

Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров

А.О.Баранов, А.В.Котова, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 137–8284*

Проведен анализ смесей полимеров, получение которых сопровождается различными химическими реакциями и образованием специфических межмолекулярных связей между компонентами. Выделены факторы, влияющие на фазовую структуру получаемых материалов, и оценен их относительный вклад в ее формирование. Рассмотрено влияние композиционного состава, природы и концентрации функциональных групп, температурных режимов смешения. Предложена систематизация результатов экспериментальных и теоретических исследований по способу использования функциональных групп — непосредственное взаимодействие реакционных групп в смешиваемых полимерах, либо введение низко- и высокомолекулярных реагентов, способных взаимодействовать с макромолекулами компонентов смеси. Отмечена ограниченность количественных данных об изменении термодинамического сродства компонентов смесей и скоростях массопереноса, контролирующих процесс формирования фазовой структуры. Обсуждены некоторые теоретические модели структуры реакционных полимерных смесей, объясняющие их механические свойства. Отмечены приоритетные направления исследований процессов реакционного смешения полимеров.

Библиография — 212 ссылок.

Оглавление

I. Введение	972
II. Влияние межцепного обмена и специфических взаимодействий в бинарных смесях полимеров (группа А)	973
III. Реакционное смешение в многокомпонентных полимерных системах с участием высокомолекулярных компатибилизаторов (группа В)	977
IV. Реакционное смешение с участием низкомолекулярных соединений. Динамическая вулканизация (группа С)	979
V. Заключение	981

I. Введение

Использование полимерных материалов в промышленности расширяется, и требования к ним возрастают. Особый интерес проявляется к многокомпонентным смесям и сплавам. При создании таких полимерных систем имеется потенциальная возможность сочетать привлекательные качества каждого компонента полимерной смеси в одном материале.^{1–5} В последние годы большое внимание уделяется процессам получения полимерных материалов смешением

компонентов, при котором протекают химические реакции. Такое смешение называется реакционным.³

Повышенное внимание к процессам реакционного смешения вызвано тем, что лишь немногие полимеры полностью термодинамически совместимы и образуют смеси, которые гомогенны на молекулярном уровне.⁶ Большинство полимеров ограниченно совместимы, а их смеси обладают гетерогенной морфологией. Как показывает практика, зачастую именно вследствие многофазности многокомпонентных полимерных систем материалы на их основе обладают уникальными эксплуатационными характеристиками, например повышенной стойкостью к ударным нагрузкам и оптимальными упругодеформационными свойствами. Основное значение при формировании полезных свойств имеют химическая природа дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также параметры фазовой структуры, а именно объемное соотношение фаз, размеры и распределение по размерам частиц дисперсной фазы, степень дисперсности и связности дисперсной фазы, межфазная адгезия.^{7–9} Состав, вязкоупругие свойства индивидуальных компонентов и условия смешения обуславливают параметры фазовой структуры и устойчивость смесей к коалесценции.^{10, 11}

Из фундаментальных соотношений, описывающих термодинамическое равновесие дисперсных систем,¹² следует, что наиболее действенным фактором, позволяющим регулировать параметры фазовой структуры, является термодинамическое сродство компонентов. Низкое термодинамическое сродство приводит к высокому межфазному натяжению и

А.О.Баранов. Кандидат химических наук, научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН.
Телефон (095)939–7375.

А.В.Котова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же отдела.

А.Н.Зеленецкий. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же отдела.

Э.В.Прут. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физико-химических процессов в твердом состоянии того же института.

Область научных интересов авторов: физика и механика полимеров, структура и свойства смесей полимеров и полимерных композитных материалов, кинетика и термодинамика химических реакций, реология и теплофизика полимеров.

Дата поступления 29 января 1997 г.

затрудняет диспергирование компонентов при смешении в расплаве. В свою очередь, это приводит к низкой межфазной адгезии в твердом состоянии и обуславливает преждевременное механическое разрушение материала.^{8,9} В рамках традиционных подходов (направленный выбор химической природы компонентов, состава смесей и температуры переработки, а также введение низкомолекулярных или полимерных добавок) проблемы компатибилизации — улучшения термодинамической совместимости и регулирования параметров фазовой структуры — и ее влияния на физико-механические характеристики полимерных смесей исследованы достаточно полно.^{13–27}

С конца 80-х годов все большее внимание привлекает реакционное смешение, при котором наряду с процессами смешения (в расплаве или растворе) могут осуществляться физические и/или химические взаимодействия между молекулами разноименных компонентов смеси. Протекание экзотермических (как правило) процессов, проявление специфического межмолекулярного или химического взаимодействий сопровождаются некоторым снижением энтропийной и заметным уменьшением энталпийной составляющей свободной энергии. В результате снижения свободной энергии смешения (диспергирования) расширяются возможности регулирования параметров фазовой структуры многокомпонентных полимерных материалов.

Увеличение термодинамического сродства двух полимеров может быть достигнуто, если в процессе смешения происходит реакции межцепного обмена (в основном трансэтерификация) или имеются некоторые специфические межмолекулярные взаимодействия,^{28,29} такие как связывание за счет образования водородных связей,³⁰ ион-дипольные и диполь-дипольные,³¹ кислотно-основные и ион-ионные взаимодействия,³² образование π – π -комплексов³³ и молекулярных комплексов с переносом заряда.^{34,35} В ряде случаев снижение свободной энергии смешения (диспергирования) достигается за счет увеличения ее энтропийной составляющей, обусловленного эффектами внутримолекулярного отталкивания.^{36,37}

В обзорах теоретических и экспериментальных работ по компатибилизации,^{38–40} реакционной экструзии⁴¹ и реакционному смешению полимеров^{6,42,43} предпринимались попытки интерпретировать и классифицировать процессы реакционного смешения полимеров. Количество экспериментальных исследований в области реакционного смешения полимеров возрастает, что обуславливает необходимость дальнейшей систематизации и классификации исследований в данной области.

В настоящем обзоре предлагается классификация многофазных реакционных полимерных смесей с учетом различий в проведении реакционного смешения.

Группа А. Реакционные смеси полимеров, способные в условиях тепловых и механических воздействий и при целенаправленном катализе образовывать прочные физические или химические связи между макромолекулами. К этой же группе можно отнести смеси полимеров, один из которых предварительно подвергается химической модификации с целью введения функциональных групп, способных в условиях смешения реагировать с макромолекулами другого полимера.

Группа В. Реакционные смеси, получаемые в результате введения третьего высокомолекулярного компонента, способного реагировать по крайней мере с одним из основных компонентов полимерной смеси с образованием компатибилизирующих сополимеров.

Группа С. Реакционные смеси, образующиеся при введении низкомолекулярных компонентов, способствующих меж- и/или внутримолекулярному сшиванию (динамическая вулканизация) фаз.

К реакционным полимерным системам можно также отнести широкий класс смесей, образующихся при смешении

линейного или сетчатого полимера с мономером или олигомером с последующим химическим отверждением (полимеризация, поликонденсация). Это так называемые частичные (или полные) взаимопроникающие полимерные сетки, в которых стадии смешения компонентов и их химического превращения, как правило, разделены. Исследованию структуры и свойств различных типов взаимопроникающих полимерных сеток уделено большое внимание в литературе,^{44–47} поэтому здесь они не рассматриваются.

II. Влияние межцепного обмена и специфических взаимодействий в бинарных смесях полимеров (группа А)

Процессы реакционного смешения могут проводиться в растворе, расплаве и в твердой фазе. В твердой фазе такие процессы происходят в результате внешнего механического воздействия, приводящего к неупругим деформациям и пластическому течению. Результаты исследований механизмов и скоростей твердофазных химических реакций в условиях высокого давления в сочетании с деформацией сдвига подробно рассмотрены в работах^{48–51} и выходят за рамки настоящего обзора.

Примеры получения реакционных полимерных смесей группы А в растворе представлены в табл. 1. Обычно исходные полимеры смешиваются в общем растворителе, затем смеси высаждают и обрабатывают в определенном температурно-временном режиме. В таких условиях наиболее типичной реакцией межцепного обмена для полиэфиров является реакция трансэтерификации, т.е. перэтерификации высокомолекулярных полиэфиров, приводящая к образованию соответствующих блоксополимеров. При этом имеют место процессы гидролитической деструкции цепей и их поликонденсации.⁵⁶ По данным фурье-инфракрасной спектроскопии (ФИКС), наряду с трансэтерификацией в смесях некоторых полимеров при высоких температурах может происходить и термодеструкция с рекомбинацией свободных макромолекулярных радикалов, что приводит к образованию привитых сополимеров.⁵⁷ Установлено образование интерполимерного микрогеля при исследовании реакции Фриделя–Крафтва, протекающей в мягких условиях в смеси двух практически несовместимых полимеров.⁵⁸ По мнению авторов работ^{52–58}, компатибилизация смесей полимеров обусловлена образованием сополимеров или интерполимеров.

Компатибилизация смесей полимеров способствует также образованию водородных связей между компонентами смеси (см. табл. 1).^{59–62} Методами ЯМР ¹³C высокого разрешения и дифференциальной сканирующей калориметрии в модельных смесях низкомолекулярного полиэтиленоксида и резорцина, имеющих две эвтектики на фазовой диаграмме, обнаружены признаки межмолекулярной ассоциации и образования молекулярных комплексов в результате сильного водородного связывания.⁶⁹ Образование полимерных комплексов обусловлена компатибилизация смесей синтетического этилен-пропиленового каучука, модифицированного диэтилмалеатом, с полистиролом и с поливинилхлоридом,⁷⁰ полиамида 6 с Мп-солью сульфонируемого полистирола⁷¹ и щелочными (Li- и Na-) иономерами сульфонируемого полистирола,⁷² а также блоксополимера стирола и 4-винилпиридина с Zn-солью карбоксилированного сополимера этилена и метакрилата.⁷³ В табл. 1 можно найти также примеры компатибилизации смесей полимеров за счет специфических взаимодействий.^{63–68} В работе⁷⁴ показана зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от состава смеси.

По экологическим причинам реакционное смешение в последнее время все чаще проводится в полимерных расплавах (в отсутствие растворителя). В качестве реакторов используются периодические смесители и непрерывные

Таблица 1. Реакционное смешение полимеров в растворе (смеси группы А).

Полимер 1	Полимер 2	Краткая характеристика процесса	Ссылки
ПБТФ	ФОС	Трансэтерификация	52
	ПАр	»	53
ПК	ПБТФ	»	54
	ПЭТФ	»	55
	ПЦЭТФ	»	56
	с-ПММА	»	57
ПС	ПТХБ	Интерполимерная реакция Фриделя – Крафтса	58
ПВХ	ПУ	Образование водородных связей	59
ПВФ	Э – ВА	То же	60
ПВФ, ФОС	ПАМА	То же ^а	65
ФОС	Различные сложные полиэфиры	Образование водородных связей	61
	ЭНК	То же	62
ПВХ	ПКЛ	Специфические межмолекулярные взаимодействия неустановленной природы	63
	Различные сложные полиэфиры	То же	64
ПК	ПФМА	»	66
ПВМЭф	СБС	»	67
ПА6	ППО	»	68

Примечание. Приняты следующие обозначения полимеров: ПБТФ — полибутилентерефталат; ФОС — фенокси-смола (полигидроксифир бисфенола А); ПАр — полиарилат (сополиэфир бисфенола А, тере- и изофталевой кислот в соотношении 2:1:1); ПК — поликарбонат; ПЭТФ — полиэтилентерефталат; ПЦЭТФ — сополиэфир 1,4-циклогександиметанола, этиленгликоля и терефталевой кислоты (1:2:3) («РЕТG»); с-ПММА — синдиотактический полиметилметакрилат; ПС — полистирол; ПТХБ — поли-1,1,2-трихлорбутадие-1,3; ПВХ — поливинилхлорид; ПУ — полиуретан; ПВФ — поли-4-винилфенол; Э – ВА — сополимер этилена и винилацетата; ПАМА — полиалкилметакрилаты; ЭНК — эпоксицированный натуральный каучук; ПКЛ — поли-ε-капролактон; ПФМА — полифенилметакрилат; ПВМЭф — поливинилметилэфир; СБС — стирол-бутадиен-стирольный сополимер; ПА6 — полиамид 6; ППО — полипропиленоксид.

^а По мнению авторов работы⁶⁵, в этом случае природа межмолекулярного взаимодействия не установлена.

шнековые экструдеры. Исследования ряда модельных реакций в растворе и в гомогенных расплавах показали,⁷⁵ что механизмы и кинетика реакций практически аналогичны в обеих гомогенных средах, если диффузия не является лимитирующим фактором. Однако, как правило, процессы реакционного смешения проводятся в гетерогенных расплавах. При этом могут образовываться в различных соотношениях межцепные блок- или графт-сополимеры (за счет новых ковалентных или ионных связей). Такие *in situ* компатибилизаторы имеют молекулярные сегменты, химически идентичные сегментам в соответствующих непрореагировавших гомополимерах. Сегменты компатибилизаторов располагаются преимущественно на межфазной границе, вследствие чего снижается межфазное натяжение и усиливается адгезия.⁶

Гетерогенный характер реакционной полимерной системы предопределяет особенности кинетики химической реакции. На примере реакции трансэтерификации в системе сополимер этилена и метилакрилата/моногидроксированный полистирол показано,^{75,76} что конверсия заметно сни-

жается с ростом молекулярной массы моногидроксированного полистирола. Привитой сополимер, образующийся на межфазных границах, способствует увеличению межфазной адгезии и стабилизации морфологии. Однако накопление его на межфазной поверхности сильно снижает общую реакционную способность системы. Интенсивность механического перемешивания является очень важным фактором для данной реакции, так как влияет на глубину диффузии и формирование вновь образующихся межфазных границ. Наблюдался также резкий эффект от введения небольших количеств растворителя: добавление 1–2 мас.% 1,2,4-трихлорбензола или *n*-гексана в расплав смеси сополимер этилена и метилакрилата/моногидроксированный полистирол значительно повышало общую конверсию. По мнению авторов работ^{75,76}, этот эффект объясняется возрастанием совместимости, улучшением межфазного смешения и взаимодиффузии в присутствии растворителя. К сожалению, в данных работах не установлена взаимосвязь между кинетикой реакции и фазовой структурой смеси, а также эксплуатационными характеристиками получаемого материала. В целом для обработки кинетических данных в гетерогенных реакционных полимерных системах необходима информация о диффузионной подвижности, взаиморастворимости компонентов, площади межфазного контакта и профилях концентрации реагирующих веществ в межфазной области, а также о характере их изменения во времени.^{75,76}

Выводы работ^{75,76} хорошо согласуются с результатами исследования трансэтерификации в полиэфирных смесях,⁷⁷ для которых установлено влияние совместимости исходных компонентов, условий смешения (температура, продолжительность и интенсивность смешения), соотношения вязкостей компонентов и наличия в системе катализаторов^{78,79} или ингибиторов⁸⁰ на скорость трансэтерификации. Показано также,⁸¹ что в ходе реакции трансэтерификации происходит изменение вязкости расплава: вязкость возрастает до тех пор, пока оба компонента реакционной смеси полностью не прореагируют.

Трансэтерификация наиболее часто используется при получении реакционных смесей группы А в расплаве. Улучшение совместимости компонентов в расплаве установлено в смесях поликарбоната с полибутилентерефталатом,^{82–85} полиэтилентерефталатом,^{78,79,86} полиарилатом (сополиэфиром бисфенола А, тере- и изофталевой кислот в соотношении 2:1:1),^{87,88} сополиэфиром на основе 1,4-циклогександиметанола и тере- и изофталевой кислот («Kodar A150»)⁸⁹ и термостойким полиэфиром, состоящим из сополимера 4,4'-диоксидифенила с тере- и изофталевой кислотами («Ultrax KR4002»),⁹⁰ а также с полиамидом 6.^{91,92} Как известно, реакция трансэтерификации протекает с заметной скоростью при температурах выше 200°C.⁷⁷ Ниже этой температуры скорость реакции замедляется, а при более высоких температурах существенный вклад вносят перегруппировка Кольбе для карбонатных групп и пиролиз сложноэфирных групп.⁹³ В ряде случаев наблюдались также реакции сшивания и деструкции, например в смесях полиакриламида с хлоропеновым каучуком⁹⁴ и полиакриловой кислоты с эпоксицированным натуральным каучуком.⁹⁵

При интенсивном сдвиговом смешении несовместимых полимеров отмечены реакции межцепного обмена, в результате которых появлялись различные сополимеры, компатибилизирующие систему. Авторы работы⁹⁶ наблюдали образование трехмерной сетки «взаимоскрученных» гомополимерных стержней при смешении полиметилметакрилата с полиэтиленом в упруго-расплавном экструдере. В аналогичных условиях смешения полипропилена с полиэтиленом высокой плотности в расплаве наряду с гомополимерами в смеси появляется блоксополимер (образующийся в результате перекрестных реакций макрорадикалов), обуславливающий улучшение совместимости компонентов системы.⁹⁷

Таблица 2. Процессы реакционного смешения в расплаве с участием химически модифицированных полимеров (смеси группы А).

Поли- мер 1	Полимер 2 (модифици- рованный)	Краткая характе- ристика процесса	Ссылки	Поли- мер 1	Полимер 2 (модифици- рованный)	Краткая характе- ристика процесса	Ссылки
ПА6	ПП–м–МАН	Компатибилизация <i>in situ</i> под действием привитого сополимера, образующегося в результате реакции ангидрида (карбоксил) и амина	105–107	С–МАН	ЛПЭНП–м–ТБАЭМА	Образование <i>in situ</i> привитого сополимера в результате реакций с образованием как ионных, так и ковалентных связей	125
	ПП–м–АК	То же	107		СЭПК–м–пА	Образование <i>in situ</i> привитого сополимера в результате реакции ангидрида и амина	126
	СЭПК–м–МАН	»	108–110				
	СЭПК–м–АНЯК	»	111				
	СЭПТК–м–МАН	»	112				
	Э–МАК	»	113				
	Э–АЭф–МАН	»	114	ММА–	ЛПЭНП–м–	Образование <i>in situ</i> привитого сополимера в результате реакций с образованием как ионных, так и ковалентных связей	127
	С–ЭП–С–м–МАН	»	115	–МАК	–ТБАЭМА		
	ПС–м–МАН	»	116				
	ПЭ–м–МАН	»	117				
	ФОПЭНП	»	118				
ПА6,6	ПП–м–МАН	»	119				
	С–ЭП–С–м–МАН	»	115				
ПБТФ	ПП–м–ГМА	»	120, 121	ПБТФ	Э–АЭф–ГМА	То же	114
Э–АК	ПС–м–О	Образование <i>in situ</i> привитого сополимера (эмульгирующий эффект)	122	СЭПТК	ПАр–ДГХФБЦБ	Реакция циклизации ^a	128
				Э–МА	ГПС	Трансэтерификация	129
				ПЭВП	ЦССЭПТК	Улучшение совместимости за счет специфических межмолекулярных взаимодействий	130
ПВХ	ЛПЭНП–м–МАН	Смешиваемость на основе специфических межмолекулярных взаимодействий	123				
С–МАН	ЛПЭНП–м–ДМАЭМА	Улучшение совместимости под действием образования ионных связей (полярных взаимодействий)	124				

Примечание. Приняты следующие обозначения полимеров: ПП–м–МАН — полипропилен, модифицированный малеиновым ангидридом; ПП–м–АК — полипропилен, модифицированный акриловой кислотой; СЭПК–м–МАН — синтетический этилен-пропиленовый каучук, модифицированный малеиновым ангидридом; СЭПК–м–АНЯК — синтетический этилен-пропиленовый каучук, модифицированный ангидридом янтарной кислоты; СЭПТК–м–МАН — синтетический этилен-пропиленовый тройной каучук, модифицированный малеиновым ангидридом; Э–МАК — сополимер этилена и метакриловой кислоты; Э–АЭф–МАН — терполимер этилена, акрилового эфира и малеинового ангидрида; С–ЭП–С–м–МАН — стирол-этиленпропилен-стирольный триблоксополимер, модифицированный малеиновым ангидридом; ПС–м–МАН — полистирол, модифицированный малеиновым ангидридом; ПЭ–м–МАН — полиэтилен, модифицированный малеиновым ангидридом; ФОПЭНП — фотооксидированный полиэтилен низкой плотности; ПА6,6 — полиамид 6,6; ПП–м–ГМА — полипропилен, модифицированный глицидилметакрилатом; Э–АК — сополимер этилена и акриловой кислоты; ПС–м–О — полистирол, модифицированный оксазолином; ЛПЭНП–м–МАН — линейный полиэтилен низкой плотности, модифицированный малеиновым ангидридом; С–МАН — сополимер стирола и малеинового ангидрида; ЛПЭНП–м–ДМАЭМА — линейный полиэтилен низкой плотности, модифицированный диметиламиноэтилметакрилатом; ЛПЭНП–м–ТБАЭМА — линейный полиэтилен низкой плотности, модифицированный *трет*-бутиламиноэтилметакрилатом; СЭПК–м–пА — синтетический этилен-пропиленовый каучук, модифицированный первичным амином; ММА–МАК — сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты; Э–АЭф–ГМА — терполимер этилена, акрилового эфира и глицидилметакрилата; СЭПТК — синтетический этилен-пропиленовый тройной каучук; ПАр–ДГХФБЦБ — полиарилат на основе бисфенола А, тере- и изофталевой кислот (2:1:1), модифицированный 1,2-дигидро-4-хлорформилбензоциклобутеном; Э–МА — сополимер этилена и метилакрилата; ГПС — моногидроксированный полистирол; ПЭВП — полиэтилен высокой плотности; ЦССКЭПТ — Zn-соль сульфонируемого синтетического этилен-пропиленового тройного каучука.

^a Термообратимая реакция циклизации между боковыми ненасыщенными связями СЭПТК и *о*-хинондиметановыми концевыми группами ПАр–ДГХФБЦБ.

Серия работ^{98–101} едва ли не единственная, где указывается на неограниченное смешение в расплаве полидиметилсилоксанового каучука, модифицированного включением винильных групп, и сополимером этилена и метилакрилата, обусловленное протеканием химической реакции между винильными группами, находящимися у атомов кремния в цепях полидиметилсилоксанового каучука, с α -метиновыми группами метилакрилатного фрагмента сополимера.^{98,99} По

данным динамического механического анализа, при всех составах смеси имеет место положительное отклонение единственной температуры стеклования от значений, рассчитанных по уравнению Фокса.⁹⁸ Синергические эффекты для данной системы обнаружены также при исследовании механических характеристик,⁹⁹ термостабильности¹⁰⁰ и реологических свойств.¹⁰¹

Улучшение совместимости при реакционном смешении в расплаве может достигаться также за счет специфических взаимодействий, например образования Н-связей между функциональными группами компонентов смеси, как в системах полиэтилентерефталат/полиэфиримид («Ultem 1000»),^{102, 103} полиэтилентерефталат/полиуретан и полибутилентерефталат/полиуретан.¹⁰⁴

Возможности компатибилизации и круг полимерных объектов, используемых в процессах реакционного смешения, значительно расширяются, если один или оба компонента предварительно подвергаются химической модификации. Целью химической модификации в данном случае является введение в макромолекулы функциональных групп, способных в условиях смешения вступать в реакцию с образованием компатибилизирующих систему привитых сополимеров. В табл. 2 приведены процессы смешения, в которых один из компонентов подвергся предварительной химической модификации. Примером смесей с предварительной химической модификацией обоих компонентов являются смеси 3-меркаптопропилтриметилсилано-привитых поливинилхлоридов и хлорированного полиэтилена, в которых наблюдали компатибилизацию за счет взаимного сшивания компонентов.¹³¹ Данные реологических исследований, ФИКС и динамического механического анализа смеси полипропилена, модифицированного малеиновым ангидридом, с Zn-солью сульфированного сополимера этилена, пропилена и диена также показывают гораздо лучшую смешиваемость по сравнению с немодифицированными смесями полипропилен/сополимер этилена, пропилена и диена вследствие компатибилизации системы *in situ*.¹³²

С целью создания нуклеофильных или основно-функционализированных полимеров для реакционного смешения с различными электрофильными полимерами были успешно синтезированы привитые сополимеры олефинов, в частности линейного полиэтилена низкой плотности, с третичным амином — 2-метиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА)¹³³ или вторичным амином — *трет*-бутиламиноэтилметакрилатом (ТБАЭМА)¹³⁴. Модельные исследования показали,¹³⁵ что вторичные аминогруппы могут образовывать как ионные, так и ковалентные связи, в то время как третичным аминогруппам присущи только ионные связи или полярные взаимодействия с полимерами, содержащими карбоксильные или малеиновоангидридные группы. Реакционное смешение линейного полиэтилена низкой плотности, химически модифицированного ДМАЭМА, с сополимером стирола и малеинового ангидрида в расплаве обеспечивает улучшенную совместимость компонентов. Этот вывод был сделан на основе данных электронной микроскопии и объяснен сильными специфическими полярными взаимодействиями между ангидридом кислоты и основными аминогруппами. Однако улучшение механических свойств этих реакционных смесей оказалось незначительным.^{124, 125} Было также установлено, что вторичная аминогруппа в ТБАЭМА является более реакционноспособной по отношению к карбоксильным или ангидридным группам, чем первичная или третичная аминогруппы. При этом в системах линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/сополимер стирола и малеинового ангидрида наблюдалось уменьшение размеров частиц дисперсной фазы, сопровождавшееся увеличением разрывной прочности σ_p , относительного разрывного удлинения ε_p при растяжении и энергии разрушения при ударе на 20–50% по сравнению с нереакционными смесями линейный полиэтилен низкой плотности/сополимер стирола и малеинового ангидрида.¹²⁵

Более существенное увеличение деформационно-прочностных характеристик наблюдалось в реакционных смесях линейного полиэтилена низкой плотности, химически модифицированного ТБАЭМА, с сополимером метилметакрилата и метакриловой кислоты (на 500–800% по сравнению с нереакционными смесями линейный полиэтилен низкой

плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/полиметилметакрилат).¹²⁷ В смесях линейного полиэтилена низкой плотности, химически модифицированного ТБАЭМА, и сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты могут протекать три макромолекулярные реакции: образование амида, образование карбоксилат-аниона и образование имидного цикла за счет взаимодействий двух соседних карбоксильной и карбоксилатной групп сополимера с аминной группой линейного полиэтилена низкой плотности, химически модифицированного ТБАЭМА, с отщеплением изобутилена и спирта.^{127, 135, 136} Последняя реакция приводит к образованию привитого сополимера, что обеспечивает повышение межфазной адгезии и соответственно значительное улучшение деформационно-прочностных характеристик реакционных смесей.

Как видно из приведенных на рис. 1 зависимостей, значения U_f реакционных смесей, содержащих более 50 мас.% линейного полиэтилена низкой плотности, химически модифицированного ТБАЭМА, превышают аддитивные значения («положительный» эффект¹³⁷). Для пластиков с повышенной (за счет включения каучуковых частиц в хрупкую полимерную матрицу) ударной вязкостью такие эффекты наблюдаются часто.^{1, 7, 10} Из полимерных смесей, состоящих из податливой (пластичной) матрицы и хрупкой дисперсной фазы, лишь очень немногие показывают «положительные» эффекты (например, системы поликарбонат/полиметилметакрилат и поликарбонат/сополимер стирола и акрилонитрила).¹³⁷ В рамках концепции «холодной вытяжки»¹³⁸ поглощение энергии удара в этих системах объясняется пластической деформацией хрупкой дисперсной фазы. Причиной такой деформации является высокое напряжение сжатия, возникающее при объемной деформации двухфазной системы под действием растягивающего напряжения в экваториальных плоскостях диспергированных в матрице сфер и обусловленное разностью значений модуля Юнга и коэффициента Пуассона дисперсной сферической фазы и матрицы. По мнению авторов статьи,¹²⁷ «положительный» эффект в компатибилизированной смеси линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты объясняется хрупко-пластичным переходом дисперсной фазы. По данным электронной микроскопии, такие смеси характеризуются более мелкодисперсной и неоднородной морфоло-

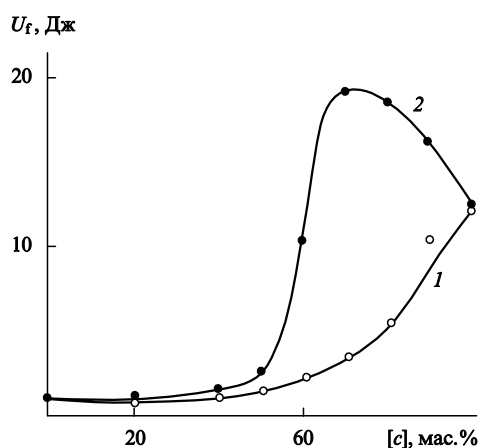


Рис. 1. Влияние состава на общую энергию разрушения U_f для нереакционных смесей линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/полиметилметакрилат (1) и реакционных смесей линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (2).¹²⁷ [c] — содержание линейного полиэтилена, химически модифицированного ТБАЭМА.

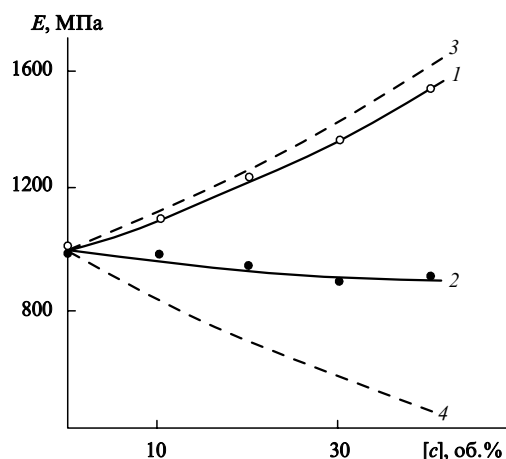


Рис. 2. Экспериментальные (1, 2) и теоретические (3, 4) зависимости модуля Юнга от объемной доли дисперсной фазы полиметилметакрилата для нереакционных смесей линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/полиметилметакрилат (2, 4) и реакционных смесей линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (1, 3).¹²⁷ [c] — содержание сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты (или полиметилметакрилата).

гией, чем нереакционные смеси линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/сополимер полиметилметакрилата и метакриловой кислоты. Частицы сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты скреплены с матрицей линейного полиэтилена низкой плотности, химически модифицированного ТБАЭМА, при помощи фибриллообразных элементов, появляющихся в результате вытяжки такого полиэтилена, во время разрушения при ударе, и свидетельствующих об очень сильной адгезии между фазами.

Сильную межфазную адгезию в системах, полученных реакционным смешением, подтверждают результаты анализа концентрационной зависимости модуля упругости E в рамках адгезионной теории Такаянаги.¹³⁹ Как видно из рис. 2, экспериментальные данные для реакционных смесей линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (кривая 1) практически совпадают с рассчитанными в соответствии с моделью «идеальной адгезии» (кривая 3). В нереакционных смесях линейный полиэтилен низкой плотности, химически модифицированный ТБАЭМА/полиметилметакрилат экспериментальные значения модуля Юнга (кривая 2) лежат значительно ниже линии «идеальной адгезии», но и заметно выше линии «свободных включений» (кривая 4). По мнению авторов работы¹²⁷, передача напряжения между фазами в данной нереакционной системе происходит благодаря некоторому механическому межфазному контакту, возникающему при охлаждении смеси, поскольку матрица линейного полиэтилена низкой плотности, химически модифицированного ТБАЭМА, кристаллизуется после отверждения фазовых включений полиметилметакрилата и может сжимать их.

При смешении полимеров в расплавах всегда имеют место перекрестные реакции различного типа: передача цепи за счет продуктов радикальной деструкции и последующая рекомбинация макрорадикалов, передача цепи с разрывом за счет молекулярных и ионных реакций, реакции согидролиза и перэтерификации. Направленное использование этих реакций может оказывать благоприятное влияние на морфологию и свойства полимерных систем.

III. Реакционное смешение в многокомпонентных полимерных системах с участием высокомолекулярных компатибилизаторов (группа В)

Одним из методов компатибилизации смесей двух несовместимых полимеров может служить введение третьего высокомолекулярного компонента. Полимерные компатибилизаторы, представляющие собой реакционноспособные сополимеры или химически модифицированные полимеры типа X—Z (где Z — длинноцепочечный реакционноспособный сегмент или функциональная группа, прикрепленная к основной цепи), могут компатибилизировать полимерную пару X и Y при условии, что Z способен химически реагировать с полимером Y. В табл. 3 приведены некоторые примеры такого рода систем, исследованных в последние годы (работы, опубликованные до 1990 г., рассмотрены в обзоре⁶). Химическая природа и структура компонента X и нереакционноспособного сегмента полимерного компатибилизатора часто отличаются, но все же последний способен к специфическим взаимодействиям, приводящим к увеличению термодинамического сродства компонентов. Следует отметить, что значительная часть тройных полимерных систем (см. табл. 3) может быть получена из двойных смесей (см. табл. 2) путем «разбавления» немодифицированным базовым полимером (например, полиамид/полиолефин, модифицированный малеиновым ангидридом/полиолефин).

В большинстве реакционных смесей данной категории в качестве составной части используется полиамид (полиамид 6 или полиамид 6,6), который может реагировать с компатибилизаторами, содержащими ангидридную или карбоксильную функциональные группы,^{105, 140–153} с образованием амидных или имидных связей. Другие примеры такого рода — включение либо реакционноспособной оксазолиновой группы,^{159, 161} либо эпоксидной группы. Последняя может содержаться в эпоксидированном каучуке¹⁶² или терполимере на основе поли-ε-капролактона. В работах^{156, 158, 163} описан иной подход к улучшению совместимости — за счет ионных взаимодействий межцепных Na-или Zn-солей. Этот метод дает модифицированные каучуком смеси с повышенной ударной прочностью.¹⁶³

Принцип взаимодействия реакционных групп разнородных полимеров, способных образовывать статистические или блокные сополимеры, действующие как компатибилизаторы в смесях, использован при смешении в расплаве полиамида 6 с различными сополимерами стирола и акрилонитрила. Компатибилизирующий эффект проявляют сополимеры стирола и акрилонитрила, содержащие функциональные группы типа малеинового ангидрида или оксазолина. С целью регулирования размеров дисперсной фазы сополимера стирола и акрилонитрила предпринята попытка оптимизировать состав реакционных систем по типу и концентрации функциональных групп, содержанию реакционноспособного компатибилизатора и его совместимости с сополимером стирола и акрилонитрила.^{140, 144}

Тот же принцип использован для улучшения совместимости смесей полиамида 6 и полипропилена при введении в качестве реакционноспособного компатибилизатора полипропилена, модифицированного акриловой кислотой.¹⁴⁸ В таких тройных смесях наряду с сильными взаимодействиями за счет H-связей концевые аминогруппы полиамида способны реагировать с кислотными группами модификатора. Описано влияние условий смешения в экструдере (температуры, скорости, момента вращения при смешении, наличия вакуума и др.) на прочностные свойства и морфологию смесей. Образование привитого сополимера при введении полимерного компатибилизатора доказано методом ИК-спектроскопии.

Таблица 3. Процессы компатибилизации посредством реакционно-способных сополимеров или химически модифицированных полимеров, вводимых отдельно (смеси группы В).

Компатибилизируемая смесь	Полимерный компатибилизатор	Ссылки
ПА6/АБС	Различные С–АН и С–МАН	140
ПА6/ПС	ПС–м–ТМАН или С–МАН	141
ПА6/ПС	Na-иономер С–МАК	142
ПА6/С–АН	С–МАН	143
ПА6/С–АН	МАН– или оксазолин-привитые стирольные сополимеры	144
ПА6/ГНК	Химически модифицированные НК в присутствии сшивающего агента	145
ПА6/ПП (или ПЭВП)	Э–МАК–ИБА	146
ПА6/ПП	ПП–м–МАН	105, 147
ПА6/ПП	ПП–м–АК	148
ПА6/ПП	Пероксидные эмульгаторы	149
ПА6 (или ПА6,6)/ПП	1) смесь ПП с Э 2) ПП–м–МАН	150–152
ПА6,6/ПП	ПП–м–МАН	153
ЖКП/ПП	1) смесь ПП с Э 2) ПП–м–МАН	151, 152
ЖКП/(ПДМФО/ПС)	С–ГМА	155
СЭПТК/ПП	Na- и Zn-иомеры Э–МАК	156
КН/ПЭВП ^а	Жидкий КН	157
ПДМФО/ИПЭ	С–ВП	158
ПС/ПЭНП	ПС–м–О–КПЭ	159
ПММА/С–АН	С–ЭЦА	160

Примечание. Приняты следующие обозначения полимеров: АБС — тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; С–АН — сополимер стирола и акрилонитрила; ПС–м–ТМАН — полистирол, модифицированный тримеллитангидридом; С–МАК — сополимер стирола и метакриловой кислоты; ГНК — гидрированный нитрильный каучук; НК — нитрильный каучук; ПП — полипропилен; Э–МАК–ИБА — терполимер этилена (80 мол.%), метакриловой кислоты и изобутилакрлата («Surlyn 9020»); Э — реакционноспособный терполимер на основе этилена («Lotader AX-8660»); ЖКП — жидкокристаллический полимер на основе 6-гидрокси-2-нафтольной кислоты (70 мол.%) и *n*-гидроксисбензойной кислоты (30 мол.%) («Vectra A950»); ПДМФО — поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксид; С–ГМА — сополимер стирола и глицидилметакрилата; КН — каучук натуральный; ИПЭ — иономерный полиэтилен (Zn-нейтрализованный сополимер этилена и метакриловой кислоты «Surlyn 9730»); С–ВП — блоксополимер стирола и 4-винилпиридина; ПЭНП — полиэтилен низкой плотности; ПС–м–О–КПЭ — привитый сополимер полистирола, модифицированного оксазолином, и карбоксилированного полиэтилена; ПММА — полиметилметакрилат; С–ЭЦА — сополимер стирола и этил-2-цианакрилата.

^а В этих случаях наряду с межфазными реакциями при смешении протекают и реакции сшивания.

Даже небольшое количество компатибилизатора может существенно изменить структуру полимерной смеси. Авторы работы¹⁴⁷ показали, что полипропилен, модифицированный малеиновым ангидридом, в количестве до 1.5 мас.% может полностью изменить кинетику кристаллизации и кристаллическую структуру смеси полипропилен/полиамид 6. Почти полностью подавляется кристаллизация полиамида 6 при его обычной температуре кристаллизации и имеет место почти полная, так называемая заторможенная (или согласованная) кристаллизация полиамида 6 и полипропилена. Этот эффект наблюдали ранее в некомпатибилизированных смесевых системах, таких как полиамид 6/поливинилиденфторид, полибутилентерефталат/поливинилиденфторид и полиэтилен/полиоксиметил, ¹⁶⁴ а также в компатибилизированных

смесях.¹⁵⁰ Предполагается, что этот эффект является следствием разбавления фазы полиамида привитым сополимером полипропилена и полиамида 6.¹⁴⁷

Примером компатибилизации за счет специфических взаимодействий в тройных системах полимер/полимер/полимерный компатибилизатор являются смеси поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксида с иономерным полиэтиленом марки «Surlyn 9730», являющимся Zn-нейтрализованным статистическим сополимером этилена и метакриловой кислоты.¹⁵⁸ В качестве компатибилизатора использован блоксополимер стирола и 4-винилпиридина с отношением стирольных и винилпиридиновых блоков 59/41. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии стирольные и винилпиридиновые блоки этого сополимера взаимодействуют с фазами поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксида и иономерного полиэтилена соответственно. Согласно результатам ФИКС-исследований, специфическое взаимодействие между винилпиридиновыми блоками компатибилизатора и ионными группами иономерного полиэтилена является ион-дипольным. Результаты механических испытаний (рис. 3) показывают, что введение блоксополимера стирола и 4-винилпиридина приводит к увеличению значений E и σ_p во всем диапазоне составов. Значения ϵ_p меняются симбатно увеличению содержания компатибилизатора в смесях, обогащенных поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксидом, и антибатно в смесях, обогащенных иономерным полиэтиленом. По мнению авторов работы¹⁵⁸, эти результаты являются следствием увеличения степени дисперсности полимерного наполнителя и адгезии между фазами поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксида и иономерного полиэтилена. Фрактограммы, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, образцов смесей после испытаний на растяжение подтверждают усиление межфазной адгезии в присут-

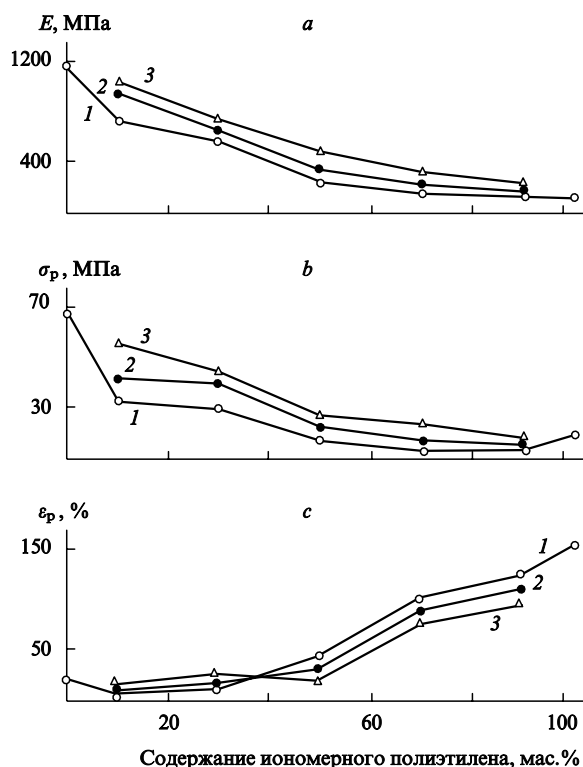


Рис. 3. Влияние введения блоксополимера стирола и 4-винилпиридина на модуль упругости E (а), разрывную прочность σ_p (б) и относительное разрывное удлинение ϵ_p (с) смесей поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксид/иономерный полиэтилен различного состава.¹⁵⁸ Содержание блоксополимера стирола и 4-винилпиридина, мас. %: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10.

ствии блоксополимера: в отсутствие блоксополимера стирола и 4-винилпиридина сферические частицы дисперсной фазы (поли(2,6-диметил-1,4-фенилен)оксида) отделяются от матрицы из-за слабой передачи напряжений и деформаций, а в присутствии блоксополимера стирола и 4-винилпиридина дисперсная фаза деформируется и удлиняется, в результате чего она прочнее связывается с матрицей. Специфическое взаимодействие между 4-винилпиридином и катионом переходного металла использовалось также для компатибилизации смесей каучуков со стеклообразными полимерами, например, сульфонируемый полистирол/этилакрилат-4-винилпиридиновый сополимер,¹⁶⁵ сульфонируемый сополимер этилена, пропилена и диена/блоксополимер стирола и 4-винилпиридина,¹⁶⁶ Си-нейтрализованный карбоксилированный полибутадиен/блоксополимер стирола и 4-винилпиридина.¹⁶⁷

IV. Реакционное смешение с участием низкомолекулярных соединений. Динамическая вулканизация (группа С)

Перспективным подходом к компатибилизации полимерных смесей является введение реакционноспособных низкомолекулярных соединений, склонных к образованию ковалентных связей с одним или обоими компонентами смеси и промотирующих реакции образования статистических, блок- или привитых сополимеров, линейных или разветвленных (механизм компатибилизации I), сшитых в одной из сосуществующих фаз (механизм компатибилизации II) или в обеих полимерных фазах (механизм компатибилизации III). Обычно используются малые (0.1–3.0 мас.%) добавки низкомолекулярных соединений. В этом их основное экономическое преимущество по сравнению с полимерными компатибилизаторами, которые, помимо дороговизны и сложности синтеза, как правило, являются эффективными при более высоких концентрациях.

Примеры образования реакционных смесей группы С приведены в табл. 4. Механизм компатибилизации I включает образование компатибилизирующих сополимеров под действием каталитических и некаталитических межцепных реакций. *n*-Толуолсульфокислота или фосфиты катализируют реакции трансамидирования в расплаве смесей, содержащих различные полиамиды и сложные полиэфиры.^{168, 169} Свободнорадикальные реакции, инициируемые пероксидами и/или сдвигом, также приводят к образованию компатибилизирующих сополимеров за счет рекомбинации образующихся макрорадикалов в присутствии дополнительного реагента — агента межцепного связывания (АМС), например, такого как бисмалеимид.^{170, 171} В смесях полибутилентерфталата с сополимером этилена, пропилена и диена, модифицированным фумаровой кислотой, полиамидные олигомеры вследствие реакций с карбоксильными функциональными группами могут действовать как АМС.¹⁷² Следует отметить, что в табл. 4 не включены примеры компатибилизации систем, содержащих наполнители и армирующие агенты (слоду, графит, тальк, карбонат кальция, целлюлозу, стекловолокно и т.п.). Такие системы рассмотрены в обзоре.²⁰³ В этих системах в качестве АМС широко используются стандартные органofункциональные силаны или разработанные позднее титанатные и цирконатные соединения. В системах полипропилен/ CaCO_3 сульфонилазиды с общей формулой $\text{N}_3\text{SO}_2-\text{R}'-\text{COOH}$, содержащие азидную и карбоксильную функциональные группы, являются реакционноспособными по отношению и к полипропилену, и к CaCO_3 .²⁰⁴

Показано,¹⁷³ что диметиламиноэтанол образует связи между бромированным бутилкаучуком и сополимером стирола и малеинового ангидрида. Реакционноспособные органofункциональные титанаты компатибилизируют различные полимерные системы (например, полиоксимети-

Таблица 4. Компатибилизация полимерных смесей с участием реакционноспособных низкомолекулярных соединений (смеси группы С).

МК ^a	Компатибилизируемая смесь	Низкомолекулярное соединение	Ссылки
I	ПЭТФ/ПА6,6	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	168, 169
	ПА6/ПА6,6	Трифенилфосфит	169
	ЛПЭНП/С–ВБА	Пероксид + соагент	170
	ПВХ/ПП	Бисмалеимид	171
	ПБТФ/СЭПТК–м–ФК	Олигомеры	172
	С–МАН/ББК	Диметиламиноэтанол	173
II	ПП/ПЭ	Пероксиды	174–177
	ПВХ/ПЭ	Бензоилпероксид + ТАИЦ	178
	ПВХ/Э–ВА	Бензоилпероксид + ТАИЦ	179
	ПП (или ПА6)/НК	Диметилфенольные производные	180
	ПП/Э–ВА (или Э–МА)	Дибутилоловооксид	181
	ЭС/ПК	Ангидрид дикарбоновой кислоты	182, 183
	ЭС/ПЭИ ^b	Диаминодифенилсульфон	184
	ПИ/ПАМК ^b	Пиридин + ацетоангидрид	185
	ПС/СБК	Дикумилпероксид	186
	ПС/СЭПТК	Кислоты Льюиса	187
	ПП/СЭПТК	Пероксидные или серные сшивающие агенты	188–193
	ПП/СЭПК	Пероксиды	194
	ПП/ПЭВП/СЭПТК	Дикумилпероксид	195, 196
	ПП/БАНК	Бисмалеимид и пероксид	197
	ПА/БАНК	Пероксидные или серные сшивающие агенты	198
III	ПКЛ/ГНК	<i>n,n'</i> -Дибензоилхинон-диоксим	199
	ВДФ–ГФП/НК (или ЭХГК)	Триазиндитиоловый комплекс	200
	КН/ПЭНП	Пероксид и соагенты	201
	ПП (или ПП–м–АК)/ПБД (или БНК, СЭПК, КН, СБК)	То же	202

Примечание. Приняты следующие обозначения полимеров: ЛПЭНП — линейный полиэтилен низкой плотности; С–ВБА — сополимер стирола и винилбензальдегида; СЭПТК–м–ФК — синтетический тройной этилен-пропиленовый каучук, модифицированный фумаровой кислотой; ББК — бромированный бутил-каучук; ТАИЦ — триаллилизоцианурат; ЭС — эпоксидаемая смола; ПЭИ — полиэфиримид («Ultem 1000»); ПИ — полиимид; ПАМК — полиамидокислота; СБК — стирол-бутадиеновый каучук; СЭПК — синтетический этилен-пропиленовый каучук; БАНК — бутадиен-акрилонитрильный каучук; ВДФ–ГФП — сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена; ЭХГК — эпихлоргидриновый каучук; ПБД — 1,4-*cis*-полибутадиен; БНК — бутадиен-нитрильный каучук.

^a Механизмы компатибилизации (МК): I — образование сополимеров; II — образование сополимеров и сшивание одной фазы; III — образование сополимеров и сшивание обеих фаз смеси.

^b Смешение полимеров в растворе.

лен/полиакрилат²⁰⁵) за счет катализируемых обменных реакций, а также участия в других реакциях в зависимости от типа полимера и структуры титаната.

Механизм компатибилизации II (см. табл. 4) реализуется при наличии в смеси компонента, способного к сшиванию под действием различных реагентов. Обычно считается,^{6, 203} что при этом одновременно образуются *in situ* компатибилизирующие сополимеры. За исключением смесей пластик/пластик, таких как полипропилен/полиэтилен,^{174–177}

поливинилхлорид/полиэтилен,¹⁷⁸ эпоксидная смола/поликарбонат,^{182, 183} эпоксидная смола/полиэфиримид («Ultem 1000»)¹⁸⁴ и полиимид/полиамидокислота,¹⁸⁵ все примеры механизма компатибилизации II относятся к смесям типа пластик/каучук. Эти смеси получают с помощью так называемой «динамической вулканизации», т.е. процесса сшивания только каучуковой компоненты при смешении в расплаве.^{179–181, 186–199} Взаимно-сшитые смеси каучук/каучук²⁰⁰ и каучук/пластик^{201, 202} (см. табл. 4) могут служить примерами механизма компатибилизации III. Считается, что фазовая сегрегация в этих системах подавляется образованием химических связей в межфазном слое. Предполагается, что такая морфология имеется в различных компатибилизированных сшиванием смесях, таких как стирол-бутадиеновый каучук/бутилкаучук, натуральный каучук/бутилкаучук и т.д.,^{1, 206} включающих компоненты, имеющие примерно равные скорости сшивания. Требуемые свойства могут быть получены также при помощи замедления общей скорости сшивания, что благоприятствует взаимодиффузии и взаимному перекрыванию фаз.²⁰¹ Основные усилия в области изучения каучуковых смесей направлены на разработку общих сшивающих агентов (таких как триазиндитиоловый комплекс²⁰⁰) со сравнимыми скоростями вулканизации и сходными растворимостями в компонентах смеси.

Из всех рассмотренных вариантов реакционного смешения полимеров к настоящему времени динамическая вулканизация (ДВ) исследована наиболее полно. Образующиеся при ДВ термопластичные эластомеры (ТПЭ) являются каучуковыми материалами, которые могут перерабатываться в расплаве как обычные термопластичные материалы, но при температуре эксплуатации обладают свойствами, аналогичными свойствам вулканизированного эластомера.²⁰⁷ В последние годы интерес к таким материалам, успешно конкурирующим с традиционными термоотверждаемыми каучуками на рынке промышленных резиновых продуктов, неуклонно возрастает.^{11, 181} Главная задача состоит в создании методом ДВ многокомпонентной системы с частями вулканизированного эластомера, включенными в пластичную, перерабатываемую в расплаве матрицу. Вулканизация каучуковой компоненты должна происходить во время ее смешения с термопластичным полимером.

Первые композиции такого рода были получены в 60–70-е годы.^{208, 209} К настоящему времени выявлен ряд закономерностей, определяющих формирование комплекса полезных свойств материалов типа ТПЭ. Исследование динамически сшитых композиций на основе широкого ряда каучуков и термопластов^{180, 196, 210} показало, что наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают термопластичные вулканизаты, у которых поверхностные энергии (критические поверхностные натяжения смачивания) пластика и эластомера близки, молекулярная длина между зацеплениями в исходном эластомере мала и пластик имеет степень кристалличности порядка 15–30%. На примере системы полипропилен/сополимер этилена, пропилена и диена, полученной методом ДВ в присутствии серосодержащей сшивающей системы, показано, что деформационно-прочностное поведение ТПЭ зависит от размера частиц диспергированного каучука, композиционного состава смеси (рис. 4) и плотности сшивок эластомерной фазы (рис. 5).²¹⁰ Как оказалось, необходимо лишь небольшое количество сшивок ($5 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ (мл эластомера) $^{-1}$) для существенного улучшения упругого восстановления после растяжения. Разрывная прочность σ_p данных ТПЭ монотонно возрастает по мере увеличения числа сшивок эластомерной фазы, но композиции остаются перерабатываемыми как термопласты даже при высоких плотностях сшивок, наблюдаются лишь небольшие изменения жесткости композиций при существенном изменении степени вулканизации.²¹⁰ Для ТПЭ на основе полипропилена и сополимера этилена, пропилена и диена («Santoprene 201-73») показано,¹⁹⁰ что

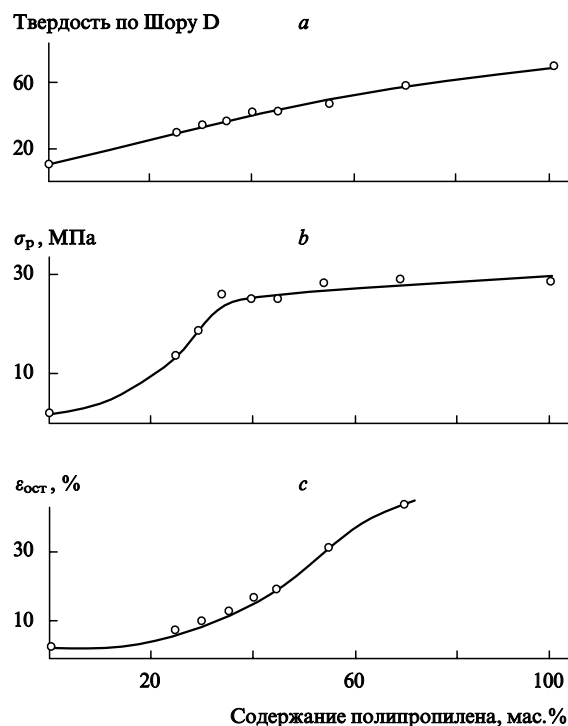


Рис. 4. Зависимости твердости (а), разрывной прочности (б) и остаточной деформации (с) от состава смеси для динамически вулканизированных ТПЭ на основе полипропилена и сополимера этилена, пропилена и диена.²¹⁰

упругое восстановление тем выше, чем ниже модуль Юнга и выше предел текучести матричного полимера (полипропилена).

Динамическая вулканизация компонента синтетического этилен-пропиленового каучука кардинально меняет структуру и свойства ТПЭ на основе полипропилена и синтетического этилен-пропиленового каучука.^{194, 211} Смесь, содержащая несшитый синтетический этилен-пропиленовый каучук, характеризуется наличием доменов полипропилена, хаотически распределенных в каучуковой матрице. Динамическая вулканизация приводит к инверсии фаз, в результате которой пластичная фаза (полипропилен) становится непрерывной. После кристаллизации ее структура напоминает паутину,

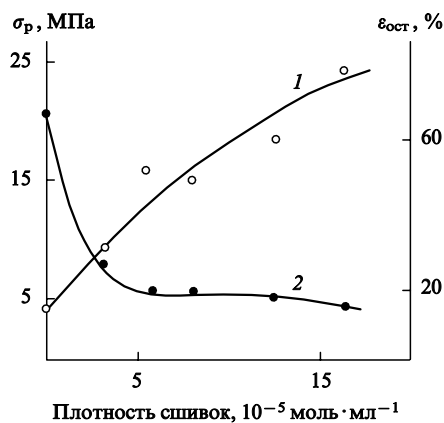


Рис. 5. Влияние плотности сшивок эластомерной фазы на разрывную прочность σ_p (1) и остаточное удлинение при растяжении $\epsilon_{ост}$ (2) динамически вулканизированных ТПЭ на основе смеси полипропилен/сополимер этилена, пропилена и диена (40/60).²¹⁰

окружающую частицы сшитого синтетического этилен-пропиленового каучука. Характер плавления фазы полипропилена в невулканизованных смесях полипропилен/синтетический этилен-пропиленовый каучук не зависит от общего состава смеси и молекулярной массы синтетического этилен-пропиленового каучука. В присутствии сшитой каучуковой компоненты обнаруживается заметное снижение эффективной (наблюдаемой) температуры плавления полипропилена в смеси. Надмолекулярная структура фазы полипропилена была описана в рамках «створчато-пружинной» (leaf-spring) модели, согласно которой индивидуальные ламели в стопках (штабелях) соединяются только с их верхними и нижними соседями сеткой узлов, а области между ламелями остаются несоединенными. Благодаря такой особой геометрии этот полипропилен со стопками ламелей может подвергаться почти полному упругому восстановлению даже после значительной деформации.¹⁹⁴

Образование ковалентных связей между фазами термопласта и каучука в процессе ДВ является решающим фактором в формировании деформационно-прочностных свойств ТПЭ. По диаграмме растяжения смесей различных полипропиленов и каучуков (рис. 6) видно, что в вулканизатах значения σ_p существенно выше, чем в несшитых системах (кривые 1). Для улучшения деформационно-прочностных характеристик предпочтительны сшивающие системы, обеспечивающие совулканизацию полимерных компонентов (кривые 3). Эффективность совулканизации возрастает, если полипропилен предварительно химически модифицирован, например акриловой кислотой (кривые 3, 4 на рис. 6, b). Усиление адгезии между фазами за счет образования ковалентных связей приводит к снижению температуры стеклования аморфных областей полипропилена.²⁰²

Таким образом, регулируя природу полимерной цепи компатибилизатора и реакционную способность функциональных групп, можно целенаправленно менять структуру и

энергию взаимодействия в межфазном слое. Увеличение энергии когезии в одной из фаз за счет ее направленного сшивания позволяет эффективно регулировать дисперсность и физико-механические свойства полимера-наполнителя.

V. Заключение

Разработка полимерных смесей и сплавов на основе реакционноспособных или компатибилизруемых *in situ* полимерных компонентов является одной из наиболее динамично развивающихся областей исследования высокомолекулярных соединений. По данным различных источников, в 1993 г. рынок компатибилизаторов и АМС (без модификаторов) оценивался в 10–20 тыс. т в год. К 2000 г. ожидается, что это количество возрастет до 80 тыс. т в год.

Технология реакционного смешения полимеров не только открывает новые возможности для использования уже имеющихся полимерных продуктов, но позволяет также создавать смеси, изготовление которых было экономически невыгодным. Богатый арсенал синтетической органической химии в принципе может быть использован для получения методом реакционного смешения разнообразных высокомолекулярных веществ и полимерных смесей на основе относительно небольшого числа доступных полимеров.^{38, 39, 212}

Накопленная к настоящему времени база экспериментальных данных позволяет охарактеризовать пройденный этап в исследовании процессов реакционного смешения как эмпирический. Опробовано множество типов химических реакций и специфических взаимодействий в полимерных растворах и расплавах, воздействующих на термодинамическую совместимость компонентов реакционных систем и параметры их фазовой структуры, выявлено влияние композиционного состава, концентрации функциональных групп, температурно-временных режимов смешения. Вместе с тем, в подавляющем большинстве случаев полученные зависимости следует оценивать как качественные. Обычно, фундаментальный вывод об улучшении термодинамического сродства компонентов при реакционном смешении базируется на косвенных данных, таких как уменьшение размера частиц дисперсной фазы и, реже, сближение температур стеклования сосуществующих полимерных фаз. Практически отсутствует контроль за конверсией реакционноспособных групп, принципиально важный при установлении корреляций между соотношением компонентов, концентрацией и природой реакционноспособных групп в исходных смесях и режимом смешения (температура, продолжительность, скорость и интенсивность перемешивания), с одной стороны, и параметрами морфологии и фазовой структуры и физико-механическими характеристиками материала по завершении процесса реакционного смешения, с другой.

Построение теоретической модели, позволяющей количественно прогнозировать свойства такого рода полимерных материалов, сегодня представляется весьма проблематичным из-за недостатка систематических исследований, охватывающих одновременно химические (природа и кинетика реакций) и физико-химические (диффузия, кристаллизация, фазовая сегрегация) аспекты формирования структуры и свойств. Особый интерес представляет кинетическая теория макромолекулярных реакций в многокомпонентных гетерогенных растворах и расплавах смесей полимеров в потоке (например, в экструдере или смесителе непрерывного действия) с учетом трехмерной диффузии и изменения фазового состояния системы в ходе реакции. Варьирование соотношения скоростей химической реакции, обуславливающей изменение состава реакционной системы и взаимодиффузии, контролирующей перераспределение компонентов в объемах сосуществующих фаз и в межфазной области, открывает путь к регулированию параметров фазовой структуры (включая межфазную адгезию), а в конечном итоге и комплекса технологических и эксплуатационных характеристик

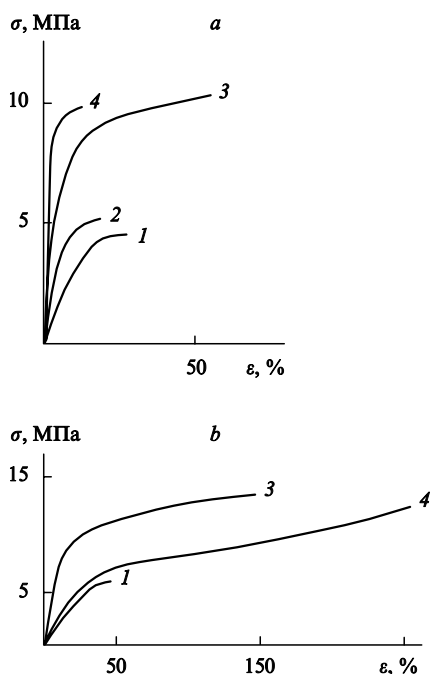


Рис. 6. Диаграммы растяжения ТПЭ на основе смесей полипропилен/бромированный бутилкаучук (40/60) (a) и полипропилен, модифицированный акриловой кислотой/бутадиен-нитрильный каучук, содержащий концевые аминогруппы (40/60) (b).

ТПЭ: невулканизованные (1), вулканизованные в присутствии систем тетраметилтиурамдисульфид/сера (2), бисмалеимид/дикумилпероксид (3) и фенольной смолы (4).²⁰²

полимерных материалов, получаемых реакционным смешением.

Литература

1. *Полимерные смеси*. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена). Мир, Москва, 1981
2. В.Н.Кулезнев. В кн. *Многокомпонентные полимерные системы*. (Под ред. Р.М.Голда). Химия, Москва, 1974. С.10
3. L.A.Utracki. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publ., Munich, 1989
4. J.W.Teh, A.Rudin, J.C.Keung. *Adv. Polym. Technol.*, **13**, 1 (1994)
5. M.T.De Meuse. *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 76 (1995)
6. M.Xanthos, S.S.Dagli. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991)
7. К.Б.Бакнелл. *Ударпрочные пластики*. Химия, Ленинград, 1981
8. Ю.С.Липатов. *Межфазные явления в полимерах*. Наукова думка, Киев, 1980
9. Yu.Lipatov. In *Controlled Interphase in Composite Materials*. (Ed. H.Ishida). Elsevier, New York, 1990. P.599
10. M.J.Folkes, P.S.Hope. *Polymer Blends and Alloys*. Blackie Academic and Professional, London, 1993
11. C.P.Rader. *Kunststoffe*, **83**, 777 (1993)
12. А.И.Русанов. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Химия, Ленинград, 1967
13. В.Н.Кулезнев. *Смеси полимеров*. Химия, Москва, 1980
14. J.Karger-Kocsis, V.N.Kuleznev. *Polymer*, **23**, 699 (1982)
15. J.Karger-Kocsis, A.Kaló, V.N.Kuleznev. *Polymer*, **25**, 279 (1984)
16. D.R.Paul, J.W.Barlow, H.Keskkula. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol.12. (Eds H.F.Mark, N.Bikales, C.G.Overberger, G.Menges). Wiley-Interscience, New York, 1988. P.399
17. Л.М.Чепель, М.И.Кнуянц, А.Н.Крючков, В.Г.Крашенинников, С.Н.Зеленецкий, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекул. соединения*, **30Б**, 210 (1988)
18. E.V.Prut. *Polym. News*, **16**, 90 (1991)
19. L.D'Orazio, C.Mancarella, E.Martuscelli, F.Polato. *Polymer*, **32**, 1186 (1991)
20. А.О.Баранов, В.В.Нижегородов, И.И.Перепечко, М.И.Кнуянц, Э.В.Прут. *Высокомолекул. соединения*, **34А**, 66 (1992)
21. Э.В.Прут. *Высокомолекул. соединения*, **36А**, 601 (1994)
22. O.Roetting, G.Hinrichsen. *Adv. Polym. Technol.*, **13**, 57 (1994)
23. E.F.Oleinik, O.B.Salamatina, S.N.Rudnev, S.V.Shenogin. *Polym. Adv. Technol.*, **6**, 1 (1995)
24. R.P.Kambour, J.M.Caragher, C.L.Fasoldt, G.T.Seeger, N.M.Sowa, D.M.White. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **33**, 425 (1995)
25. M.Kozlowski. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1375 (1995)
26. E.V.Prut, I.L.Dubnikova, A.O.Baranov, L.V.Kompanietz, R.A.Turusov. In *European Symposium on Polymer Blends*. (Proceedings). Maastricht, 1996. P.202
27. И.Л.Дубникова, Г.Н.Корниенко, Л.В.Компаниец, А.О.Баранов, А.Я.Горенберг, С.Р.Лебедев, Р.А.Турусов, Э.В.Прут. *Высокомолекул. соединения*, **38А**, 972 (1996)
28. O.Olabisi, L.M.Robeson, M.T.Shaw. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, New York, 1979
29. C.J.T.Landry, D.M.Teegarden. *Macromolecules*, **24**, 4310 (1991)
30. *Multicomponent Polymer Systems*. (Eds I.S.Miles, S.Rostami). Halsted Press, New York, 1992
31. S.Krause. In *Polymer Handbook*. Vol.6. (Eds J.Brandrup, E.H.Immergut). Wiley-Interscience, New York, 1987. P.347
32. Z.L.Zhou, A.Eisenberg. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 595 (1983)
33. H.Feng, Z.Feng, H.Ruan, L.Shen. *Macromolecules*, **25**, 5981 (1992)
34. Р.М.Мясникова, В.Д.Самарская, Е.Р.Оболонкова. *Высокомолекул. соединения*, **34Б**, 43 (1992)
35. L.A.Belfiore, M.P.McCurdie. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **33**, 105 (1995)
36. M.E.Fowler, J.W.Barlow, D.R.Paul. *Polymer*, **28**, 1177 (1987)
37. J.M.G.Cowie, D.Lath. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **16**, 103 (1988)
38. Н.А.Платэ, А.Д.Литманович, О.В.Ноа. *Макромолекулярные реакции*. Химия, Москва, 1977
39. А.Д.Литманович, Н.А.Платэ. *Высокомолекул. соединения*, **36А**, 1838 (1994)
40. K.Hausmann. *Kunststoffe*, **83**, 820 (1993)
41. C.Tzoganakis. *Adv. Polym. Technol.*, **9**, 321 (1989)
42. S.B.Brown. In *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Ch.4. (Ed. M.Xanthos). Hanser Publ., Munich, 1992
43. E.Martuscelli. In *Joint Italia-Russia Meeting in Polymer Science*. (Proceedings). Torino, 1993. P.166
44. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева. *Взаимопроникающие полимерные сетки*. Наукова думка, Киев, 1976
45. L.H.Sperling. *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. Plenum, New York, 1981
46. G.G.De Barros, M.W.Huang, H.L.Frisch. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 255 (1992)
47. S.A.M.Ali, D.J.Hourston, K.Manzoor, D.F.Williams. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 733 (1995)
48. А.Казале, Р.Портер. *Реакции полимеров под действием напряжений*. Химия, Ленинград, 1983
49. E.V.Prut. In *High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers*. Ch.9. (Ed. A.L.Kovarskii). CRC Press, Boca Raton, FL, 1994. P.341
50. В.А.Жорин. *Высокомолекул. соединения*, **36А**, 559 (1994)
51. А.Л.Коварский, Т.Г.Феклисова, Э.Ф.Олейник. *Высокомолекул. соединения*, **36А**, 580 (1994)
52. J.I.Eguizabal, M.Cortazar, J.J.Iruin, G.M.Guzman. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B27**, 19 (1988)
53. M.Kimura, R.S.Porter, G.Salee. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 367 (1983)
54. R.S.Halder, M.Joshi, A.Misra. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1251 (1990)
55. T.Suzuki, H.Tanaka, T.Nishi. *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **33**, 263 (1990)
56. H.Yoon, Y.Feng, Y.Qiu, C.C.Han. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1485 (1994)
57. C.-C.Ko, T.Kyu, S.D.Smith. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **33**, 517 (1995)
58. I.I.Vointseva, A.A.Askadskii. In *Interpolymers (Paired Polymers) Chemistry Reviews*. Vol.16. Pt.2. Harwood Academic Publ., Philadelphia, 1991. P.1
59. F.Xiao, D.Shen, X.Zhang, S.Hu, M.Xu. *Polymer*, **28**, 2335 (1987)
60. M.M.Coleman, C.J.Serman, P.C.Painter. *Macromolecules*, **20**, 226 (1987)
61. J.E.Harris, S.H.Goh, D.R.Paul, J.W.Barlow. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 839 (1982)
62. J.K.Kallitsis, N.K.Kalfoglou. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 453 (1989)
63. B.Riedl, R.E.Prud'homme. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 1769 (1988)
64. J.J.Ziska, J.W.Barlow, D.R.Paul. *Polymer*, **22**, 918 (1981)
65. Y.F.Chong, S.H.Goh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 633 (1992)
66. T.Kyu, D.Park, W.Cho. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2233 (1992)
67. R.Xie, B.Yang, B.Jiang. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **33**, 25 (1995)
68. M.I.B.Tavares, W.P.Castro, D.A.Costa. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1165 (1995)
69. C.Cheng, L.A.Belfiore. *Polym. News*, **15**, 39 (1990)
70. E.Benedetti, F.Galleshi, A.D'Alessio, G.Ruggeri, M.Aglietto, M.Pracella, F.Ciardelli. In *European Symposium on Polymer Materials*. (Proceedings). Lyon, 1987. P.1
71. X.Lu, R.A.Weiss. *Macromolecules*, **24**, 4381 (1991)
72. P.Rajagopalan, J.-S.Kim, H.P.Brack, X.Lu, A.Eisenberg, R.A.Weiss, W.M.Risen, Jr. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **33**, 495 (1995)
73. D.G.Peiffer. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **30**, 1045 (1992)
74. P.Cousin, R.E.Prud'homme. *Multicomponent Polymer Materials*. (Eds D.R.Paul, L.H.Sperling). American Chemical Society, Washington, DC, 1986. P.87
75. G.-H.Hu, J.T.Lindt, M.Lambla. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1039 (1992)
76. G.-H.Hu, S.Lorek, M.Lambla. *Polymer*, **35**, 3082 (1994)
77. R.S.Porter, L.-H.Wang. *Polymer*, **33**, 2019 (1992)
78. L.-H.Wang, M.Lu, X.Yang, R.S.Porter. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B29**, 171 (1990)
79. M.Fiorini, C.Berti, V.Ignatov, M.Toselli, F.Pilati. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1157 (1995)

80. M.-F.Cheung, K.R.Carduner, A.Golovoy, H.van Oene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 977 (1990)
81. Z.Liang, H.L.Williams. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 699 (1992)
82. S.Y.Hobbs, M.E.J.Dekkers, V.H.Watkins. *Polym. Bull.*, **17**, 341 (1987)
83. G.J.Pratt, M.J.A.Smith. *Polymer*, **30**, 1113 (1989)
84. Е.И.Конюхова, Н.П.Бессонова, С.И.Белоусов, В.И.Фельдман, Ю.К.Годовский. *Высокомолекул. соединения*, **33A**, 2405 (1991)
85. В.А.Данилов, И.И.Перепечко, В.В.Нижегородов, Ю.К.Годовский. *Высокомолекул. соединения*, **36A**, 69 (1994)
86. C.Berti, V.Bonora, F.Pilati, M.Fiorini. *Makromol. Chem.*, **193**, 1665 (1992)
87. R.S.Porter. *Thermochim. Acta*, **134**, 251 (1988)
88. J.I.Eguizabal, M.Cortazar, J.J.Iruin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 489 (1991)
89. W.A.Smith, J.W.Barlow, D.R.Paul. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4233 (1981)
90. С.И.Белоусов, Ю.К.Годовский, В.В.Матвеев, И.В.Сапожникова, А.Е.Чалых. *Высокомолекул. соединения*, **34A**, 99 (1992)
91. E.Cattiglia, A.Turturro, F.P.La Mantia, A.Valenza. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1887 (1992)
92. G.Montaudo, C.Puglisi, F.Samperi. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 15 (1994)
93. H.-G.Elias. *Macromolecules. Vol.2*. Plenum, New York, 1984. P.950
94. S.Kole, D.K.Tripathy, P.P.De. *Polym. Polym. Comp.*, **2**, 367 (1994)
95. A.Mallick, D.K.Tripathy, S.K.De. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1477 (1994)
96. B.Maxwell, G.L.Jasso. *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 614 (1983)
97. Н.Н.Комова, В.М.Гольдберг, А.Н.Крючков, Э.В.Прут, В.Б.Густов. *Высокомолекул. соединения*, **33A**, 2595 (1991)
98. R.N.Santra, S.Roy, A.K.Bhowmick, G.B.Nando. *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1352 (1993)
99. R.N.Santra, S.Roy, G.B.Nando. *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **33**, 23 (1994)
100. R.N.Santra, P.G.Mukunda, G.B.Nando, T.K.Chaki. *Thermochim. Acta*, **219**, 283 (1993)
101. A.K.Bhattacharya, R.N.Santra, V.K.Tikku, G.B.Nando. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1747 (1995)
102. J.M.Martinez, J.I.Eguizabal, J.Nazabal. *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 935 (1993)
103. W.H.Jo, M.R.Lee, B.G.Min, M.S.Lee. *Polym. Bull.*, **33**, 113 (1994)
104. J.Pionteck, P.Pötschke, T.Rische, G.Pompe. In *The 35th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Proceedings)*. Akron Univ. Press, Akron, 1994. P.1028
105. F.Ide, A.Hasegawa. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974)
106. M.Xanthos, M.W.Young, J.A.Biesenberger. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 355 (1990)
107. S.S.Dagli, M.Xanthos, J.A.Biesenberger. *SPE ANTEC Tech. Papers*, **36**, 1924 (1990)
108. S.Wu. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987)
109. R.Greco, M.Malinconico, E.Martuscelli, G.Ragosta, G.Scarinzi. *Polymer*, **29**, 1418 (1988)
110. B.Kisakrek, T.Yilmazer, T.Gissou. In *The 35th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Proceedings)*. Akron Univ. Press, Akron, 1994. P.1123
111. M.Abbate, V.Di Liello, E.Martuscelli, P.Musto, G.Ragosta. *Polymer*, **33**, 2940 (1992)
112. R.J.Gaymans, R.J.M.Borggreve, A.B.Spoelstra. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 479 (1989)
113. J.M.Willis, B.D.Favis. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988)
114. R.Costin, C.Billet. In *The 2nd International Congress «Compalloy'90»*. (Proceedings). New Orleans, 1990. P.293
115. M.Takeda, H.Keskkula, D.R.Paul. *Polymer*, **33**, 3173 (1992)
116. T.S.Rozek. In *The 2nd International Congress «Compalloy'90»*. (Proceedings). New Orleans, March 1990. P.239
117. A.R.Padwa. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1703 (1992)
118. D.Curto, A.Valenza, F.P.La Mantia. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 865 (1990)
119. H.-G.Fritz, Q.Cai, U.Bölz. *Kunststoffe*, **83**, 439 (1993)
120. G.-H.Hu, Y.-J.Sun, M.Lambla. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1039 (1996)
121. G.-H.Hu, Y.-J.Sun, M.Lambla. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 676 (1996)
122. M.Saleem, W.E.Baker. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1634 (1987)
123. M.Aglietto, E.Benedetti, G.Ruggeri, M.Pracella, F.Ciardelli. In *The 35th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Proceedings)*. Akron Univ. Press, Akron, 1994. P.1000
124. A.Simmons, W.E.Baker. *Polym. Commun.*, **31**, 20 (1990)
125. Z.Song, W.E.Baker. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2167 (1992)
126. N.Dharmarajan, S.Datta. *Polymer*, **33**, 3848 (1992)
127. T.M.Liu, H.Q.Xie, K.J.O'Callaghan, A.Rudin, W.E.Baker. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **31**, 1347 (1993)
128. B.D.Dean. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2013 (1993)
129. G.-H.Hu, M.Lambla. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **33**, 97 (1995)
130. X.Xu, X.Zeng, H.Li. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2225 (1992)
131. I.Kelnar. In *The 34th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Proceedings)*. Prague, 1992. P.579
132. C.S.Ha, Y.Kim, Y.W.Cho, H.Hwang, W.J.Cho. In *The 35th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Proceedings)*. Akron Univ. Press, Akron, 1994. P.1009
133. Z.Song, W.E.Baker. *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1299 (1990)
134. Z.Song, W.E.Baker. *Polymer*, **33**, 3266 (1992)
135. Z.Song, W.E.Baker. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 1589 (1992)
136. T.M.Liu, W.E.Baker. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 944 (1992)
137. K.K.Koo, T.Inoue, K.Miyasaka. *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 741 (1985)
138. T.Kurauchi, T.Ohta. *J. Mater. Sci.*, **19**, 1699 (1984)
139. S.Uemura, M.Takayanagi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 113 (1966)
140. V.J.Triacca, S.Ziaee, J.W.Barlow, H.Keskkula, D.R.Paul. *Polymer*, **32**, 1401 (1991)
141. I.Park, J.W.Barlow, D.R.Paul. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **30**, 1021 (1992)
142. B.-H.Lee, J.-K.Park, H.-Y.Song. *Adv. Polym. Technol.*, **13**, 75 (1994)
143. J.C.Angola, Y.Fujita, T.Sakai, T.Inoue. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 807 (1988)
144. Y.Takeda, D.R.Paul. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **30**, 1273 (1992)
145. A.K.Bhowmick, T.Inoue. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **53**, 77 (1994)
146. B.D.Favis, J.M.Willis. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 2259 (1990)
147. H.-S.Moon, B.-K.Ryoo, J.-K.Park. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1427 (1994)
148. S.S.Dagli, M.Xanthos. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **32**, 150 (1991)
149. B.Boutevin, Y.Pietrasanta, J.-J.Robbin, J.Pabiot, B.Leseur. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **57**, 371 (1992)
150. R.M.Holsti-Miettinen, J.V.Seppälä, O.T.Ikkala. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 868 (1992)
151. M.T.Heino, P.T.Hietaoja, T.P.Vainio, J.V.Seppälä. *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 259 (1994)
152. J.Kirjava, T.Rundqvist, R.Holsti-Miettinen, M.Heino, T.Vainio. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1069 (1995)
153. J.S.Lin, E.Y.Sheu, Y.H.R.Jois. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 655 (1995)
154. M.T.Heino, J.V.Seppälä. *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1677 (1993)
155. D.-Y.Chang, F.-C.Chang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1015 (1995)
156. Y.Kim, C.-S.Ha, T.-K.Kang, Y.Kim, W.-J.Cho. *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1453 (1994)
157. S.Ahmad, I.Abdullah, C.S.Sulaiman, S.Kohjiya, J.R.Yoon. *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1357 (1994)
158. W.H.Jo, B.C.Jo, J.C.Cho. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 1661 (1994)
159. M.Saleem, W.E.Baker. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 655 (1990)
160. M.P.Ivanova, D.L.Kotzev. *Eur. Polym. J.*, **26**, 189 (1990)
161. Пат. 4 590 241 США (1986)
162. N.R.Choudhury, A.K.Bhowmick. *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1091 (1989)
163. J.C.Golba, Jr., G.T.Seeger. *Plast. Eng.*, **43**, 57 (1987)
164. H.Frensch, P.Harnischfeger, B.-J.Jungnickel. In *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers. Ch.5*. (Eds L.A.Utracki, R.A.Weiss). American Chemical Society, Washington, DC, 1989. P.101
165. E.P.Douglas, K.Sakurai, W.J.MacKnight. *Macromolecules*, **24**, 6776 (1991)
166. P.K.Agarwal, I.Duvdevani, D.G.Peiffer, R.D.Lundberg. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **25**, 839 (1987)

167. R.A.Register, A.Sen, R.A.Weiss, C.Li, S.Cooper. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 1911 (1989)
168. L.Z.Pillon, L.A.Utracki, D.W.Pillon. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 562 (1987)
169. S.M.Aharoni, W.B.Hammond, J.S.Szobota, D.Masilamani. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **22**, 2567 (1984)
170. P.Van Ballegoie, A.Rudin. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1434 (1988)
171. M.Xanthos, F.Riahi, N.Bouassida. *SPE ANTEC Tech. Papers*, **31**, 963 (1985)
172. Пат. 4 317 764 США (1982)
173. J.M.Willis, B.D.Favis, J.Lunt. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1073 (1990)
174. E.Borsig, A.Fiedlerova, L.Rychla, M.Lazar, M.Rätzsch, G.Haudel. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 467 (1989)
175. D.W.Yu, M.Xanthos, C.G.Gogos. *SPE ANTEC Tech. Papers*, **36**, 1917 (1990)
176. I.Chodak, I.Janigova, A.Romanov. *Makromol. Chem.*, **192**, 279 (1991)
177. I.Chodak, J.Repin, W.Bruls. In *European Symposium on Polymer Blends. (Proceedings)*. Maastricht, 1996. P.516
178. Y.Nakamura, A.Watanabe, K.Mori, K.Tamura, H.Miyazaki. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **25**, 127 (1987)
179. P.Van Ballegoie, A.Rudin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2097 (1990)
180. A.Y.Coran. In *Handbook of Elastomers - New Developments and Technology*. (Eds A.K.Bhowmick, H.L.Stephens). Marcel Dekker, New York, 1988. P.249
181. A.De Loor, P.Cassagnau, A.Michel, P.Vergnes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1675 (1994)
182. M.Abbate, E.Martuscelli, P.Musto, G.Ragosta, G.Scarinzi. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 395 (1994)
183. V.Di Liello, E.Martuscelli, P.Musto, G.Ragosta, G.Scarinzi. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 409 (1994)
184. D.J.Hourston, J.M.Lane. *Polymer*, **33**, 1379 (1992)
185. S.M.Makhija, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 917 (1992)
186. J.Ding, H.-J.Radusch. *Plaste Kautsch.*, **39**, 397 (1992)
187. S.Shaw, R.P.Singh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1677 (1989)
188. А.А.Донцов, М.А.Юмашев, А.А.Канаузова, Б.И.Ревякин. *Каучук и резина*, **11**, 14 (1987)
189. S.Kawabata, S.Kitawaki, H.Arisawa, Y.Yamashita, X.Guo. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **50**, 245 (1992)
190. Y.Kikuchi, T.Fukui, T.Okada, T.Inoue. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **50**, 261 (1992)
191. T.Inoue, T.Suzuki. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1113 (1995)
192. M.Ishikawa, M.Sugimoto, T.Inoue. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1495 (1996)
193. M.Ishikawa, M.Sugimoto, K.Hatada. *Kobunshi Ronbunshu*, **53**, 1 (1996)
194. L.D'Orazio, C.Mancarella, E.Martuscelli, G.Sticotti, R.Ghisellini. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 387 (1994)
195. *Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends*. (Eds S.K.De, A.K.Bhowmick). Ellis Harwood, New York, 1990
196. V.Choudhary, H.S.Varma, I.K.Varma. *Polymer*, **32**, 2541 (1991)
197. A.Y.Coran, R.P.Patel, D.Williams. *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 116 (1982)
198. A.Y.Coran, R.P.Patel. *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 781 (1980)
199. M.Okamoto, T.Inoue. *Kobunshi Ronbunshu*, **48**, 657 (1991)
200. Y.Nakamura, K.Mori, K.Wada. *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 539 (1984)
201. J.Beniska, M.M.Sain, I.Hudec. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **28**, 379 (1987)
202. H.-J.Radusch, T.Luepke. *Kunststoffe*, **43**, 767 (1990)
203. M.Xanthos. *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1392 (1988)
204. Ger. Offen. DE 3 404 456 (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 69663b (1986)
205. S.Monte, G.Sugerman. In *The 2nd International Congress «Com-palloy'90»*. (Proceedings). New Orleans, 1990. P.327
206. C.M.Roland. *Rubber Chem. Technol.*, **62**, 456 (1989)
207. *Elastomer Technology Handbook*. (Ed. N.P.Chermisinoff). CRC Press, Boca Raton, FL, 1993
208. Пат. 3 037 954 США (1962)
209. W.K.Fischer. *Rubber World*, **167**, 49 (1973)
210. A.Y.Coran. In *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*. (Eds N.R.Legge, G.Holden, H.G.Schroeder). Hanser Publ., Munich, 1987. P.133
211. L.D'Orazio, C.Mancarella, E.Martuscelli, G.Sticotti. *J. Mater. Sci.*, **26**, 4033 (1991)
212. А.Я.Малкин, В.П.Бегиншев. *Химическое формирование полимеров*. Химия, Москва, 1991

EFFECT OF CHEMICAL REACTION TYPES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF BLENDS IN REACTIVE POLYMER BLENDING

A.O.Baranov, A.V.Kotova, A.N.Zelenetskii, E.V.Prut

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137-8284

A variety of polymer blends, the preparation of which is accompanied by different chemical reactions and/or specific intermolecular interactions between blend components, are discussed and analysed. A number of the factors, influencing on phase structure of materials obtained, is emphasised, and their relative contributions are estimated. The effects of blend composition, type and concentration of reactive functional groups, temperature regimes of blending, etc., on the supermolecular and phase structure of prepared reactive blends are examined. Classification and systematisation of experimental data are conducted on a base of the methods of functional groups using, namely, the direct interaction of suitable functionalities being presented in mixing original polymers, or the separate addition of low- and high-molecular-weight reactive compounds, capable of interacting with macromolecules of blend constituents. A scarcity of quantitative data on change of thermodynamic affinity of blend components and on rates of mass transfer, controlling the process of phase structure formation, is noted. Some theoretical structure models of reactive polymer blends, accounting for their mechanical behaviour, are considered. A priority in the fields of research of the processes of reactive polymer blending is also determined.

Bibliography — 212 references.

Received 29th January 1997