

УДК 541.64:532.135

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ТРОЙНОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА

© 2003 г. Т. И. Мединцева\*, В. Е. Древаль\*\*, Н. А. Ерина\*, Э. В. Прут\*

\* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева

Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 16.04.2003 г.

Принята в печать 03.07.2003 г.

Изучены реологические свойства смесей ПП и тройного этилен-пропилен-диенового сополимера (СКЭПТ) разного состава, содержащих невулканизованную и вулканизованную в процессе смешения эластомерную фазу. Реологические свойства невулканизованных смесей в зависимости от их состава качественно подчиняются общим закономерностям, известным для смесей других полимеров. Однако для смесей ПП с вулканизованным СКЭПТ наблюдаются резко отличные закономерности. Для них, подобно полимерным композициям, содержащим высокодисперсный твердый наполнитель, характерны значения вязкости, существенно более высокие, чем для исходных полимеров, и наличие предела текучести. Этот эффект проявляется в определенной области концентраций смесей ПП и СКЭПТ. Вязкость таких смесей возрастает с повышением степени сшивки каучука. Предел текучести практически не зависит от степени сшивки и увеличивается с содержанием СКЭПТ в смеси. Различия в поведении невулканизованных и вулканизованных смесей объяснены переходом от течения вязкоупругих эмульсий ПП и несшитого СКЭПТ к течению супензий, состоящих из деформируемых частиц сшитого каучука в расплаве ПП. Сшивание частиц СКЭПТ лишает их текучести, а повышение степени сшивки увеличивает их модуль упругости и снижает деформируемость в потоке. Это приводит к росту вязкости системы в целом. Исследовано изменение морфологии смесей ПП–СКЭПТ в результате вулканизации эластомера.

Среди полимерных композиций важное место занимают смеси на основе полиолефинов и каучуков [1–8]. Механические свойства таких материалов можно существенно изменять, варьируя соотношение компонентов. В частности, при небольшом содержании каучука (5–20%) смеси ведут себя как ударопрочные термопласти. При содержании каучука ~50–90% образуются принципиально новые материалы – термопластичные эластомеры (ТПЭ), которые сочетают механические свойства резин при обычных температурах со способностью к переработке, характерной для линейных термопластичных полимеров, выше их температуры плавления.

Свойства ТПЭ, используемых в качестве эластомерных материалов, могут быть значительно

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

улучшены методом динамической вулканизации [9]. Особенность данного метода заключается в том, что к расплаву ТПЭ при перемешивании добавляют компоненты, приводящие к образованию сшивок в каучуковой фазе смеси. При таком процессе формируется гетерогенная структура, в которой сшитые частицы эластомера размером порядка 1–10 мкм диспергированы в непрерывной матрице термопластичного компонента. ТПЭ, полученные методом динамической вулканизации, получили название термопластичных вулканизатов (ТПВ). Характеристики эластомерной фазы могут существенно влиять на механические свойства ТПВ. Термопластичные вулканизаты при комнатной температуре обладают характерными механическими свойствами эластомеров, а при температуре выше температуры плавления термо-

пласта проявляют реологические свойства термопластичных полимеров.

Несмотря на то, что ТПВ в ряде случаев заменяют традиционные резины, в литературе имеется ограниченное количество работ, посвященных изучению их реологического поведения [10–12]. Отмечается, что ТПВ могут обладать повышенной вязкостью. Для ее снижения и облегчения переработки к каучуку, входящему в материал, добавляют масла. Реологические свойства ТПВ во многом напоминают свойства композитов, содержащих высокодисперсный наполнитель, поскольку оба типа материала обладают пределом текучести. Однако в указанных работах исследованы материалы при одном – двух соотношениях термопластика и эластомера или вообще не указывается состав ТПВ. Практически открытым остается вопрос о влиянии масла, а также количества сшивающего агента на реологические свойства данных материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния соотношения исходных компонентов смесей, количества вулканизующего агента, а также наличия масла в смеси на реологические свойства ТПВ, полученных методом динамической вулканизации, на основе ПП и СКЭПТ в широком диапазоне концентраций компонентов смеси. Для сравнения были также исследованы реологические свойства исходных смесей ПП и СКЭПТ, не содержащих вулканизующих компонентов и именуемых ниже независимо от их состава как ТПЭ. Для более глубокого понимания наблюдаемых закономерностей было проведено исследование морфологии смесей ПП и СКЭПТ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных компонентов смесей использовали промышленный изотактический ПП с  $M_w = 3.5 \times 10^5$ ,  $M_n = 7.7 \times 10^4$ , температурой плавления 165°C, степенью кристалличности 55%; этилен-пропилен-диеновый сополимер марки Dutral TER 4044 (СКЭПТ-1) с  $M_w = 1.1 \times 10^5$ ,  $M_n = 2.2 \times 10^4$ , количеством пропиленовых звеньев 35%; этилен-пропилен-диеновый сополимер марки Dutral TER 4535 (СКЭПТ-2) с  $M_w = 2.7 \times 10^5$ ,  $M_n = 4.3 \times 10^4$ , количеством пропиленовых звеньев 32%, который содержал 50% масла, введенного в процессе синтеза. В составе СКЭПТ-1 и СКЭПТ-2 диеновым компонентом являлся этилиден норборнен (4–5%).

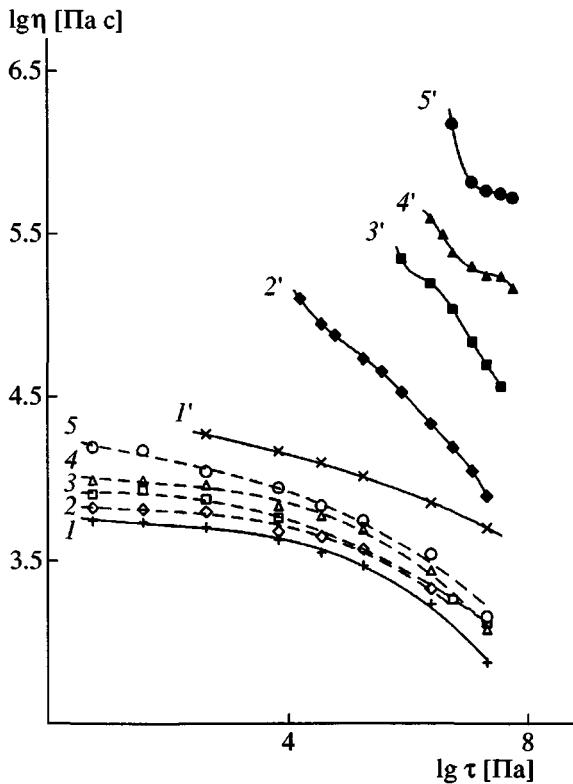
Таблица 1. Состав смесей

Состав смесей			Соотношение [ПП] : [СКЭПТ] (без учета мас. доли масла)
[ПП], мас. доли	[СКЭПТ], мас. доли	[масло], мас. доли	
ПП, СКЭПТ-1			
0.75	0.25	0	3.00
0.57	0.43	0	1.33
0.50	0.50	0	1.00
0.40	0.60	0	0.67
0.25	0.75	0	0.33
ПП, СКЭПТ-2			
0.50	0.25	0.25	2.00
0.40	0.30	0.30	1.33
0.33	0.33	0.33	1.00
0.30	0.35	0.35	0.86
0.25	0.38	0.38	0.67

ТПЭ получали механическим смешением ПП со СКЭПТ при 190°C в течение 10 мин в смесителе типа “Брабендер” и скорости вращения роторов 100 об/мин, а ТПВ – методом динамической вулканизации в тех же условиях [13]. Состав исследованных смесей приведен в табл. 1. Для вулканизации использовали систему, содержащую серу в количестве 0.5–1.5 мас.ч. на 100 мас.ч. СКЭПТ и ускорители, выбор и содержание которых приведены ранее в работе [14]. Там же представлены данные о плотности сшивки СКЭПТ в зависимости от дозировки серы.

Реологические измерения проводили на капиллярном микропрессометре МВ-3М при 190°C в режиме постоянной нагрузки [15]. Были получены кривые течения  $\dot{\gamma}$  –  $\tau$ , где  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига,  $\tau$  – напряжение сдвига, из которых рассчитывали зависимости эффективной сдвиговой вязкости  $\eta$  в диапазоне напряжений сдвига  $10^3$ – $10^5$  Па для систем разного состава при течении через капилляр с отношением длины  $L$  к диаметру  $D$ , равным 15. Дополнительные эксперименты показали, что в этом случае входовой поправкой можно пренебречь. Результаты экспериментов обрабатывали по общепринятой методике [16].

Структурные исследования проводили с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [17] на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode™ Nanoscope IIIa™ (“Digital Instruments”, США) в режиме соударений или прерыви-



**Рис. 1.** Зависимости вязкости от напряжения сдвига исходных ПП (1), СКЭПТ-1 (1'), ТПЭ (2–5) и ТПВ (2'–5') на их основе с соотношением полимеров в смеси 1.33 (2, 2'), 1.0 (3, 3'), 0.67 (4, 4'), 0.33 (5, 5').  $[S] = 1$  мас.ч.

стого контакта, который позволяет получить высокий контраст при визуализации субмикронных структур в гомогенных образцах и распознать различные компоненты в мягких гетерогенных полимерных системах, не нарушая их поверхностной структуры [18]. Использовали кремниевые зонды с жесткостью  $\sim 40$  Н/м и резонансной частотой 150–200 кГц. Для усиления фазового контраста выбрали режим, при котором амплитуда сканирования составляла 0.4–0.5 от значения амплитуды свободных колебаний. В таком режиме наиболее яркие места на фазовом изображении соответствуют более жесткому компоненту, и наоборот [19]. С целью получения предельно плоской, бездефектной поверхности образца для АСМ-исследования предварительно делали попечный срез образца методом низкотемпературного микротомирования алмазным ножом ниже температуры стеклования обоих компонентов смеси ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) на приборе "Microstar" (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости вязкости от напряжения сдвига для исходных ТПЭ и ТПВ, сшитых с помощью вулканизующей системы, содержащей 1 мас.ч. серы, на основе ПП и СКЭПТ-1. Обращают на себя внимание два момента. Во-первых, при всех изученных соотношениях ПП и СКЭПТ-1 зависимости  $\lg \eta - \lg \tau$  для двух типов систем принципиально различны. В случае ТПЭ при достаточно больших напряжениях сдвига происходит падение вязкости с ростом  $\tau$ , а в области  $\lg \tau \leq 3.5$  МПа с уменьшением напряжения сдвига наблюдается тенденция к достижению постоянного значения вязкости  $\eta_0$ , отвечающего режиму ньютонаического течения. Другими словами, рассматриваемые ТПЭ ведут себя как расплавы обычных полимеров с широким ММР [20]. Значительную аномалию вязкости проявляют и ТПВ. Однако снижение напряжения сдвига в области  $\lg \tau \leq 4.5$  МПа приводит не к достижению области с  $\eta_0 = \text{const}$ , а к резкому возрастанию вязкости, что характерно для сильно структурированных систем, в частности для полимерных композиций, содержащих высокодисперсные наполнители, для которых при достаточно низких  $\tau$  проявляется предел текучести [20]. Во-вторых, вязкость ТПВ в большинстве случаев оказывается гораздо (в десятки и сотни раз) выше вязкости ТПЭ. Это различие в общем сохраняется вплоть до наибольших из использованных напряжений сдвига.

На рис. 2 представлены данные по изменению вязкости в зависимости от  $\tau$  для несшитых и сшитых тем же количеством серы, что в предыдущем случае, смесей разного состава на основе СКЭПТ-2. Эти данные согласуются с результатами, полученными для смесей на основе СКЭПТ-1 (рис. 1). ТПВ на основе СКЭПТ-2 обладают значительно более высокой вязкостью по сравнению с вязкостью соответствующих им по составу ТПЭ. Для ТПВ на основе СКЭПТ-2 также характерна тенденция к достижению предела текучести при снижении  $\tau$ . Однако уменьшение содержания каучука в смеси заметно ослабляет эту тенденцию и снижает различие вязкостей вулканизированных и невулканизированных смесей, особенно в области больших напряжений сдвига  $\lg \tau > 4.4$  МПа.

В настоящей работе предел текучести  $\tau_{\text{пп}}$  не был экспериментально найден из-за трудности

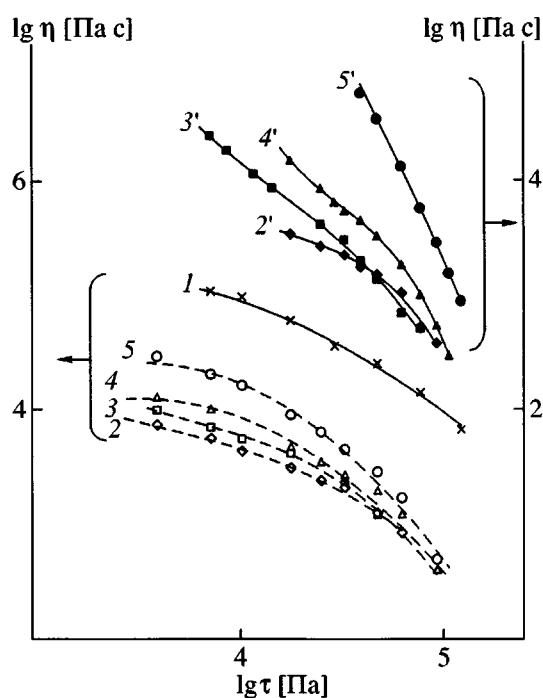


Рис. 2. Зависимости вязкости от напряжения сдвига для СКЭПТ-2 (1), ТПЭ (2–5) и ТПВ (2'–5'), содержащих ПП и СКЭПТ-2, с соотношением полимеров в смеси 2.0 (2, 2'), 1.33 (3, 3'), 1.0 (4, 4') и 0.67 (5, 5'). [S] = 1 мас.ч.

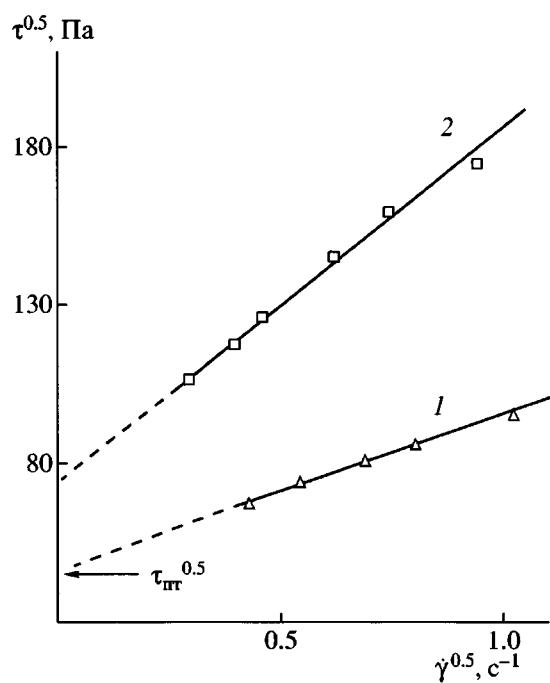


Рис. 3. Зависимость  $\dot{\gamma}^{0.5} - \tau^{0.5}$  для ТПВ, содержащих ПП и СКЭПТ-1 (2), ПП и СКЭПТ-2 (1). Соотношение исходных полимеров 1.33, [S] = 1 мас.ч.

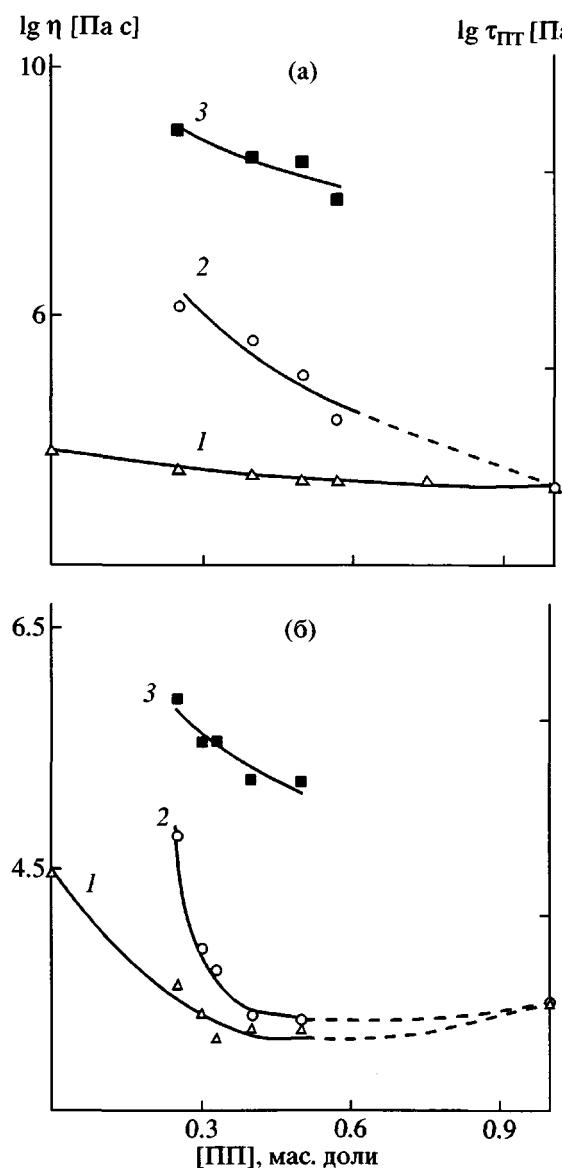
измерений в области низких величин  $\tau$ . Однако  $\tau_{tt}$  удалось определить расчетным путем линейной экстраполяции зависимости  $\tau^{0.5} - \dot{\gamma}^{0.5}$  при скорости сдвига  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ , как это следует из уравнения Кессона, которое справедливо в случае низких напряжений сдвига для наполненных полимерных композиций [20, 21]. На рис. 3 в качестве примера определения  $\tau_{tt}$  представлены зависимости  $\tau^{0.5} - \dot{\gamma}^{0.5}$  для двух образцов ТПВ на основе СКЭПТ-1 и СКЭПТ-2. Значения  $\tau_{tt}$  при постоянном соотношении ПП и СКЭПТ в смеси, равном 1.33, в зависимости от разных дозировок серы приведены в табл. 2. Видно, что  $\tau_{tt}$  почти не зависит от дозировки серы, взятой для вулканизации. В то же время  $\tau_{tt}$  ТПВ на основе СКЭПТ-2 оказывается в ~2 раза ниже.

На рис. 4 даны значения вязкости ТПВ, вулканизованных с помощью 1 мас.ч. серы, а также вязкости соответствующих им невулканизованных ТПЭ в зависимости от концентрации ПП в смеси. Там же приведены зависимости предела текучести ТПВ на основе обоих каучуков от концентрации ПП. На рис. 4а представлены данные

для смесей ПП и СКЭПТ-1, не содержащего масла, а на рис. 4б – результаты для смесей на основе СКЭПТ-2, содержащего 50% масла. Видно, что вязкость сшитых и несшитых смесей на основе обоих каучуков убывает с ростом концентрации ПП. Однако это происходит сильнее в случае более вязких ТПВ. В целом повышение концентрации ПП от ~0.25 до ~0.5 мас. долей снижает вяз-

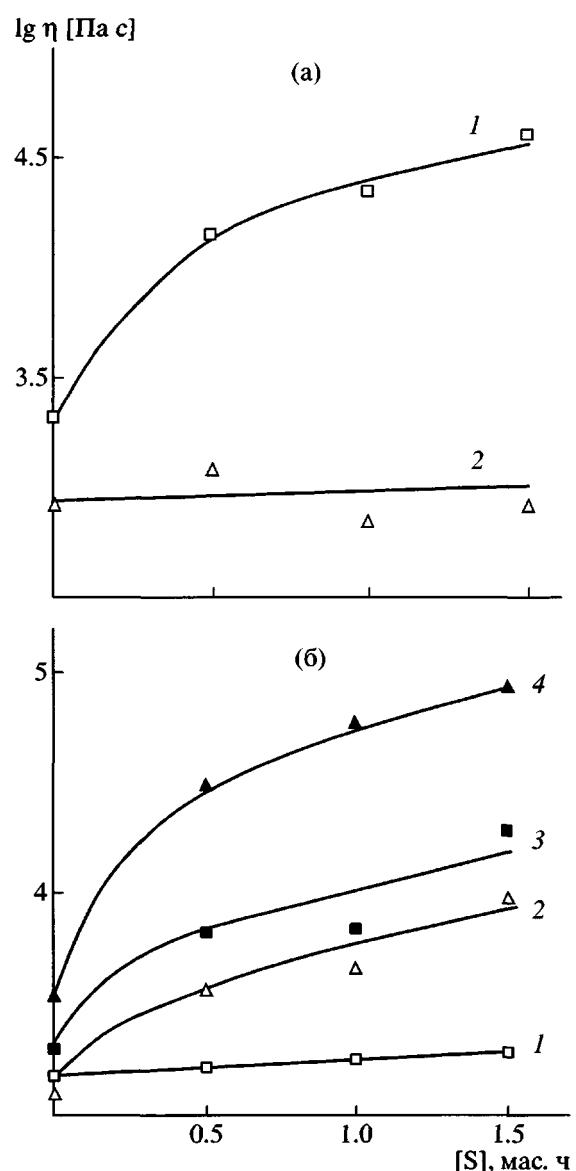
Таблица 2. Значения пределов текучести  $\tau_{tt}$  исследованных ТПВ

Состав смеси соотношение [ПП] : [СКЭПТ]	Состав смеси		$\lg \tau_{tt}$ [Pa]
	[S], мас. ч.		
ПП, СКЭПТ-1	1.33	0.5	3.5
		1.0	3.7
		1.5	3.7
ПП, СКЭПТ-2	1.33	0.5	3.3
		1.0	3.4
		1.5	3.4



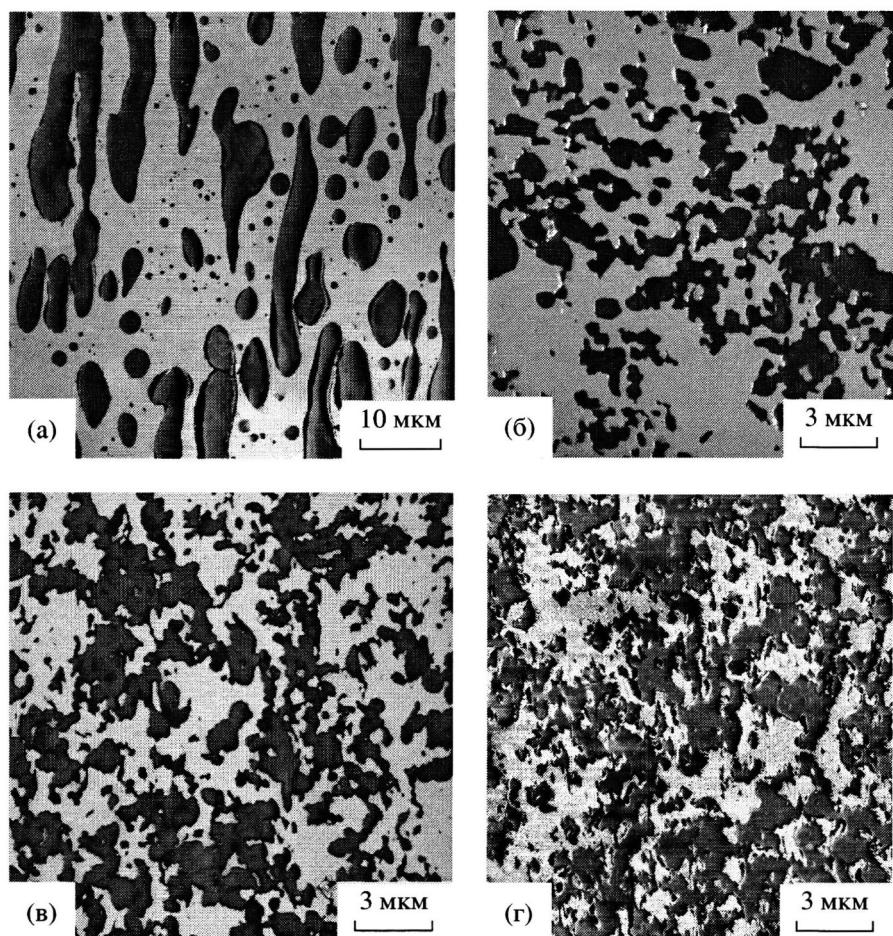
**Рис. 4.** Зависимости вязкости ТПЭ (1) и ТПВ с  $[S] = 1$  мас.ч. (2), предела текучести ТПВ (3) от содержания ПП для смесей, содержащих СКЭПТ-1 (а) и СКЭПТ-2 (б). Значения вязкости смесей определены при  $\lg \tau = 4.6$  (а) и 4.4 Па (б).

кость ТПЭ на основе обоих каучуков в ~2–4 раза, а ТПВ – в 30 раз. Такое различие в изменении вязкостей ТПВ и ТПЭ обусловлено, очевидно, различной структурой смеси и разным ее изменением с составом для смесей обоих типов, а также разным механизмом их течения, что будет рассмотрено чуть позже. Заметим, что если в области составов ~0.5 мас. долей ПП вязкость ТПВ на основе СКЭПТ-2 приближается к вязкости ТПЭ, то в случае смесей на основе СКЭПТ-1 сохраняет-



**Рис. 5.** Зависимости вязкости от количества ссыпающего агента для ТПВ, содержащих СКЭПТ-1 (1) и СКЭПТ-2 (2) с соотношением полимеров 1.33 (а), и ТПВ, содержащих СКЭПТ-2 с соотношением полимеров 2.0 (1), 1.0 (2), 0.86 (3), 0.67 (4) (б).  $\lg \tau = 4.6$  (а) и 4.4 Па (б).

ся значительное различие вязкости ТПЭ и ТПВ. С ростом концентрации ПП существенно (в 4–5 раз) снижаются и пределы текучести ТПВ на основе обоих каучуков. При этом их величины для ТПВ, содержащих СКЭПТ-2, при всех концентрациях оказываются в несколько раз ниже, по-видимому, вследствие ослабления взаимодействия частиц дисперсной фазы при введении пластификатора в этот каучук.



**Рис. 6.** АСМ-микрофотографии срезов образцов ТПЭ (а) и ТПВ (б–г) на основе ПП и СКЭПТ-1 с соотношением полимеров 1.33 (а, б), 1.0 (в), 0.67 (г). [S] = 1 мас.ч.

На рис. 5 представлены зависимости вязкости от количества сшивющего агента (серы) для ТПВ на основе обоих каучуков. В общем случае увеличение содержания серы повышает их вязкость. Этот эффект проявляется в разной степени для ТПВ на основе СКЭПТ-1, с одной стороны, и СКЭПТ-2 – с другой, при соотношении компонентов 1.33. В первом случае увеличение содержания серы от 0.5 до 1.5 мас.ч. приводит к двух-трехкратному увеличению вязкости (рис. 5а, кривая 1), во втором (рис. 5а, кривая 2) при том же соотношении ПП и каучука в смеси вязкость практически не меняется. Однако при более высоких концентрациях СКЭПТ-2 в смеси вязкость ТПВ также возрастает с повышением количества серы (рис. 5б).

Таким образом, в зависимости от состава смеси и дозировки сшивющего агента реологические

свойства ТПВ могут быть подобны либо свойствам смесей несшитых полимеров, либо свойствам наполненных полимерных композиций, содержащих высокодисперсный структурирующий наполнитель. Различие реологических свойств ТПЭ и ТПВ обусловлено, очевидно, различием их структуры, а также вязкоупругих характеристик сшитого и несшитого СКЭПТ.

В качестве примера на рис. 6 приведены микрофотографии срезов образцов ТПЭ и ТПВ разного состава на основе ПП и СКЭПТ-1. На этих фотографиях более светлые области соответствуют закристаллизованному ПП, а более темные – эластомеру СКЭПТ-1. В случае ТПЭ с  $[ПП] : [СКЭПТ-1] = 1.33$  эластомер образует дискретную фазу с поперечным размером частиц  $\sim 0.5\text{--}5$  мкм (рис. 6а). Переход от него к ТПВ того же состава и содержащего 1 мас.ч. серы приводит

к образованию бесформенных и более мелких частиц СКЭПТ-1 размером ~0.2–2 мкм (рис. 6б). Увеличение концентрации каучука при той же дозировке серы сравнительно слабо влияет на размер его частиц (рис. 6в, 6г). Бесформенный характер сшитых частиц каучука отражает, вероятно, необратимое разрушение более крупных исходных частиц до размеров, соответствующих напряжениям, возникающим при заданной скорости деформирования в процессе получения ТПВ.

Главное отличие расплавов смесей несшитых полимеров (полимерных эмульсий) от наполненных полимерных композиций (полимерных суспензий) состоит в том, что при течении первых происходит необратимое деформирование частиц обеих фаз, что облегчает течение. Во втором случае твердые недеформируемые частицы наполнителя чисто гидродинамически затрудняют течение полимерной матрицы. В случае ТПВ наличие сшивок в частицах каучуковой фазы исключает их необратимое деформирование и также затрудняет течение по сравнению с невулканизированной смесью. Эти затруднения должны возрастать с увеличением жесткости и снижения деформируемости частиц каучука при увеличении плотности их сшивки с ростом дозировки сшивающего агента, а также с повышением концентрации частиц каучуковой фазы в ТПВ.

Высказанные соображения согласуются с данными [14] по вулканизации СКЭПТ-1: изменение дозировки серы от 0.5 до 1.5 мас.ч. приводит к примерно трехкратному увеличению плотности сшивки каучука от  $1.27 \times 10^6$  до  $3.6 \times 10^6$  моль/см<sup>3</sup>. В соответствии с теоретическими представлениями [22], этому отвечает трехкратное увеличение модуля эластичности  $E$ .

Что касается вулканизаторов СКЭПТ-2, то, судя по данным [14], степень их сшивки в силу ряда дополнительных факторов гораздо ниже, чем вулканизаторов СКЭПТ-1 при тех же дозировках серы. Вероятно, это обусловлено частичным растворением компонентов вулканизующей системы в пластификаторе, содержащемся в каучуке. В конечном счете это растворение, по-видимому, способствует снижению вязкости ТПВ на основе СКЭПТ-2 по сравнению с ТПВ на основе СКЭПТ-1, хотя для ТПЭ, содержащих эти каучуки, наблюдается обратная зависимость из-за более высокой величины  $\eta$  СКЭПТ-2. Деформирую-

емость сшитых эластомеров повышается с введением в них пластификаторов [22]. Это также должно способствовать снижению вязкости ТПВ на основе СКЭПТ-2.

Другим фактором, влияющим на вязкость ТПВ, помимо упругости сшитых частиц каучука является образование ими трехмерного структурного каркаса, приводящего к появлению предела текучести, как это происходит для композиций, содержащих высокодисперсные твердые наполнители [20]. Именно такой каркас у ТПВ, плотность которого, как следует из сравнения рис. 6б–6г, возрастает с увеличением концентрации сшитого каучука, повышает вязкость материала. Однако разрушение каркаса под действием высоких напряжений сдвига должно приводить к более сильной аномалии вязкости при течении ТПВ по сравнению с ТПЭ.

Однаковый характер изменения  $\tau_{\text{пп}}$  с составом смесей ТПВ на основе СКЭПТ-1 и СКЭПТ-2 (рис. 4) свидетельствует, по-видимому, об одинаковом характере изменения их структурного каркаса. В то же время меньшие значения  $\tau_{\text{пп}}$  у ТПВ на основе СКЭПТ-2 указывают, вероятно, на более слабое взаимодействие частиц дисперсной фазы в этих системах из-за наличия пластификатора, что также должно способствовать их меньшей вязкости по сравнению с вязкостью ТПВ на основе СКЭПТ-1.

Авторы признательны В.Г. Куличихину за интерес, проявленный к работе, и помочь при обсуждении результатов. Авторы благодарны С.Н. Магонову (“Digital Instruments/Veeco Metrology Group”) за ценные замечания и помочь при проведении АСМ-исследований. Авторы также благодарят фирму “Enichem Elastomeri” за предоставленные для исследований этилен-пропилен-диеновые эластомеры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Utracki L.A. Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1989.
2. Плохоцки А. // Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
4. Danesi S., Porter R.S. // Polymer. 1978. V. 19. № 5. P. 448.

5. D'Orazio L., Mancarella C., Martuschelli E., Polato F. // *Polymer*. 1991. V. 32. № 12. P. 1186.
6. Mighri F., Huneault M.A., Ajji A., Ko G.H., Watanabe F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 82. № 9. P. 2113.
7. Subhasish Paul, Kale D.D. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. № 3. P. 665.
8. Lopez Manchado M.A., Biagiotti J., Kenny J.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 81. № 1. P. 1.
9. Abdou-Sabet S., Dana S. // *Polymer Blends* / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2000.
10. Chung O., Coran A.Y., White J.L. // *SPE ANTEC*. 1997. V. 43. P. 3455.
11. Han P.K., White J.L. // *Rubber Chem. Technol.* 1995. V. 68. № 5. P. 728.
12. Goettler L.A., Richwine J.R., Wille F.J. // *Rubber Chem. Technol.* 1982. V. 55. № 5. P. 1448.
13. Пат. 2069217 Россия // Б.И. 1996. № 32.
14. Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Канаузова А.Л., Прут Э.В. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45 № 7. С. 1065.
15. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 1. С. 79.
16. Малкин А.Я., Чалых А.Е. *Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения.* М.: Химия, 1979.
17. Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. № 1. P. 57.
18. Zhong Q., In-nis D., Kjoller K., Elings V. // *Surf. Sci. Lett.* 1993. V. 290. № 7. P. 1688.
19. Magonov S. N. // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / Ed. by Meyers R.A. Chichester. Wiley, 2000. P. 7432.
20. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. *Rheology of Polymers.* М.: Mir Publ., 1980.
21. Нильсен Л. *Механические свойства полимеров и полимерных композиций.* М.: Химия, 1978.
22. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. *Физика полимеров.* Л.: Химия, 1990.

## Rheological Behavior of Thermoplastic Elastomers Based on Isotactic Polypropylene Blends with an Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer

T. I. Medintseva\*, V. E. Dreval\*\*, N. A. Erina\*, and E. V. Prut\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—The rheological behavior of PP blends with the ethylene–propylene–diene terpolymer (EPDM) with different compositions containing the unvulcanized elastomeric phase and the elastomeric phase vulcanized in the course of blending was studied. The relationship between the rheological properties of unvulcanized blends and their compositions qualitatively follows the general tendency known for polymer blends. However, PP blends with the cured EPDM exhibit a quite different behavior. These blends, like polymer composites containing a highly disperse solid filler, are characterized by viscosity values much higher than those of the individual polymers, as well as by the presence of the yield stress. This phenomenon manifests itself within a certain concentration range of PP–EPDM blends. The viscosity of the blends increases with increasing crosslinking degree of the rubber. The yield stress appears to be virtually independent of the crosslinking degree and increases with the content of EPDM in the blend. Distinctions in the behavior of unvulcanized and vulcanized blends are associated with a transition of the flow of viscoelastic emulsions containing PP and the unvulcanized EPDM to the flow of suspensions composed of deformable crosslinked rubber particles in the melt of PP. The vulcanization of EPDM particles denudes their flowability, and an increase in the crosslinking degree enhances their elastic modulus and reduces their flow deformability. As a consequence, the viscosity of the system as a whole increases. A change in the morphology of PP–EPDM blends induced by the vulcanization of the elastomer was examined.