хаггинаса χ от массовой доли ПЭ-3 ($M_\eta = 4.0 \times 10^4$) в смеси.

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

Микрофотографии пленок ПЭ-5 с $M_\eta = 3.5 \times 10^4$, 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

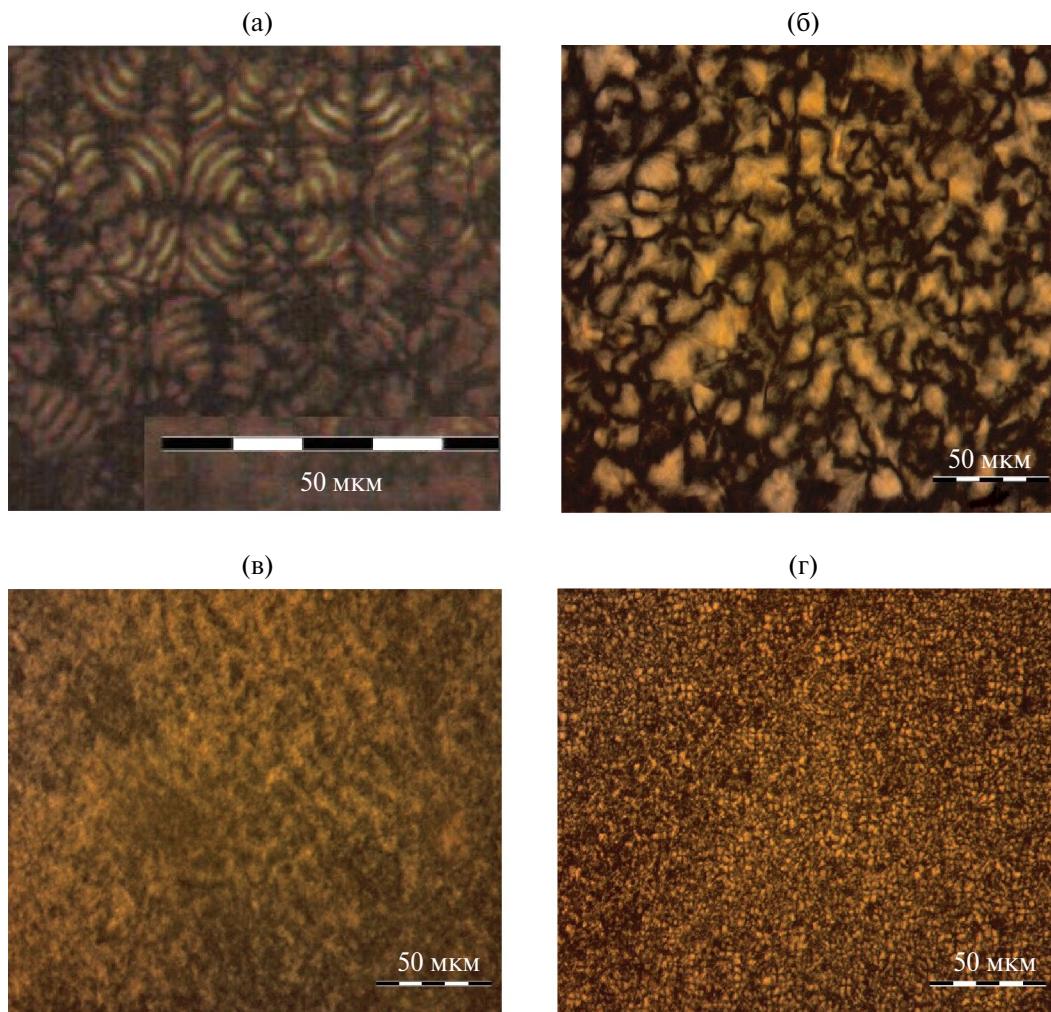


Рис. 4. Микрофотографии СВМПЭ (а), ПЭ-5 (г) и их смесей СВМПЭ : ПЭ-5 = 20 : 80 (б), СВМПЭ : ПЭ-5 = 40 : 60 (в).

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 энталпии 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 α -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 $T_{\text{пл}} = 414.6$ К, которая рассчитана для полиэтилена бесконечно большой молекулярной массы по уравнению $T_{\text{пл}} = 414.1 - 2071/x$ (x – степень полимеризации) [25].

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

Из сопоставления рассчитанных величин с критическим значением $\chi_{\text{крит}} = 0.0005$, 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

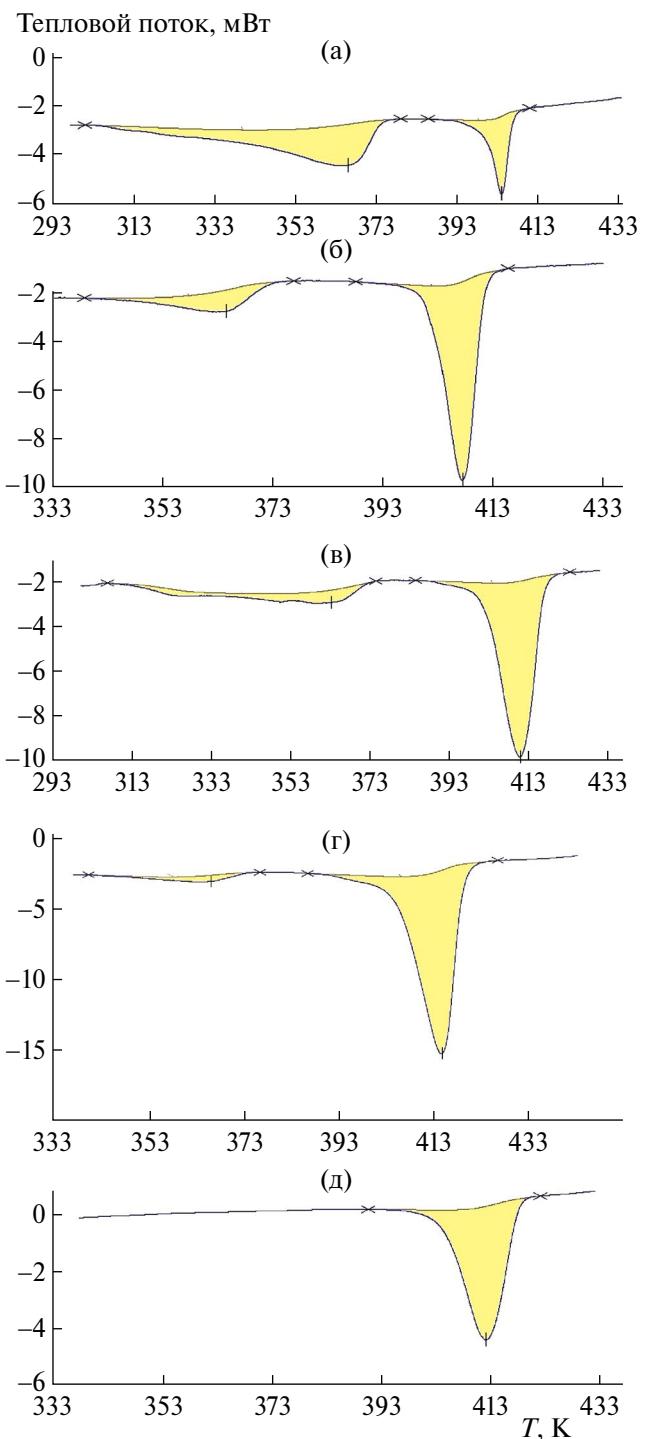


Рис. 5. Кривые ДСК смесей СВМПЭ : ПЭ-5 с молекулярной массой $3.5 \times 10^4 = 10 : 90$ (а), $20 : 80$ (б), $30 : 70$ (в), $50 : 50$ (г) и СВМПЭ (д).

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

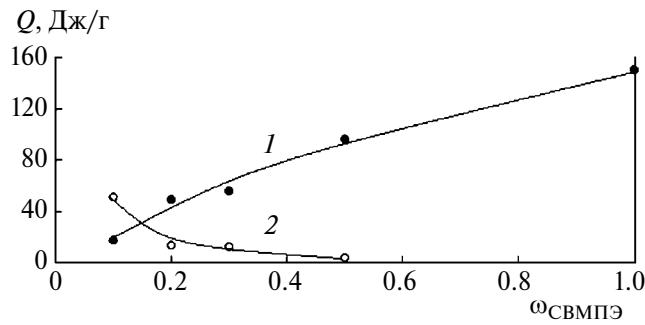


Рис. 6. Концентрационная зависимость энталпии плавления СВМПЭ (1) и ПЭНП (2).

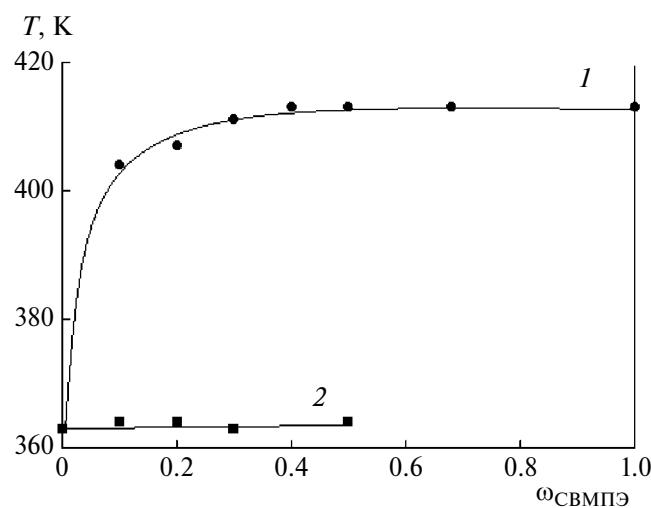


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы СВМПЭ–ПЭ-5 с $M_n = 3.5 \times 10^4$: 1, 2 – концентрационная зависимость температуры плавления СВМПЭ и ПЭ-5 соответственно.

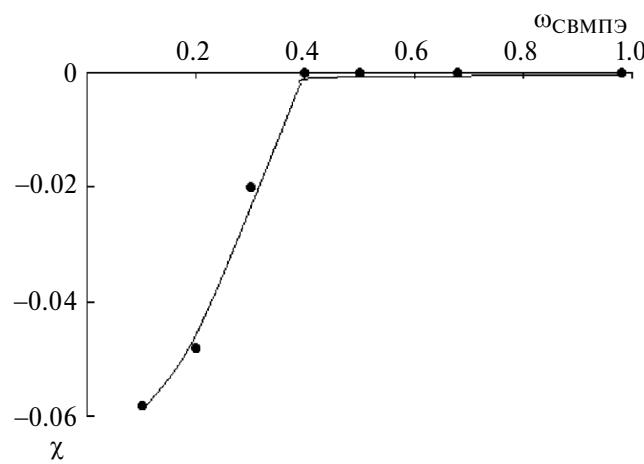


Рис. 8. Концентрационная зависимость параметра χ для системы ПЭ-5–СВМПЭ.

полиэтиленов с молекулярным массами (1.5–4.0) $\times 10^4$ 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. Пахомову 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. Несторов 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. Несторов 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. Cicolella 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.
16. Яковлев А.Д., Шангин Ю.А., Автущенкова 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., Nadol'skii A.L.* // Polymer Science. A. 1997. V. 39. № 10. P. 1074.
19. *Вшивков 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.