

УДК 541.64:539.3

**ГОМОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И СДВИГОВЫХ
ДЕФОРМАЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ АКРИЛАМИДА**

*Крючков А. Н., Жорин В. А., Миронов Н. А.,
Никольский В. Г., Будницкий Ю. М., Акутинг М. С.,
Ениколопян Н. С.*

Исследовано влияние акриламида на гомогенизацию смесей ПП и ПЭ в условиях сдвиговых деформаций под высоким давлением. Смеси порошков ПП, ПЭ и акриламида состава от 90 : 10 : 5 до 90 : 10 : 30 (вес. ч.) наносили на наковальни Бриджмена и деформировали при углах поворота от 100 до 1000° и давлениях от 200 до 2000 МПа. Показано, что акриламид существенно ускоряет гомогенизацию смесей ПП и ПЭ, фиксирует образующуюся неравновесную структуру, делая ее устойчивой к проплаву.

В работах [1, 2] была впервые исследована возможность гомогенизации смесей термодинамически несовместимых полимеров сдвиговым деформированием под высоким давлением. Смеси полипропилена и полиэтилена (ПП – ПЭ), полипропилена и этиленпропиленового каучука (ПП – СКЭП), полученные предварительным смешением компонентов в экструдере, подвергали сдвиговому деформированию на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре и давлениях от 50 до 2000 МПа и при углах поворота наковален α до 1500°. Было установлено, что смеси, подвергнутые такой обработке при давлениях более 200 МПа и достаточно больших углах поворота, являются однородными по аморфной фазе и имеют одну температуру стеклования, расположенную между температурами стеклования исходных компонентов. Вместе с тем в работах [1, 2] было показано, что проплав полученных в интервале давлений 200–2000 МПа однородных смесей ПП – ПЭ и ПП – СКЭП может сопровождаться процессами гетерогенизации, скорость которых существенно зависит от условий получения смеси. И лишь в тех случаях, когда деформирование осуществляли при давлениях 2000 МПа и углах поворота выше 1000°, эти смеси оставались однородными даже после проплава при 473–493 К.

Стабильность структуры полимерной смеси является одним из основных условий, обеспечивающих возможность ее применения. В связи с этим существенный интерес представляет разработка методов стабилизации неравновесной структуры смеси полимеров, полученной деформированием под высоким давлением.

В настоящей работе для увеличения стабильности гомогенной смеси ПП – ПЭ в нее перед сдвиговым деформированием под высоким давлением вводили небольшое количество мономера – порошкообразного акриламида. Предполагалось, что полимеризация мономера, протекающая при сдвиговых деформациях [3–5], позволит зафиксировать образующуюся неравновесную структуру и тем самым затруднить фазовое разделение полимерной смеси при ее нагревании.

В работе использовали порошкообразные вещества: ПЭ низкой плотности марки 15802-020, изотактический ПП марки 04П000-ХХ, акриламид химически чистый стабилизованный. Бинарные смеси ПП – акриламид, ПЭ – акриламид с содержанием последнего 10 вес. ч. на 90 вес. ч. полимера получали перетиранием порошков соответствующих компонент в ступке. Смеси порошков ПП и ПЭ получали по методике [2]. Затем перетиранием порошков в ступке готовили тройные смеси ПП – ПЭ – акриламид различного состава (от 90 : 10 : 5 до 90 : 10 : 30 вес. ч.). Такие порошко-

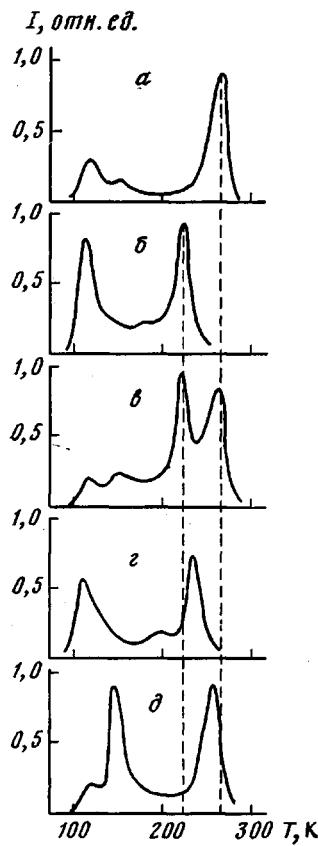


Рис. 1

Рис. 1. Кривые высвечивания РТЛ исходных бинарных смесей, исходной тройной смеси и бинарных смесей, подвергнутых обработке по давлению: *a* – ПП: акриламид=100 : 20; *б* – ПЭ: акриламид=100 : 20; *в* – ПП : ПЭ : акриламид=90 : 10 : 20; *г* – ПЭ : акриламид=100 : 20; *д* – ПП : акриламид=100 : 20; *р*=2000 МПа, $\alpha=1000^\circ$

Рис. 2. Кривые высвечивания РТЛ смеси ПП – ПЭ – акриламид состава 90 : 10 : 10, обработанной при давлении 1000 МПа. $\alpha=100$ (*а*), 200 (*б*), 400 (*в*) и 800° (*г*)

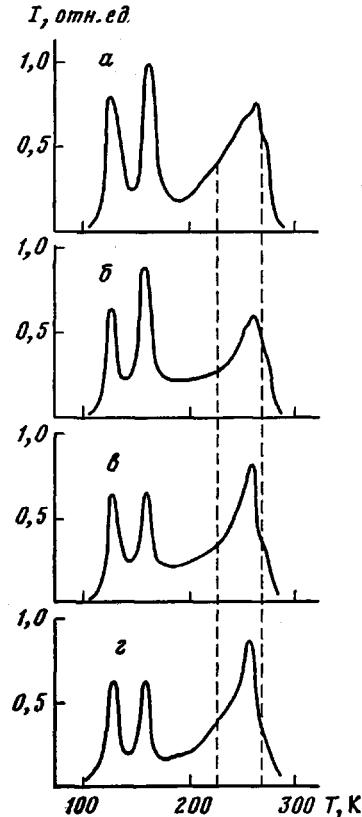


Рис. 2

образные смеси далее в тексте будем называть исходными. Исходные смеси (тройные и бинарные) подвергали деформированию на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре, давлении от 200 МПа и углах поворота от 100 и до 1000°. После деформирования под высоким давлением образцы принимали форму монолитных дисков толщиной от 25 до 50 мкм. Для структурного анализа деформированных образцов вырезали участки дисков, расположенные между внешним краем и половиной радиуса. Для анализа исходных смесей и смесей, подвергнутых только сжатию под давлением 2000 МПа в течение 5 мин, брали небольшие навески. Однородность исходных образцов (подвергнутых только сжатию) и образцов, деформированных под давлением, исследовали на приборе ТЛГ-69М [6]. Температуру стеклования компонентов смеси определяли по положению соответствующих максимумов на кривой высвечивания при разогревании образцов со скоростью 23 град/мин. Для изучения стабильности структуры образцов после сдвигового деформирования под высоким давлением их нагревали до 493 К и выдерживали при этой температуре в течение 5 мин, после чего закаливали их в смеси лед – вода и исследовали методом радиотермолюминесценции (РТЛ).

Температуры стеклования гомополимеров ПП и ПЭ, определенные по положению β -максимумов на кривых высвечивания, оказались равны 268 и 230 К соответственно. На рис. 1 приведены кривые высвечивания исходных бинарных и тройных смесей, а также бинарных смесей, подвергнутых сдвиговому деформированию на угол 1000° при давлении 2000 МПа. Кривые РТЛ исходных бинарных смесей ПП – акриламид и ПЭ – акриламид, а также бинарных смесей, подвергнутых только сжатию под давлением 2000 МПа, не отличались от кривых РТЛ полипропилена и полиэтилена соответственно. Это связано с тем, что РТЛ акриламида значительно

слабее по интенсивности, чем РТЛ полипропилен и полиэтилен (рис. 1, кривые 1, 2). Кривые высвечивания исходных тройных смесей ПП – ПЭ – акриламид и тройных смесей, подвергнутых только сжатию под давлением 2000 МПа, не отличаются от суммы кривых высвечивания ПП и ПЭ, взятых в том же весовом соотношении. В частности, температуры стеклования тройных смесей равны 268 и 230 К (рис. 1, кривая 3). Такая форма кривой определяется тем, что эти смеси, очевидно, были грубо гетерогенными.

Кривые высвечивания РТЛ бинарных смесей, ПП – акриламид и ПЭ – акриламид, деформированных под давлением 2000 МПа на 1000°, практически не отличались от кривых высвечивания соответствующих полимеров (ПП и ПЭ), деформированных в тех же условиях [2]. В частности, у деформированных смесей ПЭ – акриламид наблюдалось некоторое смещение β -максимума в сторону высоких температур, а у смесей ПП – акриламид появлялся низкотемпературный максимум при 160 К, в то время как β -максимум несколько смещался в сторону низких температур.

Приведенные на рис. 2 кривые РТЛ тройных смесей ПП – ПЭ – акриламид, подвергнутых сдвиговому деформированию под высоким давлением, существенно отличаются от кривых РТЛ бинарных смесей, деформированных при тех же условиях и описанных ранее в работе [2]. Отличие состоит прежде всего в том, что на ранних стадиях деформации тройной смеси наблюдается быстрое сближение β -максимумов ПП и ПЭ. Рассмотрим это на примере смеси ПП – ПЭ – акриламид состава 90 : 10 : 10, деформированной при давлении 1000 МПа и углах поворота наковален от 100 до 1000°. Уже при повороте наковален на 100° (рис. 2, кривая 1) максимумы деформированного образца сближаются настолько, что образуют единый широкий максимум в интервале температур 200–300 К, на котором можно выделить небольшие пики при 260 и 250 К, а также перегиб при 273 К. С увеличением угла поворота наковален от 100 до 500° полуширина этого единого максимума постепенно уменьшалась в 1,4–1,6 раза. Одновременно снижалась интенсивность пика, расположенного при 250 К, в то время как интенсивность пика при 260 К, напротив, увеличивалась. При еще более сильной деформации образцов изменение формы высвечивания тройной смеси практически прекращалось: у всех образцов, деформированных при углах поворота 500–1000° (рис. 2, кривые 2–4), можно наблюдать узкий максимум в области 255–260 К и перегиб около 273 К.

Приведенные данные следует сопоставить с результатами, полученными при исследовании кривых высвечивания бинарных смесей ПП – ПЭ состава 90 : 10, деформированных в тех же условиях. По данным работы [2], образование единого β -максимума на кривой высвечивания бинарной смеси ПП – ПЭ, деформированной под давлением 1000 МПа, происходит лишь в том случае, когда угол поворота наковален превышает 800–1200°. При меньших углах на кривой высвечивания деформированных образцов наблюдали два хорошо разрешенных β -максимума, что указывало на гетерогенность смеси.

Образование единого β -максимума на кривых высвечивания тройных смесей уже при углах поворота наковален 100–200° свидетельствует о том, что гомогенизация тройных смесей на начальной стадии деформации происходит значительно быстрее, чем бинарных. По-видимому, акриламид играет на начальной стадии деформирования тройной смеси роль активного наполнителя, введение которого в полимерную смесь, как известно [7], ускоряет гомогенизацию.

Как отмечалось выше, при увеличении угла поворота наковален более 500° форма кривой высвечивания РТЛ тройной смеси практически не менялась. С нашей точки зрения, это может быть связано с тем, что возникающие в указанных условиях привитые цепи полиакриламида и мостицовые связи между молекулами полиолефинов постепенно фиксируют структуру тройной смеси.

По данным работы [2], образование гомогенной по аморфной фазе смеси ПЭ – ПП сопровождается появлением на кривых высвечивания РТЛ единого β -максимума, ширина которого меньше, чем сумма полуширинны β -максимумов ПП и ПЭ. Из приведенных на рис. 2 кривых высвечивания

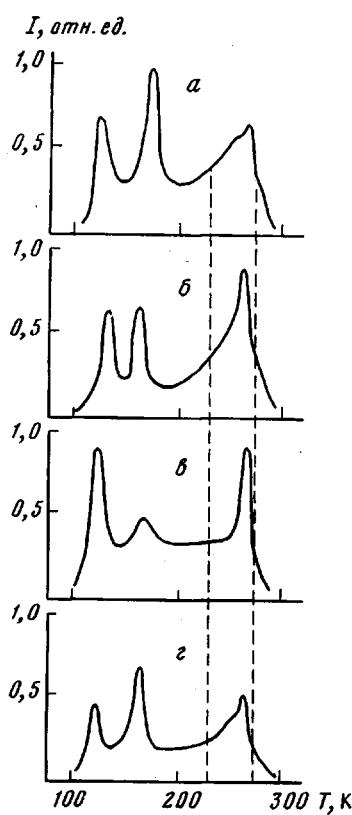


Рис. 3

Рис. 3. Кривые высвечивания РТЛ смесей ПП – ПЭ – акриламид различного состава, обработанных при давлении 1000 МПа и угле поворота $\alpha=1000^\circ$. ПП : ПЭ : акриламид = 90 : 10 : 5 (а), 90 : 10 : 10 (б), 90 : 10 : 20 (в) и 90 : 10 : 30 (г)

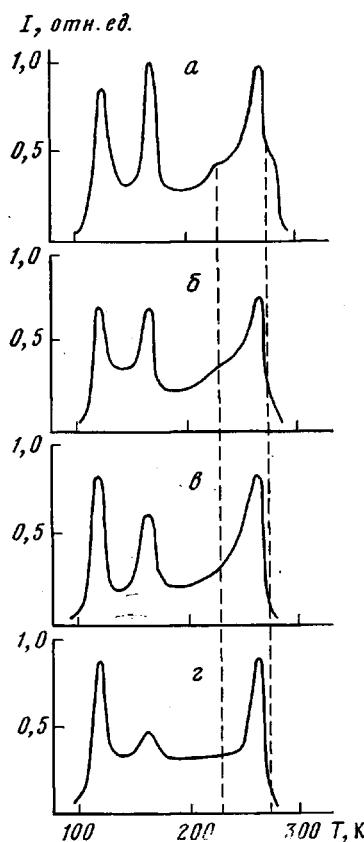


Рис. 4

Рис. 4. Кривые высвечивания РТЛ смеси ПП – ПЭ – акриламид состава 90 : 10 : 20, деформированной на угол поворота $\alpha=1000^\circ$ при различных давлениях. $p=200$ (а), 500 (б), 1000 (в) и 2000 МПа (г)

видно, что полуширина единого β -максимума тройной смеси при всех исследованных значениях угла поворота больше, чем сумма полуширины β -максимумов ПП и ПЭ. Можно предположить, что фиксация структуры тройной смеси происходит на той стадии, когда образование однородной по аморфной фазе смеси еще не произошло.

Изучение кривых высвечивания РТЛ тройных смесей составов 90 : 10 : 5, 90 : 10 : 10, 90 : 10 : 30 показало, что при деформировании их структура меняется приблизительно так же, как и структура рассмотренной выше смеси 90 : 10 : 10. В частности, на начальной стадии деформирования на кривых РТЛ всех исследованных смесей, деформируемых под давлением 1000 МПа, наблюдалось быстрое сближение β -максимумов, и уже при углах поворота наковален 100–200° формировался единый широкий β -максимум, полуширина которого несколько уменьшалась при увеличении угла поворота наковален до 500–600°; при еще более сильных деформациях изменения формы кривой высвечивания не происходило.

Следует также отметить, что общий вид кривых высвечивания перечисленных выше тройных смесей, деформированных при углах поворота наковален 500–1000°, практически не зависит от содержания акриламида. На широком β -максимуме кривых РТЛ всех смесей наблюдался узкий пик, лежащий в интервале температур от 255 до 260 K, и перегиб при 273 K (рис. 3).

На рис. 4 приведены кривые высвечивания РТЛ образцов смеси ПП – ПЭ – акриламид состава 90 : 10 : 20, деформированных на угол 1000°

при различных давлениях от 200 до 2000 МПа. Заметим, что общий вид кривых высвечивания деформированных образцов незначительно изменяется при увеличении давления: на всех кривых на широком β -максимуме можно выделить узкий пик при 255–200 К и перегиб при 273 К. Однако полуширина β -максимума деформированных образцов тройной смеси существенно уменьшается при увеличении давления, причем наибольшее уменьшение ее происходит при увеличении давления от 200 до 500 и от 500 до 1000 МПа; при увеличении давления от 1000 до 2000 МПа полуширина β -максимума меняется незначительно. Из рассмотрения приведенных

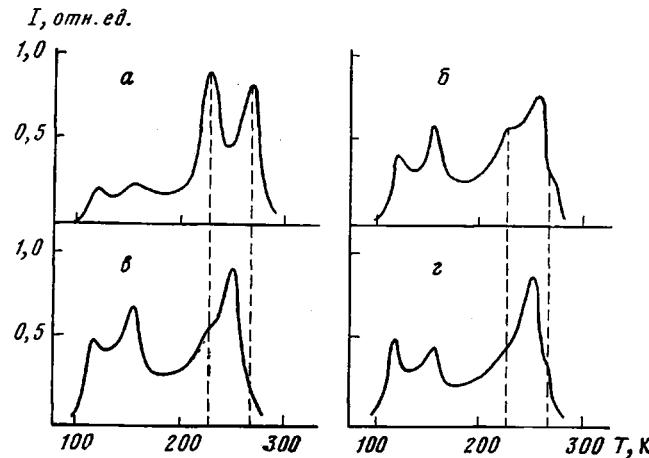


Рис. 5. Кривые высвечивания РТЛ смеси ПП – ПЭ – акриламида состава 90 : 10 : 20, деформированной при различных давлениях на угол $\alpha=1000^\circ$ после переплава при 220° в течение 10 мин. а: исходная смесь; б – г: $p=200, 500$ и 1000 МПа соответственно

на рис. 4 кривых высвечивания можно сделать предположение, что увеличение давления деформирования приводит к образованию смесей с более гомогенной структурой.

Для дальнейшего изучения гомогенизации и формирования структуры тройных смесей, деформированных в условиях высокого давления, образцы смесей ПП – ПЭ – акриламида состава от 90 : 10 : 5 до 90 : 10 : 30 прогревали после деформирования при 493 К в течение 5 мин. Сравнение кривых высвечивания РТЛ исходных смесей ПП – ПЭ – акриламида со смесями ПП – ПЭ – акриламида и ПП – ПЭ, прогретыми после деформирования под высоким давлением, показало, что тройные смеси обладают большей стабильностью, чем бинарные. Прогревание тройных смесей с содержанием акриламида более 5 вес. ч., обработанных при давлениях от 200 до 2000 МПа и угле поворота наковален 1000° , не приводит к образованию на кривых высвечивания РТЛ двух хорошо разрешенных максимумов, соответствующих β -максимумам ПП и ПЭ, как это наблюдалось для бинарных смесей, полученных в тех же условиях [2].

На рис. 5 приведены кривые высвечивания РТЛ смеси ПП – ПЭ – акриламида состава 90 : 10 : 20, деформированной при давлениях от 200 до 2000 МПа и угле поворота 1000° , после прогревания в течение 5 мин при 493 К, а также кривая высвечивания композиции, полученной проплавом исходной тройной смеси состава 90 : 10 : 20 в тех же условиях. На кривой высвечивания исходной проплавленной смеси видны два хорошо разрешенных β -максимума, положение которых совпадает с положением β -максимумов гомополимеров, подвергнутых такой же термообработке. Кривые высвечивания РТЛ тройных смесей, прогретых после сдвигового деформирования, характеризуются наличием широкого β -максимума (расположенного в интервале от 200 до 300 К), на котором можно выделить интенсивный пик, лежащий в области 255–260 К и небольшой пик при 230 К. С увеличением давления деформирования интенсивность пика при

250–260 К увеличивается, сам пик смещается в сторону низких температур; интенсивность пика при 230 К заметно падает с увеличением давления. Необходимо отметить, что форма кривой высыпчивания РТЛ, положение и интенсивность пиков при 230 и 260 К у проплавленных образцов практически не отличались от кривых РТЛ тройных смесей, подвергнутых сдвиговому деформированию при тех же давлениях и углах поворота.

Таким образом, введение акриламида в смесь ПП – ПЭ позволяет значительно ускорить процесс образования в условиях сдвигового деформирования под высоким давлением неравновесной гомогенной структуры, а также препятствует фазовому разделению такой смеси при нагревании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1153.
2. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 397.
3. Капустян В. М., Жаров А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 627.
4. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 6, с. 1348.
5. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 125, № 6, с. 1404.
6. Никольский В. Г., Миронов Н. А. Заводск. лаб., 1973, № 10, с. 1272.
7. Жорин В. А., Кулаков В. В., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Чеботаревский А. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 960.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.VIII.1981

HOMOGENIZATION OF POLYPROPYLENE – POLYETHYLENE BLENDS IN CONDITIONS OF HIGH PRESSURES AND SHEAR STRAINS IN THE PRESENCE OF ACRYLAMIDE

*Kryuchkov A. N., Zhorin V. A., Mironov N. A., Nikol'skii V. G.,
Budnitskii Yu. M., Akutin M. S., Yenikolopyan N. S.*

Summary

The effect of acrylamide on the homogenization of PP–PE blends in conditions of shear strains under high pressure has been studied. Mixtures of PP, PE and acrylamide powders of the composition from 90:10:5 to 90:10:30 (weight parts) were placed onto Brijman anvils and deformed at the turn angles from 100 to 1000° and pressures from 200 to 2000 mPa. Acrylamide was shown to accelerate essentially the homogenization of PP and PE blends and to fix the formed non-equilibrium structure making it stable to melting.