

REGINA JEZIÓRSKA

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

Wpływ poli(tereftalanu butylenu) funkcjonalizowanego 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliną) na strukturę i właściwości mieszanin poliamidu 6 z odpadami włókienniczymi zawierającymi poli(tereftalan etylenu)

Streszczenie — Na drodze wytłaczania w dwuślimakowej wytłaczarce współbieżnej otrzymywano mieszaniny poliamidu 6 (PA 6, 65 cz. mas.) i odpadów włókienniczych zawierających poli(tereftalan etylenu) (PET, 35 cz. mas.) z poli(tereftalanem butylenu) (PBT) funkcjonalizowanym 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliną) (PBO). Metodami skaningowej kalorymetrii różnicowej, skaningowej mikroskopii elektronowej, a także na podstawie wyników badania selektywnej rozpuszczalności w kwasie mrówkowym oceniono wpływ obecności i zawartości PBT-PBO na właściwości cieplne oraz strukturę fazową uzyskanych mieszanin. Układy te charakteryzują się strukturą heterogeniczną, stabilizowaną na poziomie mikrofazowym. Jest to skutek przebiegających w trakcie wytłaczania reakcji chemicznych (prawdopodobnie z udziałem grup funkcyjnych PA i PET oraz grup oksazolinowych wbudowanych w PBT). Obecność PBT-PBO powoduje poprawę właściwości mechanicznych i przetwórczych mieszanin. Wyniki przedstawionych badań wskazują na kompatybilizujący wpływ PBO.

Słowa kluczowe: mieszaniny PA/PET, 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazolina), kompatybilizacja, struktura, właściwości cieplne, właściwości mechaniczne.

EFFECT OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) FUNCTIONALIZED WITH 2,2'-(1,3-PHENYLENE)-BIS(2-OXAZOLINE) ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 BLENDS WITH TEXTILE WASTE CONTAINING POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Summary — The blends of polyamide 6 (PA6, 65 wt. parts), textile waste containing poly(ethylene terephthalate) (PET, 35 wt. parts, Table 1) with poly(butylene terephthalate) (PBT) functionalized with 2,2'-(1,3-phenylene)-bis(2-oxazoline) (PBO) were prepared using a co-rotating twin-screw extruder. The effects of a presence and amount of PBT — PBO on thermal properties (Table 2) and phase structures of the blends obtained (Table 3) were investigated by differential scanning calorimetry (Fig. 1), scanning electron microscopy (Fig. 2 and 3) and selective solubility in formic acid (Table 4). The blends show heterogenic structures stabilized at microphase level. This is a result of chemical reactions going during the extrusion process (probably the reactions of PA and PET functional groups with oxazoline groups built-in into PBT [equation (1), (3) and (4)]. PBT — PBO presence improves the mechanical and processing properties of the blends (Table 5—7). The results of investigations show the compatibilizing effect of PBO.

Key words: PA/PET blends, 2,2'-(1,3-phenylene)-bis(2-oxazoline), compatibilization, structure, thermal properties, mechanical properties.

Powtórne przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych stwarza wiele problemów wynikających m.in. ze starzenia się tworzyw podczas ich eksploatacji, degradacji termicznej w toku tego procesu, a zwłaszcza niekorzystnego wzajemnego oddziaływania chemicznego w stanie uplastycznionym przetwarzanych ponownie polimerów. Dlatego ilość odpadów polimerowych rośnie i trwale zanieczyszcza środowisko naturalne. Wciąż konieczne jest zatem prowadzenie szczegółowych badań związanych z możliwością ich recyklingu [1—13].

Polimery są z reguły wzajemnie niemieszalne termodynamicznie, w związku z czym mechaniczne zdyspergowanie jednego polimeru w drugim nie wystarcza do uzyskania dobrego jakościowo tworzywa. Natomiast układ, w którym na granicy faz powstaną wiązania chemiczne lub wystąpią oddziaływania fizyczne albo utworzy się faza pośrednia, może charakteryzować się zespołem korzystnych cech fizycznych i mechanicznych; zazwyczaj osiąga się to dzięki wprowadzeniu dodatkowego składnika (kompatybilizatora) wiążącego odrębne fazy [14—16].

Podobne możliwości stwarza też mieszanie reaktywne tworzyw polimerowych w stanie uplastycznionym w wylączarce dwuślimakowej, w wyniku czego uzyskuje się strukturę blokową, rozgałęzioną bądź strukturę wzajemnie przenikających się sieci [17—21].

Zagadnienia związane z reaktywnym mieszaniem są obecnie intensywnie badane, stanowią bowiem nowoczesny a jednocześnie wyjątkowo perspektywiczny kierunek przetwórstwa i recyklingu materiałowego tworzyw polimerowych [22—32].

Celem badań opisanych w niniejszym artykule było określenie wpływu poli(tereftalanu butylenu) (PBT) funkcjonalizowanego 2,2'-(1,3-fenylene)-bis(2-oksazoliną) (PBO) na strukturę, właściwości cieplne, przetwórcze oraz mechaniczne mieszanin poliamidu 6 (PA 6) z odpadami włókienniczymi zawierającymi poli(tereftalan etylenu) (PET), otrzymanych metodą dwuślimakowego wylączania współbieżnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Regranulat odpadów włókienniczych zawierających poli(tereftalan etylenu) o właściwościach przedstawionych w tabeli 1 (wyniki badań własnych).

T a b e l a 1. Wybrane właściwości regranulatu PET
T a b l e 1. Selected properties of regranulated PET

Właściwość	Wartość
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (270 °C/1,2 kg), g/10 min	13
Liczba lepkościowa, dl/g	0,57
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	3300
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	16
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	<1
Udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	<1

— Poliamid 6 („Tarnamid T-27”) produkcji Zakładów Azotowych Tarnów Mościce S.A., o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{230\text{ }^{\circ}\text{C}/0,32\text{ kg}} = 2,6\text{ g}/10\text{ min}$ i o liczbie lepkościowej = 1,12 dl/g (temp. 25 °C w mieszaninie dichlorobenzen/fenol w stosunku masowym 1:1).

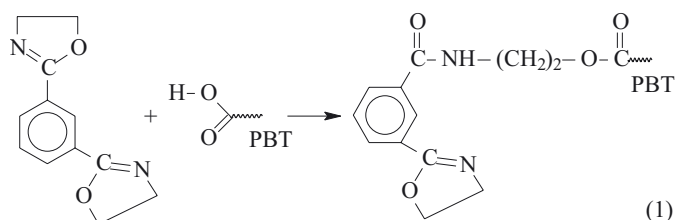
— Poli(tereftalan butylenu) produkcji Jelchem-Polimery o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{270\text{ }^{\circ}\text{C}/1,2\text{ kg}} = 5,4\text{ g}/10\text{ min}$ i o liczbie lepkościowej = 0,83 dl/g (temp. 25 °C w mieszaninie dichlorobenzen/fenol w stosunku masowym 1:1).

— 2,2'-(1,3-Fenylene)-bis(2-oksazolina) produkcji doświadczalnej firmy Henkel, Niemcy, proszek o barwie białej i ciężarze cząsteczkowym 216,14.

Funkcjonalizacja PBT

Granulat PBT mieszano z PBO w temperaturze pokojowej w mieszalniku z mieszadłem wstęgowym, a nas-

tempnie całość dozowano do leja zasypowego dwuślimakowej wylączarki współbieżnej ($D = 25\text{ mm}$, $L/D = 33$) firmy Berstorff. Proces wylączania prowadzono w temp. 240—250 °C. Czas przebywania składników w układzie uplastyczniającym wylączarki wynosił 3 minuty. Następowo wówczas wbudowywanie PBO do



łańcucha PBT wg równania (1) [4]. Stopiony produkt (PBT-PBO) opuszczający wylączarkę przez głowicę wylączarską chłodzono wodą w wannie chłodzącej, granulowano, po czym suszono w temp. 110 °C w ciągu 4 h.

Sporządzanie mieszanin PA/PET/PBT-PBO

Mieszaniny PA/PET/PBT-PBO otrzymywano dwuetapowo we wspomnianej już wylączarce metodą opracowaną w Instytucie Chemii Przemysłowej [33]. Na pierwszym etapie uplastyczniano i granulowano roz-włóknione odpady włókiennicze zawierające PET. Uzyskany regranulat suszono w temp. 110 °C w ciągu 4 h. Następnie, na drugim etapie, mieszano PA i PET (64:35) z PBT-PBO w wybranych stosunkach masowych (por. tabela 2, dalszy tekst). Podczas wylączania utrzymywano stałą — w przedziale 240—250 °C — temperaturę głowicy oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki; przedział ten jest zgodny z wartościami literaturowymi [34, 35] oraz z wynikami własnych doświadczeń [4, 29]. Szybkość obrotowa ślimaków również była stała i dobierana w odniesieniu do każdej mieszaniny tak, aby czas przebywania składników w układzie uplastyczniającym wylączarki wynosił 3 min. Stopiony produkt opuszczający wylączarkę przez głowicę w postaci żyłek, był chłodzony, granulowany i wreszcie suszony w temp. 85 °C w ciągu 8 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” zgodnie z wytycznymi PN-75/C-89013. Wtryskiwanie prowadzono z zastosowaniem dyszy, której temperatura była w każdym przypadku o 5 °C wyższa od — oznaczonej metodą DSC — najwyższej temperatury topnienia danej mieszaniny.

Metody badań

— Właściwości cieplne mieszanin określano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), stosując aparat „Perkin-Elmer (DSC-7)”. Próbkę ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w przedziale temperatury od -10 °C do +290 °C. Temperaturę zeszklenia (T_g) odczytywano z wykresu w punkcie odpowiadającym połowie zmiany ciepła właściwego (ΔC_p) [36, 37], wartości zaś temperatury topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) przyjmowano na podstawie położenia ekstremum piku odpowiadającego danej przemianie [38]. Metoda DSC posłużyła też do wyznaczenia wartości entalpii topnienia (ΔH_m) oraz entalpii krystalizacji (ΔH_c) badanych próbek.

— Stopień krystaliczności (S_K) obliczano z następującej zależności:

$$S_K = \frac{\Delta H_m}{w_c \Delta H_k} 100 \% \quad (2)$$

gdzie: ΔH_m — entalpia topnienia tworzywa badanego, ΔH_k — entalpia topnienia tworzywa całkowicie krystalicznego, w_c — ułamek masowy homopolimeru wchodzącego w skład badanego tworzywa.

Dla poliamidu 6 przyjęto $\Delta H_k = 188,6$ J/g, a w przypadku poli(tereftalanu etyleny) oraz poli(tereftalanu butyleny) $\Delta H_k = 138,2$ J/g (według danych literaturowych [39—41]).

— Strukturę mieszanin charakteryzowano skaningowym mikroskopem elektronowym „JSM 6100” firmy JEOL. Oceniano przełomy próbek wykonywane (po zamrożeniu w ciekłym azocie) metodą udarową; powierzchnie przełomów napyłano złotem.

— Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) określano wg normy PN-EN ISO 1133:2002 (U) za pomocą plastometru typu II RT produkcji rosyjskiej (temp. 230 °C, obciążenie 2,16 kg).

— Rozpuszczalność (R) frakcji poliamidowej mieszanin PA/PET/PBT-PBO badano ekstrahując próbkę za pomocą 85-proc. roztworu kwasu mrówkowego (selektywnego rozpuszczalnika PA) w temperaturze pokojowej. Po upływie czasu, w ciągu którego wzorcowa próbka pierwotnego PA — używana w każdym poszczególnym oznaczaniu — rozpuszcza się całkowicie, roztwory

sączone, produkty ekstrakcji wytrącano metanolem i następnie suszono. Takie postępowanie umożliwia selektywne wymywanie frakcji nieprzereagowanego PA, a jednocześnie zachowanie ewentualnie tworzącego się kopolimeru PA-blok-PBT.

— Liczbę lepkościową kopolimeru PA-blok-PET-blok-PBT, po wyekstrahowaniu frakcji nieprzereagowanego PA, określano wg normy ISO 1628-5 na podstawie pomiaru w jednym punkcie lepkości roztworu w stężeniu 0,5 % mas., w temp. 25 °C. Stosowano przy tym viskozometr Ubbelohde’a, a rozpuszczalnik stanowiła mieszanina dichlorobenzen/fenol w stosunku masowym 1:1. W takich samych warunkach oznaczano wartości liczby lepkościowej, PBT i PET.

— Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu określano wg PN-EN ISO 527-2:1998 wykorzystując maszynę wytrzymałościową „Instron 4505”. Pomiar naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w warunkach szybkości posuwu szczęk 5 mm/min.

— Badania udarnośći wg Charpy’ego (PN-EN ISO 179-1:2002 (U)) wykonywano stosując aparat firmy Zwick.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Właściwości cieplne i struktura mieszanin

Przedstawione w tabeli 2 wyniki badań DSC mieszanin PA 6/PET/PBT-PBO sugerują ich heterogeniczną strukturę. Szczegółowa analiza krzywych uzyskanych tą metodą wykazała, że efekty cieplne wynikające zarówno z krystalizacji, jak i topnienia a także zeszklenia polimerów składowych częściowo występują w superpozycji, co utrudnia precyzyjne ich oddzielenie i analizę.

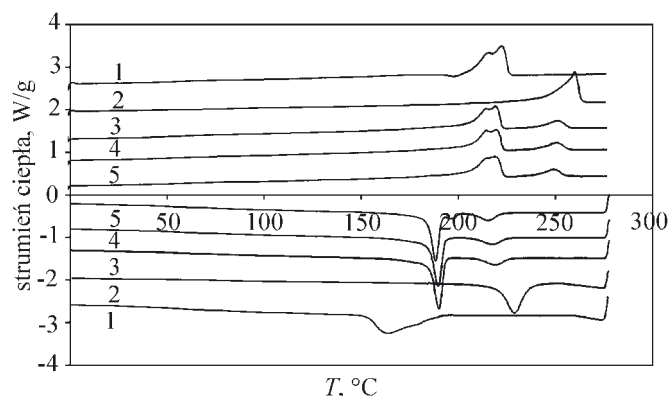
Na termogramach omawianych mieszanin różniących się zawartością PBT-PBO (rys. 1, krzywe 3—5) jest widoczny efekt zmian ciepła właściwego ΔC_p związane z temperaturą zeszklenia, będący wynikiem tworzenia się nowej fazy, a także nałożenia się na niego niewielkich efektów cieplnych związanych z T_g PA 6, PBT i PET. Określona na podstawie pomiarów ΔC_p temperatura zeszklenia mieszanin jest o ok. 3 °C niższa od T_g PA,

T a b e l a 2. Właściwości cieplne poszczególnych faz mieszanin PA/PET/PBT-PBO i ich składników^{*)}

T a b l e 2. Thermal properties of particular phases of PA/PET/PBT-PBO blends and their components

PA/PET/PBT-PBO cz. mas.	Faza poliamidowa			Faza poliestrowa		
	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$ [$\Delta C_p, \text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$]	$T_{m1}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta H_m, \text{J}/\text{g}$)	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c, \text{J}/\text{g}$)	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$ [$\Delta C_p, \text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$]	$T_{m2}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta H_m, \text{J}/\text{g}$)	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c, \text{J}/\text{g}$)
100/0/0	52 (0,17)	189, 217, 223 (68,1)	163 (63,8)	—	—	—
0/100/0	—	—	—	83 (0,13)	258 (58,4)	223 (60,3)
0/0/100	—	—	—	43 (0,12)	223 (55,2)	183 (58,0)
65/35/10	50 (0,29)	214, 219 (89,0)	190 (88,8)	—	251 (34,3)	219 (30,5)
65/35/15	50 (0,24)	215, 220 (93,6)	190 (89,8)	—	251 (30,2)	218 (26,7)
65/35/25	49 (0,28)	215, 219 (98,4)	197, 188 (95,2)	—	249 (25,4)	215 (21,6)

^{*)} Liczby zapisane drukiem pogrubionym odpowiadają głównym cieplnym efektem przemian.



Rys. 1. Termogramy DSC: PA — 1, PET — 2; PA/PET/PBT-PBO: 65/35/10 — 3, 65/35/15 — 4, 65/35/25 — 5

Fig. 1. DSC thermograms of PA — 1, PET — 2 and PA/PET/PBT-PBO: 65/35/10 — 3, 65/35/15 — 4, 65/35/25 — 5

o 33–35 °C niższa od T_g PET oraz o ok. 7 °C wyższa od T_g PBT.

Na termogramach DSC można też wyróżnić dwa zakresy topnienia badanych mieszanin, określane niższą wartością T_{m1} i wyższą wartością T_{m2} . Mianowicie, T_{m1} odpowiada topnieniu częściowo wykryształizowanych obszarów poliamidowych, w T_{m2} natomiast występują efekty endotermiczne wynikające z topnienia fazy poliestrowej (PET i PBT). Temperatura topnienia T_{m1} jest o 4–5 °C niższa od temperatury topnienia czystego PA 6. Widoczne na rys. 1 rozszczepienie pików topnienia (krzywa 1) może świadczyć o transformacji polimorficznej poliamidu, tj. o obecności fazy krystalicznej γ lub o zmniejszeniu grubości kryształitów i rozszczepieniu fazy α . Kształt tego pików zmienia się wraz ze zwiększaniem się zawartości PBT-PBO w mieszaninie. Z porównania przebiegu odpowiednich krzywych DSC można wnioskować, że na sumaryczny efekt energetyczny w obszarze T_{m2} składa się przemiana topnienia dotycząca fazy krystalicznej zarówno PBT, jak i PET. Temperatura topnienia T_{m2} fazy poliestrowej mieszanin jest o 7–9 °C niższa od temperatury topnienia PET i wyższa o 26–28 °C od temperatury topnienia PBT.

Entalpia topnienia (ΔH_m) fazy poliamidowej mieszanin rośnie z 68,1 J/g (por. tabela 2, czysty PA) do 98,4 J/g, w zależności od udziału PBT-PBO w mieszaninie. Świadczy to o znacznym wzroście stopnia krystaliczności fazy poliamidowej mieszanin. Efekt ten występuje dość często w przypadku modyfikacji polimerów częściowo krystalicznych niewielkim dodatkiem innego materiału polimerowego (ułatwienie dyfuzji, zmiana warunków zarodkowania). Podobny wpływ zaobserwowano w odniesieniu do mieszanin PA 6 z PBT [4] lub z PET [29, 30]. Natomiast entalpia topnienia fazy poliestrowej zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości PBO w mieszaninie. W odniesieniu do ΔH_m PET, a także ΔH_m PBT wartości ΔH_m badanych mieszanin są mniejsze, co także świadczy o ich niższym stopniu krystaliczności

i wskazuje na zaburzający (kompatybilizujący) wpływ PBO na strukturę tych układów (tabela 3).

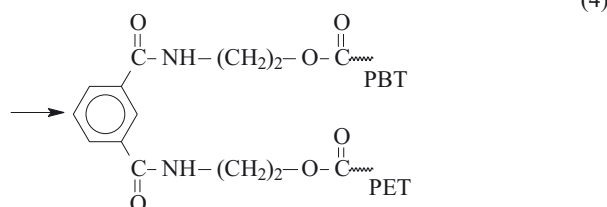
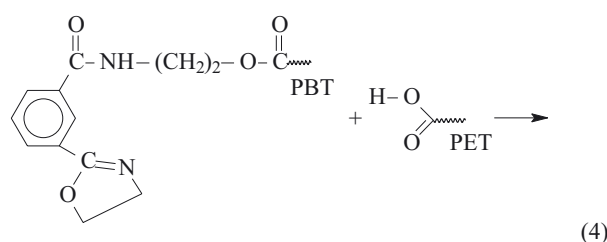
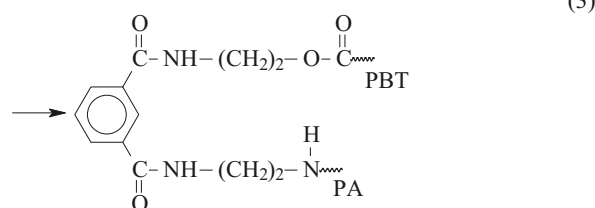
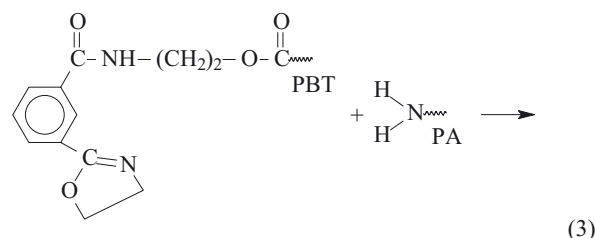
Tabela 3. Stopień krystaliczności poszczególnych faz mieszanin PA/PET/PBT-PBO i ich składników

Table 3. Crystallinity degrees of particular phases of PA/PET/PBT-PBO blends and their components

PA/PET/PBT-PBO cz. mas.	Stopień krystaliczności, %	
	faza poliamidowa	faza poliestrowa
100/0/0	36,1	—
0/100/0	—	42,3
0/0/100	—	39,9
65/35/10	47,2	24,8
65/35/15	49,6	21,9
65/35/25	52,2	18,4

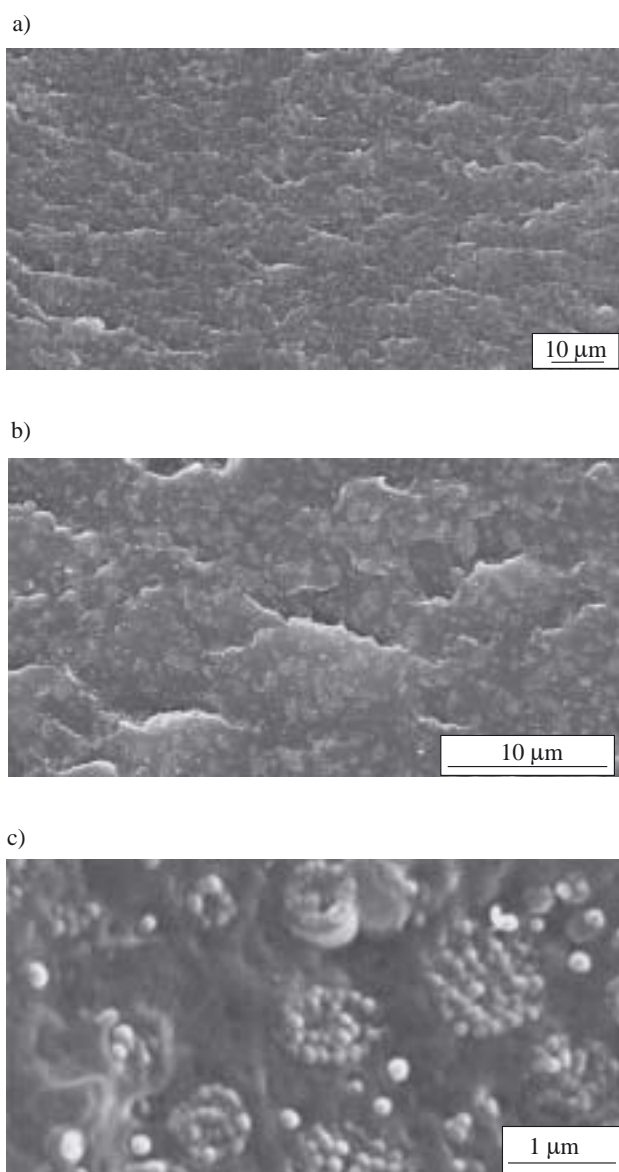
Potwierdzeniem heterogenicznej struktury mieszanin jest również występowanie dwóch wartości temperatury krystalizacji (por. tabela 2): T_{c1} związanej z krystalizacją obszarów PA oraz T_{c2} odpowiadającej krystalizacji faz PET i PBT. T_{c1} mieszanin rośnie ze 163 °C do 190 °C, ich T_{c2} jest zaś wyższa o 32–36 °C od T_{c2} charakteryzującej PBT i niższa o 4–8 °C od T_{c2} określającej krystalizację PET.

Występowanie dwóch wartości temperatury topnienia i krystalizacji oraz jednej wartości temperatury ze-



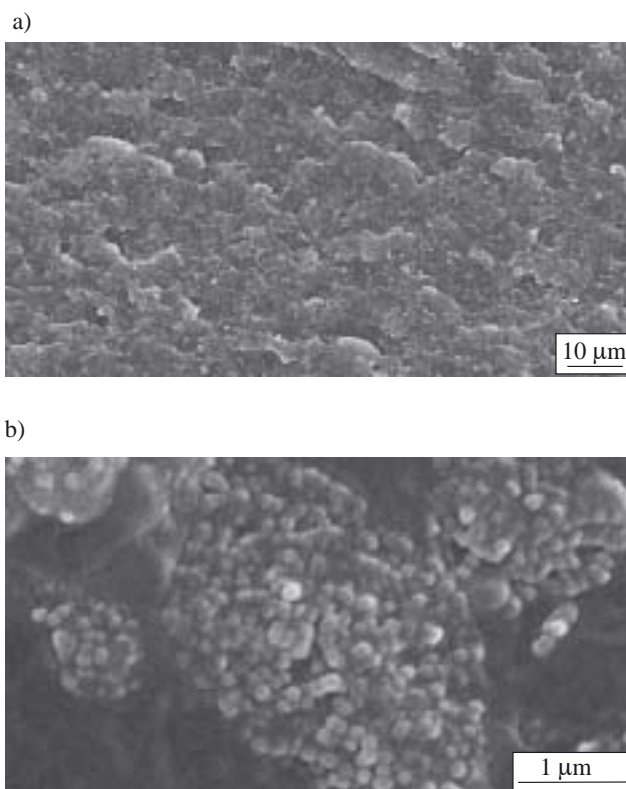
szklenia, a także zmniejszanie się na ogół wartości temperatury poszczególnych przemian cieplnych wraz ze zwiększaniem się zawartości PBT-PBO w układzie może wskazywać na tworzenie się kopolimerów blokowych z udziałem PBO, lokujących się na granicy faz mieszaniny [por. równania (3) i (4)].

Strukturę uzyskanych mieszanin obserwowano również bezpośrednio metodą SEM. Rysunki 2 i 3 przedstawiają przykłady mikrofotografii dwóch układów PA/PET/PBT-PBO różniących się zawartością reaktywnych grup oksazolinowych. Powiązania międzyfazowe są tu na tyle duże, że w przelomie próbki powiększonym 1000× nie odkrywa się powierzchnia fazy rozproszonej, co wskazuje na stabilność struktury. Dopiero



Rys. 2. Mikrofotografie SEM przelomu mieszaniny PA/PET/PBT-PBO 65/35/10; powiększenie: $\times 1000$ — a, $\times 3000$ — b, $\times 20\,000$ — c

Fig. 2. SEM images of the fracture of PA/PET/PBT-PBO 65/35/10 blend. Magnifications: 1000 times — a, 3000 times — b and 20 000 — c



Rys. 3. Mikrofotografie SEM przelomu mieszaniny PA/PET/PBT-PBO 65/35/15, powiększenie: $\times 1000$ — a, $\times 20\,000$ — b
 Fig. 3. SEM images of the fracture of PA/PET/PBT-PBO 65/35/15 blend. Magnifications: 1000 times — a and 20 000 — b

powiększenie 20 000× uwidacznia w zarysie fazę rozproszoną w postaci regularnych mikrosfer. Na uwagę zasługuje wąski rozkład wymiarów cząstek fazy rozproszonej, świadczący o ustabilizowaniu się struktury na poziomie mikrofazowym. Taki rodzaj heterogenicznej struktury kompatybilnych mieszanin powstający w wyniku modyfikacji chemicznej powoduje polepszenie ich właściwości mechanicznych (por. dalszy tekst).

Tabela 4. Rozpuszczalność w kwasie mrówkowym mieszanin PA/PET/PBT-PBO

Table 4. Solubility of PA/PET/PBT-PBO blends in formic acid

PA/PET/PBT-PBO, cz. mas.	Udział wyekstrahowanego PA, %
65/35/0	64
65/35/10	20
65/35/15	15
65/35/25	13

Wyniki badań rozpuszczalności frakcji poliamidowej mieszanin PA/PET/PBT-PBO w kwasie mrówkowym w temperaturze pokojowej (tabela 4) mogą być wykorzystane do jakościowej oceny otrzymywanej w opisywanym procesie trójskładnikowej kompozycji polimerowej. Zawartość frakcji rozpuszczalnej w kwasie mrów-

kowym w dwuskładnikowym układzie PA/PET odpowiada ilości użytego PA; dowodzi to braku reakcji chemicznej przebiegającej podczas wytłaczania. Natomiast w przypadku mieszanin PA/PET/PBT-PBO udział wyekstrahowanego PA w istotnym stopniu się zmniejsza, co dodatkowo potwierdza tworzenie się kopolimerów blokowych wiążących znaczną część PA 6.

Właściwości przetwórcze i mechaniczne

Skutek funkcjonalizacji PBT stanowi istotna zmiana jego masowego wskaźnika szybkości płynięcia oraz liczby lepkościowej (tabela 5), co można wyjaśnić wzrostem ciężaru cząsteczkowego w wyniku przedłużania łańcucha polimeru.

Tabela 5. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) i liczba lepkościowa (LL) PBT i PBT-PBO

Table 5. Melt flow rate (MFR) and viscosity number (LL) values of PBT and PBT-PBO

Polimer	MFR, g/10 min	LL, dl/g
PBT	5,4	0,83
PBT-PBO	3,1	1,17

Analiza właściwości przetwórczych mieszanin PA/PET/PBT-PBO (tabela 6) wskazuje, że wraz ze zwiększaniem się zawartości PBT-PBO zmniejsza się MFR i rośnie liczba lepkościowa układu, co również jest dowodem zwiększenia ciężaru cząsteczkowego — tym razem na skutek tworzenia się kopolimerów blokowych.

Tabela 6. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia i liczba lepkościowa mieszanin PA/PET/PBT-PBO

Table 6. Melt flow rate and viscosity number values of PA/PET/PBT-PBO blends

PA/PET/PBT-PBO, cz. mas.	MFR, g/10 min	LL, dl/g
65/35/0	5,2	0,71
65/35/10	2,7	0,79
65/35/15	1,8	0,83
65/35/25	0,2	0,86

Tabela 7. Właściwości mechaniczne mieszanin PA/PET/PBT-PBO

Table 7. Mechanical properties of PA/PET/PBT-PBO blends

PA/PET/PBT-PBO cz. mas.	Moduł sprężystości przy rozciąganiu MPa	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu %	Udarność z karbem wg Charpy'ego kJ/m ²
65/35/0	1800	18	1	<1
65/35/10	3000	55	5	8
65/35/15	3010	51	6	7
65/35/25	2800	45	8	7

Na podstawie wartości określających właściwości mechaniczne mieszanin (tabela 7) można stwierdzić, że udział PBT-PBO wywiera na nie wyraźny wpływ. Sztywność zmniejsza się wraz z rosnącą zawartością w układzie funkcjonalizowanego PBT, co powoduje znaczny wzrost wszystkich oznaczanych tu parametrów. Dane te potwierdzają kompatybilizujące oddziaływanie PBO.

PODSUMOWANIE

Otrzymano nowe materiały polimerowe na podstawie poliamidu i odpadów włókienniczych zawierających PET, z udziałem PBT funkcjonalizowanego oksazoliną w charakterze kompatybilizatora. Wyniki badań dowodzą, że oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy PA, PET i grupami oksazolinowymi obecnymi w PBT, prowadzą do utworzenia kompatybilnej struktury heterogenicznej, stabilizującej się na poziomie mikrofazowym. Powstające w procesie wytłaczania reaktywne kopolimery blokowe lokują się w mieszaninie na granicy faz. W wyniku występowania dzięki temu silnych połączeń międzyfazowych poprawie ulegają właściwości całego układu; uzyskiwane materiały polimerowe mają więc znacznie lepsze cechy przetwórcze i charakterystykę mechaniczną niż wyjściowy PET.

Badania zrealizowano w ramach prac naukowych finansowanych ze środków KBN w latach 2004—2007 jako projekt badawczy nr 3T08E00427.

LITERATURA

- Praca zbiorowa: „Handbook of Plastics Recycling” (red. La Mantia F.), Rapra Technology Limited, Shrewsbury UK 2002.
- Zdrzilowa N., Hausnerova B., Kitano T., Saha P.: *Polimery* 2004, **49**, 819.
- Darie R. N., Vasile C., Kozłowski M.: *Polimery* 2006, **51**, 656.
- Jeziórska R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **90**, 224.
- Jeziórska R.: *Pigm. Res. Technol.* 2006, **35**, 3.
- Jeziórska R.: *Polimery* 2007, **52**, 294.
- Jeziórska R.: *Polimery* 2007, **52**, 371.
- Jeziórska R., Wielgosz Z.: *Przem. chem.* 2007, **86**, 291.
- Shyichuk A., Piszczek K., Rokitnicka J.: *Polimery* 2006, **51**, 382.
- Kowalska E., Kuczyńska L., Wielgosz Z., Choroś M.: *Polimery* 2006, **51**, 576.
- Pińkowska H.: *Polimery* 2006, **51**, 836.
- Jana G. K., Mahaling R. N., Rath T., Kozłowska A., Kozłowski M., Das Ch. K.: *Polimery* 2007, **52**, 131.
- Maridass B., Gupta B. R.: *Polimery* 2007, **52**, 456.
- Praca zbiorowa: „Reactive modifiers for polymer blends” (red. Al Malaika S.). Blackie Academic & Professional, London 1997.
- Xanthos M., Dagli S. S.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 929.

16. Jeziórska R., Wielgosz Z.: *Przem. chem.* 2002, **81**, 785.
17. Xanthos M.: „Reactive extrusion”. Oxford University Press, New York 1992.
18. Alexandre M., Dubois P.: *Mater. Sci. Eng.* 2000, **28**, 1.
19. Giannelis E. P. i in.: *Adv. Polym. Sci.* 1999, **118**, 108.
20. Messersmith P. B., Giannelis E. P.: *Chem. Mater.* 1994, **6**, 1719.
21. Fisher H. R., Gielgens L. H., Koster T. P. M.: *Acta Polym.* 1999, **50**, 122.
22. Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Gerard J. F.: *Macromol. Symp.* 2003, **194**, 155.
23. Wagenknecht U., Kretzschmar B., Reinhardt G.: *Macromol. Symp.* 2003, **194**, 207.
24. Jeziórska R.: *Polimery* 2003, **48**, 130.
25. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 350.
26. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 47.
27. Jeziórska R.: *Polimery* 2005, **50**, 291.
28. Jeziórska R.: *Polimery* 2005, **50**, 468.
29. Jeziórska R.: „Studium procesu wytłaczania reaktywnego”, Wydawnictwa Uczelniane, Lublin 2005.
30. Jeziórska R.: *Polimery* 2006, **51**, 351.
31. Jeziórska R., Klepka T., Paukszta D.: *Polimery* 2007, **52**, 294.
32. Jeziórska R.: *Polimery* 2007, **52**, 371.
33. *Zgł. Pat. Pol.* P-349 968 (2001).
34. Saechtling H., Żebrowski W.: „Tworzywa sztuczne — Poradnik”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1978.
35. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1993.
36. Cheng S. Z. D.: *J. Appl. Polym. Symp.* 1989, **43**, 315.
37. Instrukcja obsługi aparatu DSC-2-PERKIN-ELMER, Norwalk, Connecticut, USA 1978.
38. Wunderlich B.: „Macromolecular Physics”, tom I, Academic Press INC, New York—London 1973, str. 401—404.
39. Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998, str. 180.
40. Mehta A., Gaur U., Wunderlich B.: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1978, **16**, 289.
41. Wunderlich B.: „Thermal Analysis”, Academic Press, New York 1990.