

УДК 678.746.222

*А.Б. Тарнавський, У.В. Хром'як, Р.Б. Веселівський***ЗМІНА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІАМІДІВ ПІД ВПЛИВОМ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ****Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів, Україна**

На основі температурно-модульованої диференційної скануючої калориметрії, термомеханічного та мікроскопічного аналізів встановлений вплив полі-N-вінілпіролідону (ПВП) на надмолекулярну структуру у сумішах ПА-6–ПВП та ПА-66/6–ПВП, розміри кристалітів, ступінь кристалічності матеріалів і температури фізичних переходів. Встановлена термодинамічна сумісність у в'язкотекучому стані між компонентами сумішей поліамід–ПВП: сумісність між ПА-6 та ПВП проявляється у вигляді одного ендопіка на кривих диференційної скануючої калориметрії, а для ПА-66/6 ендоефект є дещо розмитим. Це пояснюється наявністю у структурі ПА-66/6 ланок різної будови. Також збільшення вмісту ПВП у сумішах призводить до збільшення температур максимумів піків процесів топлення та кристалізації і розширення їх температурних і часових інтервалів. Термомеханічними дослідженнями встановлено, що у випадку сумішей ПА-6–ПВП їх температура топлення зростає, а у випадку сумішей ПА-66/6–ПВП – зменшується зі збільшенням кількості ПВП у суміші. При цьому спостерігається ефект зменшення деформації в інтервалі високоеластичного стану. Мікроскопічними дослідженнями структури матеріалів на основі модифікованих поліамідів встановлено зростання розмірів надмолекулярних утворень та суттєві зміни у міжфазних шарах. Проте розмір кристалічних утворень в сумішах ПА-66/6–ПВП є дещо меншим, ніж для ПА-6.

**Ключові слова:** поліамід, полівінілпіролідон, суміш полімерів, параметри фазового переходу, надмолекулярна структура.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2019-126-5-153-159

**Вступ**

Сучасні досягнення у галузі створення нових сумішей термопластичних полімерів дають змогу регулювати експлуатаційні та технологічні властивості полімерних матеріалів та одержати вироби з цінними сорбційними, теплофізичними та фізико-механічними характеристиками, а деколи і зі специфічними властивостями. За допомогою кількісної зміни вмісту інгредієнтів суміші експлуатаційні властивості виробів на їх основі легко піддаються зміні у потрібному напрямку.

Проте слід відзначити, що в деяких випадках внаслідок покращення одних експлуатаційних властивостей матеріалу можуть погіршуватися інші [1,2], серед яких важливе місце займають теплофізичні характеристики, такі як теплостійкість та температура топлення. Саме ці характеристики полімерного матеріалу визнача-

ють температурні межі застосування виробів, поведінку в умовах пожежі при їх експлуатації і тим самим розширюють галузі їх застосування.

Крім цього слід також враховувати, що експлуатаційні властивості матеріалів на основі сумішей термопластичних полімерів суттєво відрізняються від звичайних однорідних термопластів. Їх можна в широких межах регулювати фізичним станом матеріалу, природою вихідних компонентів, характером розподілення інгредієнтів в об'ємі, тепловою обробкою та технологічними умовами переробки, які впливають на процес утворення надмолекулярних структур різного типу.

Останнім часом все більша увага приділяється модифікації поліамідів різноманітними за своєю хімічною природою речовинами. За допомогою модифікації можна змінювати внутрішню структуру полімеру з можливістю

створення комплексу необхідних властивостей матеріалу чи виробу. Насамперед, така зміна характерна при модифікації специфічними високомолекулярними сполуками до яких можна віднести полі-N-вінілпіролідон (ПВП) [3]. Вибір цього полімеру для модифікації полімерів обумовлений, перш за все, підвищеною поверхневою активністю ПВП на межі контакту з іншими матеріалами, комплексом специфічних властивостей, які притаманні йому і його кополімерам, серед яких, в першу чергу, слід відзначити нетоксичність, біосумісність, селективну сорбційну здатність, здатність утворювати з іншими полімерами нові матеріали з підвищеною термостійкістю [4]. Завдяки цьому ПВП досить широко використовується в медицині [5], текстильній та харчовій промисловості, тощо.

Визначення теплофізичних властивостей сумішей поліамід–ПВП дає змогу не лише визначити фактори, які впливають на сумісність компонентів у вказаних сумішах, але і прогнозувати їх технологічні та експлуатаційні властивості.

Метою роботи є визначення теплофізичних показників промислових великотоннажних поліамідів модифікованих ПВП та можливостей їх направлено регулювання.

#### *Матеріали і методи*

Для порівняння впливу ПВП на теплофізичні властивості поліамідів, які відрізняються за своєю природою і є частково кристалічними полімерами, об'єктами досліджень були суміші на основі таких поліамідів, як ПА-6 марки «Tarnamid-27» та ПА-66/6 марки АК-60/40.

Вміст ПВП у сумішах становив 1–10 мас.%. Молекулярна маса ПВП становила  $M=12000\pm 2000$ .

Виготовлення зразків для здійснення теплофізичних досліджень виконувалося на лабораторній литтєвій машині марки KYASY 25-32/2 з об'ємом упорскування до 32 см<sup>3</sup>.

Термічне оброблення дослідних зразків для випробувань виконували у сухо-повітряній електросушарці типу 2В-131 протягом 24 год, температури  $393\pm 3$  К і відносній вологості повітря 5–10%. Після цього здійснювали повільне охолодження зразків в ексікаторі над CaCl<sub>2</sub> для фіксації утвореної надмолекулярної структури.

Дослідження методом ДСК (температурно-модульована диференціальна скануюча калориметрія) здійснювалися за допомогою приладу DSC Z20 PC (фірма NETZSCH, Німеччина) згідно з ISO 11357-3:2018.

Термомеханічні криві знімали на консистометрі Хепплера за допомогою визначення де-

формації зразка у вигляді таблетки згідно з ISO 11359-1:2014.

Морфологію розподілу компонентів сумішей оцінювали методом оптичної мікроскопії з використанням поляризаційного мікроскопа CARLZEISS JENA (фірма Hergestell, Німеччина) та лабораторного Studar. При цьому використовували комплекти об'єктивів та окулярів зі збільшенням 10–1600.

#### *Результати та обговорення*

Серед багатьох фізико-хімічних методів термічного аналізу, який значною мірою дає можливість дослідити термодинамічні показники речовин, кінетичні параметри процесів і релаксаційних переходів важливе місце займає метод температурно-модульованої диференційної скануючої калориметрії (ДСК). За допомогою ДСК можна одержати інформацію, яка часто недоступна при використанні інших інструментальних методів досліджень, оскільки важлива увага надається рухові макромолекул полімерів, які перебувають у різних фізичних станах. Отже, при аналізі ДСК можна порівняти вплив природи поліаміду на фазові переходи у досліджуваних сумішах.

За допомогою ДСК для сумішей ПА-6–ПВП визначені температурні інтервали фазових переходів при нагріванні та охолодженні (рис. 1).

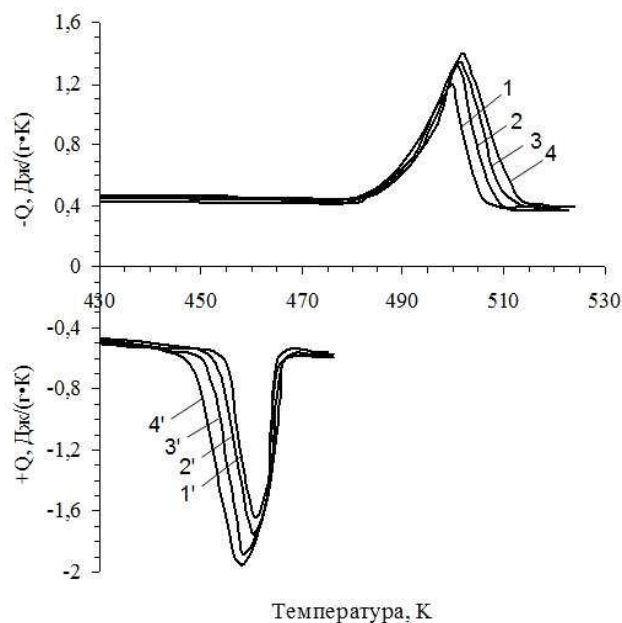


Рис. 1. Криві ДСК сумішей ПА-6–ПВП. Вміст ПВП, мас. %: 1 і 1' – 0; 2 і 2' – 2; 3 і 3' – 5; 4 і 4' – 10. 1–4 – нагрівання; 1'–4' – охолодження. Технологічні параметри одержання зразків: температура розтопу 503 К, температура форми 313 К, час охолодження 15 с

З рис. 1 видно, що на цих залежностях для усіх сумішей при нагріванні та охолодженні, незалежно від вмісту ПВП, спостерігається один чітко виражений пік. Також збільшення вмісту ПВП у сумішах призводить до збільшення температур максимумів піків процесів топлення та кристалізації і розширення їх температурних та часових інтервалів. За характером розміщення кривих при нагріванні та охолодженні зразків відносно осі температур видно, що температури фазових переходів не співпадають між собою. Такий вигляд кривих пояснюється, швидше всього, ефектом переохолодження у процесах топлення-кристалізації полімерів та рекристалізаційного процесу [6]. Внаслідок конкуруючих процесів утворення флукуаційних зачеплень і їх розпаду при охолодженні розтопів до температур ділянки  $T_{п}$ -переходу між високоеластичним та в'язкоплинним станом виникають умови зародження відносно стійких надмолекулярних структур [7]. У випадку полімерів, які здатні до кристалізації, це проявляється у вигляді максимальної швидкості утворення зародків кристалізації та збільшенні розмірів надмолекулярних утворень. Для сумішей ПА-6–ПВП при їх охолодженні  $T_{п}$ -перехід починається при температурах 462–464 К.

За результатами ДСК для сумішей ПА-6–ПВП визначені їх ступінь кристалічності, температурні інтервали та теплота фазових переходів. Параметри фазових переходів у сумішах ПА-6–ПВП під час їх нагрівання зведені у табл. 1.

З наведених результатів видно, що зі збільшенням вмісту ПВП теплота топлення  $\Delta H_{т}$ , температура максимуму процесу топлення  $T_{т\max}$ , а також загальний ступінь кристалічності  $S_{к}$  сумішей зростають. Це, очевидно, свідчить про те,

що введення ПВП в ПА-6 призводить, за рахунок перерозподілу міжмолекулярних зв'язків і підвищення оберальної свободи ланцюга зв'язків, до утворення більш впорядкованих ділянок, які відіграють роль центрів кристалізації [8].

На відміну від нагрівання сумішей ПА-6–ПВП, параметри фазових переходів при охолодженні їх розтопів мають наступні значення (табл. 2).

При охолодженні розтопів сумішей на основі модифікованого ПА-6 зі збільшенням вмісту ПВП теплота кристалізації  $\Delta H_{к}$  та ступінь кристалічності  $S_{к}$  зразків зростають, а значення  $T_{к\max}$  зменшується. Зміщення  $T_{к\max}$  в бік менших температур зі збільшенням кількості ПВП в сумішах пов'язане, ймовірно, з переходом значної кількості макромолекул ПА-6 під дією ПВП у міжфазні шари, де починає відбуватися процес кристалізації розтопу за рахунок агрегації сегментів ланцюгів інгредієнтів суміші [9].

Дослідження температурних переходів у сумішах ПА-66/6–ПВП показали, що вони відрізняються від переходів сумішей на основі ПА-6. Однак, температурний діапазон температур топлення для таких сумішей є значно ширшим, ніж у випадку сумішей ПА-6–ПВП, а дифрактограма має полімодальний характер в діапазоні температур топлення 390–477 К (рис. 2).

Різний характер залежностей кривих ДСК для ПА-6 та ПА-66/6 пояснюються тим, що ПА-66/6 являє собою блок-кополімер. Його структура описується як двофазна, в якій блоки, що відрізняються хімічною структурою, утворюють різні домени [10]. При введенні в таку систему ПВП він по-різному впливає на утворення цих доменів. Наявність широкого інтервалу фазового переходу свідчить про неоднор-

Таблиця 1

Параметри фазових переходів у сумішах ПА-6 – ПВП під час нагрівання

№	Склад суміші	$T_{т\max}$ , К	Діапазон $T_{т}$ , К	$\Delta H_{т}$ , Дж/г	$S_{к}$ , %
1	ПА-6	498,9	489,1–504,3	51,7	27,2
2	ПА-6 (98%)/ПВП (2%)	499,8	490,1–502,7	56,5	30,3
3	ПА-6 (95%)/ПВП (5%)	500,2	490,7–505,6	61,3	32,3
4	ПА-6 (90%)/ПВП (10%)	501,5	491,1–505,9	64,1	33,7

Таблиця 2

Параметри фазових переходів у сумішах ПА-6–ПВП при охолодженні розтопу

№	Склад суміші	$T_{к\max}$ , К	Діапазон $T_{к}$ , К	$\Delta H_{к}$ , Дж/г	$S_{к}$ , %
1	ПА-6	461,2	464,6–453,2	–50,2	27,3
2	ПА-6 (98%)/ПВП (2%)	460,6	464,3–453,3	–55,5	28,2
3	ПА-6 (95%)/ПВП (5%)	458,7	463,1–452,6	–56,1	29,0
4	ПА-6 (90%)/ПВП (10%)	457,8	462,8–451,4	–61,8	31,1

рідність надмолекулярних структур та проходження рекристалізаційних процесів у сумішах ПА-66/6–ПВП, на відміну від сумішей ПА-6–ПВП [11], в яких спостерігається один чітко виражений пік. Це, швидше всього, обумовлено тим, що ПВП селективно взаємодіє з гнучкими та жорсткими блоками ПА-66/6, що, в свою чергу, призводить до утворення надмолекулярних структур різного типу. При цьому у сумішах ПА-66/6–ПВП, крім структурних утворень, що утворені гнучкими та жорсткими ділянками макромолекул, є проміжні ділянки, розмір яких визначається взаємодією суміжних фрагментів ланцюгів і впливом ПВП, як агента, що виступає промотором загальної гетерогенності системи.

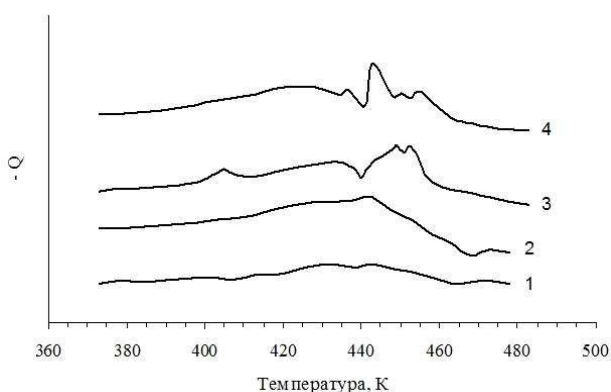


Рис. 2. Криві ДСК сумішей ПА-66/6–ПВП. Вміст ПВП, мас. %: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10. Технологічні параметри одержання зразків: температура розтопу 503 К, температура форми 313 К, час охолодження 15 с

Відмінності процесів топлення ПА-6 і ПА-66/6 з ПВП обумовлені також різною хімічною структурою ланок макромолекул поліамідів. Зміна конформації граничних макромолекул у міжфазних шарах може виникати лише внаслідок дифузії сегментів макромолекул обох полімерів. Наявність шару сегментальної розчинності призводить до того, що у граничному шарі утворюється флуктуаційна сітка. Вона формується зчепленням різних макромолекул полімерів, які відрізняються за своєю структурою. Виникнення граничної флуктуаційної сітки у шарі сегментальної розчинності по-різному впливає на теплові та фізичні властивості суміші в залежності від того, наскільки відрізняється гнучкість макромолекул граничних полімерів.

Морфологію сумішей полімерів та їх температурні інтервали фізичних станів, які тісно пов'язані з гнучкістю макромолекул і характером надмолекулярних структур, також зручно досліджувати за допомогою термомеханічного методу. Він теж дає змогу визначити вплив природи поліаміду на морфологічні особливості сумішей поліамід–ПВП.

Встановлення термомеханічних властивостей сумішей полімерів, з одного боку, дає можливість обґрунтовано встановити граничну температуру використання та вибрати технологічний інтервал переробки, оцінити експлуатаційні характеристики в широкому інтервалі температур, а з другого, дає уявлення про їх надмолекулярну структуру за характером кривої. Результати термомеханічного аналізу сумішей поліамід–ПВП наведені на рис. 3.

Як видно, на термомеханічних кривих зразків сумішей як ПА-6–ПВП, так і ПА-66/6–ПВП спостерігається дещо подібна залежність дефор-

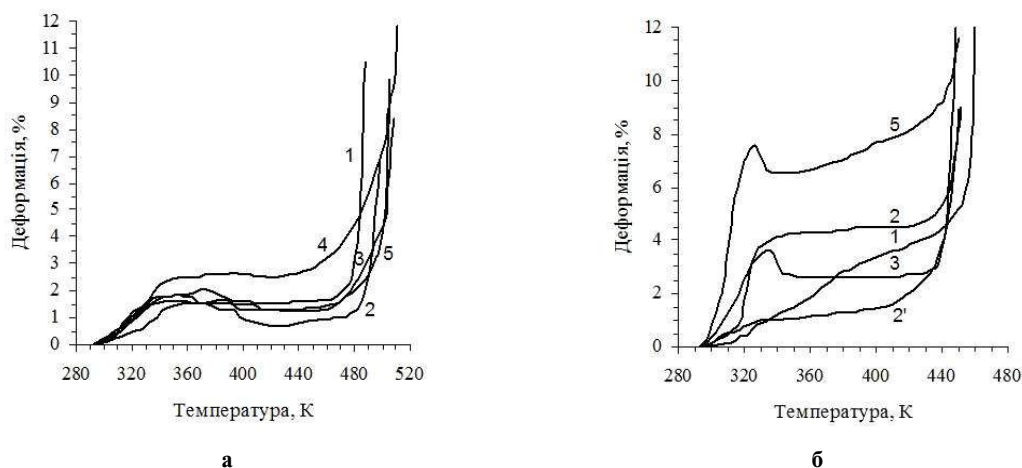


Рис. 3. Термомеханічні криві сумішей поліамід–ПВП. Вміст ПВП, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 2,5; 4 – 5; 5 – 10. 2' – з термічним обробленням. а – ПА-6–ПВП, б – ПА-66/6–ПВП

мації від температури: однаковий екстремальний характер в діапазоні температур 323–373 К. Це, ймовірно, пояснюється подібністю надмолекулярних утворень в системах, наявністю мікрогетерогенності та перехідного шару на межі розділу поліамід–ПВП. При нагріванні сумішей полімерів вище 323 К утворюється, швидш за все, мезоморфна структура ланцюгів, яка містить в деяких ділянках гексагональне циліндричне пакування [12].

Також особливу увагу слід звернути на різну поведінку сумішей в інтервалі температур топлення: у випадку ПА-6 температура топлення сумішей зростає зі збільшенням вмісту ПВП, а у випадку ПА-66/6 – зменшується. Це, ймовірно, можна пояснити тим, що ПА-66/6 є блок-кополімером. У його структурі існують перехідні ділянки, які містять блоки обох компонентів [13]. Тому в такій системі можуть утворюватися водневі зв'язки не тільки за участю макромолекул ПВП, але і між амідними групами жорстких і гнучких блоків ПА-66/6.

Характер термомеханічної кривої для сумішей ПА-66/6–ПВП, які були термічно оброблені, суттєво відрізняється від інших (рис. 3). В досліджуваних зразках після термічного оброблення в інтервалі температури склування зникає екстремальна залежність деформації від температури і суттєво знижується деформація. Це свідчить про зменшення розмірів надмолекулярних утворень, їх краще упорядкування та підвищення ступеня їх кристалічності. У цей же час

термічне оброблення, очевидно, впливає і на характеристики міжфазних ділянок, а саме, на зачеплення у флукуаційній сітці та на специфічні взаємодії між макромолекулами різної хімічної будови.

Інтенсивне змішування поліамідів з ПВП внаслідок великих напружень зсуву призводить до відчутної зміни міжмолекулярної структури під час охолодження їх розтопів, наприклад, під час формування виробів в оформляючій порожнині литтєвої форми. Характер цих змін підтверджується мікрофотографіями структури. З цією метою були проведені мікроскопічні дослідження мікроструктури поліамідів модифікованих ПВП. На рис. 4 наведені мікрофотографії структури сумішей ПА-6–ПВП.

Мікроскопічні дослідження структури матеріалів на основі модифікованого ПА-6 підтвердили зміни в їх морфології під впливом ПВП. Зі збільшенням кількості ПВП у досліджуваних матеріалах спостерігається зростання розмірів надмолекулярних утворень та суттєві зміни у міжфазних шарах, що є наслідком нерегулярних міжмолекулярних взаємодій між компонентами при їх кристалізації з розтопу в умовах перероблення.

При введенні ПВП в ПА-66/6 також спостерігається збільшення кількості та розмірів надмолекулярних утворень кристалічної будови (рис. 5), що є наслідком сегрегації жорстких і гнучких блоків поліамідного ланцюга [14]. Проте, розмір кристалічних утворень у сумішах

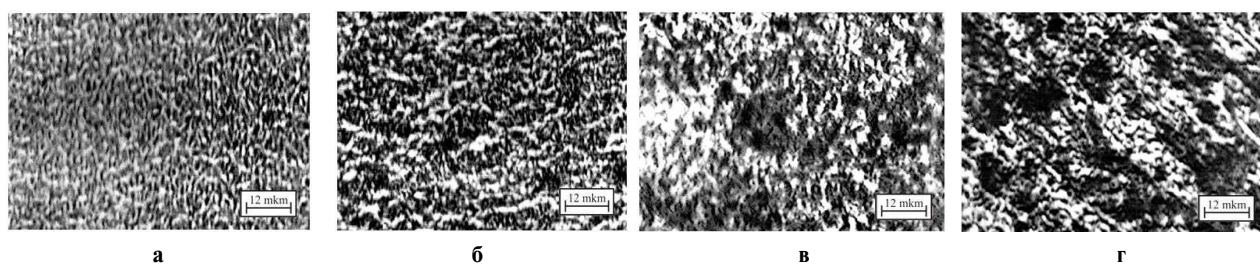


Рис. 4. Надмолекулярна структура сумішей ПА-6 – ПВП: а – ПА-6; б – ПА-6 (99%)/ПВП (1%); в – ПА-6 (98%)/ПВП (2%); г – ПА-6 (90%)/ПВП (10%)

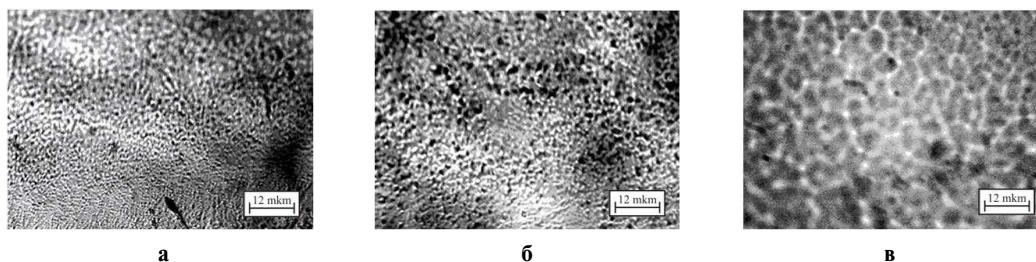


Рис. 5. Надмолекулярна структура сумішей ПА-66/6 – ПВП: а – ПА-66/6; б – ПА-66/6 (99%)/ПВП (1%); в – ПА-66/6 (90%)/ПВП (10%)

ПА-66/6–ПВП є дещо менший, ніж для ПА-6.

Таким чином, морфологічні особливості сумішей поліамід–ПВП, значною мірою, залежать від природи поліаміду і вмісту ПВП та обумовлені структурними утвореннями на межі поділу фаз та характером міжмолекулярних взаємодій.

#### Висновки

Теплофізичні властивості поліамідів з різним вмістом модифікатора залежать, в першу чергу, від природи поліаміду. Вмістом ПВП у поліамідах та їх термічною обробкою теплостійкість можна змінювати у потрібному напрямі.

Збільшення вмісту ПВП у сумішах на основі ПА-6 приводить до зростання теплостійкості даних систем, а в сумішах ПА-6/66–ПВП спостерігається зниження теплостійкості, що є наслідком відмінностей у значеннях ступеня кристалічності та характеру надмолекулярних утворень, які визначаються будовою макромолекул і міжмолекулярними взаємодіями.

ПВП викликає морфологічні зміни у поліамідах внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій і сприяє підвищенню їх ступеня кристалічності на 5–6%. Температури фазових переходів у ПВП-вмісних зразках, порівняно з чистими поліамідами, зміщуються в сторону вищих температур.

Одержані результати можуть бути використані для створення поліамідів з покращеними теплофізичними показниками та комплексом цінних специфічних властивостей матеріалу чи виробу.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Mittal V.* Functional polymer blends: synthesis, properties, and performance. – Boca Raton: CRC Press, 2012. – 342 p.
2. *Mai Y.-W., Yu Z.-Z.* Polymer nanocomposites. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2006. – 608 p.
3. *Sidelkovskaya F.P.* Khimiya N-vinilpirrolidona i ego

polimerov. – M.: Nauka, 1970. – 150 p.

4. *Levytskyi V.Y., Gancho A.V.* Effect of polyvinylpyrrolidone silicate modifier on microstructure and properties of polycapromamide // *Eastern-Europ. J. Enterprise Technol.* – 2011. – Vol.4. – No. 6(52). – P.27-30.

5. *The immunotoxicity of graphene oxides and the effect of PVP-coating / Zhi X., Fang H., Bao C., Shen G., Zhang J., Wang K., Guo S., Wan T., Cui D.* // *Biomaterials.* – 2013. – Vol.34. – P.5254-5261.

6. *Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC / Millot C., Fillot L.-A., Lame O., Sotta P., Seguela R.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – Vol.122. – P.307-314.

7. *Bershtein V.A., Egorov V.M.* Differentsialnaya skaniruyshchaya kalorimetriya v fiziko-khimii polimerov. – L.: Khimiya, 1990. – 256 p.

8. *Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases / Penel-Pierron L., Depecker C., Seguela R., Lefebvre J.-M.* // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 2001. – Vol.39. – P.484-495.

9. *Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry / Kolesov I., Mileva D., Androsch R., Schick C.* // *Polymer.* – 2001. – Vol.52. – P.5156-5165.

10. *Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6,6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon / Navarro-Pardo F., Martinez-Barrera G., Martinez-Hernandez A.-L., et al.* // *Materials.* – 2013. – Vol.6. – P.3494-3513.

11. *Gyll V.E., Kyleznev V.N.* Struktura i mekhanicheskie svoistva polimerov. – M.: Vysshaya Shkola, 1972. – 320 p.

12. *Thermally induced structural transitions of nylon 49 as a new example of even-odd polyamides / Olmo C., Casas M.T., Martinez J.C., Franco L., Puiggali J.* // *Polymers.* – 2018. – Vol.10. – Article No. 198.

13. *Preparation and properties of nylon 6/66 copolymer with a small proportion of hexamethylene adipamide salt / Yu Y.W., Shu K.W., Zhong L., Zeng C.C., Zhang D.* // *Adv. Mater. Res.* – 2014. – Vol.1015. – P.463-466.

14. *Materialy funkcjonalne na podstawie PA6 zmodyfikowanego poliwinilopirrolidonom / Suberlak O., Koszul J., Gnatowski A., Postawa P.* // *Proceedings of the X Seminarium «Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn».* – Poland, Cracow. – 2003. – P.371-375.

Надійшла до редакції 29.03.2019

**CHANGE OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYAMIDES UNDER THE INFLUENCE OF POLYVINYLPIRROLIDONE**

A.B. Tarnavskiy\*, U.V. Khromyak, R.B. Veselivskyy

Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

\* e-mail: andry090880@ukr.net

The data of temperature-modulated differential scanning calorimetry, thermomechanical and microscopic analyses allowed establishing the effects of poly-N-vinylpyrrolidone (PVP) on the supramolecular structure in the mixtures of PA-6-PVP and PA-66/6-PVP, crystallite sizes, degree of material crystallinity and temperature of physical transitions. The thermodynamic compatibility between the components of polyamide-PVP mixtures in the viscous-fluid state is determined. The compatibility between PA-6 and PVP is manifested as one endo-peak observed in the curves of differential scanning calorimetry. The endo-effect is somewhat blurred for the case of PA-66/6. This is explained by the presence of links with various structures in PA-66/6. An increase in PVP content in the mixtures also leads to the growth of the maximal temperatures of peaks in the processes of melting and crystallization and the expansion of their temperature and time ranges. Thermomechanical study showed that the melting temperature increases with an increase in the content of PVP in the case of PA-6-PVP mixtures, whereas it decreases in the case of PA-66/6-PVP mixtures. A decrease of deformation in the area of highly elastic state is observed. Microscopic study of the structure of the materials based on modified polyamides revealed the growth of the size of supramolecular formations and significant changes in the interphase layers. However, the size of crystal formations in the mixtures of PA-66/6-PVP is slightly smaller than in PA-6.

**Keywords:** polyamide; polyvinylpyrrolidone; polymers mixture; phase transition parameters; supramolecular structure.

**REFERENCES**

1. Mittal V., *Functional polymer blends: synthesis, properties, and performance*. CRC Press, Boca Raton, 2012. 342 p.
2. Mai Y.-W., Yu Z.-Z., *Polymer nanocomposites*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2006. 608 p.
3. Sidelkovskaya F.P., *Khimiya N-vinilpirrolidona i ego polimerov* [Chemistry of N-vinylpyrrolidone and its polymers]. Nauka, Moscow, 1970. 150 p. (in Russian).
4. Levytskyi V.Y., Gancho A.V. Effect of polyvinylpyrrolidone silicate modifier on microstructure and properties of polycapromide. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2011. vol. 4, no. 6(52), pp. 27-30.
5. Zhi X., Fang H., Bao C., Shen G., Zhang J., Wang K., Guo S., Wan T., Cui D. The immunotoxicity of graphene oxides and the effect of PVP-coating. *Biomaterials*, 2013, vol. 34, pp. 5254-5261.
6. Millot C., Fillot L.-A., Lame O., Sotta P., Seguela R. Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, vol. 122, pp. 307-314.
7. Bershtein V.A., Egorov V.M., *Differentsial'naya skaniruyshchaya kalorimetriya v fiziko-khimii polimerov* [Differential scanning calorimetry in physical chemistry of polymers]. Khimiya, Leningrad, 1990. 256 p. (in Russian).
8. Penel-Pierron L., Depecker C., Seguela R., Lefebvre J.-M. Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, vol. 39, pp. 484-495.
9. Kolesov I., Mileva D., Androsch R., Schick C. Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. *Polymer*, 2001, vol. 52, pp. 5156-5165.
10. Navarro-Pardo F., Martinez-Barrera G., Martinez-Hernandez A.L., Castano V.M., Rivera-Armenta J.L., Medellin-Rodriguez F., Velasco-Santos C. Effects on the thermomechanical and crystallinity properties of nylon 6,6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon. *Materials*, 2013, vol. 6, pp. 3494-3513.
11. Gyll V.E, Kyleznev V.N., *Struktura i mekhanicheskie svoystva polimerov* [Structure and mechanical properties of polymers]. Vyshaya Shkola, Moscow, 1972. 320 p. (in Russian).
12. Olmo C., Casas M.T., Martinez J.C., Franco L., Puiggali J. Thermally induced structural transitions of nylon 49 as a new example of even-odd polyamides. *Polymers*, 2018, vol. 10, article no. 198.
13. Yu Y.W., Shu K.W., Zhong L., Zeng C.C., Zhang D. Preparation and properties of nylon 6/66 copolymer with a small proportion of hexamethylene adipamide salt. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1015, pp. 463-466.
14. Suberlak O., Koszul J., Gnatowski A., Postawa P., *Materialy funkcjonalne na podstawie PA6 zmodyfikowanego poliwinylpirolidonem* [Functional materials based on PA6 modified with polyvinylpyrrolidone]. *Proceedings of the X Seminarium «Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn»*. Poland, Cracow, 2003, pp. 371-375. (in Polish).