

УДК 691.175.2:630.3

## **ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6 И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

**Ю. М. КРИВОГУЗ, С. С. ПЕСЕЦКИЙ**

*Государственное научное учреждение  
«Институт механики металлополимерных систем  
имени В. А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель*

*Изучена возможность получения полимер-полимерных композиций полиамида 6 (ПА6) с функционализированной смесью полибутена (ПБ) и сополимера этилена с октеном (СЭО), а также проанализированы особенности структуры и свойств полученных материалов. Показано, что функционализированные смеси ПБ/СЭО (ф(ПБ/СЭО)) по своим модифицирующим свойствам превосходят исходные и функционализированные ПБ и СЭО. При использовании в качестве модификаторов ф(ПБ/СЭО) микроструктура и степень гетерогенности в ПА6 композициях достигают такого уровня, при котором возможно получать смесевые полимер-полимерные композиции с улучшенным комплексом свойств: с повышенной ударной вязкостью, которая достигает 45–60 кДж/м<sup>2</sup>, и деформационно-прочностными характеристиками, близкими к исходному ПА6. Полученные результаты следует учитывать при разработке реальных материалов технического назначения с улучшенными свойствами на базе ПА6 и функционализированных полиолефинов.*

**Ключевые слова:** полимер-полимерный композит, полиамид 6, функционализированная смесь полиолефинов, структура, свойства.

## **STRUCTURAL AND PROPERTY FEATURES OF POLYMER COMPOSITIONS BASED ON POLYAMIDE 6 AND POLYOLEFIN FUNCTIONALIZED MIXTURES**

**Y. M. KRIVOGUZ, S. S. PESETSKY**

*State Research Institution “V. A. Bely Metal-Polymer  
Research Institute of NAS of Belarus”, Gomel*

*The possibility of obtaining polyamide 6 (PA6) polymer-polymer compositions with a functionalized mixture of polybutene (PB) and octene ethylene copolymer (OEC) has been studied. Structural and property features of the obtained materials have been analyzed. It has been shown that concerning the modifying properties functionalized PB/OEC mixtures (f(PB/OEC)) are superior to the initial and functionalized PB and OEC. When using f(PB/OEC) as modifiers, the microstructure and heterogeneity degree in PA6 compositions reach a level at which it is possible to obtain mixed polymer-polymer compositions with an improved set of properties such as increased impact strength that reaches 45–60 kJ/m<sup>2</sup>, and deformation-strength characteristics close to the initial PA6. The results should be taken into account when developing real technical materials with improved properties based on PA6 and functionalized polyolefins.*

**Keywords:** polymer-polymer composite, polyamide 6, functionalized mixture of polyolefins, structure, properties.

### **Введение**

Современный период развития полимерного материаловедения характеризуется повышенным научным и коммерческим интересом к смесевым материалам на основе полиамида 6 (ПА6) вследствие практически неограниченных возможностей быстрого и эко-

номически выгодного расширения их ассортимента под конкретное применение [1]–[5]. Среди разнообразных ПА6 смесей наиболее важная роль принадлежит смесям ПА6 с полиолефинами (ПО). Эти смеси характеризуются рядом преимуществ по сравнению с гомополимерами. В частности, в отличие от ПО они обладают высокой стойкостью к нефтепродуктам и истиранию, а по сравнению с ПА6 – пониженным водопоглощением, повышенными морозостойкостью и стойкостью к ударным нагрузкам. Кроме того, за счет применения ПО компонентов с изменяющейся вязкостью расплава представляется возможным управлять технологическими свойствами смесей, их деформационно-прочностными характеристиками [2]–[5].

Модифицирующий эффект при совмещении с ПА6 значительно усиливается благодаря функционализации ПО путем прививки к их макромолекулам активных функциональных групп, которые способны к физико-химическому взаимодействию с функциональными группами ПА6 и формированию прочных связей на границе раздела фаз [6]. Образование прочных связей функционализированных ПО (фПО) с ПА6 предотвращает их расслоение и обеспечивает устойчивую морфологию, в результате чего существенно возрастают ударная вязкость, в том числе при отрицательной температуре, и способность к деформациям. Полученные изделия из смесевых композитов ПА6/фПО более надежны в эксплуатации.

Анализ опубликованных работ позволил выяснить, что наиболее активно изучаются наиболее простые системы, к которым следует отнести, например, смеси ПА6 с функционализированными гомополиолефинами [7]–[9]. В частности, установлено, что в смесях ПА6/фПО межфазные взаимодействия, влияющие на комплекс потребительских свойств, определяются тонкими химическими и физико-химическими превращениями, протекающими в межфазных слоях, ход которых зависит от состава фПО, типа матрицы, условий компаундирования, включая аппаратное оформление процесса [10].

Постоянно возрастающие требования со стороны производителей и потребителей стимулируют поиск новых подходов и приемов по совершенствованию ПА6/фПО смесей. Как показано в ряде работ [10]–[12], весьма перспективно для совмещения с ПА6 применять в качестве фПО специально функционализированные многокомпонентные модификаторы на базе смесей ПО с сополимерами на основе этилена и высших олефинов [10]–[11]. Анализу специфики межфазных явлений в подобных композитах, особенностей их структуры и свойств посвящены лишь единичные работы, что ограничивает перспективы их практического использования. Применение функционализированных многокомпонентных систем для создания технически ценных материалов на базе ПА6 может сильно повлиять как на микроструктуру полимер-полимерного композита, так и на его механические и другие свойства.

В связи с этим накопление экспериментальных данных, связанных с анализом влияния добавки функционализированных смесей ПО к ПА6 на его структуру и свойства, представляет большой научный и практический интерес.

Целью настоящей работы является изучение возможности получения композиций ПА6 с функционализированной смесью полибутена (ПБ) и сополимера этилена с октеном (СЭО), а также анализ их особенностей структуры и свойств.

### **Материалы и методы исследований**

В качестве базовых полимеров использовали ПА6 (марка – полиамид 6 для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, производства ОАО «Гродно Азот», ТУ РБ 500048054.037–2002), ПБ (марка – Toppyl PB 0110M производства фирмы «LyondellBasell» (Швейцария) и СЭО (марка – Engage 8452 с содержанием октена-1 35 мас. %) производства фирмы «DOW» (США). Для модифицирования ПА6 приме-

няли как исходные ПБ и СЭО, так и функционализированные ПБ (фПБ), СЭО (фСЭО) и их смеси (ф(ПБ/СЭО)).

Функционализацию (прививку –COOH групп к ПО) осуществляли в двухшнековом экструдере TSSK 35/40, шнеки которого снабжены специальными смесительными элементами ( $D = 35$  мм;  $L/D = 40$ ; количество независимых секций нагрева материального цилиндра – 10). Общий вид шнеков и схема расположения их отдельных секций № 1–10 подробно описаны в работе [13]. Температуру в зонах реакции принимали равной 220 °С. Концентрация прививаемого мономера и инициатора во всех экспериментах была постоянной. Соотношение полимерных компонентов в смеси ПБ/СЭО варьировало от 25 до 75 мас. %. Свойства и обозначения базовых компонентов и функционализированных продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Показатели свойств полимерных компонентов, используемых в экспериментах

Материал	ПТР, г/10 мин	$\alpha_{[-COOH]}$ , %	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$a_{ш}$ , кДж/м <sup>2</sup>	
						ОН	ПН
ПА6	8,4	–	59,8	65,6	314,0	8,7	3,4
ПБ	0,63	–	–	35,8	20,0	32,7	–
СЭО	4,0	–	–	9,8	456,0	–	–
фПБ	23,8	23,7	6,2	35,7	396,0	31,0	–
фСЭО	2,7	52,7	–	8,5	632,0	–	–
ф(ПБ/СЭО-25)	16,7	38,4	–	14,2	82,0	–	–
ф(ПБ/СЭО-50)	12,8	41,5	–	14,6	324,0	–	–
ф(ПБ/СЭО-75)	3,7	37,5	–	8,5	300,0	–	–

*Примечание.* ПТР для ПА6 определяли при  $T = 250$  °С и  $P = 21,6$  Н; для остальных материалов – при  $T = 190$  °С и  $P = 21,6$  Н; в смеси ПБ/СЭО цифры -25; -50; -75 обозначают концентрацию СЭО;  $\alpha_{[-COOH]}$  – эффективность прививки карбоксильных групп;  $\sigma_T$ ,  $\sigma_p$ ,  $\epsilon_p$  – предел текучести, прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, соответственно;  $a_{ш}$  – ударная вязкость по Шарпи; ОН, ОП – острый и прямоугольный надрезы, соответственно.

Для получения ПА6 смесевых композитов также использовали экструдер TSSK-35/40. Температуру в основных смесительных секциях принимали равной 250 °С. Гранулят ПА6 перед компаундированием высушивали до остаточной влажности  $\leq 0,15$  %. Концентрация модифицирующего компонента во всех полиамидных смесях была постоянной и составляла 28 мас. %.

Реологическое поведение расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям показателя текучести расплава (ПТР), определяемого на приборе 5MPCA фирмы «RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd» (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при температуре 250 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра – 2,095 мм; длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора – 4 мин).

Испытания методом растяжения проводили на универсальной машине «Instron 5567» при скорости нагружения 50 мм/мин. Образцы представляли собой лопатки с размером рабочей части  $45 \times 5 \times 2$  мм в соответствии с ГОСТ 11260–2017.

Для испытаний методом ударного разрушения по Шарпи (ГОСТ 4647–2015) использовали бруски размером  $80 \times 10 \times 4$  мм с нанесенными на них острым и прямоугольным надрезами. Испытания проводили на маятниковом копре PIT550J (фирма «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 и их обсуждение

В табл. 2 представлены данные о механических, ударопрочных и реологических свойствах исследуемых материалов. Уровень значений приведенных показателей свойств зависит от состава материалов.

Таблица 2

Показатели свойств исследованных ПА6 композитов

Состав	$\sigma_{т}$ , МПа	$\sigma_{р}$ , МПа	$\varepsilon_{р}$ , %	$a_{ш}$ , кДж/м <sup>2</sup>		ПТР г/10 мин
				ОН	ПН	
ПА6/ПБ	40,8	24,2	38,0	13,3	14,0	8,5
ПА6/СЭО	43,6	34,4	127,0	27,0	38,0	7,9
ПА6/фПБ	44,5	57,0	282,5	31,8	50,5	3,8
ПА6/фСЭО	43,3	55,0	299,0	33,0	45,7	4,3
ПА6/ф(ПБ/СЭО-25)	45,0	63,0	360,6	32,8	50,2	4,7
ПА6/ф(ПБ/СЭО-50)	42,0	59,0	335,0	45,2	60,0	2,9
ПА6/ф(ПБ/СЭО-75)	40,0	56,0	329,4	45,0	56,5	1,9

*Примечание.*  $\sigma_{т}$ ,  $\sigma_{р}$ ,  $\varepsilon_{р}$  – соответственно, верхний предел текучести, прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, определенные при испытаниях лопаток методом растяжения;  $a_{ш}$  – ударная вязкость по Шарпи; ОН и ПН – соответственно, острый и прямоугольный надрезы; значения ПТР определены при  $P = 21,6$  Н и  $T = 250$  °С.

Введение исходных ПБ и СЭО в ПА6 не приводит к большому модифицирующему эффекту, поскольку ПА6 с данными полимерами не имеет термодинамического сродства. В связи с этим, как показано на рис. 1, а и в табл. 2, для смесей ПА6/ПБ и ПА6/СЭО характерно снижение деформационной способности, что особенно ярко выражено для ПА6/ПБ, и разрушение при существенно более низких значениях  $\sigma_{р}$  по сравнению с исходным ПА6.

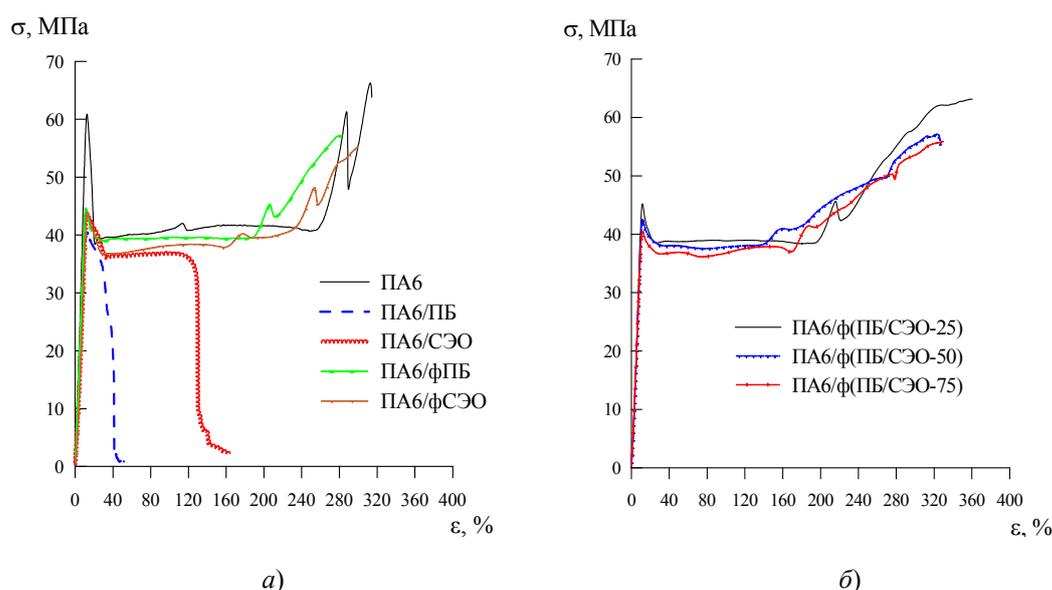


Рис. 1. Типичные деформационные кривые смесевых композиций ПА6 с исходными и функционализированными ПБ и СЭО (а), а также с ф(ПБ/СЭО) (б)

Применение для модифицирования ПА6 функционализированных ПБ и СЭО позволяет заметно повысить эластичность ПА6, что характеризуется ростом значений деформации при разрыве  $\epsilon_p$  (рис. 1, *a*, табл. 2). Хотя прочность при разрыве уменьшается по сравнению с ПА6, но ее значения сохраняются на достаточно высоком уровне (для ПА6/фПБ  $\sigma_p = 57,0$  МПа; для ПА6/фСЭО – 55,0 МПа), что позволяет отнести данные композиции к разряду конструкционным полимерных материалов. Добавки фПБ и фСЭО к ПА6 также способствуют росту его ударной прочности по сравнению с исходными ПБ и СЭО (табл. 1 и 2). Так, введение 28,0 мас. % фПБ и фСЭО повышает значения  $a_{ш}$  ПА6 в 3,7–15,0 раз и 3,8–13,4 раза, соответственно, тогда как добавки исходных ПБ и СЭО способны повысить  $a_{ш}$  ПА6 в 1,5–4,0 раз и 3–11 раз (табл. 1 и 2).

Это может быть объяснено тем, что при совмещении фПБ и фСЭО с ПА6 на границе раздела фаз могут реализоваться специфические взаимодействия, которые способствуют совместимости и росту ударной прочности ПА6 композитов. На это указывает снижение ПТР для ПА6/фПБ и ПА6/фСЭО смесей. Если для ПА6/ПБ и ПА6/СЭО композиций, в которых специфические взаимодействия отсутствуют, ПТР по своим значениям близок к ПТР исходного ПА6, то в случае ПА6/фПБ и ПА6/фСЭО смесей значения ПТР уменьшились почти в 2 раза (табл. 1 и 2).

Важно отметить, что по своему модифицирующему воздействию фПБ и фСЭО на ПА6 отличаются мало, несмотря на то, что концентрация привитых карбоксильных групп выше у фСЭО, чем у фПБ. Небольшие различия можно заметить лишь в том, что ПА6/фПБ обладают несколько большей прочностью, а для ПА6/фСЭО смесей характерна большая деформационная способность (рис. 1, *a*, табл. 2).

Сравнительный анализ свойств ПА6 композиций, в которых в качестве модификатора выступали функционализированные смеси ПБ/СЭО, показал, что по совокупности характеристик они выгодно отличаются от композитов, модифицированных фПБ или фСЭО. Так, совмещение ПА6 с ф(ПБ/СЭО) смесью, содержащей ПБ в диапазоне концентраций от 75 до 50 мас. %, позволяет получать смесевые полимер-полимерные композиции, значения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  которых приближаются к исходному ПА6, а ударная вязкость выше в 5,2–17,6 раз (рис. 1, *b*, табл. 2). В случае преобладания фазы СЭО в ф(ПБ/СЭО) ПА6 композиции, несмотря на незначительное снижение деформационно-прочностных свойств, приобретают такие высокие значения ударной вязкости (45–60 кДж/м<sup>2</sup>), что их можно отнести к классу ударопрочных и сверхударопрочных материалов (табл. 2). Важно отметить, что при использовании ф(ПБ/СЭО) ударная вязкость становится менее чувствительна к параметрам надреза по сравнению с исходными и функционализированными ПБ и СЭО. Поэтому композиты ПА6 с ф(ПБ/СЭО) способны выдерживать высокие ударные нагрузки, невзирая на присутствие на их поверхности различных дефектов.

На примере смесей ПА6 с ПБ, фПБ и ф(ПБ/СЭО-50) проанализирована их фазовая морфология. СЭМ-микрофотографии поверхности низкотемпературных сколов данных ПА6 смесей представлены на рис. 2.

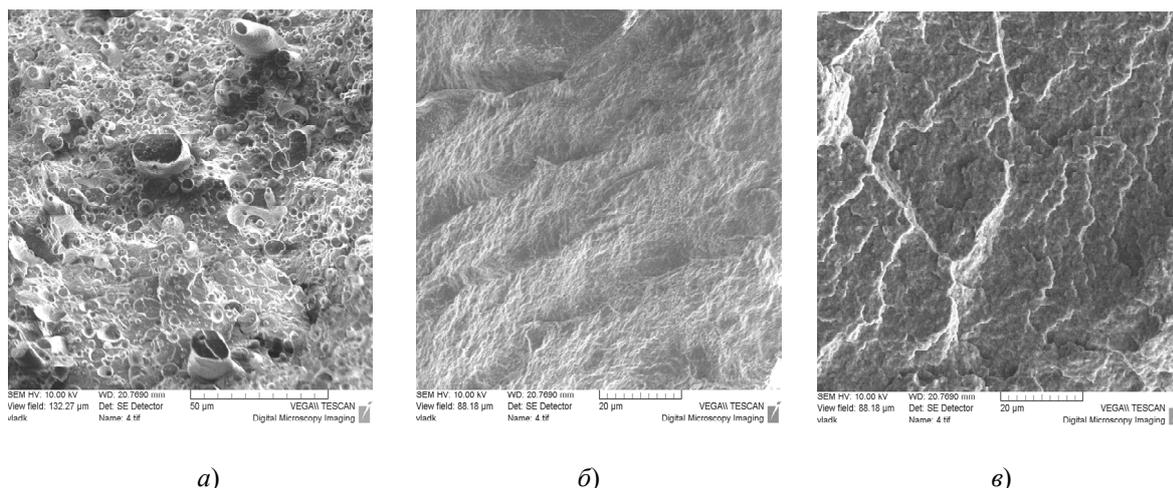


Рис. 2. СЭМ-изображения сколов в жидком азоте образцов смесевых композитов:  
 а – ПА6/ПБ; б – ПА6/фПБ; в – ПА6/ф(ПБ/СЭО-50)

Видно, что смешение ПА6 с ПБ приводит к образованию выраженной двухфазной системы. В этих композитах ПБ фаза агрегирована в относительно крупные (5–8 мкм) сферические образования, которые слабо связаны с матричным ПА6 (рис. 2, а).

Существенные изменения в морфологии смесевой системы происходят при смешении ПА6 с фПБ и ф(ПБ/СЭО-50). За счет интенсификации межфазной адгезии в этих композитах отдельные частицы становятся трудноразличимыми (рис. 2, б, в). С уменьшением размера частиц модификаторов и увеличением их удельной площади удастся в полной мере реализовать их модифицирующий эффект.

При использовании в качестве модификаторов функционализированных смесей ф(ПБ/СЭО), видимо, микроструктура и степень гетерогенности ПА6 композиций достигают такого уровня, при котором возможно получать материалы с оптимальным комплексом деформационно-прочностных, ударопрочных, реологических и других свойств.

Таким образом, подход, основанный на использовании в качестве модификаторов ПА6 функционализированной смеси ПБ/СЭО, следует считать эффективным на пути расширения номенклатуры полимер-полимерных композитов и улучшения их свойств.

### Заключение

Изучена возможность применения для модифицирования ПА6 функционализированной смеси ПБ/СЭО, а также проанализированы особенности структуры и свойств полученных полимер-полимерных композитов.

Показано, что ф(ПБ/СЭО) по своим модифицирующим свойствам превосходят фПБ и фСЭО. Модифицирующее действие ф(ПБ/СЭО) смесей зависит от их фазового состава. Так, совмещение ПА6 с ф(ПБ/СЭО) смесью, которая содержит ПБ в диапазоне концентраций от 75 до 50 мас. %, позволяет получать полимер-полимерные композиции, значения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  которых приближаются к исходному ПА6, а ударная вязкость выше в 5,2–17,6 раз. В случае преобладания фазы СЭО в ф(ПБ/СЭО) ПА6 композиции, несмотря на незначительное снижение деформационно-прочностных свойств, приобретают такие высокие значения ударной вязкости (45–56,5 кДж/м<sup>2</sup>), что их можно отнести к классу ударопрочных и сверхударопрочных материалов.

Полученные результаты следует учитывать при разработке реальных технических материалов с улучшенными свойствами на базе ПА6 и функционализированных ПО.

## Литература

1. Utracki, L. A. History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From Perspective of the Patent Literature) / L. A. Utracki // Polym. Eng. Sci. – 1995. – Vol. 35, No. 2. – P. 352–417.
2. Jurkowski, B. Functionalized polyolefins and aliphatic polyamide blends: interphase interactions, rheology, and high elastic properties of melts / B. Jurkowski, S. S. Pesetskii // Polyolefin Blends ; ed. D. Nwabunma, T. Kyu. – New Jersey : Wiley and Sons Inc. Hoboken, 2008. – Ch.18. – P. 527–555.
3. Песецкий, С. С. Современные тенденции в области полиамидных и полиэфирных композиционных материалов / С. С. Песецкий, Ю. М. Плескачевский, А. А. Богославский // Проблемы соврем. материаловедения : тр. VII сессии Науч. совета по новым материалам / МААН, 2002. – Гомель, 2003. – С. 38–52.
4. Песецкий, С. С. Смесевые полиамидные композиции и технологии их получения : обзор / С. С. Песецкий, А. А. Богославский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 1999. – № 2. – С. 27–38.
5. Арцис, Е. С. Композиции полиолефинов и полиамидов в автомобилестроении / Е. С. Арцис, А. С. Лукин, В. Г. Седых // Автомобил. пром-сть. – 1997. – № 4. – С. 31–33.
6. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов / Э. Л. Калинин [и др.] // Полимер. материалы. – 2008. – № 3. – С. 4–14.
7. Sabu, T. Reactive compatibilization of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibiliser precursor EPM-g-MA / T. Sabu, G. Groeninckx // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – P. 5799–5819.
8. Kelar, K. B. Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6 / K. Kelar, B. Jurkowski // Polymer. – 2000. – Vol. 41, No. 3. – P. 1055–1062.
9. Oderkert, Y. Morphology development by reactive compatibilization and dynamic vulcanization of nylon 6/EPDM blends with a high rubber fraction / Y. Oderkert, G. Groeninckx // Polymer. – 2002. – Vol. 43, No. 8. – P. 2219–2228.
10. Песецкий, С. С. Смеси алифатических полиамидов с функционализированными полиолефинами: межфазные взаимодействия, особенности реологического поведения расплавов, структуры и механических свойств / С. С. Песецкий, Ю. М. Кривогуз // Докл. НАН Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 4. – С. 480–487.
11. Jurkowski, B. Functionalization Blends of Olefinic Polymer and Copolymer in Melt / B. Jurkowski, Y. M. Krivoguz, S. S. Pesetskii // Polyolefin Blends ; ed. D. Nwabunma, T. Kyu. – Hoboken : New Jersey Wiley and Sons Inc., 2008. – Ch. 10. – P. 269–304.
12. Кривогуз, Ю. М. Получение методом реакционной экструзии функционализированных смесей ПП/СЭБС и их применение для модифицирования ПА6 / Ю. М. Кривогуз // Полимер. материалы и технологии. – 2019. – Т. 5, № 4. – С. 78–86.
13. Krivoguz, Yu. M. Functionalization of polyolefin melts containing carbon nanotubes and properties of their blends with polyamide 6 / Yu. M. Krivoguz, O. A. Makarenko, S. S. Pesetskii // Journal of Polymer Engineering. – 2015. – Vol. 35, iss. 8. – P. 719–730.

Получено 11.05.2020 г.