

REGINA JEZIÓRSKA^{*)}, BARBARA ŚWIERZ-MOTYSIA, AGNIESZKA SZADKOWSKA

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Modyfikatory do recyklingu tworzyw polimerowych: otrzymywanie, właściwości i zastosowanie

Streszczenie — Opracowaną we własnym zakresie metodą reaktywnego wytłaczania metakrylanu glicydydu (GMA) z liniowym polietylenem małej gęstości (PE-LLD) lub elastomerem etylenowo-oktenowym (EOR), w dwuślimakowej wytłaczarce współbieżnej otrzymano modyfikatory do recyklingu tworzyw polimerowych. Budowę chemiczną uzyskanych produktów (EOR-g-GMA oraz PE-LLD-g-GMA) oraz zawartość GMA w próbkach szczepionego polimeru potwierdzono na podstawie analizy FT-IR. Metodą DSC oceniono również wpływ GMA na właściwości cieplne produktów. Strukturę modyfikowanych tworzyw polimerowych zobrazowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Określono masowy wskaźnik szybkości płynięcia i zależność jego wartości od stężenia inicjatora i stężenia GMA a także od szybkości obrotowej ślimaka. Scharakteryzowano właściwości mechaniczne oraz przetwórcze samych modyfikatorów, jak również modyfikowanych z ich udziałem odpadów tworzyw polimerowych stwierdzając, że otrzymane związki mogą być stosowane jako modyfikatory udarności i promotory kompatybilizacji mieszanin polimerowych.

Słowa kluczowe: recykling polimerów, reaktywne wytłaczanie, modyfikatory, właściwości.

MODIFIERS APPLIED IN POLYMER RECYCLING: PROCESSING, PROPERTIES AND APPLICATION

Summary — Modifiers designated for the recycling of polymeric materials have been obtained in an in-house developed reactive extrusion process of glycidyl methacrylate with linear low-density polyethylene (PE-LLD) or ethylene-octene elastomer in a twin-screw *co*-rotating extruder. The chemical structure of the obtained polymers (EOR-g-GMA or PE-LLD-g-GMA) and the amount of GMA grafted into the polymer was determined by FT-IR spectroscopy (Fig. 2). The influence of the amount of GMA on the thermal properties of the products was evaluated by DSC analysis (Table 1, Fig. 3). SEM microphotographs illustrating the structure of the modified polymers were also presented (Figs. 11 and 12). The melt mass-flow rate (MFR) was determined and its dependence on the concentration of the initiator, GMA concentration and screw speed evaluated (Figs. 4, 6 and 8). An evaluation of the mechanical and modifying properties of the modifiers (Table 2) as well as the waste polymers modified by them (Tables 3–5) confirm that the obtained compounds are suitable for application as impact strength enhancers and compatibilizing promoters in polymer blends.

Keywords: polymer recycling, reactive extrusion, modifiers, properties.

Ilość odpadów tworzyw polimerowych trwale zanieczyszczających środowisko naturalne stale rośnie. Istniejąca legislacja ekologiczna i wytworzone już w wielu krajach normy społeczne pozwalają na odzyskiwanie, a następnie recykling znacznej części tych odpadów. Tradycyjnie recykling dzieli się na materiałowy (powtórne przetwórstwo), chemiczny (piroliza i solwoliza) i organiczny (kompostowanie). Recykling materiałowy odznacza się dużą dynamiką wzrostu i stanowi zalecaną ze względów ekonomicznych metodę zagospodarowania odpadów z tworzyw polimerowych [1, 2]. Celem właściwego re-

cyklingu materiałowego jest uzyskanie recyklatów o dobrych, powtarzalnych i zdefiniowanych właściwościach. Poprawę właściwości odpadów polimerów oraz ich mieszanin można osiągnąć, np. w wyniku zastosowania modyfikatorów spełniających jednocześnie rolę kompatybilizatora zmniejszającego napięcie międzyfazowe [3–5]. W charakterze modyfikatorów najczęściej wykorzystuje się funkcjonalizowane poliolefiny otrzymane w procesie wolnorodnikowego szczepienia monomerów zawierających takie grupy funkcyjne jak: karboksylowa, bezwodnikowa, oksazolinowa, epoksydowa lub akrylowa [4–8].

Funkcjonalizacja poliolefin w procesie rodnikowego szczepienia monomerów stanowi interesującą metodę

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: regina.jeziorska@ichp.pl

kompatybilizacji *in situ* poliolefin z innymi polimerami a zwłaszcza poliestrami. Tematyka ta jest przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych, a także licznych doniesień literaturowych [4, 9–13]. Dotyczą one w szczególności procesu funkcjonalizacji poliolefin (PP, PE-HD, PE-LD), oceny efektywności procesu szczepienia oraz właściwości produktów funkcjonalizacji.

Wśród monomerów zawierających grupy funkcyjne, stosowanych w procesie funkcjonalizacji poliolefin, dużym zainteresowaniem cieszy się dwufunkcyjny monomer jakim jest metakrylan glicydylu (GMA) [14–18]. Proces wolnorodnikowego szczepienia poliolefin przebiega w tym przypadku kosztem obecnego w łańcuchu GMA podwójnego wiązania. Jednocześnie, funkcjonalizowany polimer może być promotorem reakcji kompatybilizacji w mieszaninach dzięki istniejącemu elektrofilowemu ugrupowaniu epoksydowemu w GMA, łatwo reagującemu z nukleofilowymi grupami: karboksylowymi, aminowymi lub wodorotlenowymi. W literaturze opisano badania funkcjonalizacji: kopolimerów etylenowo-propylenowych, polietylenu PE-HD i PE-LD oraz elastomerów styren-butadien-styren (SBS) metodą wolnorodnikowego szczepienia GMA z udziałem różnego typu inicjatorów, również w obecności komonomerów zawierających wiązania podwójne (styren lub diwinylobenzen), które, będąc donorami elektronów, zwiększają efektywność szczepienia GMA, eliminując jednocześnie konkurencyjną reakcję homopolimeryzacji GMA [4, 9–12, 14–18].

Przedmiotem naszej pracy było otrzymywanie, stosowanych w procesie recyklingu materiałowego, modyfikatorów tworzyw polimerowych, tj. funkcjonalizowanych metakrylanem glicydylu poliolefin [liniowego polietylenu małej gęstości (PE-LLD) oraz elastomeru etylenowo-oktenowego (EOR)]. Modyfikatory wytwarzano metodą reaktywnego wytlaczania, w stałych i zmiennych warunkach, w dwuślimakowej wytlaczarce współbieżnej. Zbadano wpływ rodzaju użytego polimeru, stężenia inicjatora i monomeru oraz warunków wytlaczania (szybkości obrotowej ślimaka, wydajności procesu) na stopień przereagowania monomeru i wybrane właściwości modyfikatorów. Scharakteryzowano przykładowe zastosowania tak funkcjonalizowanych poliolefin jako modyfikatorów tworzyw termoplastycznych w procesie recyklingu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Poliolefiny: liniowy polietylen małej gęstości PE-LLD (Stamylex, Dex Plastomers, Holandia) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 2,1$ g/10 min i elastomer etylenowo-oktenowy EOR (Engage 8200, Du Pount Elastomers, Francja), o $MFR = 4,3$ g/10 min.

– Monomer metakrylan glicydylu (GMA, Aldrich) o ciężarce cząsteczkowym 142, gęstości $d = 1,042$ g/cm³ oraz czystości 92 %.

– Inicjator procesu szczepienia nadtlenek dikumylu (DCP, Aldrich) o temperaturze topnienia 39–41 °C i ciężarce cząsteczkowym 270,37.

Otrzymywanie modyfikatorów

Modyfikatory wytwarzano opracowaną we własnym zakresie metodą [19], przy użyciu współbieżnej wytlaczarki dwuślimakowej ZE-25Dx33D firmy Berstorff GmbH, o średnicy ślimaka 25 mm, stosunku części roboczej ślimaka do jego średnicy zewnętrznej 33. Proces funkcjonalizacji poliolefin metakrylanem glicydylu prowadzono w obecności komonomeru – styrenu, który jako donor elektronów powinien zwiększyć efektywność szczepienia GMA, eliminując jednocześnie konkurencyjną reakcję homopolimeryzacji GMA [14]. Zgodnie z danymi literaturowymi i doświadczeniami własnymi [7, 20, 21] w charakterze inicjatora reakcji szczepienia użyto nadtlenu dikumylu. Proces wytlaczania polietylenu lub elastomeru prowadzono w temperaturze, odpowiednio, 160–190 °C oraz 155–170 °C. Stopiony produkt opuszczał wytlaczarkę przez dwużyłową głowicę. Po ochłodzeniu w wannie chłodzącej tworzywo granulowano, po czym suszono w temperaturze, odpowiednio, 80 °C oraz 40 °C, w ciągu 2–4 h w suszarce z przepływem suchego powietrza.

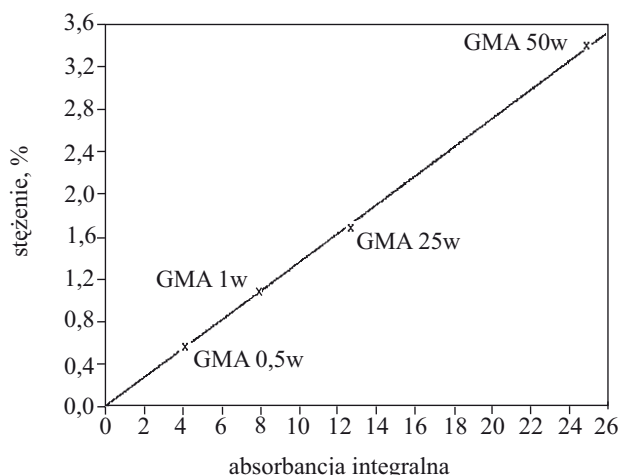
Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz badań mikroskopowych otrzymywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000-250, wg PN-EN ISO 294-1:2002. Temperatura zastosowanej dyszy była w każdym przypadku o 5 °C wyższa niż oznaczona metodą DSC temperatura topnienia polimerów, temperatura formy wtryskowej wynosiła 25 °C.

Metody badań

– Krzywą wzorcową metakrylanu glicydylu, stanowiącą zależność absorpcji integralnej pasma analitycznego od stężenia metakrylanu glicydylu wyrażonego w % (m/m), wyznaczano na podstawie widm FT-IR (spektrometr SPECTRUM 2000 FT-IR firmy Perkin-Elmer, próbki w postaci roztworu o stężeniu 0,5–3,5 % mas. GMA w chloroformie, w kuwecie z KBr o grubości warstwy absorpcyjnej 0,07 mm). Mierzono absorpcję integralną pasma analitycznego pochodzącego od drgania rozciągającego estrowej grupy karbonylowej O=C-O, o maksimum przy długości liczby falowej 1729 cm⁻¹. Linie bazową kreślono u podstawy pasma analitycznego w zakresie długości liczby falowej 1766–1690 cm⁻¹. Otrzymaną krzywą wzorcową przedstawiono na rys. 1. Współczynnik korelacji wynosi 0,9999.

– Zawartość GMA w próbkach szczepionego polimeru oznaczano metodą FT-IR (spektrometr SPECTRUM 2000 FT-IR firmy Perkin-Elmer, próbki w postaci folii



Rys. 1. Krzywa wzorcowa GMA

Fig. 1. GMA reference curve

o grubości 0,07 mm). Rejestrowano widma FT-IR próbek po ekstrakcji w ksylenie. Ekstrakcję prowadzono we wrzącym ksylenie w ciągu 2 h. Szczepiony polimer wytrącano etanolem z gorącego roztworu [ksylen/etanol 1:5 (v/v)] i po przesączeniu suszono w temp. 85 °C przez 8 h. Niezaszczepiony metakrylan glicydyłu pozostawał w roztworze. Wyznaczano absorbcję integralną pasma analitycznego i z krzywej wzorcowej odczytywano zawartość GMA w % (m/m). Dla każdej próbki wykonano co najmniej trzy pomiary i jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną. Błąd względny oznaczenia wynosił $\pm 10\%$.

– Metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), przy użyciu aparatu Perkin Elmer (DSC-7) wyznaczano temperaturę krystalizacji (T_c) i temperaturę topnienia (T_m). Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza, zgodnie z PN-EN ISO 11357-1:2002; ISO 11357-2:1999 i ISO 11357-3:1999. Masa próbek wynosiła 2,5 mg. W zakresie wartości temperatury -60–140 °C, w odniesieniu do każdej próbki zarejestrowano kolejno trzy przebiegi: ogrzewania pierwszego, ochładzania i ogrzewania drugiego, w każdym przypadku stosując jednakową szybkość zmian temperatury, wynoszącą 5 °C/min. Aby wyeliminować wpływ „historii termicznej”, analizę porównawczą przeprowadzono na podstawie wyników pomiarów z przebiegu ogrzewania drugiego.

– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano zgodnie z PN-EN ISO 1133:2006 stosując plastometr typu Modular Melt Flow (Ceast, Włochy).

– Strukturę modyfikowanych polimerów charakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6100 firmy JEOL. Oceniano przełomy próbek wykonane metodą udarową, po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów napyłano złotem.

– Statyczne właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu badano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 4505, odpowiednio, wg norm PN-EN

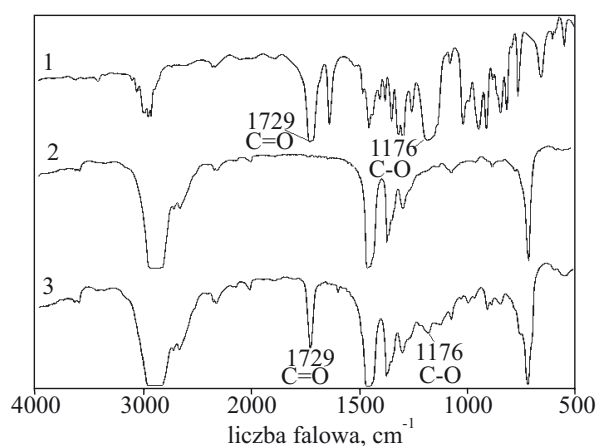
ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:2006. Pomiary naprężenia przy zerwaniu i wydłużenia względnego przy zerwaniu prowadzono w warunkach szybkości posuwu szczęk 5 mm/min.

– Udarność wg PN-EN ISO 179-1:2010 oceniano wykorzystując urządzenie firmy Zwick.

– Temperaturę ugięcia pod obciążeniem (HDT/A) oznaczano wg PN-EN ISO 75-2:2006.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

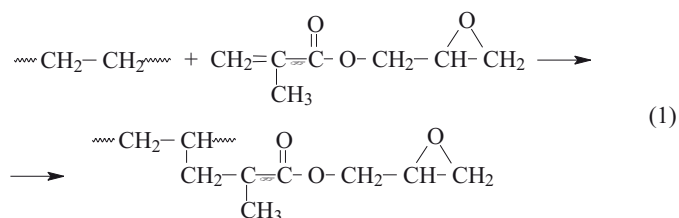
Przykładowe widmo niefunkcjonalizowanego oraz funkcjonalizowanego metakrylanem glicydyłu elastomeru (EOR-g-GMA) przedstawia rys. 2. W widmie



Rys. 2. Widma FT-IR próbek: GMA (1), EOR (2), EOR-g-GMA (3)

Fig. 2. FT-IR spectra of: 1) GMA, 2) EOR and 3) EOR-g-GMA

EOR-g-GMA (rys. 2, krzywa 3) występują pasma pochodzące od drgań rozciągających C=O i grupy C-O w metakrylanie glicydyłu, przy długości liczby falowej, odpowiednio, 1729 cm^{-1} oraz 1176 cm^{-1} , co świadczy o zaszczepieniu GMA na łańcuchu elastomeru, zgodnie z równaniem (1).



W tabeli 1 przedstawiono wpływ metakrylanu glicydyłu na temperaturę przemian fazowych poliolefin, a na rys. 3 przykładowe termogramy krystalizacji i topnienia PE-LLD i PE-LLD-g-GMA. Jak widać, metakrylan glicydyłu obniża temperaturę topnienia (T_m) poliolefin o 23 °C, co może być efektem pogorszenia uporządkowa-

nia fazy krystalicznej, i o 3 °C zwiększa temperaturę krystalizacji (T_c) polietylenu. Zmianom tym towarzyszą mniejsze efekty cieplne. Spadek wartości entalpii topnienia (ΔH_m) może wskazywać na zmniejszenie w wyniku szczywienia swobodnej energii powierzchniowej w fazie krystalicznej [23].

T a b e l a 1. Wpływ GMA na oznaczone metodą DSC właściwości cieplne poliolefin^{*)}

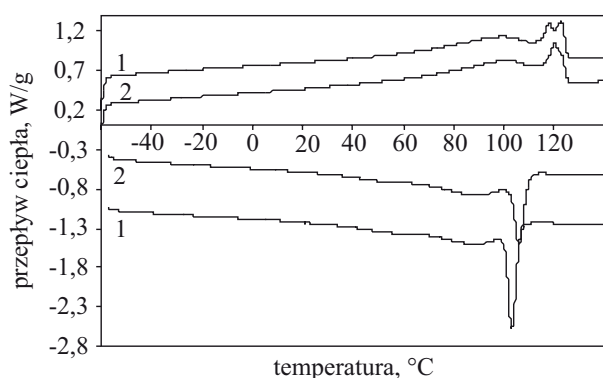
T a b l e 1. Influence of GMA on the thermal properties of the polyolefins as determined by DSC analysis

Polimer	T_m , °C	ΔH_m , J/g	T_c , °C	ΔH_c , J/g
PE-LLD	118, 123**)	102,46	103	102,17
PE-LLD-g-GMA	100	99,02	106	98,67
EOR	60	36,78	50	36,74
EOR-g-GMA	101, 121**)	48,83	46	48,55

^{*)} T_m – temperatura topnienia, ΔH_m – entalpia topnienia, T_c – temperatura krystalizacji, ΔH_c – entalpia krystalizacji.

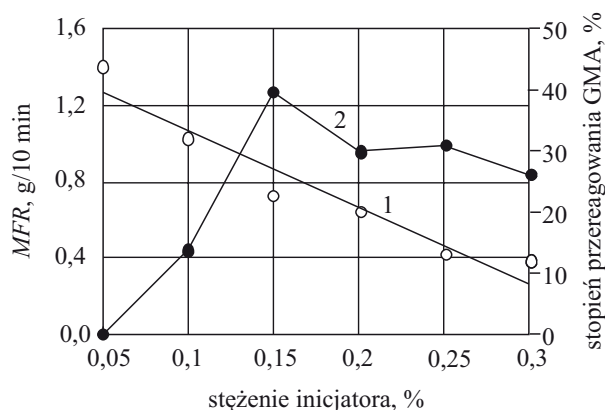
^{**)} Główny efekt.

Temperatura topnienia EOR-g-GMA jest wyższa o 61 °C w porównaniu z T_m elastomeru, a temperatura krystalizacji niższa o 4 °C. Jednocześnie entalpia zarówno topnienia, jak i krystalizacji rośnie o ponad 30 %. Zmiany te dowodzą znacznego zwiększenia swobodnej energii powierzchniowej w fazie krystalicznej i lepszego uporządkowania fazy krystalicznej zaszczywionego elastomeru. Wpływ GMA na temperaturę przemian fazowych i stopień uporządkowania fazy krystalicznej jest więc wyraźniejszy w wypadku elastomeru niż polietylenu.



Rys. 3. Krzywe DSC: (1) PE-LLD, (2) PE-LLD-g-GMA
Fig. 3. DSC thermograms of: 1) PE-LLD, 2) PE-LLD-g-GMA

Rysunek 4 ilustruje zależność masowego wskaźnika szybkości płynięcia PE-LLD i stopnia przereagowania metakrylanu glicydyłu od stężenia inicjatora. Proces prowadzono w stałych warunkach wytłaczania (temperatura procesu $T = 190$ °C, szybkość obrotowa ślimaka $v =$



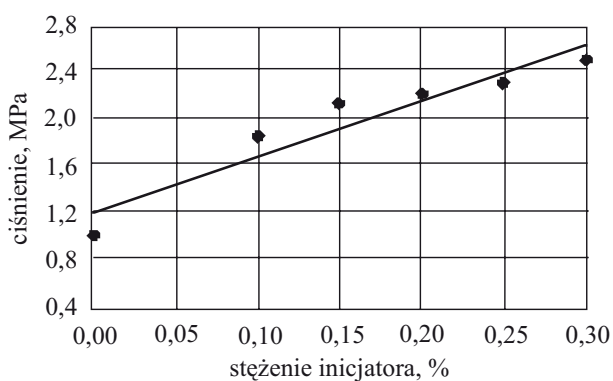
Rys. 4. Wpływ stężenia inicjatora na masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) PE-LLD – (1) i stopień przereagowania GMA – (2); GMA = 3 % mas., $T = 190$ °C, $v = 120$ min⁻¹, $Q = 4$ kg/h

Fig. 4. Influence of concentration of initiator on the melt mass flow rate of linear low-density polyethylene and GMA grafting ratio; GMA = 3 wt. %, $v = 120$ min⁻¹, $Q = 4$ kg/h

120 min⁻¹, wydajność procesu $Q = 4$ kg/h) oraz stałym stężeniu GMA i styrenu [19]. Zwiększenie stężenia inicjatora wpłynęło na znaczne zmniejszenie wskaźnika szybkości płynięcia PE-LLD na skutek sieciowania i szczywienia, prowadzącego do wzrostu ciężaru cząsteczkowego będącego wynikiem rozgałęzienia oraz wydłużenia łańcuchów PE-LLD. Podobne zjawisko zaobserwowaliśmy w przypadku polietylenu małej gęstości funkcjonalizowanego metylomaleinianem rycynolo-2-oksazoliny [20, 21].

Stopień przereagowania monomeru zwiększa się do zawartości inicjatora 0,15 % mas., dalszy wzrost stężenia inicjatora powoduje spadek stopnia przereagowania, co można tłumaczyć sieciowaniem polietylenu [18, 20, 21].

Wraz ze zwiększeniem stężenia inicjatora (w badanym zakresie) zwiększa się również, w przybliżeniu

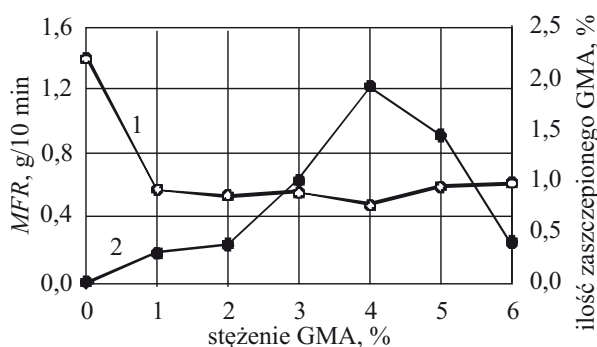


Rys. 5. Wpływ stężenia inicjatora na ciśnienie PE-LLD uplastycznionego w głowicy wytłaczarskiej; GMA = 3 % mas., $T = 190$ °C, $v = 120$ min⁻¹, $Q = 4$ kg/h

Fig. 5. Influence of concentration of initiator on the pressure of linear low-density polyethylene melt in the extrusion die; GMA = 3 wt. %, $T = 190$ °C, $v = 120$ min⁻¹, $Q = 4$ kg/h

liniowo, ciśnienie tworzywa uplastycznionego w głowicy wylączarskiej, a obserwowany wzrost jest efektem zachodzących procesów szczepienia i sieciowania (rys. 5).

W przypadku dużego stężenia nadtlenu dikumylu powstaje więcej rodników zdolnych do reakcji z GMA i wtedy stopień przereagowania GMA jest większy. Natomiast, gdy stężenie GMA jest duże a stężenie nadtlenu dikumylu stałe, to możliwość występowania monomeru w każdym centrum reaktywnym jest większa, a więc reakcja między GMA i polietylenem zachodzi częściej, mniejsze zaś stężenie nadtlenu dikumylu skutkuje mniejszą liczbą rodników i wówczas stopień przereagowania GMA także jest mniejszy.

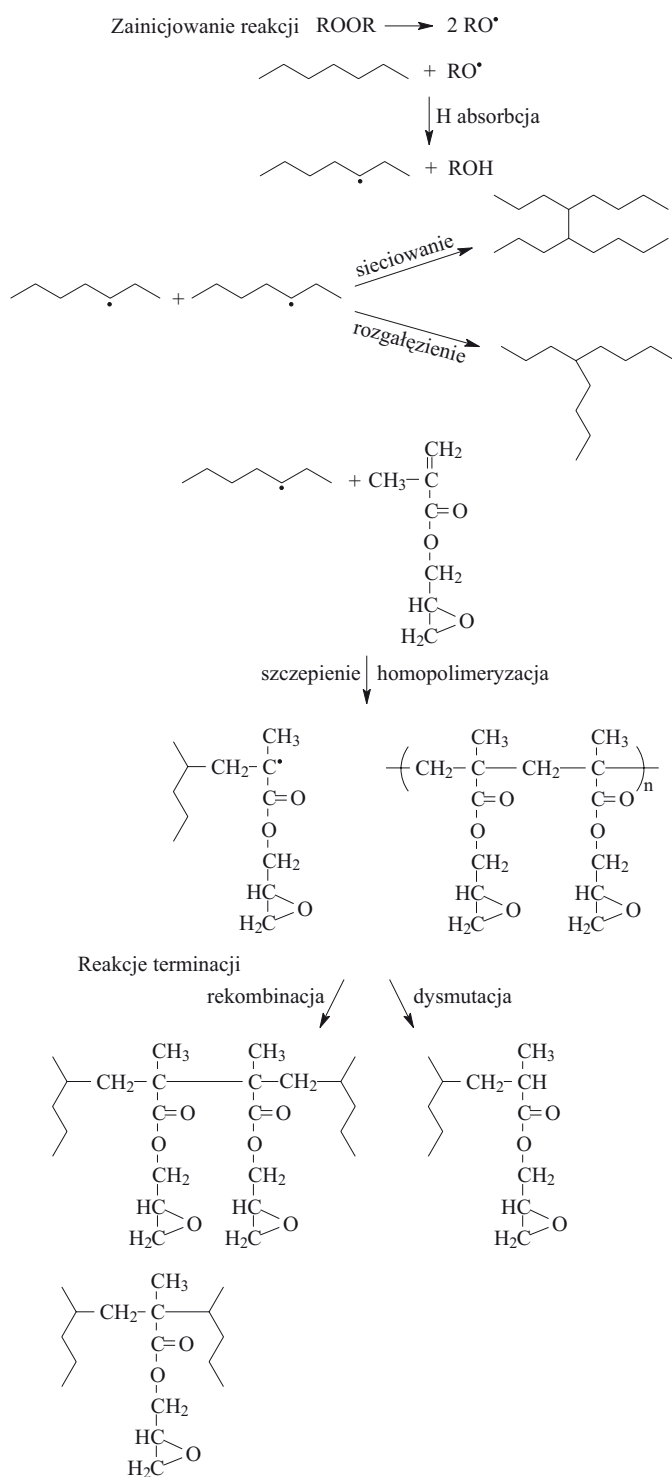


Rys. 6. Wpływ stężenia GMA na masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) PE-LLD — (1) i ilość zaszczipionego GMA — (2); $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, DCP = 0.15 % mas., $v = 120\text{ min}^{-1}$, $Q = 4\text{ kg/h}$

Fig. 6. Influence of GMA concentration on its grafted amount and PE-LLD melt mass-flow rate (MFR); $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$, DCP = 0.15 wt. %, $v = 120\text{ min}^{-1}$, $Q = 4\text{ kg/h}$

Z rysunku 6 wynika, że po zwiększeniu stężenia GMA nastąpił wzrost stopnia przereagowania i po osiągnięciu maksimum (stężenie GMA równe 4 %), jego spadek. Największa wartość zależy nie tylko od stężenia nadtlenu (por. rys. 4), ale również od szybkości obrotowej ślimaka i wydajności (czasu) procesu (rys. 7–10). Występowanie maksimum (GMA), przy większym stężeniu monomeru, może być efektem tworzenia dwóch odrębnych faz, GMA oraz PE-LLD, w wyniku ograniczonej rozpuszczalności GMA w uplastycznionym polietylenie. Mniejszy natomiast stopień przereagowania przy większych stężeniach monomeru, może wskazywać na jego homopolimeryzację. Podobne maksimum zostało zaobserwowane, m.in. w przypadku polipropylenu funkcjonalizowanego bezwodnikiem maleinowym, w stanie uplastycznionym i w roztworze [24] oraz dla polietylenu funkcjonalizowanego metylomaleinianem rycynolo-2-oksazoliny [7, 20, 21].

Gdy stężenie monomeru się zwiększa powstaje większa liczba rodników, zwiększając tym samym możliwość kontaktu GMA z makrorodnikami PE-LLD, następuje wówczas przyłączenie rodnika węglowodorowego do



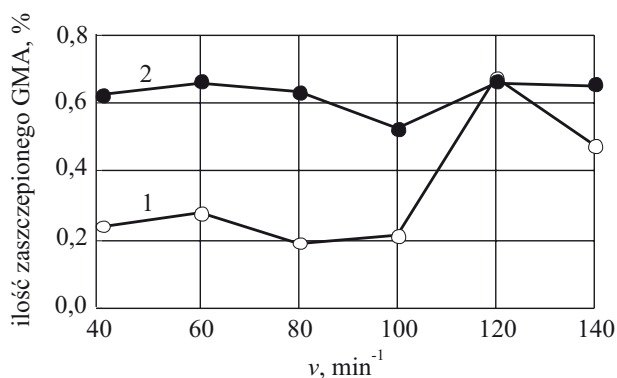
Schemat A. Mechanizm procesu szczepienia poliolefin metakrylanem glicydylu

Scheme A. Mechanism for GMA grafting onto polyolefins

podwójnego wiązania monomeru skutkujące szczepieniem GMA do makrocząsteczki PE-LLD i przeniesieniem rodnika do odgażenia monomeru (schemat A). Liczba rodników węglowodorowych pochodzących z polietylenu oraz występujących na szczepionym fragmencie monomeru maleje wraz ze wzrostem stopnia przereagowania GMA.

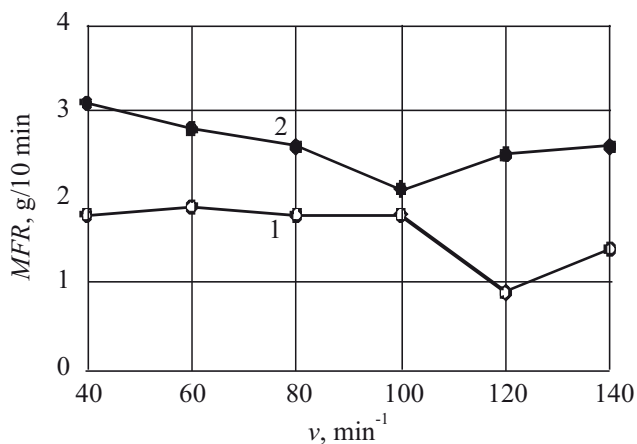
Gdy stężenie rodników GMA i PE-LLD jest małe, wówczas możliwość rekombinacji rodników jest niewielka, mogą jednak zachodzić reakcje rekombinacji rodników polietylenu oraz dysmutacji.

Zwiększenie szybkości obrotowej ślimaka skutkuje wzrostem intensywności ścinania oraz mieszania [20]. Powstaje większa liczba rodników PE-LLD bądź elastomeru, co powoduje wzrost efektywnego stężenia monomeru i wtedy stopień przereagowania jest większy (por. rys. 7).



Rys. 7. Wpływ szybkości obrotowej ślimaka (v) na ilość zaszczipionego GMA na polietylenie — (1) oraz elastomerze — (2); GMA = 3 % mas., DCP = 0,15 % mas., $Q = 3,5$ kg/h
Fig. 7. Influence of screw speed on the amount of grafted GMA in polyethylene (1) and elastomer (2): GMA = 3 wt. %, DCP = 0.15 wt. %, $Q = 3.5$ kg/h

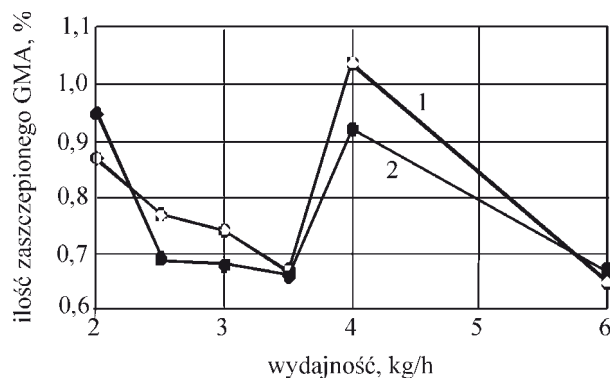
Jednocześnie rośnie prawdopodobieństwo reakcji z udziałem poliolefin oraz GMA, prowadzącej do sieciowania i rozgałęzienia łańcucha, a więc wzrostu ciężaru



Rys. 8. Wpływ szybkości obrotowej ślimaka (v) na wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) PE-LLD (1) oraz elastomeru (2); GMA = 3 % mas., DCP = 0,15 % mas., $Q = 3,5$ kg/h
Fig. 8. Influence of screw speed on the melt mass-flow rate of polyethylene (1) and elastomer (2): GMA = 3 wt. %, DCP = 0.15 wt. %, $Q = 3.5$ kg/h

cząsteczkowego [20, 21]. Powoduje to zmniejszenie wskaźnika szybkości płynięcia (por. rys. 8). W warunkach rosnącej szybkości obrotowej ślimaka (w przypadku EOR >100 min⁻¹, w przypadku PE-LLD >120 min⁻¹) następuje nieznaczne zwiększenie MFR jako efekt degradacji mechaniczno-ciepłej tworzywa [7, 21, 22].

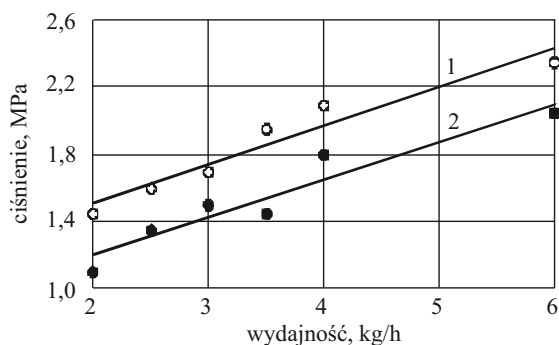
Zwiększenie wydajności procesu, do 3,5 kg/h i związane z tym skrócenie czasu przebywania reagentów w układzie uplastyczniającym wylączarki (czasu reakcji), tym samym pogorszenie warunków mieszania, powoduje początkowo zmniejszenie ilości zaszczipionego monomeru o ok. 23 % w przypadku PE-LLD i 30 % w przypadku EOR, po czym wyraźny wzrost, wynoszący 55 % — PE-LLD i 40 % — EOR. Po dalszym zwiększaniu wydajności ilość zaszczipionego GMA zmniejsza się o ok. 27 % — EOR i 23 % — PE-LLD. Zmiany te mogą wskazywać, że w badanych warunkach [$v = 120$ min⁻¹, $t = 3,5$ min ($Q = 2$ kg/h) oraz $t = 2$ min ($Q = 4$ kg/h)] zarówno mała, jak i duża wydajność procesu sprzyja wzajemnemu oddziaływaniu między reaktywnymi składnikami badanych układów. Jednak, w przypadku mniejszej wydajności, równej 2 kg/h, czas przebywania reagentów w układzie uplastyczniającym wylączarki jest stosunkowo długi (ok. 3,5 min), co może powodować degradację mechaniczno-ciepłą tworzywa i skutkować mniejszym stopniem przereagowania GMA w porównaniu ze stopniem przereagowania w próbkach otrzymanych przy wydajności 4 kg/h. Z rys. 9 widać również, że maksymal-



Rys. 9. Wpływ wydajności procesu na ilość zaszczipionego GMA; GMA = 3 % mas., DCP = 0,15 % mas., $v = 120$ min⁻¹
Fig. 9. Relation between product output level on the amount of grafted GMA; GMA = 3 wt. %, DCP = 0.15 wt. %, screw speed = 120 min⁻¹

na ilość zaszczipionego GMA, uzyskana przy wydajności 4 kg/h była większa o ponad 11 % w przypadku polietylenu niż elastomeru.

Ciśnienie tworzywa uplastycznionego w głowicy wylączarskiej zależy od przetwarzanego tworzywa, a także konstrukcji wylączarki, rodzaju i stężenia monomeru oraz inicjatora [5, 20, 21] i rośnie wraz ze wzrostem wydajności (por. rys. 10).



Rys. 10. Wpływ wydajności procesu na ciśnienie tworzywa uplastycznionego w głowicy wylatczarskiej: PE-LLD – (1), EOR – (2); GMA = 3 % mas., DCP = 0,15 % mas., $v = 120 \text{ min}^{-1}$

Fig. 10. Relation between product output level on the pressure of linear low-density polyethylene melt in the extrusion die; GMA = 3 wt. %, DCP = 0.15 wt. %, screw speed = 120 min^{-1}

Tabela 2. Właściwości otrzymanych modyfikatorów

Table 2. Properties of the obtained modifiers

Właściwość	PE-LLD	PE-LLD-g-GMA	EOR	EOR-g-GMA
Ilość zaszczipionego monomeru, %	0	1,06	0	0,93
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	12	15	4	5
Naprężenie przy zerwaniu, MPa	11	14	4	4
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	430	410	460	340
Udarność z karbem Charpy'ego, kJ/m ²	39	nie pęka	nie pęka	nie pęka
MFR, g/10 min	2,1	0,8	4,3	2,8

W tabeli 2 przedstawiono właściwości otrzymanych modyfikatorów. Wykazują one dużą elastyczność i udarność, a także dobre właściwości przetwórcze.

W celu osiągnięcia pożądanych, z góry zaprojektowanych, „szytych na miarę” właściwości tworzywa jest niezbędne uzyskanie jego heterogenicznej lecz kompatybilnej struktury. Taką nadcząsteczkową strukturą charakteryzują się modyfikowane odpady tworzyw polimerowych otrzymane z udziałem opracowanych przez nas modyfikatorów, np. odpady poliamidu 6 (rys. 11) oraz mieszanina odpadów poliolefin i poliamidu PO/PA (rys. 12). Dodatek modyfikatora powoduje zmniejszenie wymiarów fazy rozproszonej i zwiększenie adhezji na granicy faz, co świadczy o jego kompatybilizującym działaniu. Kompatybilna struktura heterogeniczna modyfikowanych odpadów tworzyw polimerowych skutkuje ich dobrymi właściwościami mechanicznymi, a zwłaszcza dużą udarnością.

Tabela 3. Wpływ dodatku modyfikatora na właściwości odpadów PET

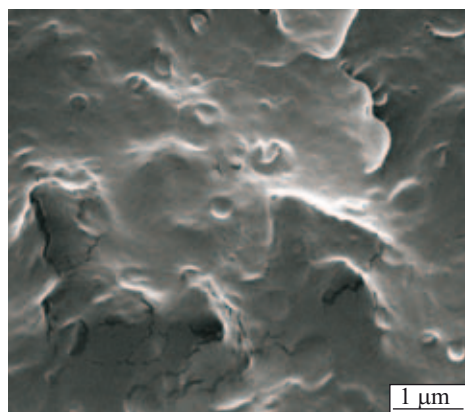
Table 3. Influence of the modifier on the properties of waste PET

Właściwość	Modyfikator, % mas.						
	0	PE-LLD-g-GMA			EOR-g-GMA		
		10	15	20	10	15	20
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	1	123	291	159	18	63	104
Udarność z karbem Charpy'ego, kJ/m ²	1,8	8,7	8,4	9,5	8	13,4	36,3

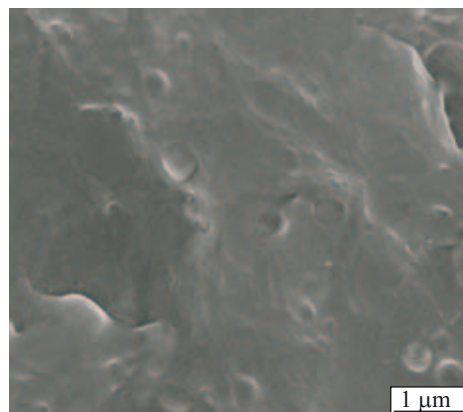
Analiza wyników przedstawionych w tabelach 3 i 4 wskazuje, że opracowane modyfikatory zwiększają w istotny sposób udarność odpadów tworzyw polimerowych i ich mieszanin. Dodatek modyfikatorów powoduje również wzrost naprężenia oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Mniejsza wartość wskaźnika szybkości płynięcia modyfikowanych tworzyw może świadczyć o utworzeniu wiązań chemicznych pomiędzy składowymi polimerami

a)

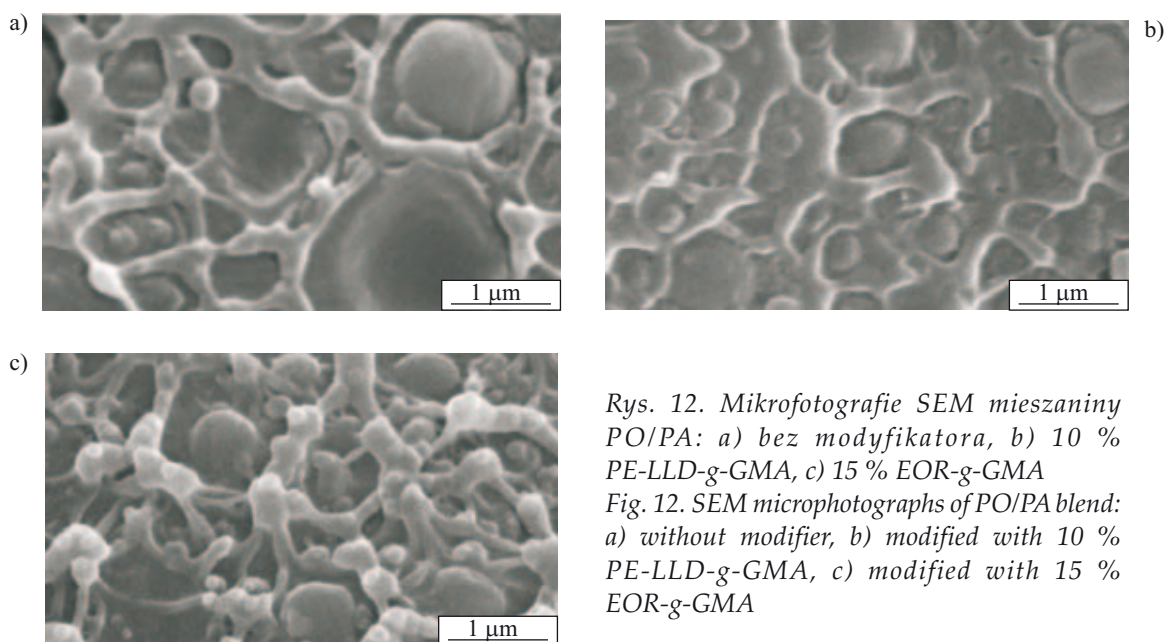


b)



Rys. 11. Mikrofotografie SEM PA/PE-LLD-g-GMA: a) 10 % PE-LLD-g-GMA, b) 15 % PE-LLD-g-GMA

Fig. 11. SEM microphotographs of PA/PE-LLD-g-GMA: a) 10 % PE-LLD-g-GMA, b) 15 % PE-LLD-g-GMA



Rys. 12. Mikrofotografie SEM mieszaniny PO/PA: a) bez modyfikatora, b) 10 % PE-LLD-g-GMA, c) 15 % EOR-g-GMA
 Fig. 12. SEM microphotographs of PO/PA blend: a) without modifier, b) modified with 10 % PE-LLD-g-GMA, c) modified with 15 % EOR-g-GMA

mieszaniny a modyfikatorem, co skutkuje lepszymi właściwościami mechanicznymi.

T a b e l a 4. Wpływ dodatku modyfikatora na właściwości odpadów mieszaniny poliolefin i poliamidu (PO/PA, 80/20)

T a b l e 4. Influence of modifier on the properties of polyolefin/polyamide blend; (polyolefin/polyamide ratio = 80/20)

Właściwość	Modyfikator, % mas.						
	0	PE-LLD-g-GMA			EOR-g-GMA		
		5	10	15	5	10	15
Napężenie przy zerwaniu, MPa	8,3	17	16	16	19	15	12
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	37	310	348	357	301	323	359
Udarność z karbem Charpy'ego, kJ/m ²	14	34	66	55	37	45	67
MFR, g/10 min	4,9	3,1	2,7	2,2	3,9	3,7	3,6

T a b e l a 5. Wpływ dodatku modyfikatora (PE-LLD-g-GMA) na właściwości odpadów poliamidu 6

T a b l e 5. Influence of the PE-LLD-g-GMA modifier on the properties of waste polyamide 6

Właściwość	Modyfikator, % mas.			
	0	10	15	20
Granica plastyczności, MPa	48	62	57	52
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	52	62	57	52
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	1600	2690	2370	2215
Wytrzymałość na zginanie, MPa	54	90	76	69
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1400	2410	2140	1960
Udarność z karbem Charpy'ego, kJ/m ²	6	15	24	38
Temperatura ugięcia pod obciążeniem HDT/A 1,8 MPa, °C	46	55	55	53

W tabeli 5 zestawiono właściwości modyfikowanych odpadów poliamidu 6. W tym przypadku również zaobserwowano poprawę właściwości mechanicznych przy rozciąganiu i zginaniu oraz udarowości, a także wzrost temperatury HDT. Dodatek 10 % mas. PE-LLD-g-GMA powoduje wzrost granicy plastyczności o ok. 30 %, wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, odpowiednio, o ok. 20 % i 70 %, modułu sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu o ok. 70 % oraz udarowości o 150 %. Zwiększenie udarowości o ponad 500 % w przypadku 20 % mas. zawartości modyfikatora świadczy o jego kompatybilizującym działaniu wynikającym z reakcji zachodzących z udziałem epoksydowych i aminowych grup funkcyjnych.

PODSUMOWANIE

Otrzymane modyfikatory właściwości tworzyw termoplastycznych, z grupy funkcjonalizowanych metakrylanem glicydyli poliolefin, dzięki obecności elektrofilowego ugrupowania epoksydowego, łatwo reagującego z grupami nukleofilowymi wykazują właściwości kompatybilizujące. Użycie takich modyfikatorów może stanowić ekonomiczną alternatywę tradycyjnego recyklingu materiałowego tworzyw polimerowych i ich mieszanin. Świadczą o tym korzystne właściwości użytkowe (zwłaszcza duża udarność), a jednocześnie duża wytrzymałość mechaniczna otrzymanych modyfikowanych recyklatów.

Praca wykonana w ramach PBZ-MNiSW-5/3/2006.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Recykling tworzyw sztucznych w Europie” (red. Kozłowski M.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.

2. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A.), WNT, Warszawa 1997.
3. Jeziórska R., Klepka T., Paukszta D.: *Polimery* 2007, **52**, 294.
4. Al-Malaika S., Kong W.: *Polymer* 2005, **46**, 209.
5. Wei Q., Chionna D., Pracella M.: *Macromol. Chem. Phys.* 2005, **206**, 777.
6. Jeziórska R.: *Pigm. Resin Technol.* 2006, **35**, 3.
7. Jeziórska R.: w pracy zbiorowej „Advances in polymer processing. From macro to nano scales” (red. Thomas S., Weimin Y.), Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, New Delhi 2009, s. 143–172.
8. Jastrzębska M., Rutkowska M., Janik H., Jose S., Thomas S.: *Polimery* 2009, **54**, 801.
9. Ganzeveld K. J., Jansen L. P. B. M.: *Polym. Eng. Sci.* 1992, **32**, 467.
10. Pracella M., Chionna D.: *Mocromol. Symp.* 2004, **218**, 173.
11. Cheni L. F. i in.: *Polym. Eng. Sci.* 2004, **36**, 1594.
12. Pesneau I. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 3180.
13. Czaja K.: „Poliolefiny”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005.
14. AL-Malaika S., Kong W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 1401.
15. Zhang X. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **61**, 2253.
16. Papke N., Krager-Kocsis J.: *Polymer* 2001, **42**, 1109.
17. Cordella C. D., Cordozo N. S. M. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **87**, 2074.
18. Chung T. C. M.: „Functionalization of polyolefins”, Academic Press, San Diego-San Francisco, New York—Boston—London—Sydney—Tokyo 2002.
19. *Pat. pol.* P-388 130 (2009).
20. Jeziórska R.: „Studium procesu wyłaczania reaktywnego”, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin 2005.
21. Jeziórska R.: *Int. Polym. Proc.* 2007, **22**, 122.
22. Jeziórska R.: *Polimery* 2006, **51**, 351.
23. Sinotta K. M.: *J. App. Phys.* 1966, **37**, 3385.
24. Ghahari S. M., Nazokdast H., Assempour H.: *Int. Polym. Proc.* 2003, **18**, 285.

