

УДК 541.64:539(2+3):536.7

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ СЭБС/ЛПЭНП В РАСПЛАВЕ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПА6

Ю.М. КРИВОГУЗ

Отдел технологии полимерных композитов, ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси», ул. Кирова 32 а, 246050, Гомель, Беларусь, yurikriv@tut.by

Исследовано влияние соотношения блок-сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола (СЭБС) и линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) в смесях СЭБС/ЛПЭНП на свободнорадикальную прививку транс-этилендикарбоновой кислоты (ТЭДК) и сопутствующие побочные процессы. Прививку ТЭДК, иницируемую пероксидом 1,3-бис-(трет-бутил-пероксиизопротил)бензол, осуществляли в расплаве в двухшнековом экструзионном реакторе-смесителе. Главным результатом влияния СЭБС на прививку ТЭДК является снижение выхода привитого продукта (СЭБС/ЛПЭНП)-н-ТЭДК при увеличении концентрации данного компонента в смеси. Данные по реологическому поведению расплавов (СЭБС/ЛПЭНП)-н-ТЭДК смесей свидетельствуют о том, что в ходе функционализации одновременно протекают два побочных процесса: шивка и деструкция макромолекул полимерных компонентов. В смесях с преобладанием фазы СЭБС (составы, содержащие больше 50 мас.% СЭБС) интенсивно протекает β -распад макромолекул, что приводит к снижению вязкости (росту ПТР) (СЭБС/ЛПЭНП)-н-ТЭДК. При прививке мономера наблюдаются также существенные изменения физической структуры и механических характеристик смесей СЭБС/ЛПЭНП. Модифицирование ПА6 добавками (СЭБС/ЛПЭНП)-н-ТЭДК позволяет получать смеси композиты со значительно расширенным диапазоном полезных технологических и потребительских свойств.

Ключевые слова: линейный полиэтилен низкой плотности, стирол-этилен-бутилен-стирол, полиамид 6, транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота, пероксидный инициатор, прививка, функционализация, реакционная экструзия

Введение

В последнее время все более широкое промышленное применение находят термоэластопласты (ТЭП). Благодаря сочетанию комплекса свойств, характерных одновременно как для эластомеров, так и термопластов, производство и применение ТЭП в различных отраслях современной техники неуклонно растет. Среди ТЭП особое место занимают стирольные блок сополимеры, обладающие структурой типа А-В-А, где А представляет собой концевой полистирольный блок, а В является срединным полиолефиновым блоком, содержащим эластомерные сегменты на основе этилена, изопрена, бутилена или этилен-бутилена [1]. Наиболее важной особенностью их структуры является выраженное разделение фаз, что отличает такие материалы от соответствующих статистических (случайных) сополимеров. Обе фазы (полистирольный блок и полиолефиновый блок) сохраняют многие свойства соответствующих гомополимеров. Например, такие блок-сополимеры обладают двумя температурами стеклования ($T_{ст}$) [1],

каждая из которых соответствует определенному гомополимеру. Благодаря осуществлению процесса разделения фаз при комнатной температуре полистирольная часть блок-сополимеров А-В-А является довольно прочной и жесткой, в то время как полиолефиновая фаза является гибкой и эластичной. Поскольку оба конца каждой цепочки полиолефинового блока заканчиваются сегментами ПС, то жесткие полистирольные домены образуют как бы сшитую эластомерную сетку, по характеристикам напоминающую сетку обычного вулканизированного каучука [1].

Подобные блок-сополимеры нашли применение в качестве модификаторов ударной вязкости таких термопластов, как ПА, ПО, ПС, ПК, и др. [2–5]. Кроме того, они применяются как компатибилизаторы в полимерных смешанных композитах для совмещения полистирола, полиэфиров или полиамидов с полимерами и сополимерами олефинов [6–8].

Для улучшения компатибилизирующей активности стирольные блок-сополимеры подвергают функционализации путем прививки к полиолефиновым блокам функциональных групп, способных вступать

во взаимодействия физической или химической природы с функциональными группами полиамидов, полиэфигов и других полимеров [2, 3]. Такие взаимодействия способствуют стабилизации морфологии и улучшению свойств смесевых композитов [2, 3].

В ряде статей приводится информация об особенностях функционализации стирольных блок-сополимеров. Так, в статье [9] изучена прививка малеинового ангидрида (МА) к трехблочному сополимеру стирол-этилен-бутилен-стиролу (СЭБС) в присутствии пероксида дикумила (ПДК). Реакцию прививки проводили в растворе бензола при температуре 80 °С и ксилоле при 135 °С. Исследовались кинетические параметры и механизмы реакции прививки. В ксилоле реакция прививки протекала более интенсивно, чем в бензоле. Авторами установлено, что в случае СЭБС прививка МА происходит, главным образом, к метиленовым звеньям ($-\text{CH}_2-$) сополимера. При этом скорость реакции прививки в растворе меньше, чем в расплаве СЭБС. Причиной этого по мнению авторов является снижение эффективности инициирования в растворе и ускоренное протекание реакций обрыва цепи.

Прививка аллил(3-изоцианат-4-толил)карбамата (АИТК) к СЭБС в смесителе Haake Rotation Rheology исследована в работе [10]. Перед прививкой изоцианатные группы АИТК блокировались ϵ -капролактамом. В статье авторы главное внимание уделили изучению влияния температуры, концентрации мономера и инициатора на эффективность прививки. Показано, что с повышением концентрации мономера и инициатора эффективность прививки возрастала и достигала своих максимальных значений при температуре 200 °С. При этом среднемассовые значения молекулярной массы (M_w) функционализированного СЭБС увеличивались с повышением концентрации инициатора, а ММР становилось значительно шире по сравнению с ММР исходного СЭБС.

Статья [11] посвящена исследованию прививки диэтилмалеината (ДМА) к СЭБС в смесителе Брабендера в присутствии пероксида дикумила. Полученные результаты показали, что степень прививки зависит от соотношения ДМА и пероксида в реакционной смеси. Основными центрами прививки ДМА являются алифатические углероды полиолефинового блока СЭБС. Наряду с прививкой протекают реакции деструкции и сшивания макромолекул СЭБС вследствие чего ММР функционализированного блок-сополимера больше единицы. После экстракции в ацетоне функционализированный СЭБС имел меньшее количество ароматических звеньев, чем исходный СЭБС.

В упомянутых публикациях исследованы проблемы функционализации СЭБС, как гомополимера. Однако для получения наиболее технически ценных композиций, например с повышенными прочностью или ударной вязкостью, в ряде случаев в качестве модификаторов необходимо использовать сложные многокомпонентные системы на основе смесей СЭБС с другими полиолефинами – типа СЭБС/ПЭ, СЭБС/ПП и т.д. [12]. Эти смеси необходимо также подвергать

целенаправленной функционализации путем прививки к их макромолекулам полярных мономеров с требуемой функциональностью. Можно предположить, что свободнорадикальная прививка полярных мономеров к смесям СЭБС с другими полиолефинами, образованных сочетанием различных по природе макромолекул, вероятно, будет сопровождаться более сложным комплексом макромолекулярных превращений. Однако сведения об особенностях процесса прививки мономеров к таким системам крайне ограничены.

В этой связи весьма актуальными являются исследования направленные на изучение особенностей функционализации смесей СЭБС с другими полиолефинами. Их результаты представляют не только научный интерес, но могут оказаться весьма полезными для разработки новых направлений использования сложных многокомпонентных систем, подвергнутых целенаправленной функционализации.

Настоящая работа посвящена изучению прививки ТЭДК в процессе реакционной экструзии к смесям СЭБС/ЛПЭНП с различной фазовой структурой. В ней определенное внимание уделяется также изучению возможностей использования функционализированной смеси СЭБС/ЛПЭНП в качестве модификатора ПА6.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили тройной блок-сополимер СЭБС, производства Hexpol, Швеция, двух марок: Dryflex 600350S и Dryflex 600800S. Кроме этого, в экспериментах использован также ЛПЭНП, марки Exceed 1018 HA производства Exxon Mobil, США, а также смеси СЭБС/ЛПЭНП. При получении полиамидных композиций с функционализированными смесями СЭБС/ЛПЭНП в качестве базового полимера использовали ПА6 производства ОАО «Гродно Азот» филиал «Завод Химволокно» (ТУ РБ 500048054.037-2002, марка для контакта с пищевыми продуктами). Основные характеристики используемых в экспериментах полимерных компонентов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства полимерных компонентов, используемых в экспериментах

Марка	Обозначение	ПТР, г/10мин	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	Твердость по Шору А, усл.ед.
Dryflex 600350S	СЭБС-I	35,5*	–	–	50
Dryflex 600800S	СЭБС-II	11,6*	152,0	106,4	80
Exceed 1018 HA	ЛПЭНП	3,5*	117,6	104,3	–
Полиамид 6	ПА6	8,6**	223,1	184,0	–

Примечание: *ПТР определен при $T=190^\circ\text{C}$ и $P=50\text{ Н}$; **ПТР определен при $T=250^\circ\text{C}$ и $P=21,6\text{ Н}$

Для функционализации ПО в качестве прививаемого мономера использовали ТЭДК ($\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4$, квалификации «ч», поставщик – ОАО «Камтэкс», Россия) и свободнорадикальный инициатор – пероксид 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопротил)бензол (Perk-14,

производства «Akzo Nobel», Нидерланды; концентрация активного кислорода 9 мас.%, период полураспада при 200 °С 0,31 мин.).

Процесс функционализации (прививки мономера) осуществляли в двухшнековом экструдере TSSK 35/40, шнеки которого снабжены специальными смесительными элементами ($D = 35$ мм; $L/D = 40$; количество зон нагрева – 10). Температуру в зоне реакции экструдера принимали равной 220 °С. Соотношение полимерных компонентов в реакционной смеси варьировали от 0 до 100 мас.%. Концентрации ТЭДК и Perk-14 во всех экспериментах были постоянными и составляли 1,2 мас.% и 0,3 мас.%, соответственно.

Для получения композиций ПА6 со смесями СЭБС/ЛПЭНП использовали также экструдер TSSK-35/40. Температуру в основных зонах смешения принимали равной 250 °С. Гранулят ПА6 перед компаундированием высушивали до остаточной влажности $\leq 0,15\%$.

В качестве параметров, характеризующих ход реакций прививки и побочных процессов использовали эффективность прививки (α) и показатель текучести расплава (ПТР).

Особенности химической структуры смесей СЭБС и ЛПЭНП с привитой ТЭДК ((СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК) исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры пленочных образцов (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК снимали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием NICOLET 5700 FT-IR (США) в интервале частот 500–3500 см^{-1} . Запись спектров осуществляли при разрешении 4 см^{-1} и количестве сканирований 60.

Поскольку при большом содержании СЭБС в ИК-спектрах функционализированных смесей (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК происходит наложение полос поглощения в области 1500–1900 см^{-1} , используемой для количественного анализа привитой ТЭДК, то определение значений α проводили методом титрования по методике описанной в работе [13].

Реологическое поведение расплавов полимеров оценивали по значениям ПТР, который определяли при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг на приборе 5 МРСА (Великобритания).

О кристаллической структуре материалов судили по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования выполняли на микрокалориметре Diamond DSC фирмы Perkin Elmer (США) при навеске 5 мг, скоростях нагрева и охлаждения в токе азота 16 °С/мин. С целью исключения влияния тепловой предыстории образцов на структуру, измерения проводили на пробах, предварительно нагретых в ячейке калориметрического блока до 200 °С, термостатированных при этой температуре в течение 60 с, и затем повторно использованных для анализа.

Показатели механических свойств материалов определяли по ГОСТ 11242 на образцах, полученных литьем под давлением. Образцы для испытаний (тип 5) представляли собой лопатки с размером шейки 45×5×2 мм. Испытания методом растяжения проводили на Instron Universal Testing Machine-Series 5567 (Великобритания) при скорости нагружения

50 мм/мин. За результат измерений при определении механических свойств принимали среднее арифметическое значение пяти параллельных испытаний.

Ударную вязкость по Шарпи определяли на образцах в виде брусков размером 80×10×4 мм с острым и прямоугольным надрезами (ГОСТ 4647). Использовали маятниковый копер ПСВ-1,5 (Германия).

Морфологию смесевых композиций на базе ПА6 анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сколах образцов (брусочки для определения ударной вязкости), охлажденных в жидком азоте. Время охлаждения образцов в жидком азоте составляло 30 мин. Исследования проводили на микроскопе VEGA II LSH с системой дисперсионного микроанализа INCA ENERGY 250 ADD, «Tescan/OXFORD Instruments Analytical», (Чехия/Англия).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Типичные ИК-спектры исходного СЭБС-П и его функционализированной смеси, содержащей ЛПЭНП в количестве 25 мас.%, в интервале частот 500–3500 см^{-1} приведены на рис. 1. Из их рассмотрения следует, что в ходе соэкструзии реакционной смеси СЭБС-П/ЛПЭНП с ТЭДК в присутствии пероксида происходит прививка ТЭДК к макромолекулам СЭБС-П/ЛПЭНП: в ИК-спектрах СЭБС-П/ЛПЭНП-п-ТЭДК наблюдается сложная полоса поглощения в области 1700–1790 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи С=О эфирных, карбоксильных, альдегидных и других кислородсодержащих групп, которая сохраняется после экстракции пленочных образцов в ацетоне (рис. 1, кривая 2). Однако интегральная интенсивность поглощения в области 1700–1790 см^{-1} после экстракции заметно снижается (рис. 1, кривая 3).

На рис. 2 а, б представлены зависимости эффективности прививки ТЭДК к смесям СЭБС-П/ЛПЭНП и СЭБС-П/ЛПЭНП, а также ПТР привитых продуктов от содержания стирольного блок-сополимера. Как следует из этих данных, из всех исследуемых материалов наиболее высокие значения α характерны для ЛПЭНП-п-ТЭДК, а наиболее низкие – для функционализированных СЭБС-П и СЭБС-П. С повышением концентрации СЭБС в СЭБС/ЛПЭНП смесях происходит снижение эффективности прививки. Выход привитого продукта в смесях СЭБС/ЛПЭНП существенно более высокий, чем в исходных СЭБС. Особенно ярко выражено это в смесях с сосуществующими непрерывными фазами (составы, содержащие 50 мас.% ЛПЭНП) или с преобладанием фазы ЛПЭНП (составы, содержащие 75 мас.% ЛПЭНП). Следует отметить, что концентрационные зависимости α имеют неаддитивный характер. Очевидной причиной этого является нелинейность данной зависимости в области концентраций добавок СЭБС 25–75 мас.%. Для функционализированного СЭБС-П и его смесей с ЛПЭНП характерны более высокие значения α , чем для СЭБС-П.

Данные по реологическому поведению расплавов (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесей свидетельствуют о том, что в ходе их функционализации одновременно протекают два побочных процесса:

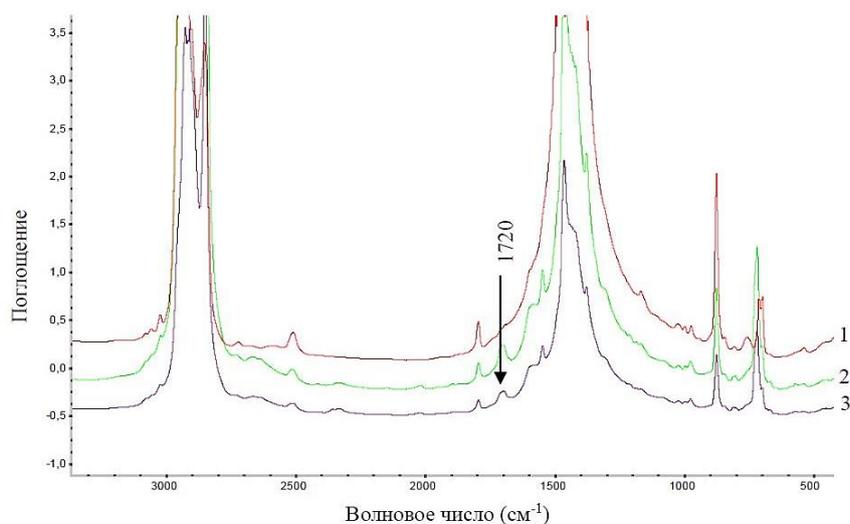


Рисунок 1 – ИК-спектры пленочных образцов СЭБС-П (1), исходного (СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК (2) и экстрагированного в ацетоне (СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК (3).

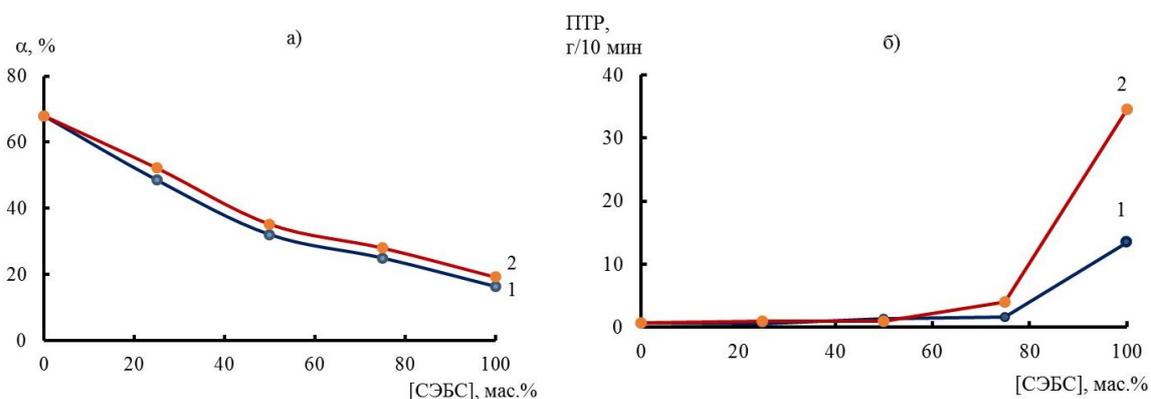


Рисунок 2 – Влияние концентрации СЭБС на эффективность прививки (α) ТЭДК (а) и показатель текучести расплава (ПТР) (б) (СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК (1) и (СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК (2).

сшивание и деструкция макромолекул полимерных компонентов смеси (рис 2 б). Характерно, что при концентрации СЭБС в смеси менее 50 мас.% резко интенсифицируются процессы сшивания макромолекул, что приводит к образованию функционализованного продукта (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК с высокой вязкостью расплава (ПТР при нагрузке 5 кг равен 0,6–1,0 г/10 мин). В смесях с преобладанием фазы СЭБС (составы, содержащие более 50 мас.% СЭБС) интенсивно протекает β -распад макромолекул, что приводит к росту ПТР (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесей. Наиболее интенсивно процессы деструкции протекают в случае исходных СЭБС и смесей СЭБС/ЛПЭНП, содержащих более 75 мас.% СЭБС. СЭБС-П и его смеси с ЛПЭНП деструктируют на его основе более активно, чем СЭБС-П и смеси на его основе.

Характер наблюдаемых изменений, происходящих в ходе прививки ТЭДК к смесям СЭБС с ЛПЭНП, может быть объяснен с позиций особенности структуры СЭБС, а также сложившихся к настоящему времени представлений о механизмах свободнорадикальных процессов, протекающих в расплавах СЭБС и

ЛПЭНП при их иницировании органическими пероксидами. Как было отмечено выше, СЭБС содержит концевые полистирольные блоки и срединный полиолефиновый блок, состоящий из фрагментов на основе этилена и бутилена. В ряде публикаций [9–11] установлено, что в ходе функционализации СЭБС в присутствии перекисей прививка мономеров происходит, главным образом, к метиленовым ($-\text{CH}_2-$) фрагментам полиолефинового блока. Присоединение мономера к углероду стирольных фрагментов протекает с большими энергетическими затратами и низким выходом. Из этого становится понятным почему значения эффективности прививки ТЭДК к ЛПЭНП значительно выше, чем к СЭБС. Смешение ЛПЭНП с СЭБС обогащает его дополнительным количеством метиленовых звеньев ($-\text{CH}_2-$), которые являются основными центрами прививки ТЭДК и, вследствие этого, значения эффективности прививки для смесей СЭБС/ЛПЭНП выше, чем для исходного блок-сополимера.

СЭБС содержит в структуре стирольных блоков и бутиленовых звеньев третичные атомы углерода [11]. Наличие третичных атомов углерода является

основной причиной превалирования реакций деструкции макромолекул СЭБС над сшиванием и протекания одновременно этих двух процессов при функционализации СЭБС/ЛПЭНП.

Важно также отметить, что для смесей СЭБС/ЛПЭНП, содержащих СЭБС-II, который обладает большей твердостью в силу большего содержания полистирольного блока, чем СЭБС-I, значения эффективности прививки и ПТР выше, чем для смесей СЭБС-I/ЛПЭНП. Данный факт может быть объяснен тем, что СЭБС-II обладает более высокой вязкостью расплава по сравнению с СЭБС-I (табл. 1). В условиях реакционной экструзии на реакционную смесь, образованную СЭБС-II/ЛПЭНП и низкомолекулярными реагентами (ТЭДК и Perk-14), налагаются значительно более высокие сдвиговые воздействия, чем на смесь СЭБС-I/ЛПЭНП. Благодаря более высоким сдвиговым воздействиям улучшается гомогенизация компонентов реакционной смеси, ускоряются диффузия ТЭДК к реакционным центрам прививки, а также интенсифицируется механодеструкция макромолекул, что может быть дополнительным источником макро-радикалов. Вероятно, по этой причине смеси СЭБС-II/ЛПЭНП характеризуются более высокими значениями эффективности прививки и ПТР по сравнению с смесями СЭБС-I/ЛПЭНП.

В табл. 2 представлены данные о влиянии концентрации СЭБС на значения $T_{пл}$, $T_{кр}$ и кристаллизующесть функционализированных смесей СЭБС/ЛПЭНП. Прежде всего следует отметить, что для смесей (СЭБС-I/ЛПЭНП)-п-ТЭДК и (СЭБС-II/ЛПЭНП)-п-ТЭДК на ДСК-термограммах проявляется один пик плавления и кристаллизации, хотя исходный СЭБС-II в отличие от СЭБС-I имеет самостоятельную кристаллическую фазу, которая плавится при 152,0 °С и кристаллизуется при 106,4 °С. Добавка СЭБС, независимо от его марки, к ЛПЭНП приводит к заметному снижению значений тепловых эффектов при плавлении и кристаллизации (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК (табл. 1, 2). Анализ изменения температур плавления, кристаллизации и величин соответствующих тепловых эффектов ΔH позволяет сделать заключение о том, что присутствие СЭБС в (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесях приводит к снижению их кристалличности, образованию кристаллитов ЛПЭНП с менее регулярной структурой, что приводит к снижению температуры плавления до 105,6–109,6 °С, которая для исходного полиэтилена составляет 117,6 °С. Причиной этому могут быть пластифицирующее влияние полиоле-

финового блока СЭБС и его олигомерных продуктов, образующихся при деструкции, на ЛПЭНП и протекание перекрёстных реакций, приводящих к образованию сополимеров СЭБС-п-ЛПЭНП и ограничивающих молекулярную подвижность в полиэтилене.

В табл. 3 представлены результаты механических испытаний функционализированных исходных полимеров и их смесей. Наблюдаемые изменения показателей механических свойств в результате функционализации отражают сложность превращений в СЭБС/ЛПЭНП смесях. Процессы сшивания, деструкции, разрушения кристаллических структур и формирования олигомерных продуктов деструкции по-разному влияют на деформационное поведение (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК. Так для (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесей, содержащих СЭБС-I и СЭБС-II в количестве 25 мас.%, наблюдаются максимальные значения прочности при растяжении (14,8–15,3 МПа). Существование этих максимумов может быть связано с формированием сшитых структур в смесях, которые способствуют их упрочнению. Дальнейшее повышение концентрации как СЭБС-I, так и СЭБС-II от 50,0 до 75 мас.% приводит к снижению σ_r , но при этом возрастают значения относительного удлинения при разрыве (ϵ_r). Снижение прочности (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК с повышением концентрации СЭБС может быть обусловлено не только ростом содержания в смеси менее прочного компонента, но и с его деструкцией в ходе функционализации. Так, СЭБС-I и СЭБС-II, подвергнутые свободнорадикальной прививке ТЭДК, характеризуются более низкими значениями σ_r и ϵ_r по сравнению с исходными блок-сополимерами вследствие протекания процессов деструкции их макромолекул (табл. 3).

В настоящее время, как уже было отмечено выше, хорошо известным и широко распространенным приемом стало применение функционализированных стирольных блок-сополимеров в качестве компатибилизирующих агентов, модификаторов ударной вязкости, адгезивов при получении композиционных материалов на базе инженерных пластиков (ПА, ПЭТ, ПБТ и др.) [2–8]. Использование функционализированных стирольных блок-сополимеров в полимерных композитах позволяет улучшить совместимость, повысить ударную вязкость, снизить температуру хрупкости, расширить интервал допустимых температур эксплуатации изделий из конструкционных полимеров. Для отечественной промышленности наибольший практический интерес и перспективы дальнейшего расширения сфер применения имеют смеси на

Таблица 2 – Результаты анализа функционализированных СЭБС, ЛПЭНП и их смесей методом ДСК

[СЭБС], мас. %	(СЭБС-I/ЛПЭНП)-п-ТЭДК				(СЭБС-II/ЛПЭНП)-п-ТЭДК			
	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
0 (ЛПЭНП-п-ТЭДК)	116,5	74,3	103,5	110,8	116,5	74,3	103,5	110,8
25,0	113,7	47,5	104,9	55,6	111,4	53,7	105,1	90,6
50,0	110,8	29,8	103,0	34,5	112,2	27,5	104,3	73,7
75,0	105,6	10,8	93,7	24,8	109,6	11,6	100,8	59,7
100 (СЭБС-II-п-ТЭДК)	–	–	–	–	153,1	8,9	106,1	22,4

Таблица 3 – Показатели механических свойств функционализированных СЭБС, ЛПЭНП и (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК

[СЭБС], мас. %	(СЭБС-И/ЛПЭНП)-п-ТЭДК		(СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК	
	σ_p , МПа	ϵ_p , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
0 (ЛПЭНП-п-ТЭДК)	14,0	245,7	14,0	245,7
25,0	14,8	247,0	15,3	233,0
50,0	12,5	354,6	13,3	254,6
75,0	7,5	315,5	11,6	464,3
100 (СЭБС-И-п-ТЭДК)	2,3	566,0	–	–
100 (СЭБС-П-п-ТЭДК)	–	–	6,6	561,6

Таблица 4 – Показатели механических свойств смесевых материалов ПА6/(СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК-30 мас. % в зависимости от концентрации СЭБС в смеси (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК

[СЭБС], мас. %	Испытания методом растяжения			Ударная вязкость, кДж/м ²		
	σ_t , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$a_{он}$	$a_{пн}$	$a_{он, -40^\circ C}$
0 (ПА6/ЛПЭНП-30 мас.%)	45,3	39,8	22,0	8,2	9,2	5,9
0,00 (ПА6/ЛПЭНП-п-ТЭДК-30 мас.%)	41,8	56,5	296,0	23,8	27,6	17,5
25,0	40,4 (42,7)	60,3 (59,0)	317,0 (301,2)	23,4 (23,2)	27,0 (29,2)	17,0 (17,7)
50,0	43,3 (41,5)	54,3 (58,8)	272 (315,7)	21,1 (26,4)	23,0 (34,2)	17,3 (16,7)
75,0	38,4 (38,1)	50,0 (49,0)	270,0 (290,0)	27,0 (24,1)	32,8 (34,7)	18,6 (12,4)
100 (ПА6/СЭБС-30 мас.%)	45,3 (40,3)	40,2 (37,3)	23,6 (21,0)	7,6 (6,7)	8,3 (7,0)	6,3 (6,1)
100 (ПА6/СЭБС-п-ТЭДК-30 мас.%)	39,8 (43,8)	24,3 (29,3)	31,9 (94,2)	12,0 (12,2)	11,7 (12,5)	10,8 (10,3)

Примечание: в скобках – значения показателей для образцов, содержащих СЭБС-П, без скобок – содержащих СЭБС-И

базе ПАБ, промышленный выпуск которого осуществляется ОАО «Гродно Азот» филиал «Завод Химволокно». В связи с этим, представляло интерес оценить влияние добавок (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК на комплекс показателей важнейших механических свойств смесевых композитов на основе ПАБ. Концентрацию (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК в смесях с ПАБ принимали постоянной и равной 30 мас. %.

Результаты экспериментов, представленные в табл. 4, свидетельствуют о заметном влиянии содержания СЭБС на показатели свойств смесевых композитов. Изменение соотношения СЭБС:ЛПЭНП в (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесях сопровождается заметными изменениями деформационно-прочностных характеристик и ударной вязкости материалов. Существует оптимальная концентрация СЭБС, при которой достигается наиболее выгодный комплекс механических свойств смесей. Так при концентрациях СЭБС-И 50 мас. % и СЭБС-П в диапазоне концентраций 50–75 мас. % достигаются наиболее высокие значения ударной вязкости на образцах с острым ($a_{он}$), и прямоугольным ($a_{пн}$) надрезами, в том числе при отрицательной температуре $-40^\circ C$.

В целом следует отметить, что смесевые полиамидные композиты, полученные с использованием (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК, обладают повышенными значениями σ_p , ϵ_p , а также $a_{он}$, $a_{пн}$ при комнатной и $-40^\circ C$ температурах, по сравнению с материалами,

полученными при применении СЭБС-п-ТЭДК. Причиной этого может быть тот факт, что в случае (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесевых систем более полно реализуется компатибилизирующий эффект вследствие повышенных значений эффективности прививки ТЭДК, чем в случае СЭБС-п-ТЭДК.

Сказанное подтверждается результатами морфологического анализа полиамидных композитов, проведенного с помощью СЭМ. Так на рис. 3 приведены микрофотографии низкотемпературных сколов смесей ПА6/ЛПЭНП, ПА6/ЛПЭНП-п-ТЭДК, ПА6/СЭБС-П, ПА6/СЭБС-П-п-ТЭДК и ПА6/(СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК. Видно, что смешение ПА6 с ЛПЭНП, СЭБС-П приводит к образованию двухфазной системы. В этих композитах наблюдается выраженная дисперсная фаза ЛПЭНП и СЭБС-П (рис. 3 а, б, в) с размером эллипсоподобных частиц 5-8 мкм с гладкой поверхностью, что свидетельствует об отсутствии адгезии между полиамидной матрицей и дисперсной фазой. В случае смешения ПА6 с СЭБС-П-п-ТЭДК так же наблюдается двухфазная структура, в которой фаза СЭБС-П-п-ТЭДК агломерирована в эллипсоподобные частицы размером 1–3 мкм (рис. 3 в). Причиной этого является достаточно низкие значения эффективности прививки ТЭДК к СЭБС-П.

Существенные изменения в морфологии смесевой системы происходят при смешении ПА6 с ЛПЭНП-п-ТЭДК и (СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК. За

счет интенсификации межфазной адгезии в этих композитах наблюдается значительное уменьшение размеров дисперсной фазы ЛПЭНП-п-ТЭДК и (СЭБС-П/ЛПЭНП)-п-ТЭДК (до $\leq 0,5$ мкм). При этом отдельные частицы становятся трудноразличимы (рис. 3 г, д, е, ж). Следствие морфологических изменений является улучшенный комплекс механических характеристик для данных композитов.

Таким образом, благодаря использованию функционализированных смесей (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК становится возможным значительное расширение диапазона варьирования важнейших технологических и эксплуатационных свойств композитов на базе ПА6.

Выводы

Приведенные данные свидетельствуют о существенном влиянии соотношения полимерных компонентов в смеси СЭБС/ЛПЭНП на ход процесса прививки ТЭДК и сопутствующие побочные реакции. Главным результатом влияния СЭБС на прививку ТЭДК является снижение выхода привитого продукта ((СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК) при увеличении концентрации данного компонента в смеси. Причиной этого является наличие в структуре СЭБС концевых

полистирольных блоков и склонность блок-сополимера к деструкции при пероксидном иницировании прививки вследствие наличия в составе макромолекул третичных атомов углерода.

Данные по реологическому поведению расплавов (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесей свидетельствуют о том, что в ходе их функционализации одновременно протекают два побочных процесса: сшивка и деструкция макромолекул полимерных компонентов смеси. В смесях с преобладанием фазы СЭБС (составы, содержащие больше 50 мас.% СЭБС) интенсифицируется β -распад макромолекул, что приводит к росту ПТР (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесей.

Анализ изменения температур плавления, кристаллизации и соответствующих тепловых эффектов позволяет сделать заключение, что присутствие СЭБС в (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесях приводит к ухудшению их кристаллизваемости, снижению температуры плавления ЛПЭНП на 8–12 °С по сравнению с исходным полиэтиленом. Наблюдаемые изменения механических свойств в результате функционализации являются следствием молекулярно-структурных превращений в функционализированных смесях. Так для (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК смесей, содержащих СЭБС-I и СЭБС-II в количестве 25 мас.%, наблюда-

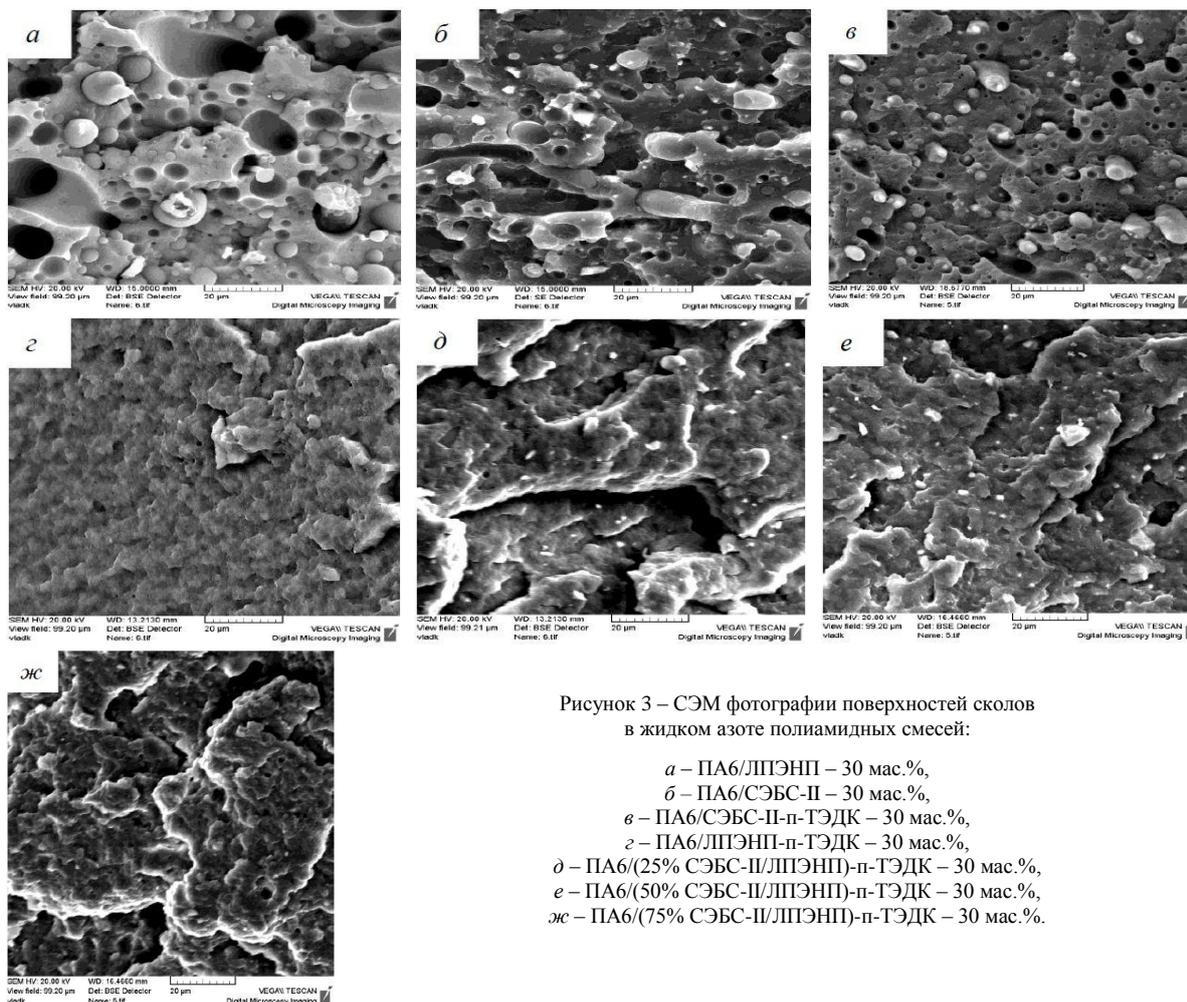


Рисунок 3 – СЭМ фотографии поверхностей сколов в жидком азоте полиамидных смесей:

- a* – ПА6/ЛПЭНП – 30 мас.%,
- б* – ПА6/СЭБС-II – 30 мас.%,
- в* – ПА6/СЭБС-II-п-ТЭДК – 30 мас.%,
- г* – ПА6/ЛПЭНП-п-ТЭДК – 30 мас.%,
- д* – ПА6/(25% СЭБС-II/ЛПЭНП)-п-ТЭДК – 30 мас.%,
- е* – ПА6/(50% СЭБС-II/ЛПЭНП)-п-ТЭДК – 30 мас.%,
- ж* – ПА6/(75% СЭБС-II/ЛПЭНП)-п-ТЭДК – 30 мас.%

ются максимальные значения прочности при растяжении (14,8–15,3 МПа), что объясняется формированием шитых структур в смесях. Повышение концентрации СЭБС до 50–75 мас.% приводит к снижению σ_p , но при этом резко возрастают значения относительного удлинения при разрыве.

Модифицирование ПА6 добавками (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК позволяет получать смесевые композиты со значительно расширенным диапазоном полезных технологических и потребительских свойств.

Обозначения

ТЭП – термоэластопласты; СЭБС – трехблочный сополимер стирол-этилен-бутилен-стирола; ПЭ – полиэтилен; ПП – полиэтилен; ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПЭНП – полиэтилен низкой плотности; ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности; ПА 6 – полиамид 6; МА – малеиновый ангидрид; ТЭДК – транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота; РЭ – реакционная экструзия; ПТР – показатель текучести расплава, г/10 мин; α – эффективность прививки, %; СЭБС-п-ТЭДК – СЭБС с привитой ТЭДК; ЛПЭНП-п-ТЭДК – ЛПЭНП с привитой ТЭДК; (СЭБС/ЛПЭНП)-п-ТЭДК – смесь СЭБС и ЛПЭНП с привитой ТЭДК; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; Perк-14 – пероксид 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопрропил)бензол; $T_{пл}$, $T_{кр}$, $T_{ст}$ – температура плавления, кристаллизации и стеклования, °С; $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{кр}$ – теплота плавления и кристаллизации, Дж/г; σ_T – предел текучести при растяжении, МПа; σ_p – прочность при растяжении, МПа; ε_p – относительное удлинение при разрыве, %; $a_{он}$, $a_{пл}$ – ударная вязкость по Шарпи, кДж/м², на образцах с острым и прямоугольным надрезами соответственно.

Литература

- Холден, Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х.П. Крихельдорф, Р.П. Куирк. – Санкт-Петербург: Профессия, 2011. – 720 с.
- Jose, S. Morphology and mechanical properties of polyamide 12 blends with styrene/ethylene-butylene/styrene rubbers with and without maleation / S. Jose, S. Thomas, E. Lievana and J. Karger-Kocsis // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 95, Issue 6. – P. 1376–1387.
- Dezhen, W. Effect of nylon 6 on fracture behavior and morphology of tough blends of poly(2, 6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and maleated styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer / Dezhen Wu, Xiaodong Wang and Riguang Jin // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 99, Issue 6. – P. 3336–3343.
- Pracella, M. Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate-modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers / M. Pracella, D. Chionna, A. Pawlak and A. Galeski // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 98, Issue 5. – P. 2201–2211.
- Lee, C.H. Effect of a functional triblock elastomer on morphology in polyamide 6/polycarbonate blend/ C.H. Lee, Y.M. Lee, H.K. Choi, S. Horiuchi, T. Kitano // Polymer. – 1999. – Vol. 40, Issue 23. – P. 6321–6327.
- Heino, M. Compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends with styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) block copolymers / M. Heino, J. Kirjava, P. Hietaja and J.A. Seppala // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Vol. 65. – P. 241–249.
- Li, T. Block copolymers as compatibilizers for blends of linear low density polyethylene and polystyrene/ T. Li., V.A. Topolkaev, A. Hiltner, E. Baer, X.Z. Ji, R.P. Quirk // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. – 1995. – Vol. 33. – P. 667–683.
- Horiuchi, S. Compatibilizing effect of maleic anhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide6 and polycarbonate: 2. Mechanical properties / S. Horiuchi, N. Matchariyakul, K. Yase, T. Kitano, H.K. Choi, Y.M. Lee // Polymer. – 1997. – Vol. 38, Issue 1. – P. 59–78.
- Chung-Jen, W. A kinetic study on grafting of MA onto a thermoplastic elastomer/ W. Chung-Jen, C. Chuh-Yung, W. Eamor and J-F. Kuo // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – Vol. 31. – P. 3405–3415.
- Yin, L. Preparation of a blocked isocyanate compound and its grafting onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer / L. Yin, Y. Liu, Z. Ke, J. Yin // European Polymer Journal. – 2009. – Vol. 45, Issue 1. – P. 191–198.
- Passaglia, E. Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS) / E. Passaglia, S. Ghetti, F. Picchioni, G. Ruggeri // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 4389–4400.
- Jurkowski, B. Functionalization Blends of Olefinic Polymer and Copolymer in Melt / B. Jurkowski, S.S. Pesetskii, Y.M. Krivoguz, // Polyolefin Blends: edited by D. Nwabunma, T. Kyu. – Hoboken, New Jersey: Wiley and Sons Inc. – 2008. – Chapter 10. – P. 269–304.
- Gaylord, N.G. High-density polyethylene-g-maleic anhydride preparation in presence of electron donors / N.G. Gaylord, R.Mehta, V.Kumar, M.Tazi // Journal of Applied Polymer Science. – 1989. – Vol. 38. – P. 359–371.

Krivoguz Yu. M.

Functionalization of SEBS/LLDPE mixtures in the melt and their application for modification of PA6

The influence of the ratio of the block-copolymer of styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) and linear low density polyethylene (LLDPE) in mixtures of SEBS/LLDPE on free radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) and related secondary processes were studied. TEDA grafting initiated by peroxide, 1,3-bis-(tert-butyl-phenoxyisopropyl)benzene, was carried out in the melt in twin-screw extrusion reactor-mixer. The main result of the influence of the SEBS to the TEDA grafting is the reduction in the yield of grafted product (SEBS/LLDPE)-g-TEDA when the concentration of this component in the mixture increases. Data on the rheological behavior of the melts of (SEBS/LLDPE)-g-TEDA mixtures indicate that during the functionalization occur simultaneously two secondary processes: crosslinking and degradation of macromolecules of polymer components. β -scission of macromolecules, which leads to lower viscosity (growth of MFI) of (SEBS/LLDPE)-g-TEDA, intensively takes place in mixtures with a predominance of the phase of the SEBS (mixtures containing more than 50 wt.% of SEBS). Significant changes of the physical structure and mechanical characteristics of SEBS/LLDPE mixtures was observed at TEDA grafting. Modifying of PA6 by (SEBS/LLDPE)-g-TEDA allows to obtain the mixed composites with significantly extended range of technological and consumer properties.

Keywords: linear low density polyethylene, styrene-ethylene-butylene-styrene, polyamide 6, trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid, peroxide initiator, grafting, functionalization, reactive extrusion.

Поступила в редакцию 18.04.2016.