

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1980

УДК 541.64:539.3

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ ПРИ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ

*Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г.,
Ениколопян Н. С.*

Исследована возможность гомогенизации смесей ПЭ с ПП и ПП с этиленпропиленовым каучуком в условиях сдвиговых деформаций под высоким давлением. Пленки указанных гетерогенных смесей помещали на наковальни Бриджмена и подвергали деформации сдвигом при давлении 0,1–20 кбар и температуре 20°C. Структуру исходных и деформированных пленок исследовали методом радиотермoluminesценции. У исходных пленок наблюдали две температуры стеклования, совпадающие с T_c компонентов смеси. Показано, что деформация при давлениях выше 1 кбар приводит к изменению фазового состояния смесей. В частности, уже при углах поворота наковален 100–200° наблюдалось сближение температур стеклования; пленки, деформированные при углах поворота 1000–2000°, характеризуются наличием одной температуры стеклования, расположенной между температурами стеклования компонент смеси и, таким образом, однородны по аморфным участкам. Исследована стабильность деформированных пленок к прогреванию. Установлено, что пленки, деформированные при $p < 10$ кбар, снова переходят в гетерогенное состояние после прогревания при 220°C; пленки, деформированные при $p = 10–20$ кбар, обладают более высокой стабильностью и после прогревания остаются однофазными.

Большинство используемых в настоящее время смесей полимеров неоднородны. В зависимости от состава и условий получения они являются двухфазными или многофазными. Лишь в очень редких случаях, когда смесь двух или нескольких полимеров имеет единственную температуру стеклования, ее можно считать однородной. Результаты многих экспериментальных работ и теоретических расчетов убедительно свидетельствуют в пользу того, что все основные свойства полимерной смеси существенным образом зависят от степени неоднородности, от среднего размера микрочастиков каждого компонента, а также от их взаимного расположения [1]. Поэтому вполне оправдано то внимание, которое уделяют разработке новых эффективных способов смешения полимеров. Особый интерес представляет смешение при сравнительно низких температурах, когда образующиеся смеси обладают высокой вязкостью и наиболее стабильной структурой.

В работах [2, 3] показано, что эффективное смешение совместимых полимеров — обычного и дейтерированного полиэтиленов — происходит при воздействии высоких давлений и деформаций сдвига. Авторы этой работы наблюдали в таких условиях перемешивание полимеров на уровне, близком к сегментальному, с образованием сокристаллов.

В настоящей работе исследована возможность использования сдвиговых деформаций при высоких давлениях для гомогенизации смесей термодинамически несовместимых полимеров — ПЭ с ПП и ПП с этиленпропиленовым каучуком (СКЭП). Известно, что при смешении этих полиолефинов обычными способами (в экструдерах, на вальцах и т. д.) образуются, как правило, неоднородные смеси, у которых можно наблюдать структурные переходы, характерные для каждого из исходных полимеров [4, 5].

В работе использованы: ПЭ низкой плотности марки 15802-020; изотактический ПП марки 04П000-ХI; промыщленный каучук СКЭП-60НГ.

Исходные смеси ПЭ : ПП при весовом соотношении компонентов 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70 и 50 : 50 получали смешением при 20° С порошков ПЭ и ПП с размером частиц от 100 до 150 мкм в этиловом спирте, использованном в качестве эмульгатора. Затем смеси сушили до постоянного веса и готовили из них пленки толщиной 100 мкм прессованием между листами алюминиевой фольги при 200° С и давлении 100 бар в течение 30 мин. Охлаждали пленки в смеси лед – вода.

Исходные смеси ПП : СКЭП при весовом соотношении компонентов 98,5 : 1,5, 90 : 10 и 80 : 20 готовили совместным измельчением небольших кусочков СКЭП и порошка ПП в роторной дробилке, смешением в экструдере при 200° С, гранулированием и повторным смешением в экструдере. Затем из смесей ПП : СКЭП получали пленки толщиной 100 мкм в тех же условиях, какие были использованы для получения пленок из смесей ПЭ : ПП; в тексте статьи такие пленки рассматриваются как исходные.

Обработку образцов в условиях высоких давлений и деформаций сдвига проводили на аппаратуре типа наковальни Бриджмена при комнатной температуре и давлениях от 0,5 до 20 кбар. Диаметр рабочих поверхностей наковален при давлениях 10 кбар и ниже составлял 30 мм, при давлениях выше 10 кбар – 20 мм. После обработки полимерных пленок из образцов диаметром 20 мм вырезали центральную часть диаметром 10 мм, а из образцов диаметром 30 мм – центральную часть диаметром 20 мм. Оставшиеся части пленок использовали для анализа.

Обработка пленок в условиях высоких давлений и деформаций сдвига приводила к небольшому уменьшению толщины пленок. При этом целостность и прозрачность пленок сохранялись. Лишь при давлениях 15–20 кбар и углах поворота 1000–2000° наблюдалось растрескивание пленок по краям. При изучении термической стабильности пленок после воздействия высоких давлений и деформаций сдвига их, так же как и исходные, распрессовывали при 220° С в течение 5 мин. и охлаждали в смеси лед – вода.

Однородность исходных пленок и пленок, подвергнутых воздействию высоких давлений и деформаций сдвига, исследовали методом радиотермолюминесценции на приборе ТЛГ-69м [6, 7]. Температуру стеклования определяли по положению соответствующего максимума на кривой высыпчивания при нагревании образца со скоростью 23 град/мин.

На кривых высыпчивания исходных пленок ПЭ и ПП (рис. 1) наблюдали интенсивные β -максимумы, расположенные в температурном интервале стеклования. Определенные по положению этих максимумов температуры стеклования ПЭ и ПП оказались равными 227 и 273° К соответственно. Отмечено, что у пленок, подвергнутых только сжатию при давлении вплоть до 20 кбар, кривые высыпчивания практически совпадают с кривыми высыпчивания исходных пленок. У пленок, подвергнутых сдвиговым деформациям, β -максимумы несколько уменьшались по интенсивности и по мере увеличения угла поворота наковален смешались к более высоким температурам. При давлении 20 кбар и угле поворота 1500° смешение β -максимума ПЭ составило 12–15° (рис. 1, кривая 6).

Воздействие сдвиговых деформаций на ПП при давлении 10–20 кбар и малых углах поворота приводило к увеличению температуры перехода и к уширению β -максимума, а затем (в интервале углов 500–1500°) к постепенному смешению его в сторону низких температур. Можно предположить, что β -максимум деформированного ПП состоит из двух максимумов, расположенных около 273 и 252° К (рис. 1, кривая 3). Одновременно после деформации ПП появлялся интенсивный максимум около 160° К.

Кривые зависимости высыпчивания деформированных и затем переплавленных пленок ПЭ и ПП практически не отличались от кривых высыпчивания исходных пленок.

Таким образом, основной причиной изменения формы кривой высыпчивания деформированных пленок следует считать частичную ориентацию макромолекул, которая затрудняет β -релаксацию и приводит к смешению T_c к более высокой температуре. Наиболее вероятной причиной появления дополнительного максимума радиотермолюминесценции в ПП при 160° К, по-видимому, является усиление процессов локальной релаксации, связанное с образованием микротрецин в аморфных и кристаллических участках полимера. Отметим, что ранее аналогичный максимум наблюдали у образцов ПП, подвергнутых ударному сжатию при 77° К [8].

Кривая высвечивания СКЭП характеризуется наличием узкого максимума в интервале стеклования около 200° К. Полуширина максимума составляла $12\text{--}14^{\circ}$.

Все исследованные исходные смеси ПЭ : ПП оказались гетерогенны, на что указывают их кривые высвечивания (рис. 2), которые можно с хорошей точностью аппроксимировать суммой кривых высвечивания ПЭ и

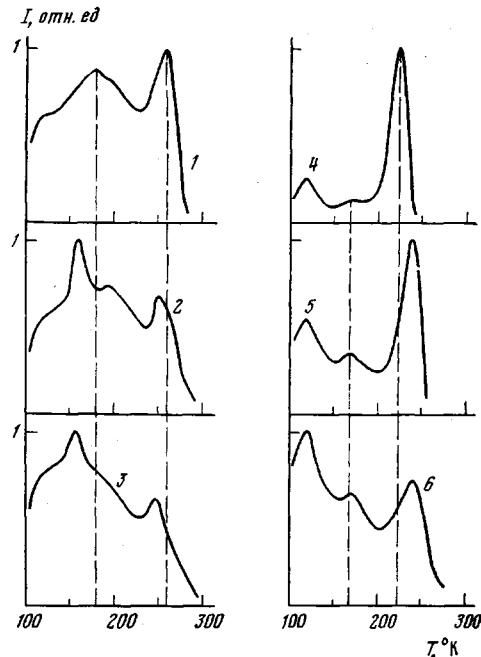


Рис. 1. Кривые высвечивания ПП (1-3) и ПЭ (4-6):

1, 4 — исходные образцы;
2, 3, 5, 6 — образцы после деформации сдвигом при $p=20$ кбар и углах поворота 500° (2, 5) и 1000° (3, 6)

Рис. 2. Кривые высвечивания смесей ПЭ : ПП при весовом соотношении компонент 10 : 90 (1, 5), 20 : 80 (2, 6), 30 : 70 (3, 7), 50 : 50 (4, 8)
1—4 — исходные образцы,
5—8 — после деформации сдвигом при $p=20$ кбар и угле поворота 500°

Рис. 1

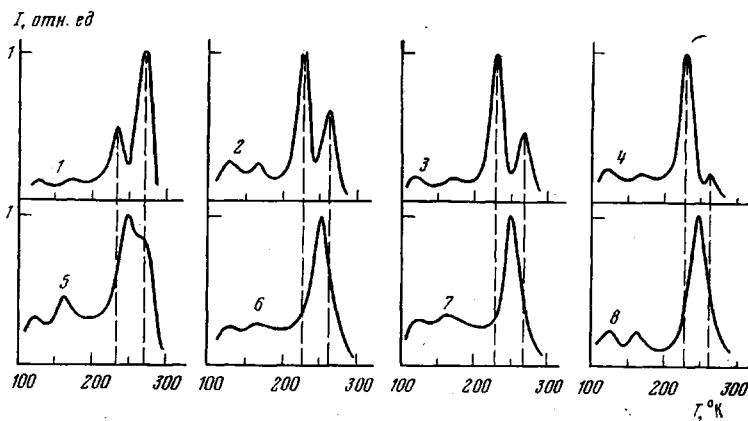


Рис. 2

ПП, взятых в соотношении, равном весовому соотношению компонентов. В частности, на кривых высвечивания исходных смесей наблюдаются два максимума, которые по интенсивности и форме соответствуют β -максимумам ПЭ и ПП и отличаются от них по температуре не более, чем на $2\text{--}5^{\circ}$.

После обработки смесей ПЭ : ПП при высоких давлениях и деформациях сдвига их кривые высвечивания существенно меняются (рис. 2—4). Рассмотрим это на примере смеси ПЭ : ПП состава 10 : 90, подвергнутой деформированию при давлении 2 кбар (рис. 3). Уже при угле поворота 100°

максимум, соответствующий стеклованию ПЭ, смещается до 252° К; одновременно на кривой высвечивания появляется другой интенсивный максимум при 165° К. Увеличение угла поворота сопровождается еще большим смещением первого максимума. При углах поворота 1000–1500° максимумы, соответствующие стеклованию ПЭ и ПП, сливаются, образуя максимум при 280° К (рис. 3, кривые 4, 5). У переплавленных при 220° образцов этот узкий максимум снова разделяется на два, а интенсивность максимума, расположенного около 165° К, резко понижается. В целом кривая

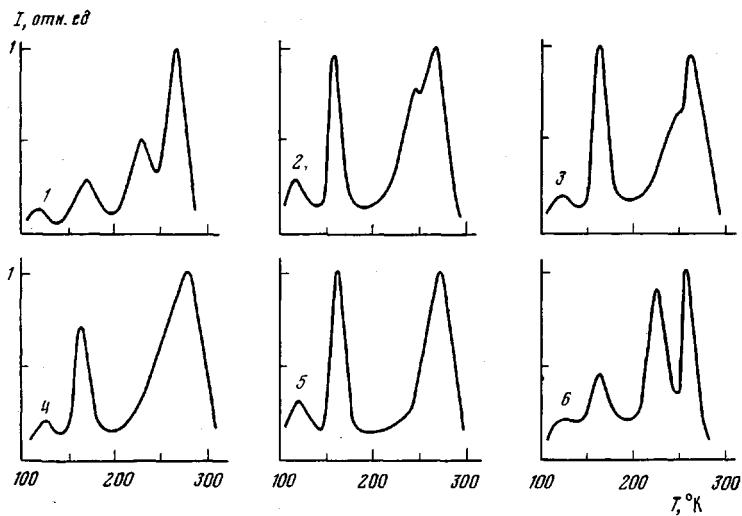


Рис. 3. Кривые высвечивания смеси ПЭ : ПП (10 : 90):
1 — исходный образец; 2—5 — образцы после деформации сдвигом при $p=2$ кбар и углах поворота 100 (2), 500 (3), 1000 (4), 1500° (5); 6 — образец 5 после плавления при 220° С

высвечивания деформированного при $p=2$ кбар и затем переплавленного образца (рис. 3, кривые 1, 5) практически не отличалась от кривой исходной смеси.

Аналогичным образом менялась кривая высвечивания смеси ПЭ : ПП при давлениях 1, 3 и 5 кбар. Деформация смесей при более низких давлениях также приводила к изменению формы кривой высвечивания, однако слияния β -максимумов не наблюдалось даже при углах поворота 1500–2000°.

Смеси ПЭ : ПП, деформированные при давлении 10–20 кбар (рис. 4), несколько отличались от рассмотренных выше. Увеличение угла поворота и в этом случае приводило к сближению β -максимумов на кривой высвечивания, однако слияние максимумов наблюдалось не около 280° К, а при более низких температурах (между температурами стеклования исходных ПЭ и ПП). У образцов, подвергнутых деформации на угол 1500°, полуширина максимума оказалась равна 17° (рис. 4, кривая 4), т. е. меньше полуширины β -максимумов исходных ПЭ и ПП. Кроме того, у этих смесей максимум в районе 165° К был выражен более слабо, чем у деформированных при $p=2$ кбар. Наконец, деформированные при давлении 20 кбар и углах поворота 1000–1500° смеси ПЭ : ПП оказались более стабильны к прогреванию: попытка переплавить их при 220° С приводила лишь к незначительному смещению β -максимума в сторону низких температур, однако разделения максимума на два не наблюдалось (рис. 4, кривые 7, 8).

Аналогичные результаты были получены при исследовании смеси ПП : СКЭП (рис. 5 и 6). Исходные смеси ПП : СКЭП были неоднородны. На это указывает наличие двух максимумов на кривых высвечивания (рис. 5, кривые 1 и 4), которые соответствуют по интенсивности и температуре

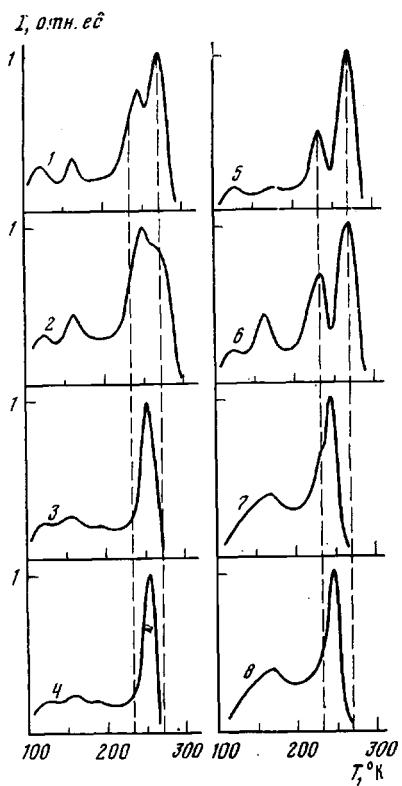


Рис. 4

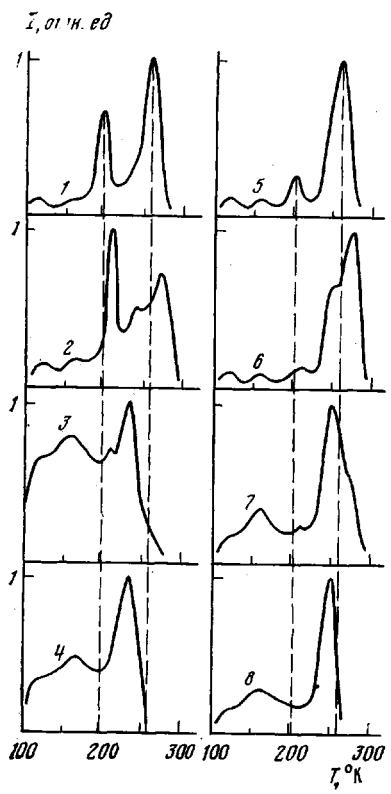


Рис. 5

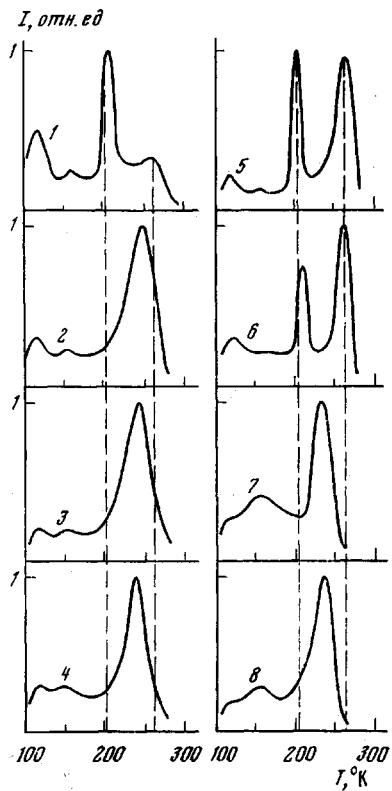


Рис. 6

β -максимумам СКЭП и ПП. После деформирования таких смесей при $p=5-20$ кбар наблюдалось постепенное сближение β -максимумов, которое при углах поворота 1000–1500° заканчивалось образованием одного максимума, расположенного между температурами стеклования ПП и СКЭП. У деформированной смеси ПП : СКЭП состава 90 : 10 этот максимум проявлялся около 235° К, а у смеси ПП : СКЭП состава 98,5 : 1,5 – около 247° К. Деформирование смесей ПП : СКЭП при низких давлениях (до 5 кбар) сопровождалось слабыми изменениями формы кривой высвечивания, при чем полного слияния двух β -максимумов в один не наблюдалось.

На кривых высвечивания деформированных смесей ПП : СКЭП проявлялся максимум в районе 165° К. Однако в отличие от рассмотренных выше смесей ПЭ : ПП этот максимум был выражен слабо.

Характерно, что смеси ПП : СКЭП, подвергнутые деформированию при $p < 10$ кбар, не обладали высокой стойкостью к прогреванию: после повторного плавления при 220° С на кривых высвечивания можно было снова наблюдать два β -максимума, расположенные около температур стеклования ПП и СКЭП. Смеси, деформированные при $p=10-20$ кбар, оказались более стабильными, поскольку повторное плавление их не приводило к разделению β -максимума (рис. 6, кривые 7 и 8).

Известно, что смешение двух термодинамически совместимых полимеров сопровождается появлением на кривой высвечивания смеси максимума, расположенного между температурами стеклования исходных полимеров [6, 7, 9]. Это происходит тогда, когда смесь становится однородной.

Наличие единого β -максимума, обнаруженное у смесей ПЭ : ПП и ПП : СКЭП, подвергнутых воздействию высоких давлений и деформаций сдвига, свидетельствует о том, что сдвиговые деформации при высоких давлениях могут приводить к гомогенизации аморфных участков полимерных смесей даже в тех случаях, когда исходные полимеры являются термодинамически несовместимыми.

Как уже отмечалось, у большинства исследованных смесей этот единый β -максимум располагался между температурами стеклования исходных полимеров и закономерно смешался в сторону низких температур по мере увеличения содержания ПЭ или СКЭП. Лишь у смесей ПЭ : ПП с низким содержанием ПЭ, деформированных при $p=2-5$ кбар, максимум практически совпадал с T_g деформированных образцов ПП, возможно, из-за высокой степени ориентации макромолекул.

Следует отметить, что системы, образующиеся при воздействии сдвиговых деформаций, однофазны или близки к ним и, хотя находятся в неравновесном состоянии, обладают достаточно высокой стабильностью при комнатной температуре. На это указывает тот факт, что хранение смесей после деформации в течение нескольких месяцев не приводило к заметному изменению формы кривой высвечивания. Основной причиной, затрудняющей их гетерогенизацию, вероятно, является наличие кристаллических образований ПЭ и ПП. Поэтому для гетерогенизации смесей, деформированных при $p=2-10$ кбар, необходимо прогревание при температуре выше $T_{пл}$ полипропилена. Более высокая стабильность смесей, деформированных при $p=10-20$ кбар, по-видимому, обусловлена образованием связей между макромолекулами.

Обнаруженная принципиальная возможность гомогенизации смесей термодинамически несовместимых полиолефинов представляет интерес с точки зрения разработки новых способов смешения и получения новых композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров, т. 3, «Советская Энциклопедия», 1977, стр. 433.
2. В. А. Жорин, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Докл. АН ССР, 232, 118, 1977.
3. В. А. Жорин, Ю. В. Луизо, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A18, 2677, 1976.
4. B. E. Robertson, D. R. Paul, J. Appl. Polymer Sci., 17, 2579, 1973.
5. S. Danesi, R. S. Porter, Polimer, 19, 448, 1978.
6. V. Nikolskiy, Sov. Sci. Rev., 3, 77, 1972.
7. В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Заводск. лаб., 39, 1272, 1973.
8. N. M. Styrikovich, G. A. Adadurov, V. W. Gustov, V. G. Nikolskiy, P. A. Yampolskiy, L. Y. Zlatkevich, Polymer Letters, 13, 641, 1975.
9. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2275, 1967.

HOMOGENIZATION OF POLYOLEFINE BLENDS UNDER SHEAR DEFORMATIONS

Zhorin V. A., Mironov N. A., Nikol'skiy V. G., Yenikolopyan N. S.

Summary

The possibility of the homogenization of the PE-PP blends as well as the blends of PP with ethylene-propylene rubber under shear deformations and high pressure has been investigated. The films of the blends were placed between Bridgman anvil and deformed by shearing under 0.1–20 kbar pressure and 20°C temperature. The structure of initial and deformed films was studied by thermal luminescence method. Two glass transition temperatures, coinciding with T_g for the each blend component, were observed within initial films. It was shown that under pressures higher than 0.5–1 kbar, the deformations bring to the variation of blend phase state. Particularly, already under the rotation angles 100–200° of the anvil, the reproachement of the glass transition temperatures was observed; the films, deformed under rotation angles 1000–2000°, were characterized by the presence only one of glass transition temperatures, placed in between the glass transition temperatures of the blend components and, thus, they were homogeneous along the amorphous parts. The stability of the deformed films as regard to heating was examined. It was ascertained that the films, deformed under $p < 10$ kbar, turned again into heterogeneous state after heating at 220°C, the films, deformed under $p = 10–20$ kbar, possessed the higher stability and after heating they remained as homogeneous ones.
