

REGINA JEZIÓRSKA

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
e-mail: regina.jeziorska@ichp.pl

Reaktywna kompatybilizacja mieszanin elastomer estrowy/poliamid 6 polietylenem małej gęstości funkcjonalizowanym oksazoliną

REACTIVE COMPATIBILIZATION OF POLYESTER ELASTOMER/POLY-AMIDE 6 BLENDS WITH OXAZOLINE FUNCTIONALIZED LOW-DENSITY POLYETHYLENE

Summary — The effects of an addition of polyethylene functionalized with ricinol-2-oxazoline methyl maleate (PE-g-MRO), acting as compatibilizer, on the morphology, phase transitions and selected mechanical properties of the blends consisted of thermoplastic polyester elastomer/polyamide 6 (TPE-E/PA6) prepared by reactive extrusion were investigated. Thermodynamic parameters (glass transition temperature, temperature and enthalpy of crystallization and melting transitions of the blends versus their compositions) were determined using differential scanning calorimetry (DSC, Table 2, Figs. 1–3). Morphology of TPE-E/PE-g-MRO/PA6 blends has been characterized by scanning electron microscopy (SEM). Furthermore the static tensile and flexural properties as well as Charpy impact strength and heat distortion temperature (Table 4) were tested. It has been found that the blends investigated showed compatible heterogenic structure (Figs. 4, 5) formed during reactive extrusion as a result of the reactions of functional groups of TPE-E, PA 6 or PE-g-MRO. The structure stabilizes on the microphase level what let obtain high impact strength and excellent mechanical properties of the blends (Table 4, Fig. 6). SEM results are in agreement with DSC results as well as with the results of formic acid extraction (Table 3) and suggest the formation of new TPE-E-*block*-PA6 copolymers, increasing the interfacial interactions. The results confirm the effective action of PE-g-MRO as a compatibilizer for TPE-E/PA6 blends causing the improvement of majority of functional properties, mainly impact strength, of these blends.

Key words: thermoplastic polyester elastomer, polyamide 6, blends, low-density polyethylene functionalized with oxazoline, compatibilization, reactive extrusion, structure, thermal properties, mechanical properties.

Mieszanie w stanie stopionym polimerów jest jednym z najtańszych sposobów uzyskiwania materiałów polimerowych o nowych cechach użytkowych. Mechaniczne zdyspersgowanie jednego polimeru w drugim nie zapewnia jednak dobrych właściwości fizycznych i mechanicznych otrzymanych materiałów. Stabilność struktury fazowej stopionej mieszaniny w warunkach przetwórstwa uzyskuje się w wyniku tzw. kompatybilizacji, czyli powstawania odpowiednio silnych połączeń międzyfazowych. Jednym ze skuteczniejszych sposobów kompatybilizacji jest reakcja chemiczna między grupami funkcyjnymi polimerów wchodzących w skład mieszaniny [1–8].

W ostatnich latach przedmiotem szczególnego zainteresowania oraz intensywnie prowadzonych badań są mieszaniny termoplastyczny elastomer/plastomer [9, 10]. Termoplastyczne elastomery (TPE) należą do grupy elastomerów konstrukcyjnych. Ich zaletą są dobre właściwości mechaniczne, w szczególności udarność w szerokim zakresie temperatury obejmującym zwłaszcza niskie jej wartości. Wadą TPE jest stosunkowo wysoka cena.

Poliamidy zalicza się także do polimerów konstrukcyjnych i mają one duże znaczenie praktyczne. Zastosowanie poliamidów, głównie poliamidu 6 (PA6) jest jednak ograniczone ze względu na ich małą udarność w niskiej temperaturze oraz dużą chłonność wody, która

wywiera istotny wpływ na właściwości, a także na stabilność wymiarów wyrobów użytkowych [11–13].

W tej pracy zbadano wpływ polietylenu (PE) szczepionego metylomaleinianem rycynolo-2-oksazoliny (MRO) jako kompatybilizatora na morfologię, przemiany fazowe i właściwości mechaniczne mieszanin termoplastyczny elastomer estrowy/poliamid 6 (TPE-E/PA6); istotnym zamierzeniem było przy tym uzyskanie materiału o dużej udarności. Mieszaniny różniły się zawartością reaktywnego polietylenu funkcjonalizowanego grupami oksazolinowymi (PE-g-MRO) oraz zawartością TPE-E i PA6.

Układy TPE-E/PA6 powinny łączyć korzystne cechy polimerów składowych, obecność PE-g-MRO powodowała natomiast wywoływanie reakcji chemicznych prowadzących do powstania kopolimerów i/lub sieciowania w warunkach mieszania w stanie uplastycznionym w maszynie przetwórczej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

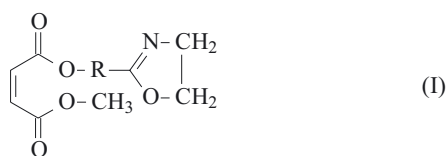
Materiały

Polietylen małej gęstości (PE-LD) „Malen E, FABS 23-D022” (PKN Orlen SA) — masowy wskaźnik szybkości płynięcia $MFR_{190^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}} = 2,1\text{ g}/10\text{ min}$, barwa naturalna.

Poliamid 6 (PA6) „Tarnamid T-27” — $MFR_{230^{\circ}\text{C}/0,32\text{ kg}} = 2,6\text{ g}/10\text{ min}$, Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA.

Termoplastyczny elastomer estrowy (TPE-E) „Elitel 4450” (Elana SA w Toruniu) — 50 % poli(oksytetrametylenu) (PTMO), $\overline{M}_w = 1000$.

Metylomaleinian rycynolo-2-oksazoliny (MRO) [wzór (I)], produkcja doświadczalna firmy Henkel —



gdzie: R =

ciemnobrązowa ciecz o temperaturze wrzenia $>250^{\circ}\text{C}/0,01\text{ kPa}$ i ciężarze cząsteczkowym 430.

T a b e l a 1. Czas połowicznego rozpadu nadtlenu dikumylu ($t_{1/2}$) w różnej temperaturze

T a b l e 1. Half life time of dicumyl peroxide ($t_{1/2}$) at various temperature

Temperatura, °C	115	135	180	190	200	210
$t_{1/2}$	10 h	1 h	50 s	22 s	10 s	5 s

Nadtlenek dikumylu (DCP) (Aldrich) — czas połowicznego rozpadu DCP w różnej temperaturze (według danych producenta) przedstawia tabela 1.

Otrzymywanie mieszanin

Mieszaniny TPE-E/PA6 otrzymywano metodą wytłaczania reaktywnego w pilotowej linii badawczo-doświadczalnej wyposażonej w dwuślimakową wytłaczarkę współbieżną ($D = 25\text{ mm}$, $L/D = 33$) firmy Berstorff. Proces prowadzono dwuetapowo.

Na pierwszym etapie (funkcjonalizacja polietylenu) PE-LD szczepiono MRO w obecności nadtlenu dikumylu [7, 14]. Wytłaczanie prowadzono w temp. 190°C , w ciągu 3 minut, w warunkach prędkości obrotowej ślimaków 80 obr./min. Ilości MRO i DCP oraz warunki prowadzenia procesu (temperatura, czas reakcji, szybkość obrotowa ślimaków) dobrano na podstawie wcześniejszych badań własnych [7, 14–17]. Tak funkcjonalizowany polietylen zawierał 0,9 % mas. MRO, a jego ciężar cząsteczkowy, oznaczony metodą chromatografii żelowej, \overline{M}_w wynosił 130 000.

Na drugim etapie TPE-E, PA6 oraz PE-g-MRO łączono w wybranych stosunkach masowych we wspomnianej już dwuślimakowej wytłaczarce współbieżnej. Podczas wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki. Wartość tej temperatury, zgodnie z wartościami podawanymi w literaturze [12, 13, 18] i wybranymi na podstawie badań własnych [16], mieściły się w przedziale od 230°C do 245°C . Szybkość obrotowa ślimaków była stała i dobierana tak, aby czas przebywania składników w układzie uplastyczniającym wytłaczarki wynosił 3 minuty. Stopiony produkt opuszczał wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową, a następnie chłodzono go, granulowano i wreszcie suszono w temp. 80°C w ciągu 8 h w suszarce z przepływem suchego powietrza.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań mechanicznych i mikroskopowych otrzymywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki „Arburg 420 M” typu „Allrounder 1000-250” zgodnie z wytycznymi PN-75/C-89013. Stosowano przy tym temperaturę dyszy o 5°C wyższą od temperatury topnienia danej mieszaniny (oznaczonej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej).

Metody badań

Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono w aparacie DSC-7 firmy Perkin-Elmer. Próbki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, w zakresie temperatury od -50°C do $+250^{\circ}\text{C}$. Temperaturę zeszklenia (T_g) odczytywano z wykresu w punkcie odpowiadającym połowie zmiany entalpii (ΔH_g) [19]. Temperaturę topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) przyjmowano na podstawie pomiaru temperatury położenia ekstremum piku odpowiadającego danej przemianie [20]. W pomiarach uzys-

kiwano też odpowiednie wartości zmian entalpii tych procesów (ΔH_m i ΔH_c).

Strukturę charakteryzowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego „JSM 6100” firmy JEOL. Badano przełomy próbek wykonane metodą udarową po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów preparowano złotem.

Ekstrakcję frakcji PA6 w mieszaninach TPE-E/PE-g-MRO/PA6 prowadzono w 85-proc. roztworze kwasu mrówkowego w temperaturze pokojowej. Po czasie, w ciągu którego całkowicie rozpuszcza się wzorcowa próbka PA6, roztwory sączono, a produkty ekstrakcji wytrącano z przesączu metanolem i następnie suszono. Metoda ta umożliwia selektywne wycinanie frakcji PA6 z jednoczesnym zachowaniem segmentów TPE-E/PE-g-MRO i TPE-E-blok-PA6.

Temperaturę ugięcia pod obciążeniem oznaczano wg normy PN-EN ISO 75-2:1998.

Pomiary twardości wykonano metodą Shore’a zgodnie z normą PN-EN ISO 868.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Struktura nadcząsteczkowa i budowa chemiczna

Przedstawione w tabeli 2 i na rysunkach 1–3 wyniki badań metodą DSC mieszanin TPE-E/PA6 w funkcji udziału masowego PE-g-MRO wskazują na ich heterogeniczną strukturę. Zaobserwowano występowanie trzech wartości temperatur topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) tych mieszanin związanych z topnieniem i krystalizacją obszarów TPE-E, PE-g-MRO i PA6. W całym dal-

T a b e l a 2. Właściwości cieplne mieszanin TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (drugi cykl ogrzewania)^{*)}
T a b l e 2. Thermal properties of TPE-E/PE-g-MRO/PA6 blends (second heat run)

Skład mieszaniny TPE-E/PE-g-MRO/PA6 % mas.	T_{m1} °C	ΔH_{m1} J/g	T_{c1} °C	ΔH_{c1} J/g	T_{m2} °C	ΔH_{m2} J/g	T_{c2} °C	ΔH_{c2} J/g	T_{m3} °C	ΔH_{m3} J/g	T_{c3} °C	ΔH_{c3} J/g	T_g °C	ΔH_g J/g
100/0/0	150	23,4	65	18,5	—	—	—	—	—	—	—	—	58 -62	3,9 0,28
50/15/35	151	8,1	—	—	112	157,4	—	—	214, 221	33,3	186 144	17,3 9,0	-64	0,35
50/25/25	153	10,2	108	9,4	112	117,9	99, 62	132,3	215, 221	50,7	187 142	41,3 7,2	-63	0,30
25/25/50	152	6,4	116	3,2	111	126,2	101, 61	111,5	190, 213, 221	59,9	185	62,7	-67	0,32
10/15/75	—	—	—	—	67, 112	127,6	101, 62	133,5	192, 217, 222	77,7	190 117	73,8 2,0	-70	0,32
0/100/0	—	—	—	—	113	130,9	64, 101	131,8	—	—	—	—	—	—
0/0/100	—	—	—	—	—	—	—	—	172, 214, 221	62,4	171	63,5	53	0,32

^{*)} Wytluszczony druk odpowiada głównemu efektowi; znaczenia wszystkich symboli patrz tekst.

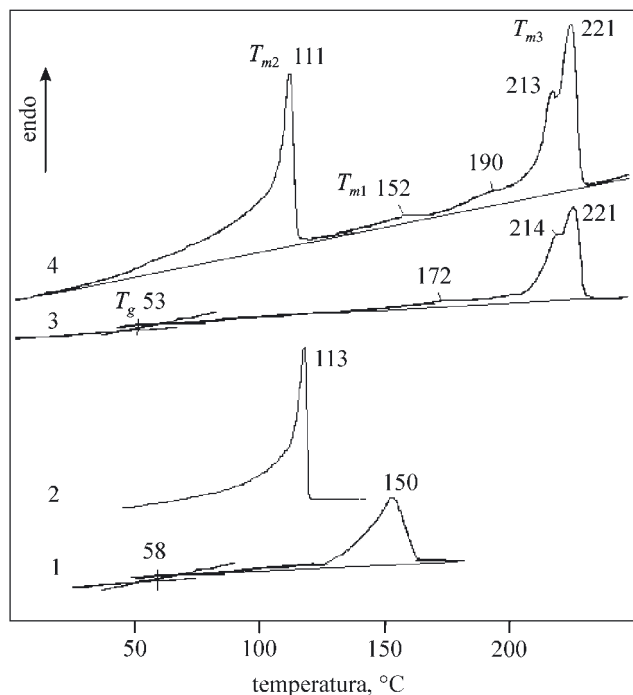
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) określano wg normy PN-EN ISO 1133:2002 (U) za pomocą plastometru typu II RT produkcji rosyjskiej.

Do badania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu (norma PN-EN ISO 527-2:1998) i zginaniu [norma PN-EN ISO 179-1:2002 (4)] stosowano maszynę wytrzymałościową „Instron 4505”. Pomiary naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w warunkach szybkości posuwu szczęk 5 mm/min.

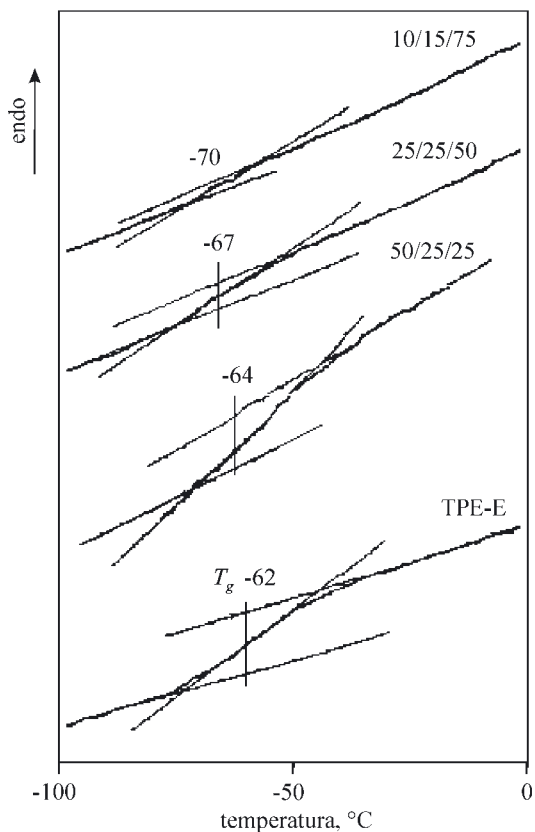
Udarność badano wg normy PN-EN ISO 179:1998 stosując aparat firmy Zwick.

szym tekście właściwości obszarów TPE-E, PE-g-MRO i PA6 określano odpowiednio indeksami dolnymi 1, 2 i 3.

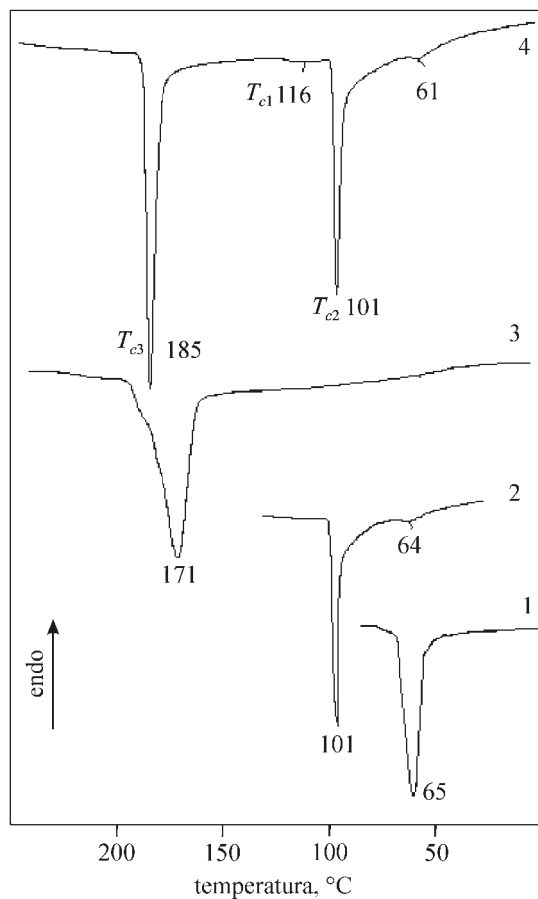
Z porównania przebiegu odpowiednich krzywych DSC można wnioskować, że na sumaryczny efekt energetyczny w obszarze T_{m2} składa się zarówno przemiana topnienia dotycząca fazy krystalicznej PE, jak i przemiana zeszklenia TPE-E i PA6. Natomiast w obszarze T_{m1} występują efekty endotermiczne wynikające z topnienia fazy TPE-E, a w obszarze T_{m3} z topnienia fazy poliamidowej. Temperatura T_{m1} obszarów TPE-E jest o 1–3 °C wyższa od temperatury topnienia samego TPE-E. Ental-



Rys. 1. Termogramy DSC TPE-E (1), PE-g-MRO (2), PA6 (3) oraz mieszaniny TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (25/25/50) (4) w obszarze temperatury 0—250 °C, drugi cykl ogrzewania
Fig. 1. DSC thermograms of TPE-E (1), PE-g-MRO (2), PA6 (3) and TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (25/25/50) blend (4) in temperature range 0—250 °C, second heat run



Rys. 3. Termogramy DSC TPE-E oraz mieszanin TPE-E/PE-g-MRO/PA6 w obszarze zeszklenia
Fig. 3. DSC thermograms of TPE-E and TPE-E/PE-g-MRO/PA6 blends in glass transition region



pia topnienia fazy elastomeru termoplastycznego (ΔH_{m1}) maleje z 23,4 J/g (czysty TPE-E) do 6,4 J/g w zależności od składu mieszaniny. Świadczy to o znacznym zmniejszeniu stopnia krystaliczności fazy TPE-E mieszanin i wskazuje na kompatybilizujący wpływ MRO. Podobny efekt zaobserwował Scaffaro [4] w odniesieniu do mieszanin PA/PE modyfikowanych kopolimerem etylen/kwas akrylowy (EAA) i bisoksazoliną.

Temperatura T_{m3} fazy PA6 w mieszaninach jest, praktycznie biorąc, taka sama jak temperatura topnienia PA6 (221 °C), natomiast wartość ΔH_{m3} obszarów PA6 w mieszaninach zawierających 25—75 % mas. PA6 zmienia się w zależności od składu. Entalpia topnienia PA6 w mieszaninie o największej zawartości poliamidu (75 % mas.) przybiera największą wartość (77,7 J/g), co świadczy o wzroście stopnia krystaliczności fazy poliamidowej tej mieszaniny.

Rys. 2. Termogramy DSC TPE-E (1), PE-g-MRO (2), PA6 (3) oraz mieszaniny TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (25/25/50) (4) w obszarze krystalizacji
Fig. 2. DSC thermograms of TPE-E (1), PE-g-MRO (2), PA6 (3) and TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (25/25/50) blend (4) in crystallization region

Potwierdzeniem heterogenicznej struktury mieszanin jest również wspomniana już obecność trzech wartości temperatury krystalizacji pochodzących od trzech różnych składników. Temperatura krystalizacji T_{c1} w mieszaninach rośnie z 65 °C (czysty TPE-E) do 116 °C w odniesieniu do mieszaniny o najmniejszej zawartości TPE-E (25 % mas.). Entalpia krystalizacji fazy TPE-E mieszanin (ΔH_{c1}) maleje wraz ze wzrostem zawartości PE-g-MRO i PA6. Temperatura krystalizacji T_{c3} obszarów PA6 w mieszaninach jest o 14–19 °C wyższa od temperatury krystalizacji charakteryzującej sam PA6 (171 °C), co świadczy o istotnym zwiększeniu zdolności do krystalizacji fazy poliamidowej. Z kolei wartości ΔH_{c3} w mieszaninach zawierających 25 i 35 % mas. poliamidu są mniejsze od entalpii krystalizacji samego PA6; wskazuje to na mniejszą zdolność do tej krystalizacji. Wzrost temperatury krystalizacji i zmniejszenie jej entalpii może świadczyć o przebiegu reakcji chemicznych na granicy faz i tworzeniu się kopolimerów blokowych TPE-E-blok-PA6. W kopolimerach tych bloki TPE-E i PA6 są połączone poprzez fragmenty funkcjonalizowanego PE.

Na termogramie mieszaniny zawierającej 10 % mas. TPE-E (rys. 3) nie zarejestrowano pików odpowiadających temperaturze topnienia i krystalizacji fazy TPE-E. Jednocześnie znacznie wzrosła entalpia topnienia (ΔH_{m3}) i krystalizacji (ΔH_{c3}) fazy poliamidowej, co świadczy o wzroście stopnia krystaliczności fazy PA6 w tej mieszaninie. Efekt taki występuje w przypadku niewielkiej modyfikacji polimerów częściowo krystalicznych innym tworzywem polimerowym (ułatwienie dyfuzji, zmiany warunków zarodkowania). Podobne zjawisko zaobserwowano w odniesieniu do mieszanin poliamidu 6 i PE-g-MRO [15].

Temperatura zeszklenia niskotemperaturowego fazy TPE-E w mieszaninach (T'_g) maleje wraz ze zmniejszaniem udziału PE-g-MRO i PA6. Na termogramach mieszanin nie zaobserwowano występowania temperatury zeszklenia wysokotemperaturowego (T''_g) związanej z zeszkleniem obszarów TPE-E i PA6, które zachodzi w przedziale temperatury, gdzie niestety przebiegają również przejścia fazowe w polietylenie.

Przedstawione wyniki badań DSC świadczą o oddziaływaniach międzyfazowych grupy oksazolinowej szczepionej na PE oraz grup funkcyjnych PA6 i TPE-E jako rezultat wytłaczania reaktywnego.

Na podstawie określenia rozpuszczalności mieszanin TPE-E/PE-g-MRO/PA6 w kwasie mrówkowym w temperaturze pokojowej dokonano jakościowej oceny końcowej budowy kompozycji polimerowej (tabela 3). W przypadku mieszanin niereaktywnych, zawartość frakcji rozpuszczalnej w kwasie mrówkowym ściśle odpowiada ilości stosowanego PA6; świadczy to o niezachodzeniu reakcji chemicznej podczas wytłaczania. Natomiast w przypadku mieszanin reaktywnych zawartość ta w istotnym stopniu maleje, co potwierdza powstawanie kopolimerów TPE-E-blok-PA6. Fakt ten stanowi ko-

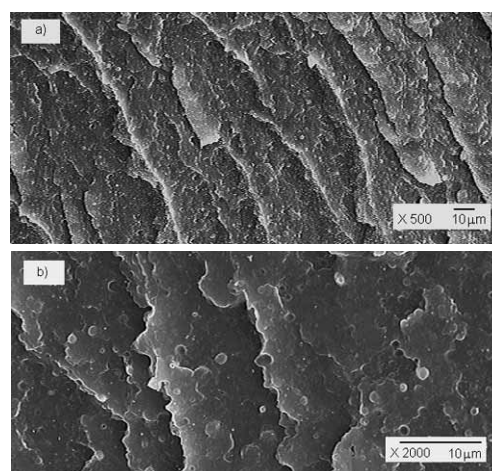
lejny dowód na występowanie podczas reaktywnego wytłaczania oddziaływań międzyfazowych (między składnikowych), które prowadzą do zmniejszenia ilości nieprzereagowanej frakcji PA6.

T a b e l a 3. Rozpuszczalność mieszanin TPE-E/PE-g-MRO/PA6 w kwasie mrówkowym

T a b l e 3. Solubility of TPE-E/PE-g-MRO/PA6 blends in formic acid

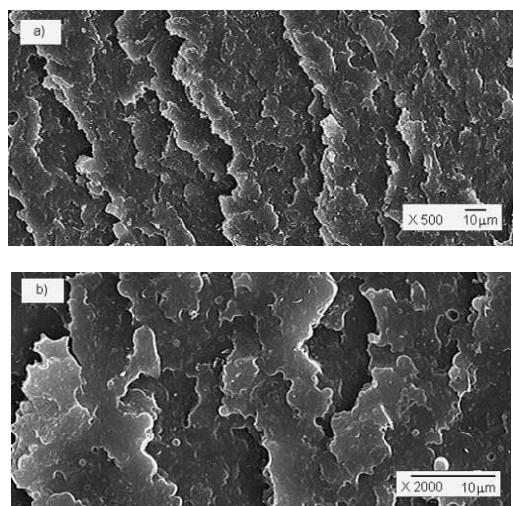
TPE-E/PE-g-MRO/PA6	Rozpuszczalność, % mas.
100/0/0	0
50/15/35	13
50/25/25	10
25/15/50	26
10/15/75	30
0/0/100	100

Na podstawie badań SEM zaobserwowano (rys. 4 i 5), że w matrycy polimerowej zdyspergowana jest — najczęściej w postaci regularnych mikrosfer średnicy 0,2–1,5 μm — faza PE-g-MRO. Mikrosfery te są dobrze związane z matrycą, gdyż większość z nich jest ukryta pod powierzchnią przełomu, co wskazuje na stabilność struktury i dobre powiązania międzyfazowe. Matryca polimerowa wykazuje makroskopową jednorodność, zatem składniki mieszanin są kompatybilne, a przełomy próbek „idą” głównie po matrycy i dlatego tylko niewielka ilość mikrosfer jest „odkryta” (kuliste wnęki lub odkryte mikrosfery). Struktura nadcząsteczkowa omawianych mieszanin jest typowa dla polimerów semikrystalicznych. W wyniku reaktywnego wytłaczania tworzą się kompatybilne struktury wielofazowe ustabilizowane na poziomie mikrofazowym, dzięki czemu uzyskuje się dużą udarność i właściwości elastotermo-



Rys. 4. Mikrofotografie SEM mieszaniny TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (50/15/35); powiększenie: (a) — 500×, (b) — 2000×

Fig. 4. SEM images of TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (50/15/35) blend; magnification: (a) 500 times, (b) 2000 times



Rys. 5. Mikrofotografie SEM mieszaniny TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (25/25/50); powiększenie: (a) — 500×, (b) — 2000×

Fig. 5. SEM images of TPE-E/PE-g-MRO/PA6 (25/25/50) blend; magnification: (a) 500 times, (b) 2000 times

plastyczne. Przedstawione w dalszym tekście wyniki badań właściwości mechanicznych (por. tabela 4) potwierdzają ten wniosek. Kopolimery TPE-E-blok-PA6 tworzące się w wyniku zachodzących w toku reaktywnego wytłaczania reakcji chemicznych spełniają rolę kompatybilizatorów.

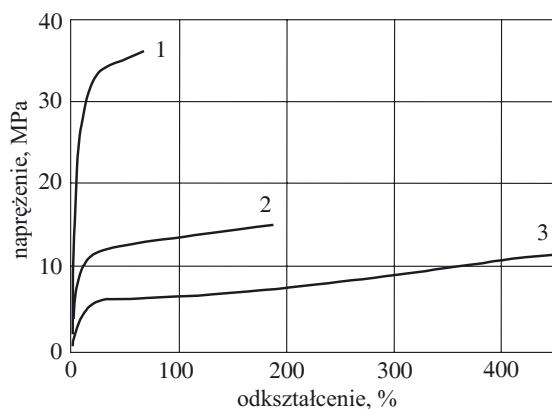
Właściwości mechaniczne i przetwórcze

Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że większość kształtek bez karbu nie pęka nawet w temp. -30 °C, a jednocześnie udarność kształtek z karbem w temperaturze pokojowej jest duża. W porównaniu

z udarnością PA6 udarność mieszanin znacznie rośnie. Wzrost ten jest prawdopodobnie spowodowany tworzeniem wiązań kowalencyjnych pomiędzy grupą oksazolinową PE-g-MRO i grupami karboksylowymi TPE-E oraz PA6.

Sztywność i pozostałe właściwości mechaniczne mieszanin TPE-E/PE-g-MRO/PA6 zmieniają się w szerokim zakresie w funkcji zawartości PE-g-MRO i polimerów składowych. Tak więc wraz ze wzrostem zawartości PE-g-MRO i PA6 w mieszaninach rośnie wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, moduł sprężystości przy zginaniu, twardość i temperatura ugięcia pod obciążeniem. Jednocześnie maleje wydłużenie przy zerwaniu i udarność.

Stwierdzono, że mieszaniny zawierające 25—50 % mas. PA6 zachowują właściwości elastyczne (np. rys. 6,



Rys. 6. Zależność naprężenia od odkształcenia mieszanin TPE-E/PE-g-MRO/PA6 10/15/75 (1) i 50/15/35 (2) oraz TPE-E (3)

Fig. 6. Stress-strain dependence of TPE-E/PE-g-MRO/PA6 blends: 10/15/75 (1), 50/15/35 (2) and of TPE-E (3)

T a b e l a 4. Właściwości mechaniczne oraz przetwórcze mieszanin TPE-E/PE-g-MRO/PA6 i składników wyjściowych (maksymalna zawartość wilgoci 0,2 %)

T a b l e 4. Mechanical and processing properties of TPE-E/PE-g-MRO/PA6 blends and initial components (maximal humidity content 0.2 %)

Właściwość, jednostka	TPE-E	PA6	Mieszanina TPE-E/PE-g-MRO/PA6			
			50/15/35	50/25/25	25/25/50	10/15/75
Granica plastyczności, MPa	—	78	16	17	33	46
Wydłużenie na granicy plastyczności, %	—	4	176	146	21	27
Naprężenie przy zerwaniu, MPa	12	50	15	16	38	42
Wydłużenie przy zerwaniu, %	464	50	185	163	214	63
Wytrzymałość na zginanie, MPa	2	82	7	11	33	55
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	63	2800	258	382	1135	1800
Udarność (Charpy) w temp. 23 °C, kJ/m ²	np ^{*)}	np	np	np	np	np
Udarność (Charpy) w temp. 30 °C, kJ/m ²	np	np	np	np	np	np
Udarność z karbem (Charpy) w temp. 23 °C, kJ/m ²	np	7	np	np	18	28
Udarność z karbem (Charpy) w temp. 30 °C, kJ/m ²	np	3	np	np	15	25
HDT A, °C	45 ^{**)}	60	35	37	51	56
Twardość Shore'a, °ShD	34	80	43	46	60	70
MFR, g/10 min (230 °C, 0,32 kg)	—	2,6	0,48	0,31	0,24	0,20

^{*)} Nie pęka w warunkach pomiaru. ^{**)} Pod obciążeniem 0,45 MPa.

krzywa 2) i dużą udarność elastomerów (kształtki nie pękają), lecz w porównaniu z TPE-E (krzywa 3) mają większą sztywność. W przypadku zawartości PA6 wynoszącej 75 % mas. (rys. 6, krzywa 1) zaobserwowano zmianę właściwości mechanicznych w kierunku termoplastów.

Wskaźnik szybkości płynięcia mieszanin jest znacznie mniejszy niż poliamidu i maleje w funkcji zwiększania udziału masowego zarówno PE-g-MRO, jak i poliamidu. Mniejsze wartości MFR mieszanin niż PA6 można wyjaśnić zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych lub wzrostem ciężaru cząsteczkowego na skutek rozgałęziania i/lub wydłużania łańcuchów; potwierdzają to wyniki badań rozpuszczalności frakcji poliamidowej w kwasie mrówkowym.

WNIOSKI

Na podstawie badań struktury i właściwości mieszanin TPE-E/PA6 wykazano, że oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy wprowadzonym jako kompatybilizator PE-g-MRO i polimerami z grupami funkcyjnymi (tu PA6 oraz TPE-E) prowadzą do utworzenia kompatybilnej struktury heterogenicznej, która stabilizuje się na poziomie mikrofazowym. Tworzące się w wyniku reaktywnego wytłaczania kopolimery TPE-blok-PA lokują się na granicy faz, co prowadzi do stworzenia odpowiednio silnych połączeń międzyfazowych i w efekcie do polepszenia większości właściwości użytkowych mieszanin TPE-E/PA6. PE-g-MRO jest więc ich skutecznym kompatybilizatorem.

W zależności od składu badanych układów można uzyskiwać produkty o oczekiwanych właściwościach charakterystycznych dla tworzyw termoplastycznych lub elastomerów konstrukcyjnych, w tym o dużej udarowości.

LITERATURA

1. Paul D. R., Newman S.: „Polymer Blends”, Academic Press, Nowy Jork 1979.

2. Xanthos M.: „Reactive Extrusion”, Oxford University Press, Nowy Jork 1992.
3. Chung T. C. M.: „Functionalization of Polyolefins”, Academic Press, San Diego, San Francisco, Nowy Jork, Boston, Londyn, Sydney, Tokio 2002.
4. Scaffaro R., La Mantia F. P., Canfora L., Polacco G., Filippi S., Magagnini P.: *Polymer* 2003, **44**, 6951.
5. Jeziórska R., Wielgosz Z.: *Przemysł Chemiczny* 2002, **81**, 785.
6. Jeziórska R.: *Polimery* 2002, **47**, 414.
7. Jeziórska R.: *Polimery* 2003, **48**, 130.
8. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 350.
9. Rzymiski W., Radusch H. J.: „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2004”, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2004, str. 39.
10. Rzymiski W., Radusch H. J.: *Polimery* 2002, **47**, 229.
11. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne. Przetwórstwo i właściwości”, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1993.
12. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne. Wprowadzenie do technologii i stosowania”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
13. Albrecht W., Chrzczonowicz S., Czternastek W., Włodarczyk M., Ziabicki A.: „Poliamidy”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.
14. *Pat. pol.* 183 390 (2001).
15. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 57.
16. Jeziórska R. i in.: „Wysokoudarowe tworzywa termoplastyczne otrzymane w procesie reaktywnego wytłaczania”, Sprawozdanie IChP nr 30/02, Warszawa 2002, str. 88.
17. Jeziórska R.: Materiały konferencyjne IUPAC World Polymer Congress MACRO 2004, Paryż 2004, plik pdf.
18. Saechtling H., Zebrowski W.: „Tworzywa sztuczne — Poradnik”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1978.
19. Cheng S. Z. D.: *J. Appl. Polym. Symp.* 1989, **43**, 315.
20. Wunderlich B., „Macromolecular Physics”, tom I, Academic Press INC, Nowy Jork — Londyn 1973, str. 401 — 404.