

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 691.175.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ  
СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА  
И ПОЛИКАПРОЛАКТОНА В СМЕСЯХ<sup>1</sup>

© 2024 г. З. Р. Абушахманова<sup>a, b, \*</sup>, Е. Е. Масталыгина<sup>a, b</sup>, П. В. Пантюхов<sup>a, b</sup>, А. А. Ольхов<sup>a, b, c</sup>,  
С. Д. Бровина<sup>a</sup>, М. Ю. Гуйван<sup>a</sup>, А. А. Попов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>ФГБОУ ВО “Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова”,  
Научная лаборатория “Перспективные композиционные материалы и технологии”, Москва, Россия,

<sup>b</sup>ФГБУН “Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля” РАН,  
Лаборатория физико-химии синтетических и природных полимеров, Москва, Россия

<sup>c</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

\* e-mail: [Abushahmanova.ZR@rea.ru](mailto:Abushahmanova.ZR@rea.ru)

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 13.12.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Исследованы закономерности взаимного влияния и структура межфазных границ смесей полиэтилена низкой плотности (ПЭ) и поликапролактона (ПКЛ) с разным соотношением компонентов (через 10 мас. %). Создание подобных смесевых композитов на основе одного полимера, способного к фотодеструкции под воздействием ультрафиолетового излучения, и другого полимера, подверженного гидролитическому расщеплению под воздействием микробиоты, позволяет получать материалы с ускоренной способностью к абиотической и биотической деградации после выхода из эксплуатации. По результатам исследования показано, что смесевые плёнки с высоким содержанием ПКЛ (свыше 80 мас. %) имеют признаки взаимной совместимости полимеров с формированием развитого межфазного слоя, что обуславливает повышенные прочностные свойства при растяжении и повышенную твердость. Установлены диапазоны обращения фаз: 10–30 мас. % ПКЛ (непрерывная фаза ПЭ с прерывной фазой ПКЛ), 40–60 мас. % ПКЛ (структура типа “сетка-в-сетке”), 70–90 мас. % (непрерывная фаза ПКЛ с прерывной фазой ПЭ). Композиция, содержащая 70 мас. % ПКЛ характеризовалась наибольшей дефектностью внутренней структуры, а композиция с 90 мас. % ПКЛ обладала наиболее оптимальным комплексом как механических, так и технологических свойств.

**Ключевые слова:** полимерная смесь, межфазные границы, полиэтилен низкой плотности, поликапролактон, сканирующая электронная микроскопия, деформационно-прочностные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044453724070012, **EDN:** PWVUNN

Известно несколько подходов к получению биоразлагаемых полимерных материалов. Первый подход – синтез биоразлагаемых полимерных материалов, таких как полилактид, поликапролактон, полибутиленсукцинат, полибутилен адипат терефталат, полигидроксиалканоаты. Эксплуатационные свойства таких полимеров обычно ниже, чем у традиционных полиолефинов, а стоимость выше в 5–10 раз. Поэтому перспективным направлением является придание биоразлагаемости обычным полиолефинам (полиэтилен, полипропилен). Вто-

рой подход подразумевает введение биоразлагаемых наполнителей (чаще всего растительных отходов) в синтетическую полимерную матрицу [1]. Несмотря на очевидные преимущества, такие как высокие эксплуатационные характеристики, хорошая перерабатываемость на стандартном оборудовании для полимеров, а также низкая себестоимость [2], такие материалы не могут быть прозрачными, что особенно критично для упаковки. Третий подход предполагает смешение неразлагаемых полиолефинов с биоразлагаемыми полимерами. Получаемые таким образом материалы могут быть прозрачными, при этом биоразлагаемыми и экономически рентабельными. Путем смешения полимеров можно регулировать структуру

<sup>1</sup> Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

и свойства материалов, в том числе их способность к деградации после выхода из эксплуатации [3]. Так, создание гибридных композитов на основе одного полимера, способного к фотодеструкции под воздействием ультрафиолетового излучения, и другого полимера, подверженного гидролитическому расщеплению под воздействием микробиоты, позволяет получать материалы с ускоренной способностью как к абиотической, так и к биотической деградации [4–6].

В работе исследованы смеси на основе многоатомного полиолефина – полиэтилена низкой плотности (высокого давления) (ПЭ) и биоразлагаемого полиэфира капроновой кислоты – поли( $\epsilon$ -капролактона) (ПКЛ). ПКЛ способен придавать ПЭ способность к ускоренной биодеградации за счёт облегчения биоассимиляции смесей, что показано в многочисленных работах, посвященных смесям полиолефинов и биоразлагаемых полиэфиров гидроксикарбоновых кислот [7, 8].

Исследований смесей на основе ПЭ и ПКЛ не так много, но включение ПЭ в ПКЛ может быть интересным с практической точки зрения, поскольку ПЭ имеет относительно высокую кристалличность, а его химическая структура аналогична той, что присутствует в ПКЛ. ПЭ кристаллизуется при температурах выше, чем ПКЛ, и способен оказывать положительное влияние на характеристики кристаллического ПКЛ. Известна работа, показывающая значительную “механическую” совместимость в областях крайних составов смесей ПКЛ с полиэтиленом низкой плотности [9]. Кроме того, сообщалось об образовании упорядоченных, необычно толстых ламелей ПКЛ при контакте с полиэтиленовой подложкой [10].

В работе [11] авторы получали спектр смесей ПКЛ с полиэтиленом высокой плотности для оценки влияния ПЭ на транспорт газа и механическое поведение ПКЛ. Было показано, что добавление небольшого количества ПЭ (в пределах от 5 до 10 мас. %) представляется целесообразным для изготовления биосовместимых изделий медицинского назначения, где требуются более высокие механические характеристики.

ПКЛ характеризуется повышенной способностью к гидролизу в водной среде, в результате которого образуется  $\epsilon$ -гидроксикапроновая кислота [12]. Пониженные значения pH могут выступать в роли катализатора, интенсифицирующего скорость фото- и термоокислительной деструкции ПЭ. В работе [13] показано увеличение скорости фотоокислительной деструкции полиэтиленоксида в кислотной среде (pH 2–3) в 2–3 раза. Показано, что при пониженных pH ускоряется деградация полиэтилена высокой и низкой плотности [14]. Также известно, что изменения pH раствора изменяют поверхностный заряд частиц стабилизаторов в ПЭ

и, таким образом, изменяют потенциал каталитических процессов [15].

В работе [16] описано поддержание биоразлагаемости ПКЛ в смесях, содержащих до 30 мас. % ПЭ, хотя скорость снижается по мере увеличения ПЭ в смеси. Ожидается, что уровень биоразлагаемости ПКЛ останется приемлемым при низком содержании ПЭ, что главным образом актуально для изделий медицинского назначения, которые предполагают медленную скорость разложения, например, при производстве устройств для пролонгированной доставки лекарственных препаратов.

Необходимо отметить, что многочисленные работы теоретиков показали, что изменение энтропии при смешении высокомолекулярных соединений ничтожно, отчего большинство полимеров расслаиваются, и, следовательно, принудительно полученные их смеси термодинамически неравновесны. Однако, создание смесей полимеров широко практикуется, как наиболее легкий путь к созданию новых материалов. Даже при отсутствии синергизма по сравнению с аддитивными значениями, смесь в одном материале сочетает основные свойства обоих компонентов. Кроме того, есть возможность регулирования технологичности смесевых материалов, их стойкости к деградации, а также удешевления дорогих полимеров (например, ПКЛ) за счет разбавления полимерами с меньшей стоимостью (например, ПЭ).

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Согласно законам термодинамики, большинство смесей полимеров считаются несовместимыми, что обусловлено прежде всего их высокой молекулярной массой [17]. Тем не менее, многие пары полимеров имеют растворимость в расплаве (выше верхней критической температуры растворения), а также в областях предельных составов [18, 19]. В результате сегментальной растворимости или взаимной диффузии сегментов несовместимых полимеров формируется межфазный слой. С помощью теоретических расчётов можно оценить возможность межмолекулярного взаимодействия несовместимых полимеров в расплаве, что, в свою очередь, обуславливает структуру межфазного слоя, прежде всего его плотность и дефектность.

Нижняя критическая температура смешения обычно наблюдается для систем с сильно взаимодействующими компонентами [20]. Система ПЭ-ПКЛ характеризуется верхней критической температурой растворения, что говорит о возможности взаимной растворимости только в областях низких концентраций. Это, в свою очередь, сказывается на неаддитивности свойств смесей при малом содержании одного из компонентов. Сегментальная

**Таблица 1.** Содержание ПКЛ в смеси согласно плотностям полимеров

мас. %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
об. %	0	9	18	26	35	44	53	61	70	79	100

растворимость ПЭ и ПКЛ проявляется в макроскопически однородных физических свойствах, прежде всего обусловленных структурой межфазного слоя.

Процесс взаимного растворения полимеров в расплаве определяется уравнением изменения свободной энергии Гиббса при растворении (молекулярном смешении) веществ:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}}, \quad (1)$$

где  $\Delta G_{\text{см}}$  – свободная энергия смешения Гиббса;  $\Delta H_{\text{см}}$  – теплота молекулярного смешения;  $\Delta S_{\text{см}}$  – энтропия молекулярного смешения.

Для расчета межмолекулярных параметров растворимости полимеров в расплаве-растворе используется теория Флори–Хаггинса. На основе параметров Флори–Хаггинса можно установить относительную метрику для оценки фазовых диаграмм смесей и теоретическую совместимость ПЭ и ПКЛ. Для бинарной полимерной смеси молярная свободная энергия смешения может быть выражена выражением [21, 22]:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \left[ \frac{\phi_{\text{ПЭ}}}{v_{\text{ПЭ}} N_{\text{ПЭ}}} \ln \phi_{\text{ПЭ}} + \frac{\phi_{\text{ПКЛ}}}{v_{\text{ПКЛ}} N_{\text{ПКЛ}}} \ln \phi_{\text{ПКЛ}} + \phi_{\text{ПЭ}} \phi_{\text{ПКЛ}} \frac{\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}}}{v} \right], \quad (2)$$

где  $\Delta G_{\text{см}}$  – свободная энергия смешения ПЭ и ПКЛ;  $R = 8,31$  Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура (К);  $v_{\text{ПЭ}} = 30,4$  мл/моль и  $v_{\text{ПКЛ}} = 100,0$  мл/моль – молярные объемы мономерных звеньев ПЭ и ПКЛ соответственно;  $N_{\text{ПЭ}} = 2300$  и  $N_{\text{ПКЛ}} = 526$  – степени полимеризации ПЭ и ПКЛ, соответственно;  $\phi_{\text{ПЭ}}$  и  $\phi_{\text{ПКЛ}}$  – объемные доли ПЭ и ПКЛ в смеси, соответственно;  $v$  – относительный молярный объем сегментов (вычисляемый как  $v = v_{\text{ПЭ}} v_{\text{ПКЛ}} = 55,1$ );  $\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}}$  – параметр совместимости (взаимной растворимости) Флори–Хаггинса.

При критической температуре растворимости ПЭ и ПКЛ, когда  $\Delta G_{\text{см}} = 0$ , критический параметр совместимости может быть рассчитан по формул:

$$\chi_{\text{кр}} = \frac{v}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{v_{\text{ПЭ}} N_{\text{ПЭ}}}} + \frac{1}{\sqrt{v_{\text{ПКЛ}} N_{\text{ПКЛ}}}} \right)^2. \quad (3)$$

Рассчитанный по формуле (3) критический параметр растворимости для смеси ПЭ/ПКЛ составляет  $1,83 \times 10^{-3}$ .

Растворение или молекулярное смешение веществ осуществляется, когда изменение свободной энергии смешения отрицательно. Растворение полимеров, как макромолекулярных систем, происходит с увеличением энтропии. Поэтому решающую роль в процессе смешения оказывает энтальпийный член уравнения, а энтропийным фактором можно пренебречь. Согласно этой теории, параметр взаимодействия  $\chi$  характеризует степень взаимодействия между двумя полимерами и может быть рассчитан с помощью параметров растворимости Хансена по формуле [23]:

$$\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}} = \frac{v}{RT} (\delta_{\text{ПЭ}} - \delta_{\text{ПКЛ}})^2. \quad (4)$$

Согласно литературным данным, значения параметров растворимости Хансена полимерных сегментов/блоков ( $\delta$ ) для ПКЛ составляет 18,2–19,9 (Дж/мл)<sup>1/2</sup> [24], для полиэтилена низкой плотности – 15,8–18,0 (Дж/мл)<sup>1/2</sup> [25]. Растворимость двух веществ имеет место при минимальной свободной энергии смешения, т.е. когда их параметры растворимости будут одинаковыми или будут стремиться к равенству  $\delta_{\text{ПКЛ}} = \delta_{\text{ПЭ/ПКЛ}}$ . Наблюдаемая разница в параметрах растворимости смеси ПКЛ/ПЭ/ПКЛ говорит лишь о частичной взаимной растворимости полимеров на уровне сегментов с образованием межфазного слоя [26].

Рассчитанный по формуле (4) параметр растворимости для смеси ПЭ/ПКЛ при температуре компаундирования (135°C = 408К) составляет 0,78. Более высокие значения  $\chi_{\text{ПЭ/ПКЛ}}$  по сравнению с критическим параметром растворимости ( $\chi_{\text{кр}}$ ) означают слабое взаимодействие полимеров в расплаве в процессе компаундирования. То есть, ПЭ и ПКЛ не являются взаиморастворимыми, следовательно, в результате смешения компонентов в расплаве образуется эмульсия расплава одного полимера в матрице другого.

Содержание ПКЛ в исследуемых смесях ПЭ/ПКЛ составляло 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мас. %. С учетом плотностей полимеров: 0,92 г/см<sup>3</sup> для ПЭ, 1,14 г/см<sup>3</sup> для ПКЛ, рассчитана объемная доля ПКЛ в смесях (табл. 1).

Для расчета соотношения ПЭ/ПКЛ в критической точке используется формула

**Таблица 2.** Характеристики полимеров, используемых для получения смесей, согласно данным технической документации производителей

Полимер	ПЭ	ПКЛ
Торговая марка, производитель	LUTENE LB7500, LG CHEM (Южная Корея)	600C, Shenzhen ESUN Industrial (Китай)
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	0.91–0.92	1.08–1.14
ПТР (г/10 мин)	7.5 (190°C, 2.16 кг)	11–12 (160°C, 2.6 кг)
Молекулярная масса (г/моль)	$M_n=30000$ $M_w=100000$	$M_n=20000$ $M_w=85000$
Температура плавления (°C)	106–107	58–60

$$\Phi_{\text{ПКЛ кр}} = \frac{1}{1 + \sqrt{N_{\text{ПКЛ}}V_{\text{ПКЛ}} / (N_{\text{ПЭ}}V_{\text{ПЭ}})}} \quad (5)$$

Согласно расчетам, содержание ПКЛ в критической точке фазовой диаграммы составляет 53 об. %, что соответствует 60 мас. % ПКЛ в смеси.

Важно отметить, что вышеприведенное математическое моделирование относится к оценке взаимной растворимости в аморфных фазах полимеров, без учета полукристаллической природы ПЭ и ПКЛ. Теплота распада кристаллической решетки полимеров настолько велика, что полимеры не могут быть взаиморастворимы в области кристаллических фаз, то есть не способны к формированию смешанных кристаллов, построенных из разнородных макромолекул.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и технология получения*

Объектами исследования являлись полиэтилен низкой плотности (ПЭ) и поли(ε-капролактон) (ПКЛ) и их смеси в широком диапазоне составов. Характеристики индивидуальных полимеров приведены в табл. 2.

Смешение ПЭ и ПКЛ производили с помощью лабораторных смесительных валльцев UBL-6175-BL (Dongguan BaoPin International Precision Instruments Co., Ltd., Китай) в течение 10 минут при температуре валков 130–140°C и скорости вращения 8 об./мин. После смешения на валльцах производилось измельчение на роторно-ножевой мельнице РМ-120 (Вибротехник, Россия) с последующим прессованием пленок на гидравлическом прессе с нагревом РПА-12 (Биолент, Россия) в алюминиевых пресс-формах с целлофановой подложкой. После прессования производилась фиксация

структуры (охлаждение) в холодной воде при 18±1°C. В результате получали пленки толщиной 200±50 мкм. Высокая скорость охлаждения из расплава способствовала нивелированию дефектности материалов в связи с увеличением усадки и формированию более равномерных по структуре систем (узкомодальное распределение кристаллитов по размеру).

### *Методы исследования*

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с помощью микроскопа Tescan Vega 3 (Чехия), оснащенного термоэмиссионным вольфрамовым катодом 20кВ, с регистрацией сигнала от вторичных электронов (SE). Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения TESCAN Essence™. Были проанализированы сколы образцов, полученные после выдержки материалов в жидком азоте в течение 10 минут. Проводящее магнетронное напыление платинового покрытия производили на установке Eiko IB-3 ion coater (Япония) (вакуум 0.1–0.2 торр, 4 мин, 4 мА).

Теплофизические свойства анализировали с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) теплового потока DSC214 Polyma NETZSCH-Gerätebau (Германия). Температурная шкала и энтальпия плавления калиброваны по стандартным образцам индия, цинка и олова. Масса образца составляла 10±1 мг, скорость нагрева/охлаждения – 10°C/мин. Был использован следующий режим съемки: нагрев от +22°C до +150°C, охлаждение от +150°C до +25°C, второй нагрев от +25°C до +150°C. Термограммы (кривые ДСК) образцов нормированы на навеску (1±0.1) мг. Обработка полученных данных осуществлялась при помощи программного обеспечения Proteus NETZSCH.

Твердость материалов определяли по Шору согласно ГОСТ 24621. Для определения твердости

полимерных образцов использовали дюрومتر тип D (Россия).

Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте (96 об. %) при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  согласно ГОСТ 15139. Образцы представляли собой плоские прямоугольные пленки, полученные термическим прессованием, толщиной 150–250 мкм.

Деформационно-прочностные свойства при растяжении исследовали при помощи универсальной испытательной машины GP UG 5 DLC-0,5 DVT (Devotrans, Турция) в соответствии с ГОСТ 11262 (тип образца 3 – “лента” с размерами  $100 \times 10$  мм). Испытание проводилось при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , относительной влажности 50% и скорости растяжения 10 мм/мин.

Показатель текучести расплава определяли согласно ГОСТ 11645. Температура расплава составляла  $150^\circ\text{C}$ , диаметр капилляра 2–095 мм, масса груза 2–16 кг.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структуру смесевых пленок, полученных при быстром охлаждении из расплава, изучали методом СЭМ. При введении 10 мас. % ПКЛ в ПЭ, первый формирует свою фазу в виде сферических доменов правильной формы размером 1–2 мкм. С ростом содержания ПКЛ в смеси размер доменов увеличивается, так для смеси 20 ПКЛ / 80 ПЭ средний размер доменов составляет 2–4 мкм. Смеси с близким содержанием компонентов (40–60 мас. % ПКЛ) образуют взаимопроникающую структуру типа “сетка-в-сетке”, где обе фазы являются непрерывными.

Далее происходит инверсия фаз с выделением прерывной фазы ПЭ в матрице ПКЛ. Смесевые пленки с содержанием ПКЛ 70 мас. % характеризовались наличием доменов ПЭ в виде сферических и эллиптических доменов размером в диапазоне от 5 до 50 мкм. Широкий диапазон размеров, по-видимому, связан с низкой вязкостью расплава полимера-матрицы ПКЛ. Таким образом, низковязкий ПКЛ не способен эффективно диспергировать ПЭ. Схожие закономерности наблюдались для смесей других полимеров (полилактид/полибутиленсукцинатидипат) в работе [27]. Для смеси с содержанием ПЭ 10 мас. % и менее наблюдается взаимная растворимость полимеров, о чем говорит отсутствие границ раздела фаз.

Для всех образцов пленок наблюдалась плоскостная ориентация фаз полимеров, образованная в результате прессования. Для смеси 50 ПЭ / 50 ПКЛ плоскостная ориентация наблюдалась во всем объеме образца. При прессовании расплавленная полимерная смесь, заполнила всю пресс-форму в процессе сжатия, испытывая наибольшую

сдвиговую силу в области, близкой к поверхности формы, что приводило к образованию сферических частиц и их ориентации параллельно поверхности в приповерхностной области образцов [28].

Важно отметить разный характер взаимодействия фаз ПЭ и ПКЛ при разном их соотношении. На рис. 1 представлены области образцов смесей с содержанием ПКЛ 20, 50, 70 и 80 мас. %. Согласно общим представлениям о формировании надмолекулярной структуры полимер-полимерных систем, прерывную (дисперсную) фазу образует полимер с меньшим содержанием. Для системы с 40–60 мас. % ПКЛ характерна фазовая структура взаимопроникающих (непрерывных) фаз. В областях с меньшим содержанием ПКЛ и смесей с обеими непрерывными фазами наблюдается слабое взаимодействие полимеров. Смесь с 20 мас. % ПКЛ характеризуется даже пустотами между доменами ПКЛ и матрицей ПЭ. В смесях с большим содержанием ПКЛ в смеси, напротив, видны признаки совместимости. Матрица ПКЛ обволакивает домены ПЭ и хорошо их смачивает.

В табл. 3 приведены теплофизические данные при нагреве образцов смесей ПЭ/ПКЛ. Важно отметить, что оба полимера способны образовывать характерные орторомбические кристаллические решетки в присутствии друг друга. При нагревании кристаллиты ПКЛ и ПЭ претерпевают процессы плавления-перекристаллизации в разных смесях. Плавление происходит в ПКЛ при температуре, значительно более низкой, чем в ПЭ, во всех смесях, что подтверждено результатами ДСК.

Когда ПЭ является дисперсной фазой, его кристаллизация существенно затрудняется наличием расплавленных аморфных макроцепей ПКЛ, что еще раз указывает на существование взаимодействий между этими двумя полимерами. Температура плавления ПЭ в смесях с содержанием ПКЛ от 40 до 90 мас. % на  $1\text{--}2^\circ\text{C}$  ниже по сравнению с чистым ПЭ. Малые добавки ПКЛ в ПЭ, напротив, действуют как жидкий пластификатор при кристаллизации ПЭ, поэтому значения температуры плавления и степени кристалличности для этих смесей остаются на уровне чистого ПЭ [29].

Кристаллиты ПЭ, образующиеся при высокой температуре, оказывают заметный зародышеобразующий эффект при кристаллизации ПКЛ, и сдвиг в сторону более высоких температур наблюдается в смесях с содержанием ПЭ до 60 мас. % [11]. На рис. 2 в качестве примера приведены ДСК-термограммы смесей с содержанием ПКЛ 0, 30, 70 и 100 мас. %.

Значения твердости смесевых композиций представлены на рис. 3а. С увеличением доли ПКЛ в смеси линейно увеличивается твердость. Это связано с более высокой степенью кристалличности и плотностью ПКЛ по сравнению с ПЭ. Смеси,

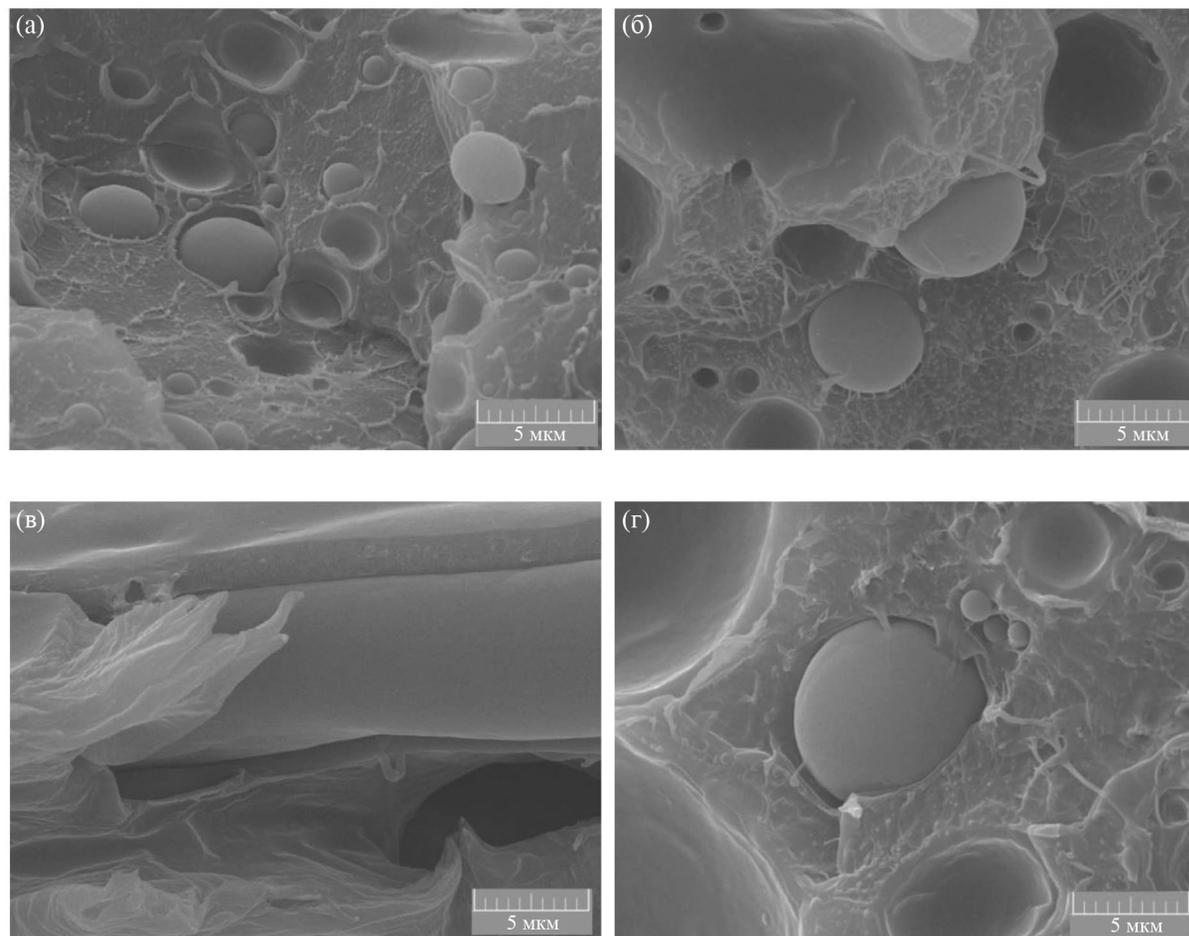


Рис. 1. СЭМ-изображения сколов образцов смесевых пленок с 20 (а), 50 (б), 70 (в), 80 (г) мас. % ПКЛ.

Таблица 3. Теплофизические свойства ПЭ и ПКЛ в образцах смесей, полученных быстрым охлаждением из расплава, с разным соотношением компонентов

Содержание ПКЛ в смеси, мас. %	Первый нагрев				Второй нагрев			
	$T_{пл\ ПКЛ}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm 0.2^\circ\text{C}$ )	$\chi_{ПКЛ}, \%$ ( $\Delta\pm 1\%$ )	$T_{пл\ ПЭ}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm 0.2^\circ\text{C}$ )	$\chi_{ПЭ}, \%$ ( $\Delta\pm 1\%$ )	$T_{пл\ ПКЛ}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm 0.2^\circ\text{C}$ )	$\chi_{ПКЛ}, \%$ ( $\Delta\pm 1\%$ )	$T_{пл\ ПЭ}, ^\circ\text{C}$ ( $\Delta\pm 0.2^\circ\text{C}$ )	$\chi_{ПЭ}, \%$ ( $\Delta\pm 1\%$ )
0	—	—	106.8	21	—	—	106.0	19
10	63.1	—	107.6	18	—	—	107.5	18
20	62.2	44	106.6	20	55.6	14	106.6	20
30	61.1	41	106.6	19	56.9	18	107.0	16
40	65.1	63	105.6	12	58.6	69	106.1	12
50	62.5	44	105.5	15	58.1	46	106.9	12
60	64.3	53	104.9	17	56.8	48	105.1	11
70	64.1	55	104.2	19	56.4	51	104.5	12
80	64.4	57	104.4	15	57.1	54	104.4	14
90	62.5	56	105.5	—	58.0	51	104.8	—
100	61.4	56	—	—	57.1	58	—	—

Обозначения:  $T_{пл}$  — температура плавления,  $\chi$  — степень кристалличности.

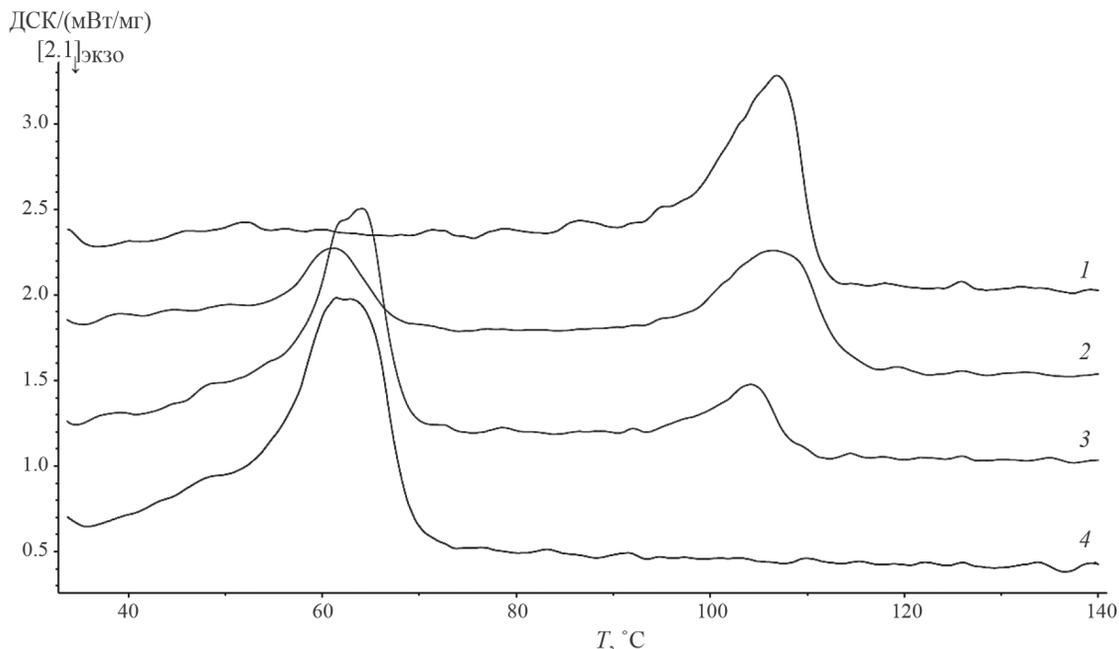


Рис. 2. ДСК-термограммы смесей с содержанием ПКЛ 0 (1), 30 (2), 70 (3) и 100 (4) мас. %.

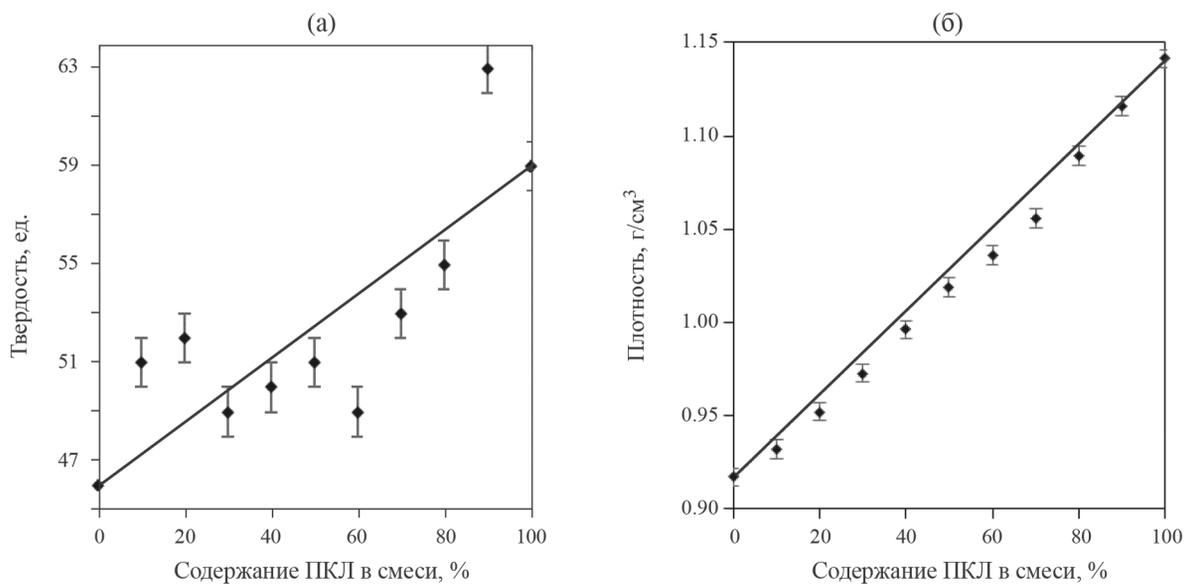


Рис. 3. Зависимости твердости (а) и плотности (б) от состава смесей ПЭ/ПКЛ.

содержание 10, 20 и 90 мас. % ПКЛ, имеют повышенную твердость по сравнению с аддитивной зависимостью. Это, вероятно, связано с взаимной растворимостью полимеров при малом содержании одного из них в смеси. Диапазон от 30 до 60 мас. % ПКЛ характеризуется низкими значениями твердости, что имеет корреляцию с их низкими механическими характеристиками. При 70 мас. % ПКЛ

начинает формировать свою непрерывную фазу, о чем свидетельствует увеличение твердости данного состава по сравнению с 60 мас. % ПКЛ.

Плотности смесевых композиций всех составов лежат на аддитивной прямой, проходящей от чистого ПЭ ( $\rho=0.92$  г/см<sup>3</sup>) до чистого ПКЛ ( $\rho=1.14$  г/см<sup>3</sup>) (рис. 2б). Полученные данные позволяют судить о высоком качестве смешения полимеров по

**Таблица 4.** Механические характеристики быстро охлажденных образцов смесей ПЭ/ПКЛ

Содержание ПКЛ в смеси, мас. %	Предел текучести, МПа		Прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	AM	S	AM	S	AM	S
0	7.3	0.3	9.0	0.7	450.2	50.1
10	5.6	0.7	6.1	0.5	205.6	30.1
20	5.6	0.2	6.0	0.8	128.1	18.2
30	5.1	0.4	5.2	0.4	11.6	3.2
40	4.3	1.9	5.3	1.6	8.1	2.5
50	3.7	0.7	5.2	0.7	11.8	4.2
60	5.5	1.2	5.3	1.4	35.8	13.1
70	5.3	0.6	4.5	1.7	88.3	51.6
80	9.1	1.1	13.7	0.6	656.5	87.5
90	10.3	0.8	19.1	3.4	874.1	155.5
100	10.5	1.0	26.1	4.0	1065.1	137.7

Обозначения: *AM* – среднее арифметическое, *S* – среднеквадратическое отклонение.

отсутствию внутренних полостей, пустот, трещин, которые обычно приводят к существенному отклонению от аддитивной прямой. Наибольшее отклонение имеет смесь с содержанием ПКЛ 70 мас. %, вероятно она имеет наиболее дефектную структуру поскольку непрерывная фаза ПКЛ только начинает образовываться при данном соотношении компонентов. Для подтверждения этого предположения можно обратиться к результатам, полученным с помощью других методов исследования структуры материалов.

Характер фазового взаимодействия можно также оценить по механическим свойствам полимерных смесей (табл. 4). Смесей с содержанием ПКЛ от 30 до 70 мас. % характеризуются пониженными механическими свойствами – прочность при пределе текучести, прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве для данных пяти смесей имеют наименьшие значения. Вероятно, смеси, образующие взаимопроникающую структуру типа “сетка-в-сетке” (40–60 мас. %) и сопредельные им смеси (30 и 70 мас. %), слабо способны сопротивляться приложенной нагрузке. Также, плотно переплетенные макромолекулы разных полимеров, при растяжении не способны совместно выпрямляться, из-за чего происходит хрупкий разрыв вместо эластичного вытягивания. Для наглядности на рис. 4а представлены диаграммы растяжения, видно что чистые полимеры хорошо тянутся (кривые 1 и 2), а смесь 50/50 мас. %, характеризующаяся структурой типа “сетка-в-сетке”, рвется сразу без образования “шейки” (кривая 5). Резкий рост относительного удлинения при разрыве при переходе от 70 до 80 мас. % ПКЛ, по-видимому, связан с окончательным формированием

матрицы ПКЛ при его 80 мас. % в смеси. Это также подтверждает предположение о том, что композиция с 70 мас. % ПКЛ имеет большое количество внутренних дефектов, оказывающих влияние на ее плотность, заниженную относительно аддитивной зависимости.

Механическое поведение смеси с содержанием 10 мас. % ПЭ (90 ПКЛ / 10 ПЭ) демонстрирует превосходный баланс по сравнению с поведением чистого ПКЛ. Параметры, связанные с прочностью и твердостью, увеличиваются, что свидетельствует о положительном отклонении закона смешения. Особенности, обнаруженные при низких содержаниях ПЭ, подтверждают существование благоприятных взаимодействий в аморфных областях обоих компонентов. Взаимное растворение полимеров часто наблюдается в областях предельных составов, что показано в работах [30, 31].

Фазовую структуру также можно косвенно оценить по вязкостным параметрам. На рис. 4б приведены зависимости ПТР всех смесей от состава. При построении графика зависимости ПТР от содержания ПКЛ в смеси очевидно наличие трех линейных областей: 0–30, 30–70, 70–100 мас. % ПКЛ. Причем в последней линейной области смесь с содержанием 90 мас. % ПКЛ лежит выше аддитивной прямой, что вероятно обусловлено высокой сегментальной совместимостью полимеров в данном соотношении. Очевидно, данная композиция обладает хорошей перерабатываемостью в совокупности с высокими механическими свойствами (прочность при пределе текучести и относительное удлинение при разрыве), что делает ее наиболее предпочтительной по совокупности эксплуатационных и технологических характеристик.

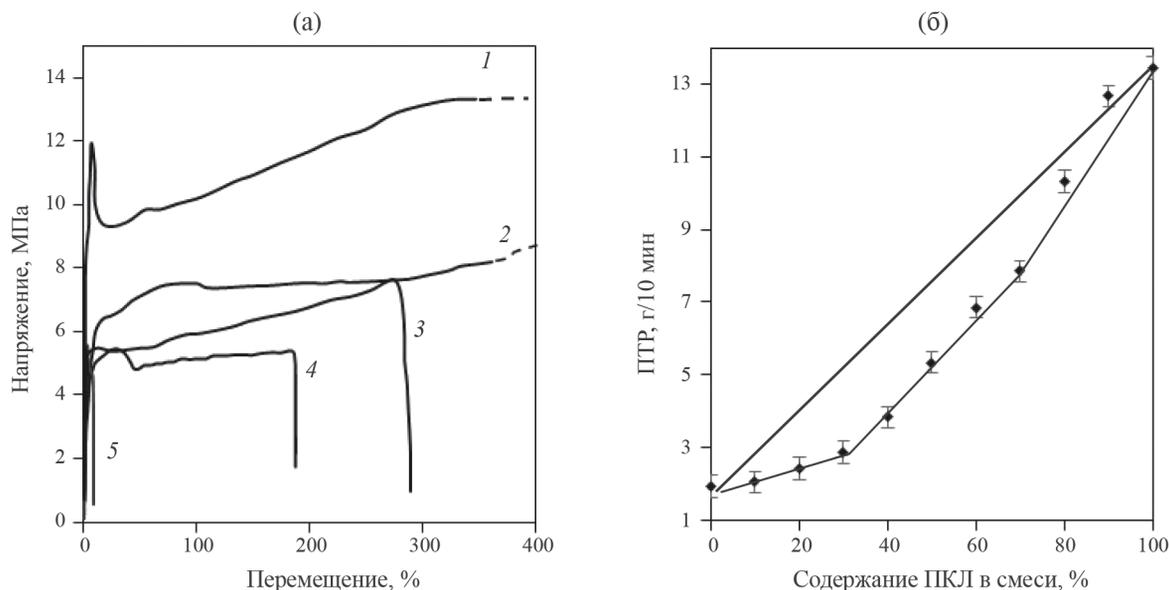


Рис. 4. Начальные участки диаграмм растяжения смесей с содержанием ПКЛ: 100 (1), 0 (2), 80 (3), 20 (4), 50 мас. % (5) (а); зависимость PTR от состава смесей ПЭ/ПКЛ (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы смеси с разным соотношением компонентов во всем диапазоне составов от чистого полиэтилена низкой плотности до чистого поликапролактона. Создание гибридных композитов на основе одного полимера, способного к фотодеструкции под воздействием ультрафиолетового излучения, и другого полимера, подверженного гидролитическому расщеплению под воздействием микробиоты, позволяет получать материалы с ускоренной способностью как к абиотической, так и к биотической деградации.

Согласно теории Флори–Хаггинса ПЭ и ПКЛ характеризуются лишь частичной взаимной растворимостью на уровне сегментов с образованием межфазного слоя. При этом содержание ПКЛ в критической точке фазовой диаграммы составляет 53 об. %, что соответствует 60 мас. % ПКЛ в смеси. Однако, в областях предельных составов смесей проявляется совместимость ПЭ и ПКЛ, проявляющаяся в макроскопически однородных физических свойствах, обусловленных достаточно сильными взаимодействиями между полимерами.

Было установлено наличие взаимной растворимости в областях с содержанием до 20 мас. % ПКЛ и свыше 90 мас. % ПКЛ. Структура “сетка-в-сетке” характерна для смесей, содержащих от 40 до 60 мас. % ПКЛ. Такие смеси характеризуются наименьшими значениями параметров механических характеристик. При содержании 70 мас. % ПКЛ начинает образовывать свою непрерывную фазу, однако имеются внутренние дефекты (полости,

трещины), приводящие к сниженной плотности относительно аддитивной зависимости. Композиции с 90 мас. % ПКЛ характеризуются высокой сегментальной совместимостью полимеров, что проявляется в показателях повышенной прочности, твердости, показателя текучести расплава. Очевидно, данная композиция характеризуется наиболее оптимальной совокупностью эксплуатационных и технологических характеристик.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО “РЭУ им. Г.В. Плеханова”. Исследования проводились с применением оборудования центра коллективного пользования ФГБОУ ВО “РЭУ им. Г.В. Плеханова”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A.* // *Solid State Phenomena*. 2021. V. 316. P. 159.
2. *Mastalygina E., Pantyukhov P., Massironic A., et al.* // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2205. № 1.
3. *Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V., et al.* // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1783. № 1.
4. *Alim A.A.A., Baharum A., Shirajuddin S.S.M., Anuar F.H.* // *Polymers*. 2023. V. 15. № 2. P. 261.
5. *Rogovina S., Prut E., Aleksanyan K., et al.* // *J. of Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 22.
6. *Vayshbeyn L.I., Mastalygina E.E., Olkhov A.A., Podzorova M.V.* // *J. of App. Polym. Sci.* 2023. V. 13. № 8. P. 5148.

7. *Trongsatitkul T., Chaiwong S.* // Polym. Inter. 2017. V. 66. № 11. P. 1456.
8. *Reddy N., Nama D., Yang Y.* // Polym. Degradation and Stability. 2008. V. 93. № 1. P. 233.
9. *Kalfoglou N.K.* // J. of Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 8. P. 2541.
10. *Chang H., Zhang J., Li L., Wang Zh.* // Macromolecules. 2010. V. 43. № 1. P. 362.
11. *Blázquez-Blázquez E., Pérez E., Lorenzo V., María L. Cerrada* // Polymers. 2019. V. 11. № 11. P. 1874.
12. *Heimowska A., Morawska M., Bocho-Janiszewska A.* // Polish J. of Chem. Tech. 2017. V. 19. № 1. P. 120.
13. *Hassouna F., Morlat-Thérias S., Mailhot G., Gardette J.L.* // Polym. Degradation and Stability. 2007. V. 92. № 11. P. 2042.
14. *Kinyua E.M., Nyakairu G.W.A., Tebandeke E., Odume O.N.* // Adv. Environ. Eng. Res. 2023. V. 4. № 3.
15. *Llorente-García B.E., Hernández-López J.M., Zaldívar-Cadena A.A., et al.* // Coatings. 2020. V. 10. № 7. P. 658.
16. *Moura I., Machado A.V., Duarte F.M., Nogueira R.* // J. of Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. № 6. P. 3338.
17. *Paul D.R., Bucknall C.B., eds.* Polymer Blends. New York: Wiley, 1999. 592 p.
18. *Robeson L.M.* Polymer Blends: A Comprehensive Review. Munich; Cincinnati: Hanser, 2007. 459 p.
19. *Потеряев А.А., Алиев А.Д., Чалых А.Е., Шанагин А.В.* // Жур. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 157.
20. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 545 с.
21. *Liang M., Xin X., Fan W., Wang H. et al.* // Constr. and Building Mater. 2019. V. 203. P. 608.
22. *Zhou D., Zhang P., Ee W.* // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. № 6.
23. *Perea J.D., Langner S., Salvador M., et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 33. P. 18153.
24. *Weidner E., Kabasci St., Kopitzky R., Mörbitz Ph.* // Materials. 2020. V. 13. № 11. P. 2550.
25. *Zhu J., Balieu R., Wang H.* // Road Mater. and Pavement Design. 2021. V. 22. № 4. P. 757.
26. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем, 1998.
27. *Ojijo V., Ray S.S., Sadiku R.* // ACS Appl. Mater. Inter. 2012. V. 4. № 12. P. 6690.
28. *Wei X.F., Hedenqvist M.S., Zhao L., Barth A. et al.* // Green Chem. 2022. № 24. P. 8742.
29. *Righetti M. Cr., Lorenzo M.L., Angiuli M., et al.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 11. P. 4726.
30. *Mastalygina E.E., Popov A.A., Kolesnikova N.N., Karpova S.G.* // Int. J. of Plast. Tech. 2015. V. 19. № 1. P. 68.
31. *Bartczak Z., Galeski A.* // Polym. Blends Handbook. 2014. P. 1203.