

УДК 541.64:539.3

**ГОМОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА  
С ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫМ КАУЧУКОМ ПРИ СДВИГОВЫХ  
ДЕФОРМАЦИЯХ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

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

Исследована возможность гомогенизации смесей ПП со СКЭП в условиях сдвиговых деформаций на наковальнях Бриджмена при углах поворота от 100 до 1500° под давлением 0,5–20 кбар в присутствии неорганических наполнителей при 20°. Структурный анализ, выполненный методом радиотермолюминесценции, показал, что введение в смесь полимеров активных неорганических наполнителей (аэросил, асбест или сажа в количестве от 5 до 30 вес. %) позволяет в 2–4 раза снизить минимально необходимую величину давления, при которой воздействие сдвиговой деформации приводит к образованию кинетически устойчивой полимерной композиции с единой температурой стеклования.

В последнее время большое внимание уделяется разработке новых эффективных способов смешения полимеров. Актуальность проведения подобного рода исследований обусловлена необходимостью создания материалов с определенной степенью дисперсности или с заданным пространственным расположением участков каждого компонента смеси. Так как основные свойства гетерогенных полимерных композиций в значительной степени определяются степенью их неоднородности, средним размером участка каждой фазы и их взаимным расположением, особый интерес представляют способы, позволяющие осуществлять смешение полимерных материалов при сравнительно низких температурах, когда эти материалы, обладая высокой вязкостью, способны сохранить образованную в процессе смешения структуру и морфологию в течение длительного времени.

В работах [1, 2] показано, что эффективное смешение совместимых полимеров – обычного и дейтерированного ПЭ – происходит при воздействии высоких давлений и деформаций сдвига. Результаты последующих экспериментальных исследований [3] продемонстрировали принципиальную возможность гомогенизации смесей термодинамически несовместимых полиолефинов (ПЭ с ПП и ПП со СКЭП) путем использования сдвиговых деформаций при высоких давлениях.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния неорганических наполнителей на процесс смешения термодинамически несовместимых полимеров при высоких давлениях, сочетаемых с деформациями сдвига. В качестве наполнителей были выбраны аэросил, ацетиленовая сажа, тальк, двуокись титана и асбест. Выбор наполнителей связан с поиском возможных путей снижения минимально необходимых давлений и ускорения процесса гомогенизации смесей полимер-полимер. Структурный анализ всех исследованных смесей, а также гомополимеров осуществляли методом радиотермолюминесценции (РТЛ) до и после обработки под высоким давлением.

Для исследований были выбраны образцы промышленных полимеров: изотактический ПП типа 04П000-ХI, СКЭП марки СКЭП-60НТ.

Исходную смесь ПП – СКЭП при весовом соотношении компонентов 80 : 20 готовили совместным измельчением небольших кусочков СКЭП и порошка ПП в роторной дробилке, смешением при 200° в смесителе типа «Бэнбери» с последующим гранулированием. Затем эту смесь повторно загружали в смеситель, вводили в нее

при  $200^\circ$  от 5 до 30 вес.% неорганического наполнителя<sup>1</sup>, перемешивали в течение 10 мин и гранулировали.

Из гранул наполненной и ненаполненной смесей готовили пленки толщиной 100 мкм прессованием между листами алюминиевой фольги при  $200^\circ$  и давлении  $p=100$  бар в течение 10 мин. Пленки охлаждали в смеси лед – вода. Такие пленки называются в дальнейшем исходными.

Из исходных пленок вырезали диски диаметром 30 мм, которые подвергали обработке в условиях высокого давления и деформации сдвига на аппаратуре типа наковален Бриджмена: диск помещали между наковальнями, размещенными в прессе, поднимали давление до 2–20 кбар и путем поворота одной из наковален на  $100\text{--}1500^\circ$  осуществляли при температуре  $20^\circ$  сдвиговую деформацию. После такой обработки из дисков вырезали центральную часть диаметром 20 мм, которую удаляли, а структуру оставшейся части подвергали анализу.

Обработка пленок в условиях высокого давления и деформации сдвига приводила к небольшому уменьшению толщины, однако целостность пленок сохранялась даже при максимальных углах поворота наковален.

Однородность исходных пленок и пленок, подвергнутых воздействию высоких давлений и деформаций сдвига, определяли методом РТЛ. Для этого пленки вакуумировали при  $20^\circ$ , облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при  $-196^\circ$  до дозы 1 Мрад и плавно разогревали на термолюминографе ТЛГ-69М [4] со скоростью 23 град/мин. Температуру стеклования определяли по положению соответствующего максимума на кривой высвечивания. Критерием гетерогенности исследуемой смеси служило наличие на кривой высвечивания двух максимумов, расположенных в интервалах стеклования исходных полимерных компонент.

На кривой высвечивания исходной смеси ПП – СКЭП наблюдаются максимумы при 136, 167, 204 и  $264^\circ\text{K}$  (рисунок). Два последние максимума по интенсивности и положению соответствуют  $\beta$ -максимумам СКЭП и ПП, расположенным в температурных интервалах стеклования этих полимеров. Это обстоятельство указывает на то, что исходная смесь ПП – СКЭП являлась гетерогенной. У пленок ПП – СКЭП, подвергнутых сдвиговым деформациям при углах поворота наковален  $100\text{--}400^\circ$ , оба  $\beta$ -максимума были смещены в сторону высоких температур. В частности, у пленки, деформированной при  $p=10$  кбар и угол поворота  $300^\circ$ , положение максимумов соответствовало 208 и  $278^\circ\text{K}$ . Увеличение угла поворота наковален до  $500\text{--}1500^\circ$  приводило к постепенному смещению высокотемпературного максимума от 278 до  $245^\circ\text{K}$ . При этом интенсивность низкотемпературного максимума постепенно уменьшалась. После поворота на  $1000^\circ$  при  $p=10$  кбар значения температуры  $\beta$ -максимумов ненаполненной смеси ПП – СКЭП были приблизительно равны 214 и  $252^\circ\text{K}$ . Окончательное слияние максимумов в один, т. е. образование кинетически устойчивой гомогенной смеси, происходило в тех случаях, когда угол поворота достигал  $1500^\circ$  при давлении 10 кбар и выше.

Кривые высвечивания исходных и деформированных смесей ПП – СКЭП с наполнителями приведены на рисунках *Б* – *Г*. Обращает на себя внимание тот факт, что кривые исходных смесей, наполненных аэросилом, тальком,  $\text{TiO}_2$  и асбестом практически совпадают с исходной кривой ПП – СКЭП. Таким образом, после смешения с этими наполнителями в расплаве смесь ПП – СКЭП по-прежнему осталась гетерогенной. Однако оказалось, что процесс гомогенизации, который наблюдается при сдвиговых деформациях в твердой фазе, существенно зависит от наличия наполнителей. Рассмотрим это на примере смеси ПП – СКЭП, наполненной аэросилом.

Кривая РТЛ образцов смеси ПП – СКЭП с 5 вес.% аэросила, деформированной при  $p=2$  кбар и  $1000^\circ$ , очень похожа на кривую ненаполненного образца, деформированного при  $p=5$  кбар и  $1000^\circ$ . А образец с аэросилом, деформированный при  $p=5$  кбар и  $1000^\circ$ , практически является гомогенным; у образцов ненаполненной смеси такая же кривая высвечивания наблюдалась лишь после деформации на  $1000^\circ$  при  $p=20$  кбар. Таким образом, гомогенизация смеси ПП – СКЭП с аэросилом происходит при более низких давлениях, чем в отсутствие аэросила. У смеси, содержащей 10 вес.% аэросила, процесс гомогенизации протекает еще быстрее.

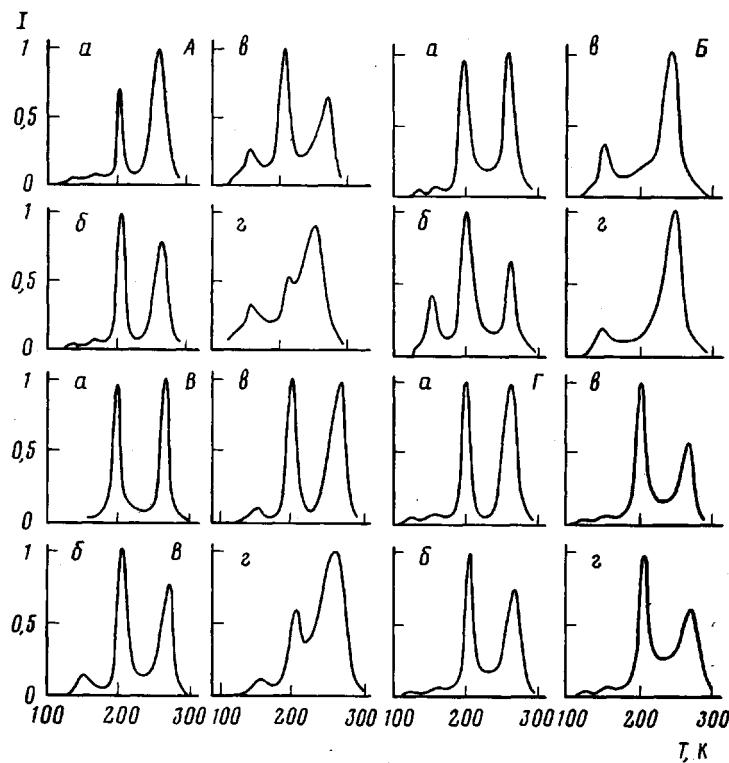
Иная картина наблюдалась при деформации смеси ПП – СКЭП, наполненной тальком (рисунок *В*). Процесс гомогенизации этой смеси происходил медленнее, чем ненаполненной. В частности, образец, деформирован-

<sup>1</sup> Сажу вводили в количестве от 2 до 5 вес.%, поскольку при более высокой концентрации резко снижалась интенсивность РТЛ исследуемой смеси.

ный при  $p=10$  кбар и  $1000^\circ$ , имел на кривой хорошо разрешенные максимумы в области 206 и 261 К, т. е. остался гетерогенным.

Как видно из рисунка Г, деформация смеси ПП – СКЭП, наполненной  $\text{TiO}_2$  при давлениях от 2 до 10 кбар и угле поворота  $1000^\circ$  не привела в сколько-нибудь заметной степени к ее гомогенизации: оба  $\beta$ -максимума на кривых деформированных образцов лишь сдвинуты на 5–10 К в сторону более высоких температур.

Анализ формы кривых высвечивания смеси ПП – СКЭП, содержащей 15 вес.% асбеста и деформированной при  $p=2$  кбар и угле поворота  $1000^\circ$ , показал, что смесь имеет две температуры стеклования 214 и 280 К и, сле-



Кривые высвечивания ненаполненной смеси ПП – СКЭП (A) и смесей, содержащих 5 вес.% аэросила (B), 5 вес.% талька (C) и 10 вес.%  $\text{TiO}_2$  (D) до деформации (a) и после деформации при угле поворота  $1000^\circ$  и давлении 2 (b), 5 (c) и 10 кбар (d)

довательно, является гетерогенной. Деформация при  $p=5$  кбар уже приводит к заметному сближению температур стеклования образца, которые оказываются равными 213 и 253 К, а образец, деформированный при 10 кбар, становится гомогенным. Таким образом, процесс гомогенизации смеси, наполненной асбестом, протекает несколько быстрее, чем ненаполненной.

Введение сажи в количестве 5 вес.% в несколько раз снижает интенсивность свечения смеси ПП – СКЭП. При этом происходит заметное изменение формы кривой высвечивания, поскольку интенсивность разных максимумов кривой уменьшается в разной степени. Наиболее сильно оказалась ослаблена интенсивность максимума в области 240–260 К. Деформация этой смеси при повороте на  $300–1000^\circ$  сопровождается дальнейшим ослаблением и даже полным исчезновением этого максимума. Отмечено, что наполненные сажей образцы ПП – СКЭП и деформированные в одинаковых условиях заметно отличаются друг от друга по форме кривой высвечивания. В то же время у других исследованных смесей подобный разброс экспериментальных данных не наблюдается.

Таким образом, введение в смесь полиолефинов неорганических наполнителей оказывает в ряде случаев существенное влияние на скорость обнаруженного ранее [1, 3] процесса гомогенизации, наблюдающегося при сдвиговых деформациях под высоким давлением. Характерно, что именно введение активных наполнителей, таких, как аэросил, сажа или асбест, способствует ускорению гомогенизации и позволяет получать гомогенные смеси, т. е. смеси с одним значением  $T_c$ , при более низких давлениях, чем в случае деформирования ненаполненных смесей. При деформациях смесей с неактивным наполнителем под давлением 2–20 кбар процесс гомогенизации проявляется значительно слабее, а наблюдающееся в этом случае изменение формы кривой высвечивания связано главным образом с процессом ориентации макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 118.
2. Жорин В. А., Луизо Ю. В., Фридман Н. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2677.
3. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 397.
4. Никольский В. Г., Миронов Н. А. Заводск. лаб., 1975, т. 24, № 39, с. 1272.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XI.1980

#### HOMOGENIZATION OF BLENDS OF POLYPROPYLENE AND ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER UNDER SHEAR STRAINS IN THE PRESENCE OF INORGANIC FILLERS

*Zhorin V. A., Kulakov V. V., Mironov N. A., Nikol'skii V. G.,  
Tchebotarevskii A. E., Yenikolopyan N. S.*

#### Summary

The possibility of the homogenization of blends of PP with ethylene-propylene rubber under shear strains on Bridgmen anvils for the turn angles from 100 up to 1500° under 0.5–20 kbar pressure in the presence of inorganic fillers at 20° has been studied. The radiothermoluminescence structural analysis shows that introducing into polymer blend of active inorganic fillers (aerosil, asbestos or carbon black in the amount from 5 up to 20 weight %) permits to decrease in 2–4 times the minimal necessary pressure value for which the action of shear strain results in the formation of kinetically stable polymer composition with the single glass transition temperature.