

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-78-86

УДК 678.742.4; 620.22

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПП/СЭБС И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПА6

Ю. М. КРИВОГУЗ⁺

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, отдел технологии полимерных композитов, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Смеси ПП с СЭБС, обладая повышенными значениями ударной вязкости и пониженной температурой хрупкости, могут применяться в качестве модификаторов таких конструкционных термопластов, как ПА, ПЭТ и др. Однако в силу того, что ПП/СЭБС смеси образованы неполярными полимерами, для усиления модифицирующего действия их необходимо функционализировать путем прививки к макромолекулам полярных функциональных групп. Цель работы — исследование особенностей свободнорадикальной прививки транс-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты (ТЭДК) к ПП/СЭБС смесям, а также оценка влияния добавок полученных функционализированных продуктов на морфологию и механические свойства смесевых композитов на базе ПА6. Прививку ТЭДК, иницируемую 1,3-бис-(трет-бутил-пероксиизопротил)бензолом, осуществляли в расплаве в двухшнековом экструзионном реакторе-смесителе. Анализировали эффективность прививки (α) мономера, текучесть (ПТР) расплавов, морфологию и механические характеристики функционализированных продуктов. Показано, что с повышением концентрации СЭБС в ПП/СЭБС смесях происходит снижение значений α . Максимальные значения α характерны для чистого функционализированного ПП (ПП-н-ТЭДК). Данные по реологическому поведению расплавов (ПП/СЭБС)-н-ТЭДК смесей свидетельствуют о том, что концентрационные зависимости ПТР от содержания СЭБС имеют выраженный экстремальный характер. Максимальные значения ПТР наблюдаются в концентрационном интервале СЭБС от 25 мас.% до 50 мас.%. Это является следствием того, что при функционализации ПП/СЭБС одновременно протекают два побочных конкурирующих процесса — сшивание и деструкция макромолекул. Установлено, что кристаллизация ПП в смесях (ПП/СЭБС)-н-ТЭДК протекает при переохлаждении расплава до более низкой температуры. Показано, что функционализированные (ПП/СЭБС)-н-ТЭДК смеси являются более эффективными модификаторами ПА6 по сравнению с ПП, СЭБС или ПП-н-ТЭДК. Введение (ПП/СЭБС)-н-ТЭДК в ПА6 позволяет получать смесевые композиты с улучшенным комплексом показателей свойств – повышенной ударной вязкостью (до 22,4 кДж/м²), морозостойкостью, эластичностью, а также прочностными характеристиками.

Ключевые слова: полипропилен, стирол-этилен-бутилен-стирол, полиамид 6, транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота, пероксидный инициатор, прививка, реакционная экструзия, смесевой композит.

OBTAINING OF FUNCTIONALIZED PP/SEBS MIXTURES BY THE METHOD OF REACTIVE EXTRUSION AND THEIR APPLICATION FOR THE MODIFICATION OF PA6

YU. M. KRIVOGUZ⁺

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

⁺E-mail: yurikriv@tut.by

Blends of PP with SEBS, having increased values of impact strength and lower brittle temperature, can be used as modifiers of engineering thermoplastics such as PA, PET, etc. However, due to the fact that PP/SEBS blends are formed by non-polar polymers, to enhance the modifying effect they must be functionalized by grafting of polar functional groups to macromolecules. The aim of the work was to study the features of free-radical grafting of trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid (TEDA) to PP/SEBS blends, as well as to assess the effect of additives obtained by functionalized products on the morphology and mechanical properties of PA6-based mixed compositions. Grafting of TEDA initiated by 1,3-bis- (tert-butyl-peroxyisopropyl) benzene was carried out in the melt in a twin-screw extrusion reactor-mixer. The grafting efficiency (α) of the monomer, the melt flow index (MFI) of the melts, the morphology and mechanical characteristics of the functionalized products were analyzed. It was shown that with an increase in the concentration of SEBS in PP/SEBS blends, a decrease of α -value occurs. The maximum α -values are characteristic of pure functionalized PP (PP-g-TEDA). Data on the rheological behavior of (PP/SEBS)-g-TEDA blends indicate that the concentration dependences of the MFIs on the content of SEBS have a pronounced extreme character with a maximum. The maximum MFI values are observed in the concentration range of SEBS from 25 wt.% to 50 wt.%. This is a consequence of the fact that during the functionalization of PP/SEBS, two side processes simultaneously occur: crosslinking and destruction of the macromolecules of the polymer components of the mixture. It was found that crystallization of PP in (PP/SEBS)-g-TEDA blends occurs upon melt cooling to a lower temperature. The obtained functionalized PP/SEBS-g-TEDA blends were used to modify PA6. Functionalized (PP/SEBS)-g-TEDA blends are more effective modifiers of PA6 compared to PP, SEBS or PP-g-TEDA. The introduction of (PP/SEBS)-g-TEDA into PA6 allows to obtain composites with an improved property indicators — increased impact strength (up to 22.4 kJ/m²), frost resistance, elasticity, and also strength characteristics.

Keywords: polypropylene, styrene-ethylene-butylene-styrene, polyamide 6, trans-ethylene-1,2-dicarboxylic acid, peroxide initiator, grafting, reactive extrusion, mixed composite.

Введение

Полипропилен (ПП) широко применяется в машиностроении и в других отраслях промышленности [1–3]. Сочетание высокой износостойкости, механической прочности, теплостойкости с химической стойкостью делает его ценным конструкционным материалом. Важно отметить, что ПП находит не только самостоятельное применение, но и используется как компонент для получения разнообразных композитов. Хорошо известны смеси ПП с полистиролом (ПС), полиэтилентерефталатом (ПЭТ), полиамидом (ПА) и др. [4–8]. Их преимуществом является возможность получения полимерных материалов с оптимальным сочетанием эксплуатационных свойств и стоимости.

Недостатками ПП, сдерживающими его применение, являются относительно высокая температура хрупкости и низкий уровень ударной вязкости, особенно при отрицательных температурах [9, 10]. Эффективным способом упрочнения ПП при воздействии ударных нагрузок является смешение его с эластомерами, главным образом с этиленпропиленовым или тройным этиленпропилендиеновым каучуками [9, 10]. В ряде публикаций указано на то, что перспективными модификаторами ПП являются стирольные термоэластопласты (ТЭП): сополимеры типа стирол-этилен-бутилен-стирол (СЭБС) и стирол-бутадиен-стирол (СБС) [11, 12]. Так, в работе [12] проведены сравнительные исследования модифицирующей способности СЭБС и СБС в смесях с ПП. В результате установлено, что СЭБС является более эффективным модификатором ПП, чем СБС. Ударная вязкость смесей ПП/СЭБС, в зависимости от содержания СЭБС, может в два раза

превышать таковую для ПП/СБС с аналогичным содержанием ТЭП. Одной из причин этого может быть более высокое сродство блоков в составе СЭБС с ПП. На это указывают данные морфологических исследований смесей ПП/СЭБС и ПП/СБС. Кроме того, смеси ПП со стирольными ТЭП обладают повышенной стойкостью к старению, улучшенной технологичностью и формуемостью [9].

Следует также отметить, что ПП, модифицированный СЭБС или СБС, обладая высокими значениями ударной вязкости и пониженной температурой хрупкости, может применяться в качестве модификатора таких конструкционных термопластов, как ПА, ПЭТ и др. [13]. Однако в силу того, что ПП и стирольные ТЭП являются неполярными полимерами, для усиления модифицирующего действия их необходимо функционализировать за счет прививки к макромолекулам полярных функциональных групп. Введение в структуру ПО полярных групп позволяет формировать прочные связи в межфазных слоях смесевых композитов. При этом обеспечивается тонкая дисперсия и равномерное распределение полимерных компонентов в смесях.

Изучению проблемам функционализации отдельно взятых ПП и стирольных ТЭП посвящен ряд работ [14–16]. В частности, особенностям функционализации ПП посвящена обзорная статья [16], в которой систематизированы современные представления в области функционализации ПП свободнорадикальной прививкой к его макромолекулам полярных ненасыщенных мономеров. Показана перспективность технологии функционализации в расплаве, основанной на методе реакционной экструзии (РЭ). Охарактеризованы важнейшие

направления практического применения функционализированных продуктов.

В ряде статей приводится информация об особенностях получения функционализированных стирольных блок-сополимеров путем прививки к ним малеинового ангидрида, диэтилмалеината, аллил(3-изоцианат-4-толил)карбамата [17–19].

В то же время, несмотря на большую научную и практическую значимость проблема функционализации смесей ПО остается достаточно неизученной. В частности, в открытой печати, по имеющимся сведениям, отсутствуют публикации, в которых представлены результаты изучения функционализации смесей ПП/СЭБС или ПП/СБС.

В работе [20] изучены особенности функционализации смесей СЭБС с ЛПЭНП. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии соотношения полимерных компонентов в смеси СЭБС/ЛПЭНП на ход процесса прививки мономера и сопутствующие побочные реакции, а также о перспективности применения функционализированных продуктов для получения смесевых композитов на базе ПА6 со значительно расширенным диапазоном полезных технологических и потребительских свойств.

Цель работы — изучение особенностей функционализации смесей ПП/СЭБС в процессе РЭ, а также оценка влияния добавок и полученных функционализированных продуктов на морфологию и механические свойства смесевых композитов на базе ПА6.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПП (марка ПП 8332М ТУ 2211-136-05766801-2006, содержание этилена 7 мас.%, производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», РФ), блок-сополимер СЭБС (две марки: *Dryflex 600350S* и *Dryflex 600800S*, производства «Hexprol», Швеция), а также смеси ПП/СЭБС, в которых соотношение полимерных компонентов в реакционной смеси варьировали от 0 до 75 мас.%. При получении полиамидных композитов с функционализированными смесями ПП/СЭБС 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 табл. 1.

Для функционализации ПП/СЭБС в качестве прививаемого мономера использовали ТЭДК ($C_4O_4H_4$ квалификации «ч») и свободнорадикальный инициатор 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопропил)бензол *Perk-14*, («Akzo Nobel», Нидерланды) с концентрацией активного кислорода 9 мас.%, периодом полураспада при 200 °С 0,31 мин). Процесс функционализации т. е. прививки мономера, осуществили в двухшнековом экструдере «ТSSK 35/40» («Zhangjiagang Jorbin Machinery Co.», КНР), шнеки которого снабжены специальными смесительными элементами ($D = 35$ мм; $L/D = 40$; количество секций нагрева — 10). Температуру в зонах реакции материального цилиндра принимали равной 210 °С. Концентрации ТЭДК и *Perk-14* во всех экспериментах были постоянными и составляли 1,2 мас.% и 0,15 мас.% соответственно.

Для получения композитов ПА6 со смесями ПП/СЭБС также использовали экструдер «ТSSK-35/40». Температуру в основных смесительных секциях 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 показатель эффективности прививки (α) и показатель текучести расплава (*ИТП*). Значения α определяли по методике, описанной в работе [20].

Реологическое поведение расплавов исходных и функционализированных полиолефинов оценивали по значениям *ИТП*, который определяли при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг на приборе «5 МРСА» («RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd.», Великобритания). Текучесть материалов, получаемых с использованием ПА6, определяли при $T = 250$ °С и $P = 21,16$ Н.

О кристаллической структуре материалов судили по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования выполняли на микрокалориметре «Diamond DSC» («Perkin Elmer», США). Процедура измерений описана в работе [20].

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 45х5х2 мм. Испытания методом растяжения проводили на «Instron Universal Testing

Таблица 1 — Свойства полимерных компонентов, используемых в экспериментах
Table 1 — Properties of the polymer components used in the experiments

Марка	Обозначение	<i>ИТП</i> , г/10мин	Плотность, г/см ³	σ_m , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Твердость по Шору А, усл. ед.
<i>Dryflex 600350S</i>	СЭБС-I	35,5*	1,17	–	3	1000	50
<i>Dryflex 600800S</i>	СЭБС-II	11,6*	1,16	–	9	780	80
ПП 8332М	ПП	15,8*	0,9	26	19	128	–
Полиамид 6	ПА6	8,6**	1,14	60	43	60	–

Примечание: **ИТП* определяли при $T = 190$ °С и $P = 50$ Н; ***ИТП* определяли при $T = 250$ °С и $P = 21,6$ Н

Machine-Series 5567» («Instron», Великобритания) при скорости нагружения 50 мм/мин.

Ударную вязкость по Шарпи определяли на образцах в виде брусков размером 80x10x4 мм с острым и прямоугольным надрезами (ГОСТ 4647). Использовали маятниковый копер «PIT 550J» («Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd.», КНР).

Морфологию смесевых композитов на базе ПА6 анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сколах образцов (бруски 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

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости эффективности прививки ТЭДК к смесям ПП/СЭБС-I и ПП/СЭБС-II, а также *ПТР* привитых продуктов.

Как следует из представленных данных, соотношение ПП и СЭБС в смесях оказывает существенное влияние на значения α . Тенденция изменения α аналогична той, которая наблюдалась и при изучении функционализации смесей СЭБС/ЛПЭНП [20]. С повышением концентрации СЭБС в ПП/СЭБС смесях происходит снижение эффективности прививки, а наиболее высокие значения α характерны для ПП-п-ТЭДК. Как и при функционализации смесей СЭБС/ЛПЭНП [20], концентрационные зависимости α имеют неаддитивный характер (рис. 1, а). Следует также отметить, что для функционализированных смесей ПП/СЭБС-I характерны более высокие значения α , чем для ПП/СЭБС-II. Причиной этого могут быть отличия в вязкостных свойствах СЭБС (табл. 1), а также различия в содержании этилен-бутиленового (ЭБ) блока в СЭБС.

Данные по реологическому поведению расплавов (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК смесей свидетельствуют о том,

что концентрационные зависимости *ПТР* от содержания СЭБС имеют четко выраженный экстремальный характер. При этом максимум для СЭБС-I приходится на его концентрацию 50 мас.%, а в случае СЭБС-II — 25 мас.%. Дальнейшее повышение концентрации СЭБС приводит к снижению значений *ПТР* (рис. 1, б), хотя они остаются относительно высокими. Данный факт свидетельствует о том, что при функционализации ПП/СЭБС-I и ПП/СЭБС-II одновременно протекают два конкурирующих побочных процесса: сшивание и деструкция макромолекул полимерных компонентов. Преобладание того или иного побочного процесса определяется соотношением ПП и СЭБС. В смесях с повышенным содержанием ПП преобладают процессы деструкции макромолекул, а в смесях с более высокой концентрацией СЭБС превалируют реакции сшивания макроцепей. Важно также отметить, что в концентрационном интервале СЭБС от 25 мас.% до 50 мас.% в зависимости от марки блок-сополимера можно наблюдать синергический эффект, который проявляется в значительно более высоких значениях *ПТР*, характерных для функционализированных смесей ПП/СЭБС по сравнению с аддитивными значениями.

Объяснить процессы, происходящие в ходе функционализации ПП/СЭБС смесями можно, проанализировав химическую структуру ПП и СЭБС, которая схематично изображена на рис. 2.

Склонность ПП к деструкции макромолекул в ходе свободнорадикальной прививки к нему ненасыщенных мономеров объясняется присутствием в его структуре третичного углерода (рис. 2) [14]. В структуре СЭБС также имеется третичный углерод благодаря бутиленовым фрагментам. Таким образом, когда к ПП добавляется СЭБС, концентрация третичного углерода смеси увеличивается и вследствие этого процессы деструкции протекают более активно. При этом деструкцию ПП/СЭБС могут ускорить реакции переноса цепи и диспропорционирования. Благодаря им появляется

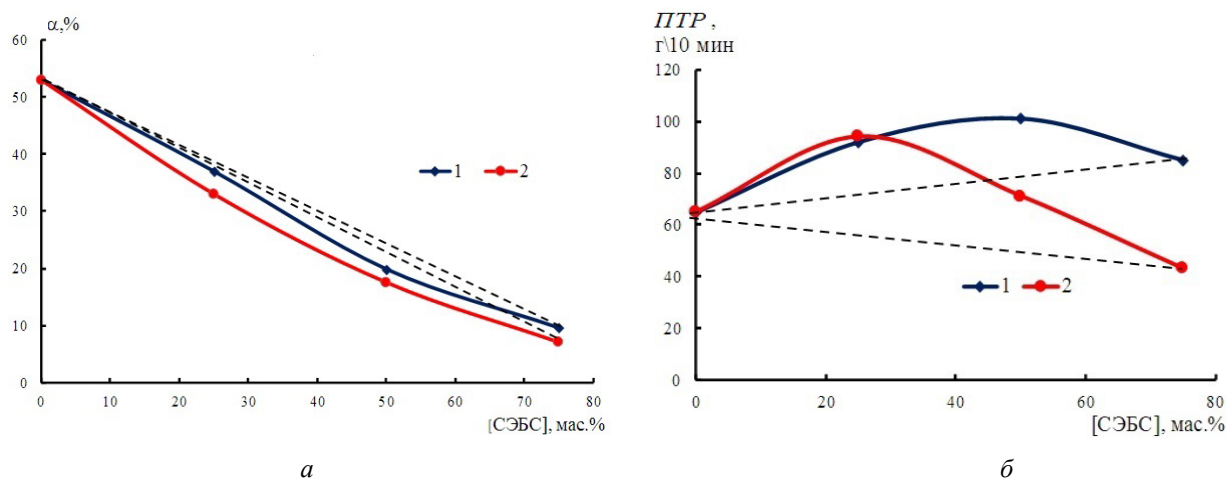


Рисунок 1 — Влияние концентрации СЭБС на эффективность прививки (а) ТЭДК (а) и *ПТР* (б) (ПП/СЭБС-I)-п-ТЭДК (1) и (ПП/СЭБС-II)-п-ТЭДК (2). Пунктирные линии — аддитивные значения
Figure 1 — Effect of SEBS concentration on grafting efficiency (α) of TEDA (a) and melt flow index (MFI) (б) of (PP/SEBS-I)-g-TEDA (1) and (PP/SEBS-II)-g-TEDA (2). Dashed lines — additive values

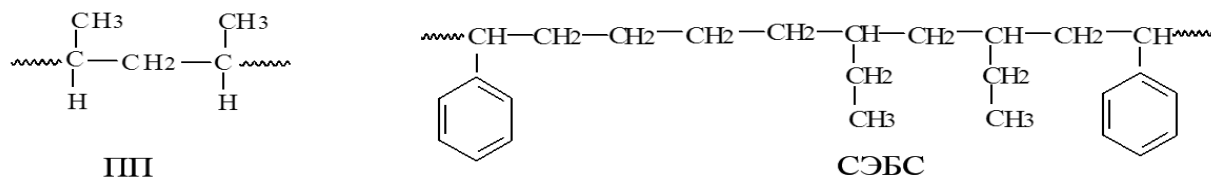


Рисунок 2 — Схема химической структуры ПП и СЭБС
Figure 2 — Scheme of the chemical structure of PP and SEBS

больше макрорадикалов с участием третичных атомов углерода, которые впоследствии склонны к β -расщеплению [14]. Метиленовые фрагменты полиолефинового блока, входящего в состав СЭБС, в ходе свободнорадикальной прививки к нему ненасыщенных мономеров склонны вступать в реакции рекомбинации. Поэтому наряду с деструкцией макромолекул, при большом содержании СЭБС в смесях ПП/СЭБС, начинают превалировать реакции сшивания. Кроме этого, более активно идет присоединение к метиленовым фрагментам ненасыщенных мономеров, в частности ТЭДК. Однако, несмотря на то, что в структуре СЭБС звеньев ($-\text{CH}_2-$) больше, чем в ПП (рис. 2), значения α для последнего более высокие, чем в ПП/СЭБС смесях. Причиной этого, видимо, является то, что в СЭБС метиленовые группы окружены боковыми ответвлениями, образованными ароматическими кольцами стирольного блока и бутиленовых фрагментов. В силу своих размеров они являются более существенными стерическими препятствиями для присоединения ТЭДК к ($-\text{CH}_2-$) группам, чем метильная группа $-\text{CH}_3$ в структуре ПП.

В табл. 2 представлены данные о влиянии концентрации СЭБС на значения $T_{пл}$, $T_{кр}$ и кристаллизруемость функционализированных смесей ПП/СЭБС.

Увеличение содержания СЭБС приводит к уменьшению удельной энтальпии плавления (ПП/СЭБС-I)-п-ТЭДК и (ПП/СЭБС-II)-п-ТЭДК, рассчитываемой в связи с аморфной структурой СЭБС по площади пика плавления ПП в смесях. Следовательно, добавки СЭБС в функционализированных смесях замедляют кристаллизацию ПП: для кристаллизации фазы ПП требуется охлаждение расплава до более низкой температуры. Несколько более высокие экспериментальные значения $\Delta H_{пл}$ смесей, по сравнению с расчетными (табл. 2), могут быть

обусловлены повышенной текучестью расплава функционализированных смесей (рис. 1, б), что должно благоприятно влиять на кристаллизруемость ПП в смесях. Кроме этого, увеличение содержания СЭБС сопровождается снижением как $T_{пл}$, так и $T_{кр}$ фазы ПП (табл. 2).

Причиной замедления кристаллизации ПП в функционализированных смесях с СЭБС, несмотря на благоприятную реологию расплавов, может быть межфазное взаимодействие компонентов и стерические затруднения [21].

В табл. 3 представлены результаты механических испытаний функционализированных исходных полимеров и их смесей. Важно заметить, что в силу деструкции макромолекул образцы функционализированного ПП-п-ТЭДК утрачивают способность к большим деформациям и не формируют шейки при их растяжении. Поэтому определить такой показатель как σ_m для ПП-п-ТЭДК не представляется возможным (табл. 3). В то же время все функционализированные смеси ПП/СЭБС деформируются с образованием шейки. С увеличением содержания СЭБС значения σ_m и σ_p смесей снижаются с одновременным ростом относительного удлинения. (ПП/СЭБС-II)-п-ТЭДК смеси обладают более высокими деформационно-прочностными показателями по сравнению с (ПП/СЭБС-I)-п-ТЭДК. Одной из причин этого является то, что (ПП/СЭБС-II)-п-ТЭДК в меньшей степени подвержены процессам деструкции макромолекул в ходе их функционализации, чем смеси (ПП/СЭБС-I)-п-ТЭДК (рис. 1, б). Этот факт еще раз подтверждает вывод о том, что побочные реакции, сопровождающие свободнорадикальную прививку полярных мономеров в ПО смесях, также как и соотношение полимерных компонентов, оказывают определяющее влияние на механические свойства привитых продуктов.

Таблица 2 — Результаты анализа методом ДСК ПП и функционализированных материалов
Table 2 — The results of the PP and functionalized materials analysed with DSC

[СЭБС], мас.%	(ПП/СЭБС-I)-п-ТЭДК			(ПП/СЭБС-II)-п-ТЭДК		
	$T_{кр}$, °C	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г*	$T_{кр}$, °C	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г*
0 (ПП)	122,6	164,2	55,7	122,6	164,2	55,7
0 (ПП-п-ТЭДК)	120,3	162,5	58,5	120,3	162,5	58,5
25,0	116,2	159,4	47,8 (43,9)	116,0	161,8	45,1 (43,9)
50,0	114,2	157,8	30,1 (29,2)	115,6	160,8	35,1 (29,2)
75,0	109,0	154,0	16,0 (14,6)	111,8	157,3	20,7 (14,6)

Примечание: *в скобках приведены расчетные значения $\Delta H_{пл}$, исходя из реальной концентрации ПП в смесях (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК

Таблица 3 — Показатели механических свойств функционализированных ПП и (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК
Table 3 — Indicators of the mechanical properties of functionalized PP and (PP/SEBS)-g-TEDA

[СЭБС], мас. %	(ПП/СЭБС-I)-п-ТЭДК			(ПП/СЭБС-II)-п-ТЭДК		
	σ_m , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	σ_m , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
0 (ПП-п-ТЭДК)	–	25,0 ± 1,8	14	–	25,0 ± 1,8	14
25,0	15,7 ± 0,8	12,2 ± 0,7	58	17,3 ± 0,8	12,7 ± 0,7	60
50,0	8,4 ± 0,6	7,7 ± 0,4	101	11,2 ± 0,6	10,7 ± 0,6	255
75,0	4,9 ± 0,1	4,8 ± 0,1	140	6,4 ± 0,1	9,0 ± 0,6	411

Далее смеси (ПП/СЭБС-I)-п-ТЭДК и (ПП/СЭБС-II)-п-ТЭДК использовали для изучения их модифицирующей эффективности в составе смесевых материалов на базе ПА6. Результаты экспериментов представлены в табл. 4. Как следует из нее, введение в ПА6 исходных (нефункционализированных) ПП и СЭБС не обеспечивает достижение высоких значений показателей свойств, поскольку данные компоненты не обладают термодинамическим сродством к ПА6.

Об этом красноречиво свидетельствуют СЭМ микрофотографии поверхности низкотемпературных сколов ПА6 смесей (рис. 3).

Видно, что смешение ПА6 с ПП и СЭБС приводит к образованию выраженной двухфазной системы. В этих композитах ПП и СЭБС фазы агрегированы в относительно крупные (5–8 мкм) сферические образования, которые слабо связаны с матричным ПА6 (рис. 3, а, б). Существенные изменения в морфологии смесевой системы происходят при смешении ПА6 с ПП-п-ТЭДК и (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК. За счет интенсификации межфазной адгезии в этих композитах отдельные частицы становятся трудноразличимыми (рис. 3, в, г, д, е). С уменьшением размера частиц модификаторов увеличивается их удельная площадь и, соответственно, возрастает общая площадь межфазного контакта между компонентами смеси. Благодаря этому усиливается модифицирующее влияние добавок. Так, введение ПП-п-ТЭДК в

ПА6 позволяет заметно повысить ударную прочность (до 2 раз) по сравнению с ПА6/ПП и ПА6/СЭБС. Еще больший рост ударной вязкости (до 3 раз) происходит при добавлении (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК к ПА6. При этом значения ударной вязкости на образцах с прямоугольным надрезом достигают 22,4 кДж/м². Кроме этого, модифицирование ПА6 добавками (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК позволяет повысить ударную прочность при отрицательной температуре (табл. 4). При этом возрастает и эластичность ПА6, характеризуемая относительным удлинением при разрыве ε_p . Несмотря на некоторое снижение σ_m и σ_p в смесях ПА6/(ПП/СЭБС)-п-ТЭДК уровень значений этих показателей сохраняется достаточно высоким.

Таким образом, (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК смеси являются более эффективными модификаторами ПА6 по сравнению с ПП, СЭБС или ПП-п-ТЭДК. Введение (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК в ПА6 дает возможность получать смесевые композиты с улучшенным комплексом свойств: повышенной ударной вязкостью, морозостойкостью, эластичностью и прочностью.

Выводы

Показано, что с повышением концентрации СЭБС в смесях ПП/СЭБС происходит снижение эффективности прививки, наиболее высокие значения a характерны для ПП-п-ТЭДК.

Таблица 4 — Показатели механических свойств смесевых материалов ПА6/(ПП/СЭБС)-п-ТЭДК-30 мас. %
Table 4 — Indicators of the mechanical properties of the PA6/(PP/SEBS)-p-TEDA-30 wt. % blends

[СЭБС], мас. %	Испытания методом растяжения			Ударная вязкость, кДж/м ²		
	σ_m , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	a_{0II}	a_{0I}	a_{0II} , при -40 °С
0 (ПА6/[ПП]-30 мас. %)	43 ± 2	–	15,3	7,2	7,5	4,8
0,00 (ПА6/[ПП-п-ТЭДК]-30 мас. %)	56 ± 3	39,3	45,8	15,3	16,4	7,6
25,0	47 ± 2,5 (50,3)	35,6 (38,3)	48,5 (60,2)	16,5 (16,1)	18,6 (18,6)	14,1 (11,0)
50,0	46,0 (47,6)	36,4 (35,3)	65,0 (54,3)	18,1 (16,7)	22,4 (19,4)	13,7 (10,8)
75,0	42,0 (44,0)	34,4 (34,0)	82,0 (54,0)	17,1 (14,8)	21,4 (18,6)	13,7 (11,8)
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)

Примечание: в скобках — значения показателей для образцов, содержащих СЭБС-II, без скобок – содержащих СЭБС-I

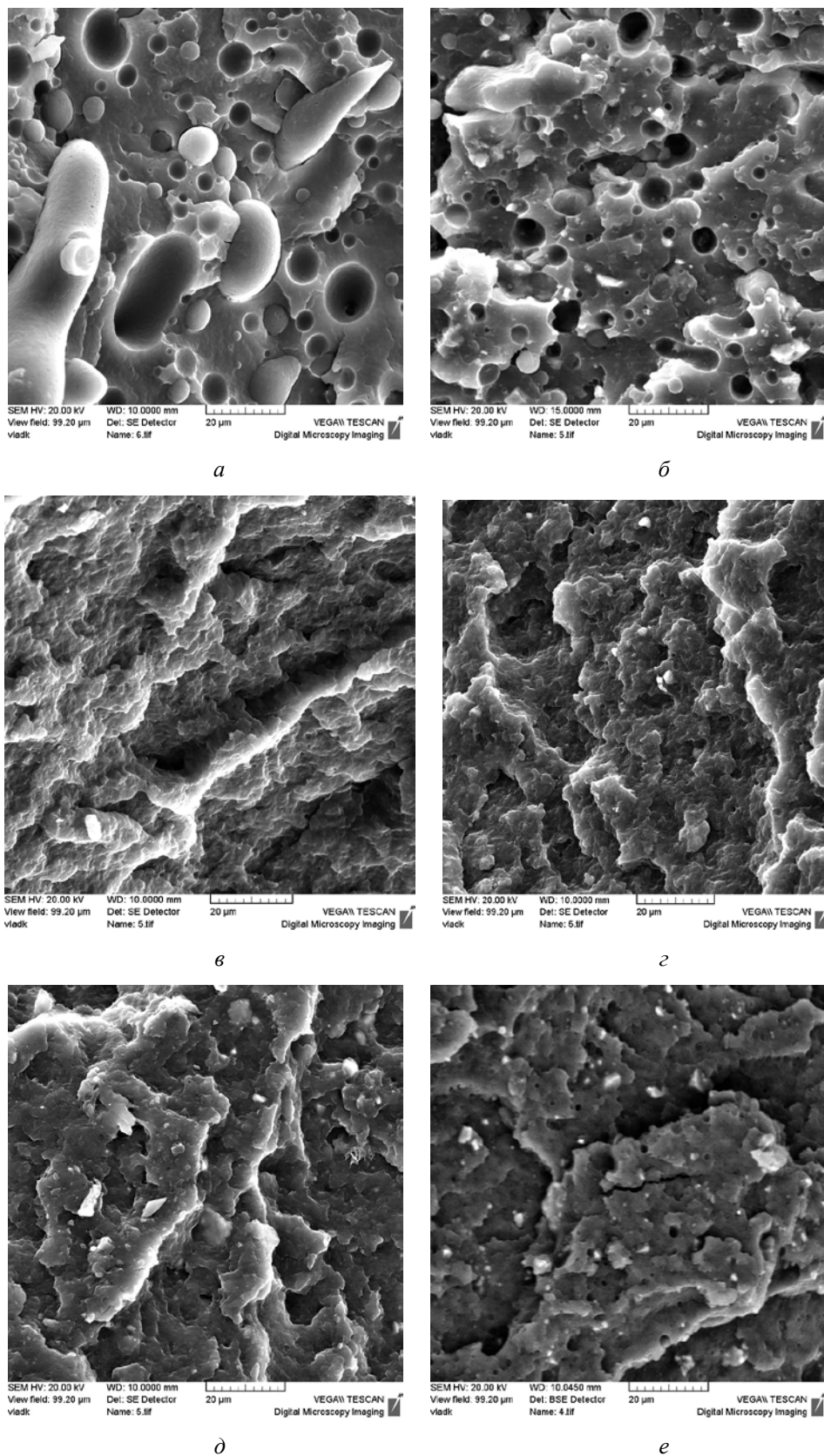


Рисунок 3 — СЭМ фотографии поверхностей сколов в жидком азоте полиамидных смесей: *a* — ПА6/[ПП] — 30 мас.%; *б* — ПА6/[СЭБС-И] — 30 мас.%; *в* — ПА6/[ПП-п-ТЭДК] — 30 мас.%; *г* — ПА6/[ПП/[СЭБС-И] — 25 мас.%-п-ТЭДК] — 30 мас.%; *д* — ПА6/[ПП/СЭБС-И] — 50%-п-ТЭДК] — 30 мас.%; *е* — ПА6/[ПП/[СЭБС-И] — 75%-п-ТЭДК] — 30 мас.%

Figure 3 — SEM photographs of cleaved surfaces in liquid N₂ of polyamide mixtures: *a* — PA6/[PP] — 30 wt.%; *б* — PA6/[SEBS-II] — 30 wt.%; *в* — PA6/[PP-g-TEDA] — 30 wt.%; *г* — PA6/[PP/[SEBS-II] — 25 wt.%-g-TEDA] — 30 wt.%; *д* — PA6/[PP/[SEBS-II] — 50 wt.%-g-TEDA] — 30 wt.%; *е* — PA6/[PP/[SEBS-II] — 75 wt.%-g-TEDA] — 30 wt.%

Концентрационные зависимости $ПТР$ от содержания СЭБС в (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК имеют выраженный экстремальный с максимумом характер. Максимальные значения $ПТР$ наблюдаются в концентрационном интервале СЭБС от 25 мас.% до 50 мас.%. Это является следствием того, что при функционализации ПП/СЭБС одновременно протекают два конкурирующих побочных процесса — сшивание и деструкция макромолекул.

Установлено, что кристаллизация ПП в смеси (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК затруднена, т. к. для кристаллизации из расплава требуется его переохлаждение до более низкой температуры.

Увеличение содержания СЭБС приводит к снижению значений прочностных характеристик (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК при одновременном росте деформационной стойкости материалов.

Функционализированные ПП/СЭБС смеси являются более эффективными модификаторами ПА6 по сравнению с ПП, СЭБС или ПП-п-ТЭДК. Введение (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК в ПА6 позволяет получать смесевые композиты с улучшенным комплексом показателей свойств – повышенной ударной вязкостью, морозостойкостью, эластичностью, а также прочностными характеристиками.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № Т18А3-001).

Обозначения

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; ЛПЭНП — линейный полиэтилен низкой плотности; ПА 6 — полиамид 6; ПО — полиолефин; ПП — полипропилен; ПП-п-ТЭДК — ПП с привитой ТЭДК; (ПП/СЭБС)-п-ТЭДК — смесь ПП и СЭБС с привитой ТЭДК; ПС — полистирол; $ПТР$, г/10 мин — показатель текучести расплава; ПЭТ — полиэтилентерефталата; РЭ — реакционная экструзия; СБС — трехблочный сополимер стирол-бутадиен-стирол; СЕБС — трехблочный сополимер стирол-этилен-бутилен-стирол; СЭБС-п-ТЭДК — СЭБС с привитой ТЭДК; ТЭДК — транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота; ТЭП — термоэластопласты; $a_{он}$, $a_{пл}$, кДж/м² — ударная вязкость по Шарпи на образцах с острым и прямоугольным надрезами соответственно; $T_{пл}$, $T_{кр}$, °С — температуры плавления и кристаллизации соответственно; α , % — показатель эффективности прививки; $\Delta H_{пл}$, Дж/г — теплота плавления и кристаллизации; ε_p , % — относительное удлинение при разрыве; σ_m , МПа — предел текучести при растяжении; σ_p , МПа — прочность при растяжении.

Литература

1. Karger-Kocsis J. Polypropylene. Dordrecht: Kluwer academic publishers, 1999. 968 p.
2. Уайт Дж., Чой Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. под ред. Е.С. Цобкалло. СПб: Про-

фессия, 2006. 256 с.

3. Bravaya N. M., Nedorezova P. M., Tsvetkova V. I. Controlled synthesis of stereoblock polypropylene. New trends in the development of elastomers // Russ. Chem. Rev., 2002, vol. 71, no. 1, pp. 49–70.
4. Pracella M., Chionna D., Pawlak A. and Galeski A. Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate-modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers // Journal of Applied Polymer Science, 2005, vol. 98, no. 5, pp. 2201–2211.
5. Hietaoja P. Compatibilization of PP/PBT and PP/PA6 blends with a new oxazoline-functionalized polypropylene // Polymer Bulletin, 1996, vol. 37, no. 3, pp. 353–359.
6. Utracki L. A., Sammut P. Flow of immiscible blends: Compatibilized polyamide/ polypropylene // 33rd IUPAC Int. Symp. Macromol., Montreal, July 8–13, 1990. Montreal: Book Abstr., 1990. 57 p.
7. Holsti-Miettinen R. M., Seppälä J., Ikkala O. T. Effects of Compatibilizers on the properties of polyamide/polypropylene blends // Polymer Engineering and Science, 1992, vol. 32, no. 13, pp. 868–877.
8. Песецкий С. С., Богославский А. А. Смесевые полиамидные композиции и технологии их получения (обзор) // Материалы. Технологии. Инструменты. 1999. № 2. С. 27–38.
9. Ивановков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. М.; Л.: Химия, 1974. 272 с.
10. Полимерные смеси: в 2 т. / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981.
11. Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирк Р. П. Термоэластопласты. Санкт-Петербург: Профессия, 2011. 720 с.
12. Abreu F. O. M. S., Forte M. M. C., Liberman S. A. SBS and SEBS Block Copolymers as Impact Modifiers for Polypropylene Compounds // Journal of Applied Polymer Science, 2005, vol. 95, pp. 254–263.
13. Heino M., Kirjava J., Hietaoja P. and Seppala J. A. Compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends with styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) block copolymers // Journal of Applied Polymer Science, 1997, vol. 65, pp. 241–249.
14. Mike Chung T. C. Functionalization of Polyolefins. San Diego: Academic press, 2002. 274 p.
15. Jois Y. H. R., Harrison J. B., Rev J. M. S. Modification of polyolefins: an overview // Macromol. Chem. Phys., 1996, vol. 36, no. 3, pp. 433–455.
16. Песецкий С. С., Макаренко О. А., Кривогуз Ю. М. Функционализация полипропилена прививкой полярных мономеров (обзор) // Материалы. Технологии. Инструменты. 2012. Т. 17, № 2. С. 25–48.
17. Chung-Jen W., Chuh-Yung C., Eamor W. and Kuo J-F. A kinetic study on grafting of MA onto a thermoplastic elastomer // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 1993, vol. 31, pp. 3405–3415.
18. Yin L., Liu Y., Ke Z., Yin J. Preparation of a blocked isocyanate compound and its grafting onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer // European Polymer Journal, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 191–198.
19. Passaglia E., Ghetti S., Picchioni F., Ruggeri G. Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS) // Polymer, 2000, vol. 41, pp. 4389–4400.
20. Кривогуз Ю. М. Функционализация смесей СЭБС/ЛПЭНП в расплаве и их применение для модифицирования ПА6 // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 2. С. 54–61.
21. Jang B. Z., Uhlmann D. R., Vander Sande J. B. Crystalline Morphology of Polypropylene and Rubber-Modified Polypropylene // Journal of Applied Polymer Science, 1984, vol. 29, pp. 4377–4393.

References

1. Karger-Kocsis J. Polypropylene. Dordrecht: Kluwer academic publishers, 1999. 968 p.
2. Uayt Dzh., Choy D. Polietilen, polipropilen i drugie poliolefiny [Polyethylene, polypropylene and other polyolefins]. Saint-Petersburg: Professiya Publ., 2006. 256 p.
3. Bravaya N. M., Nedorezova P. M., Tsvetkova V. I. Controlled synthesis of stereoblock polypropylene. New trends in the development of elastomers. Russ. Chem. Rev., 2002, vol. 71, no. 1, pp. 49–70.

4. Pracella M., Chionna D., Pawlak A. and Galeski A. Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate-modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, no. 5, pp. 2201–2211.
5. Hietaja P. Compatibilization of PP/PBT and PP/PA6 blends with a new oxazoline-functionalized polypropylene. *Polymer Bulletin*, 1996, vol. 37, no. 3, pp. 353–359.
6. Utracki L. A., Sammut P. Flow of immiscible blends: Compatibilized polyamide/ polypropylene. *33rd IUPAC Int. Symp. Macromol.* Montreal: Book Abstr., 1990. 57 p.
7. Holsti-Miettinen R. M., Seppälä J., Ikkala O. T. Effects of Compatibilizers on the properties of polyamide/polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science*, 1992, vol. 32, no. 13, pp. 868–877.
8. Pesetskiy C. C., Bogoslavskiy A. A. Smesevyje poliamidnye kompozitsii i tekhnologii ikh polucheniya (obzor) [Blended polyamide compositions and technologies for their production (review)]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 1999, no. 2, pp. 27–38.
9. Ivanyukov D. V., Fridman M. L. *Polipropilen* [Polypropylene]. Moscow; Leningrad: Khimiya Publ., 1974. 272 p.
10. *Polimernye smesi* [Polymer blends]. Eds. D. Pol, S. N'yumen. Moscow: Mir Publ., 1981.
11. Kholden D., Krikhel'dorf Kh. R., Kuirk R. P. *Termoelastoplasty* [Thermoelastoplasts]. Saint-Petersburg: Professiya Publ., 2011. 720 p.
12. Abreu F. O. M. S., Forte M. M. C., Liberman S. A. SBS and SEBS Block Copolymers as Impact Modifiers for Polypropylene Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 95, pp. 254–263.
13. Heino M., Kirjava J., Hietaja P. and Seppala J. A. Compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends with styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 65, pp. 241–249.
14. Mike Chung T. C. *Functionalization of Polyolefins*. San Diego: Academic press, 2002. 274 p.
15. Jois Y. H. R., Harrison J. B., Rev J. M. S. Modification of polyolefins: an overview. *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, vol. 36, no. 3, pp. 433–455.
16. Pesetskii S. S., Makarenko O. A., Krivoguz Yu. M. Funktsionalizatsiya polipropilena privivkoy polyarnykh monomerov (obzor) [Functionalization of polypropylene by grafting of polar monomers (review)]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2012, vol. 17, no. 2, pp. 25–48.
17. Chung-Jen W., Chuh-Yung C., Eamor W. and Kuo J-F. A kinetic study on grafting of MA onto a thermoplastic elastomer. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1993, vol. 31, pp. 3405–3415.
18. Yin L., Liu Y., Ke Z., Yin J. Preparation of a blocked isocyanate compound and its grafting onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer. *European Polymer Journal*, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 191–198.
19. Passaglia E., Ghetti S., Picchioni F., Ruggeri G. Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS). *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 4389–4400.
20. Krivoguz Yu. M. Funktsionalizatsiya smesey SEBS/LPENP v rasplave i ikh primenenie dlya modifitsirovaniya PA6 [Functionalization of SEBS / LLDPE mixtures in the melt and their application for modification of PA6]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2016, vol. 2, no. 2, pp. 54–61.
21. Jang B. Z., Uhlmann D. R., Vander Sande J. B. Crystalline Morphology of Polypropylene and Rubber-Modified Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, vol. 29, pp. 4377–4393.

Поступила в редакцию 16.11.2019

© Ю. М. Кривогуз, 2019