

07 16 2 27-1

На правах рукописи

ЗАИКИН АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

**МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ
В ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЯХ ПОЛИОЛЕФИНОВ
С ДРУГИМИ ПОЛИМЕРАМИ И ИХ СВОЙСТВА**

02.00.16 - Химия композиционных материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань - 2000

0716227-1

На правах рукописи

ЗАИКИН АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

**МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ
В ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЯХ ПОЛИОЛЕФИНОВ
С ДРУГИМИ ПОЛИМЕРАМИ И ИХ СВОЙСТВА**

02.00.16 - Химия композиционных материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань - 2000

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000947984

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс
Казанского государственного технологического университета

Научный консультант доктор технических наук,
профессор В.П.Архиреев

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор А.Е.Чалых
доктор технических наук,
профессор В.Г.Хозин
доктор технических наук,
профессор О.В.Стоянов

Ведущая организация - Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М.В.Ломоносова

Защита состоится "21" июня 2000 года в 11³⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д063.37.01 в Казанском государственном
технологическом университете по адресу: 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.

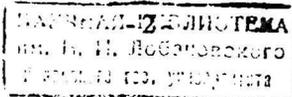
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ

Автореферат разослан "11" мая 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук



Н.А.Охотина



Актуальность. Смешение полимеров создает потенциальные возможности для получения целой гаммы новых полимерных материалов и значительного расширения области их применения. Однако эти возможности в настоящее время еще далеко не реализованы. Это обусловлено тем, что закономерности, связывающие состав, структуру и свойства смесей полимеров весьма сложны, тогда как научно-обоснованных принципов создания полимерных материалов путем смешения полимеров сравнительно немного. Поэтому задача разработки новых способов управления структурой и свойствами смесей полимеров является весьма актуальной.

Известно, что высокодисперсные наполнители (Нп) могут неравномерно распределяться между фазами гетерогенных смесей полимеров, и изменение такого распределения иногда весьма существенно влияет на их свойства. Для резин на основе смесей эластомеров это явление достаточно давно изучается. Однако подавляющее большинство исследований в этой области сводится к поиску оптимального распределения Нп, и не вскрывает механизмов и закономерностей, связывающих распределение со свойствами. Но, если для резин это явление давно исследуется, то в материалах на основе смесей термопластов ему совсем не уделено внимания.

Вместе с тем, возможность регулирования свойств полимерных материалов путем изменения межфазного распределения Нп представляется весьма привлекательной. Особенно это актуально для материалов на основе таких распространенных полимеров, как полиолефины.

Поэтому **цель работы** состоит в изучении влияния межфазного распределения Нп на структуру и свойства гетерогенных смесей полимеров. Для этого необходимо:

- изучить особенности распределения Нп между фазами в гетерогенных смесях полиолефинов (ПО) с рядом полимеров и определить способы и приемы управления этим распределением;
- выявить закономерности, связывающие межфазное распределение высокодисперсных Нп, имеющих размер частиц меньше размера полимерных фаз, со свойствами гетерогенных смесей полимеров.
- разработать эффективные способы целенаправленного улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов путем регулирования межфазного распределения Нп.

Научная новизна: изучены и обобщены закономерности влияния межфазного распределения высокодисперсных Нп, таких как технический углерод, аэросил, белая сажа, на свойства гетерогенных смесей полиолефинов с рядом полимеров.

Впервые определены условия и закономерности, а так же выявлены некоторые термодинамические и кинетические аспекты локализации Нп на межфазной границе в смесях полимеров, которые существенно отличаются от за-

кономерностей такой локализации на границе раздела низкомолекулярных фаз, что обусловлено особенностями адсорбции длинноцепных молекул на твердой поверхности. В смесях полимеров при определенных условиях локализация на границе возможна даже в случае, если с позиции термодинамики смачивания твердых частиц жидкими фазами она не оправдана.

Впервые обнаружен и изучен факт значительного усиления (в 2-10 раз) гетерогенных смесей полимеров, характеризующихся низкой адгезией между компонентами, при их наполнении. Показано, что упрочнение обусловлено связыванием разнородных полимерных фаз через частицы Нп и наблюдается при условии их локализации на межфазной границе.

Показано наличие двух причин сверхаддитивной электропроводности гетерогенных смесей полимеров, наполненных теуглеродом (ТУ), что обуславливает различные закономерности изменения электропроводности этих смесей при концентрациях ТУ в фазах ниже и выше его порога перколяции. Впервые выявлены закономерности изменения электропроводности смесей при концентрации ТУ в фазах ниже порога перколяции, которые определяются закономерностями локализации ТУ на межфазной границе.

Показано, что влияние межфазного распределения наполнителя на деформационно-прочностные свойства гетерогенных смесей полимеров обусловлено не только различным действием наполнителя на свойства полимерных компонентов, но и изменениями соотношения модулей упругости полимерных фаз и адгезии между ними, а так же непропорциональным вкладом фаз в свойства гетерогенных систем. Выявлены и обобщены закономерности, связывающие эти изменения с прочностными свойствами смесей.

Показано влияние условий введения наполнителя в смесь полимеров на взаимную растворимость ее компонентов.

Практическая ценность работы заключается в том, что выявлены ранее неизвестные закономерности, связывающие межфазное распределение Нп со свойствами гетерогенных смесей полимеров, на основе которых разработаны новые (на уровне изобретения) приемы регулирования деформационно-прочностных, реологических и электропроводящих свойств смесей, дающие возможность научно-обоснованно управлять этими свойствами и создавать композиции с требуемыми характеристиками.

Разработан относительно простой и доступный способ повышения адгезии между фазами гетерогенных смесей полимеров путем введения высокодисперсного наполнителя, позволяющий создавать полимерные материалы с удовлетворительными деформационно-прочностными свойствами на основе пар полимеров, характеризующихся низкой взаимной адгезией, что существенно расширяет ассортимент пар полимеров, пригодных для практического использования. При использовании этого способа разработан динамический термоэластопласт, который отличается повышенной маслобензостойкостью при хороших деформационно-прочностных характеристиках.

Сформулированы принципы выбора полимерных пар для электропроводящих композиций и технологические приемы их смешения с теуглеродом, позволяющие наиболее полно реализовать электропроводящие свойства полимерных композиций при низком содержании теуглерода. На этой основе разработаны композиции, характеризующиеся высокими электропроводящими и эксплуатационными свойствами. Выпущены опытно-промышленные партии электропроводящих кабельных композиций, которые получили положительную оценку на ряде предприятий и НИИ. Внедрен в производство способ получения электропроводящей полимерной композиции.

Автор защищает выявленные в работе закономерности и сделанные обобщения, представляющие собой решение научной проблемы “управление структурой и свойствами смесей полимеров путем регулирования межфазного распределения наполнителя”, имеющей важное народно-хозяйственное значение.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XIII Всесоюзном совещании по органическим полупроводникам (Москва, 1984), II Всесоюзной конференции по пластификации полимеров (Казань, 1984), I Всесоюзном семинаре по адсорбции и жидкостной хроматографии эластомеров (Омск, 1985), Всесоюзной конференции “Смеси полимеров” (Иваново, 1986), школе-семинаре “Формирование поверхности и межфазное взаимодействие в композициях” (Устинов, 1987 и Ижевск, 1991), II Всесоюзной конференции “Реология и оптимизация процессов переработки полимеров” (Ижевск, 1989), II Всесоюзной конференции “Смеси полимеров” (Казань, 1990), семинаре “Композиционные пленочные материалы” (Москва, 1992), Всероссийской конференции «Переработка полимерных материалов в изделия» (Ижевск, 1993), II Международной конференции по техническому углероду (Милуза, Франция, 1993), Международной конференции по химии и нефтехимии МКХТ-95 (Москва 1995), V Международной конференции «Нефтехимия – 99» (Нижнекамск, 1999), Всероссийской конференции “Композиционные материалы в авиастроении и народном хозяйстве” (Казань, 1999) и на ежегодных конференциях казанского государственного технологического университета в 1982 - 1998 годах.

Публикации. Основные результаты работы изложены в 63 статьях и тезисах докладов и 13 авторских свидетельствах и патентах на изобретение, важнейшие из которых включены в автореферат.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, общих выводов и приложения. Она изложена на 338 страницах, включающих 105 рисунков и 34 таблицы.

Единый литературный обзор в диссертации отсутствует, для удобства изложения он разбит на отдельные части и в каждой главе содержится краткий анализ литературных данных по современному состоянию рассматриваемого вопроса.

1. Распределение наполнителя в гетерогенных смесях полимеров

Известно, что распределение высокодисперсных наполнителей между фазами в смесях каучуков неравномерно и сложным образом зависит от целого ряда факторов. Наполнитель практически не перераспределяется из одной фазы смеси в другую, что в значительной степени связывают с ненасыщенностью каучуков. Это предполагает, что в смесях насыщенных полимеров картина распределения наполнителя между фазами может существенно отличаться. В данной работе была прямая необходимость проверить это.

Исследовали распределение ТУ, аэросила, порошков графита и молибдена в смесях ПЭ с полистиролом (ПС), полиизобутиленом (ПИБ), полипропиленом (ПП), сополимером бутадиена с акрилонитрилом (СКН-40), уретановым термоэластопластом (УТЭП) и сополимерами этилена с винилацетатом (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных (ВА) групп. При смешении все полимеры находились в вязкотекучем состоянии.

Предварительно были оценены пределы взаимной растворимости полимеров по оптической плотности расплавов их смесей при температурах смешения (140 - 170 °С). Взаимная растворимость полимеров в парах ПЭ+ПС, ПЭ+УТЭП, ПЭ+СКН-40 не превышает 0,2 масс. %. В смеси ПЭ+ПИБ и ПЭ+ПП взаимная растворимость несколько выше, но не превышает 3,2 %.

Сначала было изучено распределение Нп в смесях, полученных путем предварительного смешения наполнителя с одним из полимерных компонентов. Распределение Нп оценивали как при помощи оптической и электронной микроскопии, так и путем количественного определения его содержания в фазах после разделения смеси на фазы путем селективного растворения одной из них. Оказалось, что высокодисперсные наполнители, такие как ТУ и аэросил (размер частиц 10 - 150 нм), остаются в фазе предварительно наполненного полимерного компонента и лишь в небольших количествах могут переходить в фазу второго полимера.

Такие сравнительно грубодисперсные Нп как каолин, порошки графита и металла (1 - 10 мкм) распределяются в гетерогенных смесях полимеров одинаково равномерно, независимо от последовательности смешения компонентов, что обусловлено большим размером частиц этих наполнителей, соизмеримым с размером полимерных фаз.

Было определено количественное перераспределение ТУ и аэросила из одной фазы в другую в процессе смешения. Как было отмечено выше, это перераспределение незначительно. Оно тем заметнее, чем выше концентрация Нп. Но в некоторых смесях перераспределение малых количеств Нп (около 0,1 - 5 % от общего количества Нп в смеси) наблюдалось и при его низкой концентрации (менее 10 масс. %) в предварительно наполненной фазе, причем наличие перераспределения сильно зависит от последовательности смешения компонентов. Так, перераспределение имеет место из фазы ПЭ в УТЭП и в СКН,

из фазы ПС в ПЭ, и перераспределения нет в обратном направлении. Для смесей ПЭ+СЭВА перераспределение имеет место как из ПЭ в СЭВА, так и из СЭВА в ПЭ.

На примере смесей ПЭ с различными СЭВА показано, что одна из причин перераспределения Нп между фазами - это взаимная растворимость полимеров, величина которой количественно определяет перераспределение. При таком переносе частиц не требуется полной десорбции макромолекул с поверхности Нп.

Аналогичный характер распределения высокодисперсных наполнителей между фазами имеет место и в гетерогенных смесях растворов полимеров.

Показано, что в отличие от смесей полимеров, распределение ТУ между фазами двух несмешивающихся низкомолекулярных жидкостей не зависит от последовательности смешения компонентов. Наполнитель всегда локализуется в фазе той жидкости, которая имеет более высокую энергию взаимодействия с ним. Энергию взаимодействия оценивали по теплоте смачивания (ΔH) наполнителя жидкостью. Такое различие в распределении Нп между фазами низкомолекулярных и высокомолекулярных жидкостей не связано с различиями в их вязкостях, поскольку распределение Нп между фазами низкоконтрированных (1 масс. %) растворов полимеров в основном определяется последовательностью смешения Нп с растворами.

Следовательно, в гетерогенных смесях полимеров и растворов полимеров имеются факторы, которые даже в условиях перемешивания стабилизируют термодинамически невыгодное распределение твердых частиц между фазами. Наблюдаемое связано с тем, что для перераспределения Нп из одной полимерной фазы в другую необходима почти полная замена на поверхности Нп макромолекул предварительно наполненного полимера макромолекулами второго полимера. Но такая полная замена маловероятна из-за высокой энергии адсорбции значительной части макромолекул на твердой поверхности наполнителя, что, в свою очередь, обусловлено многосегментной адсорбцией макромолекул. Поэтому основной причиной, сдерживающей перераспределение наполнителя между фазами полимеров, является высокая энергия активации десорбции макромолекул с твердых поверхностей.

Отсутствие или незначительное перераспределение Нп между фазами позволяет путем изменения последовательности смешения компонентов в широких пределах регулировать межфазное распределение этих Нп в гетерогенных смесях полимеров.

Более сложная ситуация возникает при введении высокодисперсных Нп в готовую смесь полимеров. Считается, что Нп преимущественно попадает в фазу полимера, обладающего большим сродством к Нп. Но мнения о том, чем определяется сродство полимеров к Нп, крайне противоречивы. Ответственным за сродство одни считают ненасыщенность полимеров, другие - их полярность, третьи - гибкость цепи. Ряд ученых полагает, что наполнитель преимущественно

но попадает в менее вязкий полимер смеси. С этих позиций распределение наполнителя между фазами должно идти по принципу уравнивания вязкостей полимерных фаз. Было проведено сравнение распределения Нп, рассчитанного на основе этого принципа, с экспериментально измеренным распределением в смесях ПЭ+ПИБ и ПЭ+УТЭП при различных температурах. Экспериментальное распределение наполнителя между фазами определяли при помощи импульсного ЯМР путем сопоставления кривых спада поперечной намагниченности (СПН) исследуемых смесей с кривыми СПН смесей с известным распределением Нп.

Исследования показали, что распределение Нп между фазами в значительной степени определяется принципом уравнивания вязкостей полимерных фаз. Однако при этом имеет место небольшое отклонение от такого распределения в сторону повышения концентрации Нп как в фазе полимера, характеризующегося более высокой способностью смачивать поверхность наполнителя, так и в фазе полимера, содержащегося в смеси в большем количестве.

Микроскопические исследования так же показали, что в некоторых исследованных смесях полимеров и при определенной последовательности смешения компонентов наблюдается локализация небольшой части Нп на границе между полимерными фазами. Причины и условия такой локализации подробно рассматриваются в главе 2.

2. Электропроводность гетерогенных смесей полимеров, наполненных техническим углеродом

Литературные данные свидетельствуют о том, что при равном содержании ТУ различные смеси полимеров могут иметь электропроводность как ниже, так и выше, чем ее отдельно взятые полимерные компоненты. Однако закономерности таких изменений не ясны.

Исследования более 18 пар полимеров, в том числе ПЭ+ПП, ПЭ+ПИБ, ПЭ+ИСТ-30, ПЭ+УТЭП, ПЭ+ПС, ПЭ+СКН, ПЭ+СЭВА с различным содержанием винилацетатных групп, показали, что все гетерогенные смеси полимеров при определенных условиях обладают сверхаддитивной электропроводностью.

Величина эффекта сверхаддитивной электропроводности может достигать 11 десятичных порядков, что зависит от концентрации ТУ, его распределения между фазами, природы полимеров смеси и их взаимной растворимости.

Максимальный эффект снижения удельного объемного электросопротивления (ρ) смеси от аддитивного значения наблюдается при содержании в ней ТУ немного (на 0,5 - 1 %) ниже его порога перколяции ($\varphi_{пер}$) (порога проводимости) в наполненном полимере.

При повышении взаимной растворимости полимеров величина эффекта существенно снижается, и сужается область соотношения полимеров, в которой он проявляется.

Показано, что сверхаддитивная электропроводность гетерогенных смесей полимеров обусловлена двумя причинами: локализацией всего или большей части ТУ в одной из полимерных фаз и локализацией небольшой части ТУ на границе раздела фаз. Показано, что чем меньше концентрация ТУ в смеси, тем больше вклад локализации ТУ на границе раздела фаз в общую величину сверхаддитивной электропроводности.

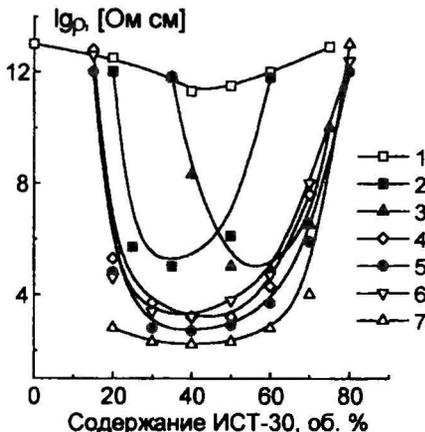


Рис.1. Зависимость ρ смесей ПЭ+ИСТ-30+ТУ от соотношения полимеров. Содержание ТУ (П267), об. %: 4%(1,3), 5,3%(2,4-6), 11,3%(7). ТУ введен: в каждый полимер (1,4), в ИСТ(2,7), в ПЭ(3,5), в смесь полимеров(6).

При концентрации ТУ в фазах выше порога перколяции эффект в значительной степени или полностью обусловлен преимущественной локализацией ТУ в одной из полимерных фаз. Такой вид локализации наполнителя имеет

место во всех гетерогенных смесях полимеров и поэтому является универсальной причиной наблюдаемого явления.

Условиями достижения эффекта сверхаддитивной электропроводности, при отсутствии локализации ТУ на границе, являются: локализация всего или большей части ТУ в одной из полимерных фаз смеси, непрерывность этой фазы и концентрация ТУ в ней выше $\varphi_{пер}$. При этих условиях величина электропроводности смесей определяется как локальной концентрацией ТУ в фазах, так и коллоидной структурой смеси. Наиболее высокую электропроводность имеют смеси, в которых ТУ полностью находится в фазе полимера, характеризующегося меньшей величиной порога перколяции. В случае получения композиции путем введения ТУ в готовую смесь полимеров, он распределяется между фазами более равномерно, что обуславливает меньшую электропроводность смеси, чем при локализации в одной из ее фаз.

Экстремальный характер зависимости ρ смеси от соотношения полимеров (рис.1) обусловлен как изменением локальной концентрации ТУ в наполненной фазе, так и обращением полимерных фаз. Определены концентрационные пределы обращения фаз в смесях полимеров по количественным результатам селективного растворения полимерных компонентов смесей.

Но картина электропроводности существенно меняется, если концентрация ТУ в обеих фазах смеси ниже $\varphi_{пер}$. В этом случае обе фазы являются ди-

электриками, поэтому рассматриваемый эффект целиком обусловлен локализацией небольшой части ТУ на межфазной границе и наблюдается только для тех смесей полимеров, в которых такая локализация имеет место. Дополнительным условием сверхаддитивной электропроводности при этом является непрерывность обеих полимерных фаз смеси, которая наблюдается в средней области соотношения полимеров.

Использование явления локализации ТУ на границе позволяет получать электропроводящие смеси полимеров при содержании в них ТУ в 3 - 5 раз ниже порога его перколяции.

Поскольку причины сверхаддитивной электропроводности различных смесей полимеров при различных концентрациях ТУ неодинаковы, то неодинаковы и закономерности сверхаддитивной электропроводности этих смесей.

Понятно, что условия и закономерности сверхаддитивной электропроводности смесей полимеров при концентрации ТУ в фазах ниже $\varphi_{пер}$ определяются условиями и закономерностями его локализации на межфазной границе. Однако эти закономерности неизвестны.

Условия и закономерности локализации техуглерода на границе раздела полимерных фаз

Если концентрация ТУ в фазах смеси немного ниже $\varphi_{пер}$, то даже небольшая его локализация на границу между полимерами переводит смесь из диэлектрика в проводник. Это позволяет по уровню электропроводности смесей судить о степени рассматриваемой локализации.

При этих условиях было проанализировано более 20 пар полимеров. Локализация Нп на границе наиболее сильно выражена в смесях с высоким поверхностным натяжением между полимерами. Кроме того, наличие или отсутствие локализации Нп на границе определяющим образом зависит от последовательности смешения компонентов. Так, локализация высокодисперсного Нп на границе наблюдается при следующей последовательности смешения: (ПЭ+Нп)+УТЭП, (ПЭ+Нп)+СКН, (ПЭ+Нп)+полихлоропрен (ПХП), (ПЭ+Нп)+полиоксизтилен (ПОЭ), (ПЭ+Нп)+полиметилметакрилат (ПММА), (ПС+Нп)+УТЭП, (ПС+Нп)+ПММА, (ПС+Нп)+СЭВА-28, (ИСТ+Нп)+УТЭП, (ПЭ+Нп)+полидиметилсилоксан (ПДМС), (ПС+Нп)+ПДМС, (ПИБ+Нп)+ПДМС, (ПЭ+Нп)+СЭВА-28 и других (заклучение компонентов в скобки означает их предварительное смешение). При другой последовательности смешения компонентов локализации Нп на границе в перечисленных смесях нет. В смесях ПС+ПЭ, ПС+ПП и ИСТ30+ПЭ локализация значительно сильнее идет из фазы ПС и ИСТ30, а из фазы ПЭ или ПП она очень незначительна. В смесях ПЭ+ПИБ, ПЭ+СКД, ПЭ+ПП локализация Нп на границе крайне незначительна.

Можно предположить, что условия локализации твердых частиц на границе между полимерами, такие же, как и между низкомолекулярными фазами и целиком определяются термодинамикой конкурентного смачивания твердых частиц этими фазами. Условия такой локализации хорошо известны и могут быть выражены через закон Юнга:

$$-1 < (\sigma_{13} - \sigma_{23}) / \sigma_{12} < 1 \quad (1)$$

где: σ_{13} и σ_{23} - поверхностное натяжение на границе первой и второй жидкости с твердой поверхностью, σ_{12} - поверхностное натяжение между жидкостями.

Однако с позиций этого условия невозможно объяснить влияние последовательности смешения компонентов на наличие локализации Нп на границе. Так, количество локализованного наполнителя на границе низкомолекулярных фаз не зависит от последовательности смешения компонентов.

Для выявления закономерностей перераспределения Нп на межфазную границу была оценена относительная эффективность адгезионного взаимодействия ряда полимеров с ТУ и аэросилом двумя способами: по усилию отслаивания полимеров от наполнителей (рис.2) и по теплоте смачивания наполнителей низкомолекулярными аналогами полимеров (рис.3). Отслаивание полимеров производили от частиц Нп, заключенных в матрицу из ПП и частично из нее выступающих.

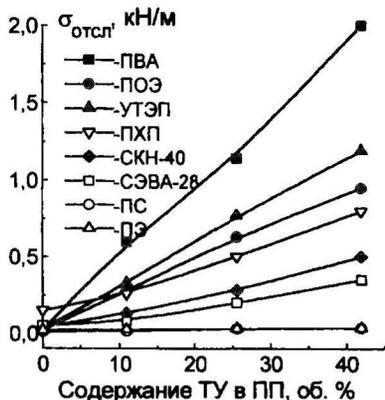


Рис.2. Усилие отслаивания полимеров от частиц ТУ, закрепленных в матрице ПП.

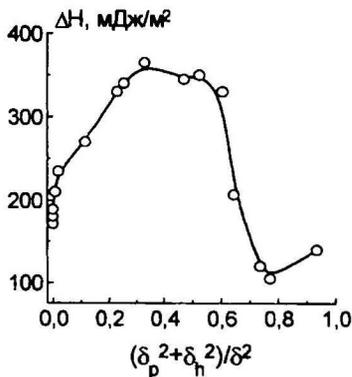


Рис.3. Зависимость теплоты смачивания ТУ (П267) от полярности смачивающей жидкости.

Результаты оценки адгезионного взаимодействия этими двумя методами хорошо коррелируют на качественном уровне. Величина адгезии полимеров к поверхности Нп определенным образом коррелирует с полярностью полимеров

и смачивающих жидкостей. С увеличением полярной (δ_p) и водородной (δ_h) составляющих параметра растворимости полимеров (δ), в исследованных пределах изменения $\xi = (\delta_p^2 + \delta_h^2) / \delta^2$ от 0 до 0,33, эффективность взаимодействия последних с ТУ и аэросилом возрастает. Это свидетельствует о существенной роли полярного и водородного взаимодействия в формировании связи полимеров с Нп. По полученным данным для текуллорода марки П267 $\xi = 0,33$, а для аэросила марки А-175 $\xi = 0,51$.

По результатам этих измерений наиболее низкими и близкими значениями энергии адгезионного взаимодействия с поверхностью ТУ и аэросила обладают ПЭ, ПИБ, СКД, ПП, ПС, ПДМС. Остальные полимеры располагаются в следующий ряд по возрастанию эффективности их взаимодействия с ТУ и аэросилом: СЭВА-28 < СКН-40 < ПХП < ПОЭ < УТЭП < ПВА.

Анализ показывает, что при наличии существенной разницы в адгезии полимерных компонентов смеси к Нп его перераспределение на границу идет только из фазы, характеризующейся более низкой адгезией к Нп и не идет из фазы полимера с высокой адгезией к Нп.

Однако это не позволяет объяснить влияние последовательности смешения компонентов на локализацию Нп на границе в смесях полимеров с близкими энергиями адгезии к Нп, таких как ПЭ+ПДМС, ПС+ПДМС, ПИБ+ПДМС ПЭ+ПС, ПЭ+ИСТ, ПС+ПП. В этих смесях перераспределение Нп на границу идет из фазы полимера, характеризующегося более высокой величиной энергии когезии (из ПС к границе с ПО и с ПДМС, и из ПО к границе с ПДМС). А из фазы с низкой энергией когезии такое перераспределение или отсутствует совсем (из фазы ПДМС к границе с ПЭ, ПС, ПИБ) или идет в незначительных количествах, если полимерные компоненты мало различаются по величине энергии когезии (из фазы ПЭ или ПП к границе с ПС или ИСТ).

Если полимерные компоненты смеси характеризуются близкими значениями когезии, одинаковой адгезией к Нп и низким поверхностным натяжением между полимерами (ПЭ+ПП, ПЭ+ПИБ, ПЭ+СКД, ПП+ПИБ), то в них локализация Нп на границе между полимерами крайне незначительна.

Известно, что смачивающая способность жидкостей в равной степени возрастает как с увеличением их адгезии к поверхности, так и с уменьшением их энергии когезии. Это позволяет заключить, что перераспределение ТУ на межфазную границу в большинстве смесей эффективно идет только из фазы полимера, характеризующегося более низкой способностью смачивать поверхность ТУ. Перераспределение ТУ из фазы полимера с более высокой смачивающей способностью на границу имеет место только при небольшой разнице в смачивающих способностях полимерных компонентов и выражено в меньшей степени.

Это определяет условия локализации Нп на границе, но не объясняет причин столь значительного влияния последовательности смешения компонентов на степень такой локализации.

Исследование кинетики перераспределения Нп на границу показало, что этот процесс для всех пар полимеров заканчивается на второй - третьей минуте смешения, и это время не зависит от последовательностей загрузки компонентов. Увеличение времени смешения до 30 мин не приводит к появлению локализации Нп на границе в тех случаях, где ее не было на третьей минуте смешения. Показано, что наибольшее количество наполнителя перераспределяется на границу в первые моменты смешения, и при количестве сдвига равном 4000 - 8000 с/с процесс накопления ТУ на границе практически прекращается.

Существенная разница в электропроводностях композиций одного состава, но полученных по различным последовательностям смешения, и стабильность их электропроводности в процессе смешения свидетельствуют, что концентрация Нп на границе определяется равновесием между количеством частиц приходящих на границу и уходящих с нее обратно в фазу под действием внешних механических сил.

Сила отрыва частицы от границы возникает вследствие существования относительного движения в системе полимер – частица при перемешивании. Эта сила пропорциональна напряжению сдвига, действующего на частицу со стороны полимерной среды. На границе частичку Нп удерживает ее адгезия к одной из фаз. Экспериментальные данные свидетельствуют, что частицы практически не переходят из фазы в фазу. Следовательно, и при отрыве от границы частицы Нп возвращаются в предварительно наполненную фазу, что свидетельствует о неравновесном положении твердой частицы на границе. Поэтому на границе их удерживает адгезия к ненаполненной полимерной фазе. На границе остаются только те частицы, у которых сила, удерживающая их на границе, выше, чем сила их отрыва от нее. Следовательно, равновесная концентрация Нп на границе определяется соотношением этих сил. Сила отрыва частиц от границы в обеих фазах одинакова, поскольку одинаково напряжение сдвига. А адгезия частиц к фазам неодинакова, она выше к фазе полимера, характеризующегося большей смачивающей способностью. Поэтому при нахождении Нп в фазе полимера с меньшей смачивающей способностью его равновесная концентрация на границе выше, чем при нахождении наполнителя в фазе полимера с более высокой смачивающей способностью. Этим и обусловлено влияние последовательности смешения компонентов смеси на степень локализации Нп на межфазной границе.

Однако это не объясняет полного отсутствия локализации Нп на границе из одной полимерной фазы смеси при наличии такой локализации из другой фазы, которое наблюдается для целого ряда смесей.

Широкий спектр энергий адсорбции макромолекул на поверхности Нп создает возможности для локализации Нп на границе полимеров даже в том случае, когда условие (1) не выполняется. Такое возможно, если наполнителю термодинамически выгодно полностью находиться в одной из фаз, а он предварительно введен в противоположную фазу смеси. Для перераспределения

частицы Нп из фазы в фазу необходима полная замена на ее поверхности макромолекул предварительно адсорбированного полимера макромолекулами второго полимера, что на практике не наблюдается. Более вероятно частичная замена макромолекул, которая означает локализацию Нп на границе. Низкое поверхностное натяжение между полимерами и их существенное различие в адгезии к Нп позволяют предположить, что локализация Нп на границе в смесях полимеров по последнему механизму наиболее типична.

Из всех приведенных выше рассуждений следует, что с увеличением разницы в смачивающих способностях полимеров должно наблюдаться повышение равновесной концентрации теуглерода на границе при его перераспределении из фазы с меньшей смачивающей способностью и уменьшение концентрации теуглерода на границе при его перераспределении из фазы полимера с более высокой смачивающей способностью. Кроме того, адгезия частицы к любой фазе возрастает с увеличением поверхностного натяжения между полимерами. Поэтому повышение поверхностного натяжения между полимерами должно повышать локальную концентрацию Нп на границе при его перераспределении из любой фазы.

Последний вывод полностью согласуется со всеми имеющимися экспериментальными фактами, кроме того, его подтверждают зависимости электропроводности саженаполненных смесей ПЭ со статистическим сополимером стирола с бутадиеном (СКС), ПЭ с СКН и ПЭ с сополимером стирола с метилметакрилатом (СтММА) от соотношения мономерных звеньев в сополимерах и распределения Нп. Повышение содержания стирола в СКС снижает его смачивающую способность и увеличивает поверхностное натяжение между ПЭ и СКС. Это способствует переходу ТУ на границу из фазы СКС, поэтому наблюдается повышение электропроводности смеси (СКС+ТУ)+ПЭ при росте доли стирольных звеньев в СКС. Увеличение звеньев полярного сомономера в СКН или СтММА повышает их адгезию к Нп и межфазное натяжение на границе этих сополимеров с ПЭ, в результате этого наблюдается увеличение количества ТУ, перераспределившегося из фазы ПЭ на границу с сополимерами.

На примере систем (ПЭ+ТУ)+ПММА, (ПЭ+ТУ)+УТЭП и (ПС+ТУ)+ПЭ изучено влияние вязкости полимеров на локализацию Нп на границе. Показано, что при очень высокой вязкости второго полимера смеси, по сравнению с предварительно наполненным полимером, локализация Нп на границе не наблюдается. Это обусловлено кинетическими причинами. Высоковязкий низкоподвижный полимер не успевает смачивать поверхность частиц Нп, окруженных низковязким легкоподвижным полимером.

В случае введения наполнителя в готовую смесь полимеров его локализация на границе фаз наблюдается при условии, что полимерный компонент с меньшей смачивающей способностью является еще и менее вязким. При смешении Нп сначала попадает в менее вязкую фазу, а из нее переходит частично на границу между полимерами.

Относительные способности полимеров смачивать поверхность Нп обуславливают и некоторые закономерности его распределения между фазами смесей полимеров. Незначительное перераспределение Нп из одной фазы в другую при смешении идет преимущественно из полимера, характеризующегося меньшей смачивающей способностью в полимер с более высокой способностью смачивать поверхность Нп. Понятно, что в случае введения Нп в готовую смесь полимеров с равной вязкостью компонентов, он преимущественно будет попадать в полимер с более высокой смачивающей способностью.

Электропроводность расплавов смесей полимеров при действии деформации сдвига

Известно, что способ и технологические условия переработки электропроводящих полимерных композиций (ЭПК) на основе полимеров, наполненных ТУ, чрезвычайно сильно влияют на электропроводность изделий из них, что является их значительным недостатком. Вместе с тем, процессы, происходящие при этом в ЭПК, практически не изучались.

Исследования электропроводности расплавов полимерных композиций проводили на модифицированном ротационном вискозиметре.

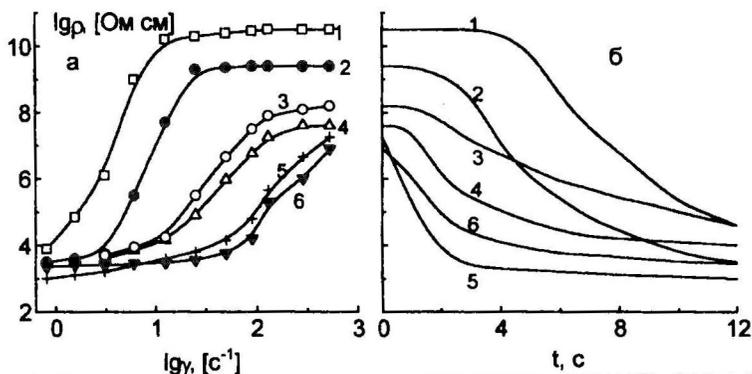


Рис.4. Зависимость ρ расплава систем ПЭ+ТУ(1), (ПЭ+ТУ)+(ПИБ+ТУ) (2), УТЭП+ТУ(3), (ПЭ+ТУ)+(УТЭП+ТУ) (4), (ПЭ+ТУ)+УТЭП (5), (ПЭ+ТУ)+ПИБ (6) от скорости сдвига (а) и от времени после прекращения действия сдвига (б). ТУ (П267) – 11.3 об. %, $T = 180^\circ\text{C}$. Соотношение полимеров 1:1.

Воздействие совсем небольших скоростей сдвига ($5 - 10 \text{ с}^{-1}$) вызывает существенный рост электросопротивления расплавов полимеров, наполненных ТУ (рис. 4). Это обусловлено разрушением сетчатой коагуляционной структуры, образованной агрегатами ТУ. Агрегаты связаны между собой слабыми вандер-ваальсовыми силами, поэтому эта структура легко разрушается при воздействии деформации. После прекращения действия сдвига эта структура вос-

становливается в результате коагуляции частиц ТУ, что ведет к снижению электрического сопротивления дисперсии (рис.4). В условиях действия сдвиговой деформации электросопротивление дисперсий определяется соотношением скоростей образования и разрушения коагуляционно-тиксотропной структуры ТУ.

В результате ρ ЭПК крайне чувствительно к сравнительно небольшим сдвиговым деформациям даже при достаточно высокой степени наполнения (15 об. %). Повышение концентрации ТУ снижает чувствительность композиций к сдвигу, но не решает общей проблемы создания ЭПК с высокими эксплуатационными показателями, так как вызывает снижение многих технологических и эксплуатационных свойств полимеров.

Эффект сверхаддитивной электропроводности гетерогенных смесей полимеров в условиях сдвига сохраняется, но имеются и некоторые особенности его проявления. Максимум этого эффекта с увеличением скорости сдвига смещается в область большей концентрации ТУ. Существенно возрастает влияние последовательности смешения компонентов, а, следовательно, межфазного распределения ТУ на электропроводность смесей полимеров. Но наиболее значительным отличием является то, что в этих условиях локализация ТУ на межфазной границе вносит очень незначительный вклад в снижение электросопротивления смесей. Это свидетельствует о небольшом превышении концентрации ТУ на границе над его концентрацией в фазе и о повышенной чувствительности коагуляционной структуры ТУ на границе полимеров к сдвиговой деформации. В результате все смеси с равной концентрацией ТУ в фазах при действии сдвига имеют электропроводность, лишь немного ниже аддитивной (рис.4).

Локализация ТУ в одной из фаз гетерогенной смеси полимеров существенно снижает чувствительность ρ ЭПК к воздействию сдвига и значительно уменьшает время восстановления их электропроводности после сдвига (рис.4). Это дает возможность получать из таких композиций изделия со сравнительно стабильной электропроводностью при различных условиях переработки.

Изучено влияние степени кристалличности и молекулярной массы ПЭ на электропроводность композиций ПЭ+ТУ в широком диапазоне температур. Показано, что электропроводность композиций очень сильно зависит от вязкости ПЭ и мало зависит от его степени кристалличности. Снижение вязкости существенно повышает электропроводность дисперсий, особенно при малых временах формирования коагуляционной структуры частиц Нп. При охлаждении этих композиций не обнаружено резкого падения ρ в момент кристаллизации ПЭ, которое должно было бы наблюдаться в случае вытеснения агломератов ТУ за пределы крупных кристаллических образований полимера и локализации ТУ в аморфных зонах. Не отмечено такого падения ρ и ни в одной из посвященных этому работ, довольно широко представленных в литературе. Напротив, в момент кристаллизации наблюдается рост электросопротивления

системы ПЭ+ТУ, этот рост тем значительнее, чем ниже концентрация ТУ. Это свидетельствует об отсутствии перераспределения частиц ТУ за пределы крупных надмолекулярных образований ПЭ при его кристаллизации. По-видимому кристаллизация ПЭ идет вокруг агломератов ТУ (их размер около 100 - 150 нм) и не вызывает их значительных перераспределений в объеме полимера.

3. Влияние наполнителя на взаимную растворимость полимеров

Известно, что наполнитель может оказывать влияние на термодинамическую устойчивость смесей полимеров. При этом влияние распределения наполнителя между фазами полимеров на их взаимную растворимость не учитывалось. Представляло интерес изучить это.

Наполнитель - аэросил вводили двумя способами: 1 - путем смешения на вальцах с полимерами, находящимися в вязкотекучем состоянии, при этом меняли последовательность загрузки компонентов и, соответственно, межфазное распределение Нп; 2 - введением Нп в гомогенный раствор смеси полимеров в общем растворителе с последующим удалением растворителя.

Результаты (табл. 1), полученные при наполнении через гомогенный раствор смеси полимеров, находятся в хорошем согласии с литературными данными и могут быть объяснены с известных позиций. В случае равенства энергий адсорбционного взаимодействия обоих полимеров с Нп (симметричное взаимодействие) взаиморастворимость в парах ПИБ+сополимер этилена с пропиленом (СКЭП) и СКД+СКЭП повышается, а при асимметрии взаимодействия полимерных компонентов смеси с Нп взаиморастворимость пары СКН-40+ПУ снижается (табл. 1).

Но при наполнении полимеров в вязкотекучем состоянии наблюдаются другие результаты. Все наполненные полимеры характеризуются меньшей растворимостью в другом полимере, чем ненаполненные (табл. 1), независимо от последовательности смешения компонентов. Это находится в противоречии с предыдущими результатами и объяснением. Однако вышеприведенное объяснение чисто термодинамическое и подразумевает наиболее энергетически выгодное распределение наполнителя между фазами. В гетерогенной смеси полимеров распределение Нп чаще всего отличается от такового.

Для понимания происходящего необходимо учесть особенности распределения Нп между фазами при смешении на вальцах. Хорошо известно, что Нп ухудшает растворимость полимеров в низкомолекулярных жидкостях вследствие достаточно прочного адсорбционного связывания макромолекул частицами Нп. Это выражается в образовании нерастворимого остатка, называемого "связанным полимером". Аналогичное влияние имеет место и при смешении предварительно наполненных полимеров. Наполнитель адсорбционно связывает макромолекулы полимера, что снижает его растворимость в другом полимере.

Таблица 1. Концентрация начала помутнения смесей при добавлении полимера 1 к полимеру 2 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

Полимер 1	Полимер 2	Концентрация, мас. %	
		смешение на вальцах	смешение в растворе
СКД	СКЭП	1,3	1,2
СКД	СКЭП+А175	0,8	5,4
СКД+А175	СКЭП	0,6	5,4
СКЭП	СКД	2,1	1,9
СКЭП	СКД+А175	1,6	6,2
СКЭП	ПИБ	1,1	1,0
СКЭП	ПИБ+А175	0,5	7,5
СКЭП+А175	ПИБ	0,7	7,5
ПИБ	СКЭП	0,2	0,2
ПИБ	СКЭП+А175	<0,1	1,9
ПИБ+А175	СКЭП	<0,1	1,9
ПУ	СКН-40	<0,1	<0,1
ПУ	СКН+А175	<0,1	<0,1
СКН-40	ПУ	0,2	0,2
СКН-40	ПУ+А175	<0,1	<0,1

* Знак "+" означает предварительное смешение слагаемых компонентов в случае приготовления смеси на вальцах.

Содержание азросила А175 - 20 мас. %

$T, ^\circ\text{C}$

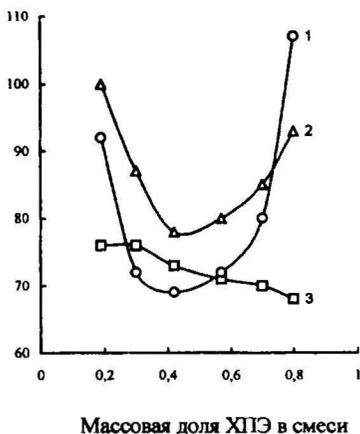


Рис. 5. Кривые точек помутнения пленок смесей ХПЭ + СЭВА, непоненных (1) и наполненных силикагелем (2, 3). Силикагель смешан предварительно с ХПЭ (2) и с СЭВА (3).

В случае наполнения гомогенного раствора смеси полимеров ситуация принципиально отличается, здесь полимеры имеют равные возможности контактировать с поверхностью Нп. Кроме того, в работе изучена адсорбция полимеров из раствора их смеси. Показано, что макромолекулы обоих полимеров в парах ПИБ+СКЭП и СКД+СКЭП пропорционально адсорбируются на Нп и оказываются связанными через его частицы. Поэтому, при последующем удалении растворителя, разделение разнородных макромолекул на фазы затруднено, и расслоение смеси наблюдается при более высокой концентрации растворяемого полимера, чем в отсутствие Нп. В растворе смеси СКН+ПУ адсорбция полимеров на Нп несимметричная, поэтому введение Нп способствует ее расслоению на фазы, что уже наблюдали исследователи и для других пар полимеров.

Было исследовано влияние последовательности смешения компонентов на фазовую диаграмму и соотношение адсорбированных на Нп полимерных компонентов для пары хлорированный ПЭ (ХПЭ) + СЭВА-28, которую наполняли в вязкотекучем состоянии силикагелем при 110°C . После чего смесь растворяли в смеси хлороформа с ксилолом, из раствора отливали пленки и удаляли растворитель. Полученные гомогенные пленки расслаивались при нагрева-

нии (рис.5). Исследования показали, что на силикагеле из раствора смеси полимеров преимущественно адсорбируется СЭВА, что свидетельствует о его большей адсорбционной способности по сравнению с ХПЭ. Предварительное смешение Нп с СЭВА еще в большей степени увеличивает дисбаланс соотношения адсорбированных на Нп полимеров, что ведет к снижению их взаимной растворимости. При предварительном введении Нп в ХПЭ соотношение адсорбированных полимеров становится более пропорциональным, что несколько повышает их взаимную растворимость.

На основании полученных данных высказано предположение, что влияние наполнителя на изменение взаиморастворимости полимеров определяется, в значительной степени, соотношением доли адсорбционно-связанных через наполнитель разнородных макромолекул к доле связанных таким же образом однородных макромолекул.

4. Влияние межфазного распределения наполнителя на деформационно-прочностные свойства гетерогенных смесей полимеров

В работе представлены данные по влиянию межфазного распределения аэросила, ТУ и других Нп на некоторые деформационно-прочностные свойства более чем для 16 смесей на основе ПЭ с различными полимерами. В подавляющем большинстве случаев изменение распределения Нп между фазами смесей оказывает весьма значительное влияние на их деформационно-прочностные свойства.

Из большого объема имеющихся данных наиболее примечательным является то, что некоторые смеси при наполнении существенно усиливаются. Их разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), работа разрушения (w_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ) возрастает вследствие наполнения в 1,5 - 10 раз. Но это имеет место только для смесей, характеризующихся низкой адгезией между полимерами. При наполнении σ_p и ϵ этих смесей возрастает до значений близких к аддитивным. Кроме того, усиление возможно только при определенном межфазном распределении Нп (табл.2, рис.6, 7).

Усиление наблюдается для смесей ПЭ+УТЭП, ПЭ+СКН-18, ПЭ+СКН-26, ПЭ+СКН-40, ПЭ+ПОЭ, СЭВА-28+ПОЭ, ПЭ+ПВХ, ИСТ+УТЭП, ПЭ+ПХП, СЭВА+УТЭП, СКЭПТ+СКН, но лишь при преимущественной локализации ТУ в фазе низкополярного полимера. Для смесей ПС+ПЭ и ИСТ+ПЭ усиление имеет место только при предварительном введении ТУ в фазу ПС или ИСТ. А для пар ПЭ+ПП, ПЭ+ПИБ, ПЭ+ различные СЭВА усиление при наполнении не наблюдается.

На основании анализа изменения свойств полимеров и их смесей при наполнении и значений адгезии между полимерами показано, что усиление обусловлено повышением адгезии между фазами и практически не связано с усилением отдельных фаз.

Из вышеприведенных исследований следует, что наблюдаемое увеличение адгезии не может быть объяснено повышением взаиморастворимости полимерных компонентов смеси при наполнении.

Таблица 2. Механические свойства смесей полимеров.

Система**	σ_p , МПа	ϵ , %	w_p , МДж/м ³
1. ПЭВД+УТЭП	5,7	80	6,1
2. (ПЭВД+ГУ)+УТЭП	15,7	400	47,5
3. ПЭВД+(УТЭП+ГУ)	6,5	40	7,1
4. ПЭНД+СКН-40*	9	30	6,4
5. (ПЭНД+ГУ)+СКН-40*	19,8	550	67,9
6. ПЭНД+(СКН-40*+ГУ)	9,4	40	7,2

ГУ марки П267

*СКН завулканизован в динамических условиях.

**Соотношение полимеров 1:1.

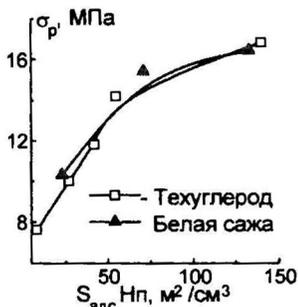


Рис.6. Зависимость σ_p смеси (ПЭ+Нп)+УТЭП от $S_{адс}$ Нп ПЭ:УТЭП=1:1.

Можно выдвинуть другое предположение, что усиление обусловлено связыванием полимерных фаз через частицы наполнителя. Для обнаружения таких частиц Нп было проведено разделение ряда смесей на фазы путем селективного растворения одного из компонентов, при этом вторая полимерная фаза оставалась нерастворенной и выделялась для анализа. Анализ проводили при помощи ИК-спектроскопии МНПВО и определения элементного состава. Показано, что в усиленных смесях полимеров на границе раздела фаз имеются частицы Нп с прочно адсорбированными макромолекулами обоих полимерных компонентов. Эти частицы Нп связывают полимерные фазы и тем самым усиливают смесь. В смесях, которые не усиливаются при наполнении, таких частиц Нп на границе нет.

Образование таких частиц возможно только при частичном замещении предварительно адсорбированных на наполнителе макромолекул одного полимера на макромолекулы другого. Условия и закономерности такого замещения подробно рассматривались выше при анализе локализации Нп на межфазной границе. Действительно, усиление наблюдается только для тех смесей полимеров, в которых имеет место локализация Нп на границе. Условия усиления смесей полностью совпадают с условиями локализации наполнителя на границе раздела полимерных фаз.

Показано, что чем больше Нп локализовано на межфазной границе и ниже адгезия между полимерами, тем значительно эффект усиления смеси при наполнении. Поскольку усиление обусловлено локализацией Нп на границе фаз, то понятно влияние последовательности смешения компонентов на наличие и степень усиления различных смесей при наполнении.

Исследование различных марок аморфного оксида кремния, ТУ и таких наполнителей как мел, каолин, графит, оксид алюминия показало, что наиболее значительное влияние на их способность усиливать гетерогенные смеси полимеров оказывают удельная поверхность ($S_{\text{адс}}$) Нп и размер их частиц (рис.6, 7). С увеличением удельной поверхности и дисперсности Нп их усиливающая эффективность растет, что вполне закономерно для предложенного механизма усиления.

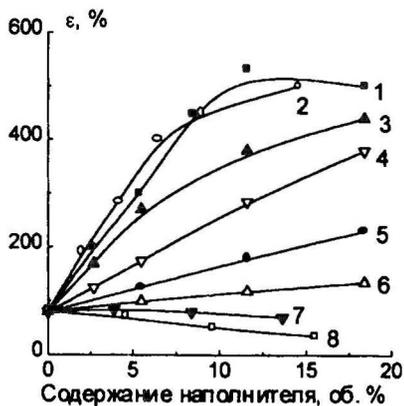


Таблица 3. Наполнители к рис.7.

Нп	$S_{\text{адс}}$, м ² /г	φ, нм
1. ТУ - П267	225	28
2. Ас - А175	175	10-40
3. ТУ - П234	100	30
4. ТУ - П324	73	30-36
5. ТУ - П515	45	40-45
6. ТУ - П803	12	130
7. Каолин	10	$2 \cdot 10^3$
8. Графит	0,2	$5 \cdot 10^3$

φ - средний диаметр частиц

Рис.7. Зависимость ε смеси ПЭВД+УТЭП (1:1) от содержания наполнителя в фазе ПЭ. Наполнители приведены в таблице 3.

Итак, одним из факторов, обуславливающих влияние межфазного распределения Нп на прочностные свойства смесей, является изменение адгезии между фазами.

Межфазное распределение Нп оказывает существенное влияние на механические свойства и тех смесей полимеров, в которых адгезия между фазами при наполнении не меняется. Обнаружено, что механизм этого влияния меняется в зависимости от уровня адгезии между полимерными компонентами.

Показано, что для смесей с высокой адгезией между полимерами (ПЭВД+ИСТ-30, ПЭВД+ПИБ) изменение их σ_p и ϵ при регулировании межфазного распределения Нп определяется, в основном, изменением σ_p и ϵ каждой из фаз при наполнении. Зависимость свойств этих смесей от межфазного распределения Нп неплохо коррелирует с такими зависимостями, рассчитанными по правилу аддитивности с учетом межфазного распределения Нп. Это позволяет определить оптимальное распределение Нп расчетным путем, на основании изменения свойств полимерных компонентов при наполнении.

Для смесей с низкой адгезией между полимерами и при отсутствии или незначительной локализации Нп на границе (ПЭВД+СЭВА-28, ПЭВД+СЭВА-22 и ПЭВД+ПП) изменения значений σ_p и ϵ при регулировании межфазного распределения Нп не поддаются объяснению с позиции изменения σ_p и ϵ каждой из фаз при наполнении.

Показано, что для этих смесей влияние межфазного распределения Нп на значения σ_p и ϵ , в основном, обусловлено изменением соотношения модулей упругости фаз. Известно, что при низкой адгезии между полимерами даже небольшие перенапряжения на границе фаз, возникающие при деформировании, приводят к нарушению контакта фаз и разрушению смеси. Величина этих перенапряжений зависит от соотношения модулей упругости фаз. Благоприятные условия для деформирования гетерогенной смеси полимеров имеются только в том случае, когда дисперсионная среда имеет больший модуль упругости, чем дисперсная фаза. Наполнитель существенно повышает модуль упругости полимеров. Поэтому наиболее высокие деформационно-прочностные свойства у этих смесей наблюдаются при локализации Нп в дисперсионной среде, а если обе фазы смеси непрерывны, то при локализации Нп в фазе высокомодульного полимерного компонента.

Кроме того, для наполненных смесей полимеров наблюдается известный эффект “усиления хрупких полимеров каучуками” при условии, что Нп локализован в высокомодульной фазе, а низкомолекулярный полимерный компонент образует дисперсную фазу. Такое явление обнаружено для смесей (ПП+Нп)+ПЭВД и (ПЭНД+Нп)+СЭВА. Это позволяет получить у наполненной смеси полимеров значения ϵ , температуры хрупкости и ударной вязкости, характерные для ненаполненного высокомодульного полимерного компонента.

Важно также отметить, что сделанные выводы не относятся к смесям с низким содержанием одного из полимерных компонентов (до 5 %). Для таких смесей наблюдаются несколько иные зависимости.

5. Влияние межфазного распределения наполнителя на текучесть расплавов гетерогенных смесей полимеров

На примере смесей ПЭ + различные СЭВА, ПЭ+УТЭП, ПЭ+ИСТ, ПЭ+ПХП, ПЭ+СКН-40 (ПХП и СКН завулканизованы в динамических условиях) показано, что изменение межфазного распределения Нп оказывает существенное влияние на текучесть их расплавов, и тем заметнее, чем больше различие в вязкостях полимерных компонентов. В преобладающей области соотношения полимеров минимальной вязкостью обладают смеси, в которых Нп локализован в более вязком полимере. Но при высоком содержании более вязкого полимера текучесть смеси максимальна, если Нп локализован в менее вязком полимере.

Показано, что наблюдаемое не вызвано различной степенью деструкции полимеров. Отмеченные закономерности не удается объяснить и различным воздействием наполнителя на реологические свойства полимерных компонентов.

Влияние межфазного распределения наполнителя на текучесть расплавов гетерогенных смесей полимеров обусловлено непропорциональным вкладом фаз в реологические свойства гетерогенных систем. Известно, что вязкость двухфазной системы в основном определяется вязкостью дисперсионной среды, поэтому текучесть смеси выше, если Нп локализован в дисперсионной фазе. При непрерывности фаз обоих полимерных компонентов вязкость смеси в большей степени определяется вязкостью легкодеформируемой фазы. Поэтому в большей области соотношения полимерных компонентов наполнение низковязкой фазы сильнее снижает текучесть смеси, чем наполнение высоковязкой фазы. Из-за обращения фаз при определенном соотношении полимеров наблюдается обращение влияния последовательности смешения компонентов на текучесть расплава смеси. При введении Нп в заранее приготовленную смесь полимеров или в каждый полимерный компонент смеси значения текучести композиций занимают промежуточное положение между двумя крайними случаями распределения Нп.

6. Оптимизация состава некоторых полимерных композиций

Электропроводящая полимерная композиция на основе смеси полиэтилена с уретановым термоэластопластом

Основной проблемой электропроводящих композиционных материалов (ЭПК) на основе термопластов является неудовлетворительное сочетание их электропроводности с рядом эксплуатационных и технологических свойств, что вызвано необходимостью введения большого количества Нп. Наиболее кардинальный путь решения этой проблемы заключается в снижении содержания Нп при сохранении необходимого уровня электропроводности.

Из сделанных ранее выводов следует, что для достижения наиболее высокой электропроводности при минимальном содержании ТУ необходимо выбрать пару полимеров, характеризующуюся высоким межфазным натяжением и сильно различающихся в способности смачивать ТУ. Но, не смотря на высокое межфазное натяжение, смесь полимеров должна обладать достаточно хорошими деформационно-прочностными свойствами. Последнее требование является противоречивым, но использование Нп в качестве агента, связывающего разнородные полимерные фазы, можно решить и эту проблему. Наиболее полно всем требованиям отвечает смесь ПЭВД с УТЭП. Для оптимизации рецептуры выбранной композиции применено планирование эксперимента последовательно-симплексным методом, выведена многофакторная модель с построением трехкоординатных диаграмм с линиями равного уровня. Наличие матема-

тической модели позволяет машинными методами найти оптимальную рецептуру, наиболее полно отвечающую требованиям каждого конкретного случая использования композиции. Главное достоинство разработанной композиции - это сохранение достаточно высокой электропроводности экструдированных изделий при пониженном содержании ТУ, что подтверждается результатами независимой экспертизы и опытно-промышленных испытаний.

Электропроводящая композиция на основе смеси полиэтилена низкого давления с сополимером этилена с винилацетатом

Добавление эластомеров в ЭПК на основе ПЭ и ТУ позволяет решить некоторые проблемы, но создает и новые. Так, введение эластомера часто вызывает снижение прочностных свойств, стойкости к термоокислительной деструкции, удорожание ЭПК. Эти недостатки в меньшей степени присущи гетерогенной смеси ПЭ с СЭВА. При содержании ВА в сополимере более 20 мас. % эта смесь, наполненная ТУ, обладает значительным эффектом сверхаддитивной электропроводности, что перспективно для ее использования в качестве матрицы для ЭПК. Но эта смесь имеет неудовлетворительные механические характеристики, что вызвано низкой адгезией между полимерами.

Изучена возможность повышения адгезии между компонентами в смеси ПЭ+СЭВА-28+ТУ путем введения в нее статистических сополимеров СЭВА с меньшим содержанием ВА (исследованы СЭВА, содержащие 6, 13 и 22 мас.% ВА). Влияние этих добавок на адгезию исследовали как по изменению деформационно-прочностных свойств смеси, так и по усилию отслаивания пленок СЭВА-28 от ПЭ. Адгезия между ПЭ и СЭВА-28 возрастает только в случае, если добавляемый сополимер достаточно хорошо растворим в одном из полимеров смеси и имеет высокую адгезию к другому полимерному компоненту. Обнаружено, что получаемое в этом случае усилие отслаивания между ПЭ и СЭВА-28 превосходит аддитивное значение, что может быть связано с проявлением некоторой поверхностной активности добавляемым сополимером. Если ранее оговоренное условие не соблюдается, то экспериментальное значение адгезии между полимерами оказывается ниже аддитивного. Показано, что введение третьего полимера, в количествах необходимых для повышения адгезии между полимерами (10-15 масс.%), незначительно снижает электропроводность смеси ПЭ+СЭВА-28+ТУ, поэтому данный прием улучшения комплекса свойств ЭПК можно считать эффективным. Найдена оптимальная рецептура ЭПК на основе смеси ПЭ+СЭВА-28+СЭВА-13+ТУ, которая показала хорошие эксплуатационные свойства и устойчивую электропроводность при переработке.

Термоэластопласт с повышенной маслобензостойкостью

Одной из проблем, возникающих при создании термоэластопластов (ТЭП) на основе смесей полимеров является низкая адгезия между полимерными

компонентами. Такая проблема возникает, например, при получении масло-стойких ТЭП на основе смесей кристаллических полиолефинов с полярными эластомерами. Для ее решения прибегают к модификации полимерных компонентов смеси с одновременным введением в ее состав специально синтезированных дорогостоящих блоксополимеров. На примере смеси ПЭНД с СКН-40 показано, что использование Нп как агента, связывающего полимерные фазы, позволяет решить эту проблему более доступным способом. Исследовано влияние рецептурных и технологических факторов на механические и эксплуатационные свойства “динамического” ТЭП (ДТЭП). Определены оптимальные рецептуры и режимы получения ДТЭП. Разработанный ДТЭП по основным свойствам не уступает аналогичному ДТЭП, содержащему в качестве агента повышения межфазной адгезии блоксополимер.

7. Объекты и методы исследования

Даны характеристики используемых веществ и методы их подготовки для эксперимента. Приведены методики приготовления и исследования полимерных композиций и методы изучения их структуры и свойств. Надежность полученных экспериментальных данных обеспечивалась применением стандартных методик и комплексным использованием физических и химических методов исследования - оптической и электронной микроскопии, ДСК, ИК- и ЯМР- спектроскопии, калориметрии и др.

ВЫВОДЫ

Выявлены закономерности, позволяющие путем регулирования межфазного распределения наполнителя в гетерогенных смесях полиолефинов с другими полимерами управлять рядом свойств этих смесей:

1. Показано, что высокодисперсные наполнители в процессе смешения практически не перераспределяются из фазы предварительно наполненного полимерного компонента в фазу второго полимера смеси, что обусловлено высокой энергией активации десорбции части макромолекул с поверхности наполнителя. Отмечается незначительное перераспределение наполнителя преимущественно из фазы полимера с низкой способностью смачивать поверхность наполнителя в полимер с более высокой смачивающей способностью.

2. Показано, что локализация наполнителя на межфазной границе в гетерогенных смесях полимеров определяется как термодинамикой смачивания твердых частиц полимерными фазами, так и особенностями адсорбции макромолекул на твердой поверхности. Локальная концентрация наполнителя на границе определяется равновесием, устанавливаемым в процессе смешения, между количеством его частиц, приходящих на границу из полимерной фазы и уходящих обратно; эта концентрация растет с увеличением энергии адгезии частиц к фазе ненаполненного полимерного компонента и с уменьшением дей-

ствующего на частицу напряжения сдвига. С увеличением разности в относительной способности полимерных компонентов смачивать поверхность наполнителя наблюдается повышение равновесной концентрации наполнителя на границе, если он находится в фазе с меньшей смачивающей способностью, и уменьшение концентрации наполнителя на границе, если он находится в фазе полимера с более высокой смачивающей способностью.

3. Оценена относительная эффективность адгезионного взаимодействия ряда полимеров с техническим углеродом и аэросилом по усилению отслаивания полимеров от наполнителей и по теплоте смачивания наполнителей низкомолекулярными аналогами полимеров. Показано, что с увеличением полярной (δ_p) и водородной (δ_n) составляющих параметра растворимости (δ) полимеров, в исследованных пределах изменения величины $(\delta_p^2 + \delta_n^2) / \delta^2$ от 0 до 0,33, эффективность их взаимодействия с техуглеродом и аэросилом возрастает.

4. Все гетерогенные смеси полимеров, наполненные техуглеродом, при определенных условиях обладают сверхаддитивной электропроводностью. При концентрации техуглерода в фазах смеси ниже порога перколяции эффект сверхаддитивной электропроводности обусловлен локализацией техуглерода на границе полимерных фаз и определяется закономерностями такой локализации. В противном случае эффект в значительной степени обусловлен локализацией техуглерода в одной из полимерных фаз смеси и наблюдается при непрерывности наполненной полимерной фазы.

5. Степень снижения электропроводности дисперсий технического углерода в расплавах полимеров под действием сдвиговой деформации определяется соотношением скоростей разрушения и восстановления коагуляционно-анизотропной структуры, образованной частицами наполнителя. Локализация техуглерода в одной из фаз смеси полимеров значительно снижает чувствительность электропроводности композиций к сдвиговым воздействиям и условиям переработки.

6. Показано, что введение аэросила в полимер снижает его растворимость в другом полимере, что обусловлено адсорбционным связыванием однородных макромолекул частицами наполнителя. Введение наполнителя в гомогенный раствор смеси полимеров может в некоторой степени препятствовать ее расслоению при последующем удалении растворителя, но только при симметричной адсорбции разнородных макромолекул на частицах наполнителя. Высказано предположение, что изменение взаимной растворимости полимеров при наполнении определяется соотношением доли адсорбционно-связанных через наполнитель разнородных макромолекул к доле связанных таким же образом однородных макромолекул.

7. Обнаружен и изучен факт усиления гетерогенных смесей полимеров, характеризующихся низкой адгезией между полимерами, при наполнении. Условием такого усиления является локализация наполнителя на границе фаз. При этом наполнитель связывает разнородные полимерные фазы и тем самым

усиливает смесь. Степень усиления растет с увеличением локальной концентрации наполнителя на границе фаз и его дисперсности.

8. Выявлены закономерности влияния межфазного распределения наполнителя на прочностные свойства гетерогенных смесей полимеров. При отсутствии локализации наполнителя на границе фаз и высокой адгезии между полимерами это влияние преимущественно обусловлено неодинаковым изменением свойств полимерных компонентов при наполнении, в случае низкой адгезии между полимерами это влияние в большей степени обусловлено изменением соотношения модулей упругости фаз. Влияние межфазного распределения наполнителя на текучесть расплавов гетерогенных смесей полимеров обусловлено в основном непропорциональным вкладом фаз в реологические свойства гетерогенных систем. Наиболее высокой текучестью обладают смеси при локализации наполнителя в дисперсной фазе, а в области непрерывности обеих фаз - при локализации наполнителя в фазе более вязкого полимерного компонента.

9. На основании проведенных исследований разработаны рецептуры и режимы получения динамического термозластопласта на основе смеси полиэтилена с полярным бутадиен-нитрильным каучуком и ряда электропроводящих полимерных композиций, которые получили независимую положительную оценку их качества. Внедрен в производство способ получения электропроводящей полимерной композиции.

**Основное содержание диссертации изложено
в следующих публикациях:**

1. А.с. №1113391 (СССР) Способ получения электропроводящей полимерной композиции/ Павлий В.Г., Заикин А.Е., Зайцев А.И., Вальц В.Э., Липатов Ю.С., Лебедев Е.В. От 2.11.82 // Б.И. №34, 1984.
2. А.с. № 1159319 (СССР) Электропроводящая полимерная композиция/ Павлий В.Г., Заикин А.Е., Вальц В.Э., Зайцев А.И. От 12.04.82., выдан в 1985.
3. А.с. № 1165184 (СССР) Полимерная композиция / Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Зайцев А.И., Яковенко Д.Ф., Хасанов М.Х., Солодянкин С.А. От 28.05.82, выдан 1985.
4. Павлий В.Г., Заикин А.Е. Кузнецов Е.В. Особенности электропроводности композиций на основе гетерогенных смесей полимеров // Тез. докл. 8 Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам. Ташкент, Октябрь 1984. - М.: Патент. С.124.
5. Павлий В.Г., Заикин А.Е. Кузнецов Е.В. Реологические свойства электропроводящих композиций на основе гетерогенных смесей полимеров// Пласт. масс. 1985. №9. С.25-26.
6. Павлий В.Г., Заикин А.Е., Архипов Н.В. Взаимодействие в системе гетерогенная смесь полимеров - технический углерод// I Всесоюзный семинар по адсорбции и жидкостной хроматографии. Тез. докл. Омск. 1985. С.20.

- 7.Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Михайлова Л.Н. Влияние распределения технического углерода на свойства электропроводящих композиций// Известия. ВУЗов. Химия и хим-я технология 1986. Т.29. Вып.5. С.84-87.
- 8.Заикин А.Е., Павлий В.Г. Влияние сдвига на электропроводность изделий при переработке электропроводящих композиций //Всесоюзн. конф. "Процессы и аппараты производства полимерных материалов". Тез. докл. Москва. 1986. Т.2. С.63.
- 9.Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В. Электропроводность наполненных смесей полимеров на основе полиэтилена// I Всесоюзная конф. "Смеси полимеров". Тез. докл. Иваново. 1986. С.59.
- 10.Павлий В.Г., Заикин А.Е. Кузнецов Е.В. Влияние деформации сдвига на электропроводность полимерных композиций// Пласт. массы. 1986. №11. С.44-47.
11. А.с. №1213037 (СССР) Способ получения электропроводящей полимерной композиции /Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Зайцев А.И., Вальц В.Э., Кадырова Ф.Г. От 24.05.84 // Б.И. №6, 1986.
- 12.А.с. №1219610 (СССР) Электропроводящая композиция на основе полиолефина / Архипов Н.В., Павлий В.Г., Заикин А.Е., Харитонов Е.А., Кузнецов Е.В., Вальц В.Э., Абдулхакова Н.Н., Анিকেев В.Н. От 23.03.84 // Б.И. №11, 1986.
- 13.Павлий В.Г., Заикин А.Е. Кузнецов Е.В. О влиянии техуглерода на изменение взаимодействия в бинарной смеси полимеров// Высокомолек. соед. Сер.А, 1987. Т.29. №3. С.447-450.
- 14.Павлий В.Г., Заикин А.Е. Кузнецов Е.В. Электропроводность композиций на основе смесей полимеров//Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров: Межвузовский. сб. Казань, КХТИ, 1987. С.58-61.
- 15.Заикин А.Е., Павлий В.Г., Харитонов А.Е. Оптимизация состава электропроводящих композиций на основе гетерогенных смесей полимеров // Там же. С.120 - 123.
16. А.с. № 1360163 (СССР) Электропроводящая полимерная композиция /Заикин А.Е., Павлий В.Г., Кузнецов Е.В., Матковский П.Е., Пономаренко А.Т., Краев В.М. От 12.04.82, выдан в 1987.
- 17.А.с. №1364108 (СССР) Электропроводящая композиция / Павлий В.Г., Заикин А.Е., Кузнецов Е.В., Вальц В.Э., Хасанов М.Х., Гадеев И.А., Хохлова А.Л., Евтушенко Е.Г. От 26.02.86, выдан в 1987.
- 18.А.с. №1557148 (СССР) Полимерная композиция /Заикин А.Е., Харитонов Е.А., Кокорев Г.И., Батрутдинов М.С., Габутдинов М.С., Краев В.М., Иванов Л.А. от 20.07.88 // Б.И. №14, 1988.
- 19.Заикин А.Е. Харитонов Е.А., Кузнецов Е.В. Деформационно-прочностные свойства наполненных смесей полимеров // Пласт. массы. 1989. №2. С.34-37.
- 20.Суханов П.П., Заикин А.Е., Минкин В.С. Оценка импульсным методом ЯМР характера распределения технического углерода в комбинациях эластомеров // Каучук и резина. 1989, №6. С.43-44.

21. Заикин А.Е., Харитонов Е.А., Кузнецов Е.В. Влияние технологических факторов и состава композиций на электропроводящие свойства их расплавов // Тез. докл. II Всесоюзная конф. "Реология и оптимизация процессов переработки полимеров", Ижевск. 1989. Ч.1. С.10.
22. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. Регулирование некоторых свойств гетерогенных смесей полимеров наполнением // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Смеси полимеров". Казань. 1990. С.58.
23. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. Межфазное взаимодействие в смеси полиэтилен - сополимер этилена с винилацетатом в присутствии наполнителя // Тез. докл. Школы семинара "Формирование поверхности и межфазные явления в композициях". Ижевск. 1991. С.19.
24. А.с. №1683313 (СССР) Электропроводящая полимерная композиция / Заикин А.Е., Харитонов Е.А., Архиреев В.П. От 16.10.89, выдан в 1991 г.
25. А.с. №1683314 (СССР) Электропроводящая полипропиленовая композиция / Заикин А.Е. Архиреев В.П., Пономаренко А.Т. От 3.11.89, выдан в 1991 г.
26. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. О распределении техуглерода в кристаллизующихся полиолефинах и их электропроводности // Высокомолек. соед. Сер.А. 1991. Т.33. №9. С.1864- 1869.
27. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Харитонов Е.А. Электропроводящая пленочная композиция на основе полиолефинов // Материалы семинара "Композиционные пленочные материалы" Москва. ЦРДЗ, 1992. С.42-46.
28. А.с. №1733443 (СССР) Электропроводящая полимерная композиция / Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П., Зайцев А.И., Черевин В.Ф., Ахметшин И.С. От 24.07.90 // Б.И. №18. 1992.
29. Nigmatullin V.A., Zaikin A.Ye. The Localization of Carbon Black at the Interface of Polymer Blends // The Second International Conference on Carbon Black. 1993. Mulhouse (France).
30. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. Влияние распределения технического углерода на свойства смеси ПП+ПЭ // Пласт. массы. 1993. №1. С.14-17.
31. Нигматуллин В.А., Заикин А.Е., Архиреев В.П. Структурообразование технического углерода на границе раздела полимерных фаз // Тез. докл. Всероссийской конф. "Переработка полимерных материалов в изделия". Ижевск. 1993. С.29.
32. Zaikin A.Ye., Nigmatullin V.A. Networking of Carbon Black in Polymers in Presence of an Interface // Kautschuk Gummi Kunststoffe. 1994. Bd.47. S.709-714.
33. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. О распределении технического углерода в смесях полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом // Высокомолек. соед. Сер.Б. 1995. Т.37. №11. С.1920-1924.
34. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. Электропроводность полимерных композиций на основе смеси полиэтиленов // Пласт. массы. 1996. №1. С.7-9.
35. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А., Архиреев В.П. Электропроводящие композиции на основе смесей полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом // Пласт. массы. 1996. №2. С.22-25.
36. Заикин А.Е., Нигматуллин В.А. О влиянии характера распределения наполнителя на деформационно-прочностные свойства смесей полиэтилена с сополимерами этилена с винилацетатом // ЖПХ. 1996. Т.69. №8. С.1359-1362.

37. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. Влияние наполнителя на термодинамическую устойчивость смесей полимеров // Высокомолек. соед. Сер.Б. 1997. Т.39. №6. С.1060-1063.
38. Заикин А.Е. Галиханов М.Ф., Зверев А.И., Архиреев В.П. Влияние наполнителя на взаимную растворимость компонентов в полимерной смеси // Высокомолек. соед. Сер.А. 1998. Т.40. №4. С.847-852.
39. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. Исследование условий повышения межфазного взаимодействия в гетерогенных смесях полимеров при их наполнении // Механика композиционных материалов и конструкций. 1998. Т.4. №3. С.55-61.
40. Заикин А.Е., Миндубаев Р.Ю., Архиреев В.П. Электропроводность наполненных техническим углеродом гетерогенных смесей полимеров // Высокомолек. соед. Сер.Б. 1999. Т.41. №1. С.128-133.
41. Галиханов М.Ф., Заикин А.Е. Усиление смесей полимеров порошкообразным наполнителем // Пласт. массы. 1999. №3. С.9-11.
42. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. Влияние способа получения наполненной смеси полимеров на взаимную растворимость ее компонентов // Высокомолек. соед. Сер.Б. 1999. Т.41. №3. С.547-551.
43. Заикин А.Е., Каримов Р.Р., Архиреев В.П. Исследование прочностных свойств гетерогенных смесей полимеров при наполнении // ЖПХ. 1999. Т.72. Вып.6. С.993-996.
44. Пат. № 2127286 Способ получения полимерной композиции / Заикин А.Е., Архиреев В.П., Шереметьев В.М., Черевин В.Ф., Габутдинов М.С., Иванов А.И. От 18.11.96 // Бюл. № 7. - 1999.
45. Заикин А.Е., Архиреев В.П. Наполнение смесей полимеров // Материалы всероссийской конф. "Композиционные материалы в авиастроении и народном хозяйстве". Казань, 1999. С.21-24.
46. Пат. № 2138522 Способ получения термопластичной резиновой смеси / Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Габутдинов М.С., Архиреев В.П., Черевин В.Ф., Шереметьев В.М. От 10.07.97 // Бюл. № 27. - 1999.
47. Заикин А.Е., Миндубаев Р.Ю., Архиреев В.П. Изучение локализации частиц технического углерода на границе фаз в гетерогенных смесях полимеров // Коллоидный журнал. - 1999. - Т.61. - №4. - С.495-502.

Соискатель

А.Е. Заикин

Заказ 136

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ, 420015, Казань, ул.К.Маркса, д.68.

2-00