

REGINA JEZIÓRSKA

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

Wpływ pochodnej bis(2-oksazoliny) jako kompatybilizatora oraz warunków wytłaczania reaktywnego na właściwości mieszanin poliamid 6/poli(tereftalan etylenu)^{*)}

Streszczenie — Zbadano wpływ warunków wytłaczania reaktywnego [częstotliwość obrotów ślimaka (v , 0,67—2,00 s⁻¹) oraz czasu (t , 60—360 s)] a także stężenia (0,2 % mas. lub 0,4 % mas.) kompatybilizującego modyfikatora [2,2-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliny), PBO] na niektóre właściwości przetwarzanych mieszanin poliamidu 6 (PA6, 80 % mas.) i poli(tereftalanu etylenu) (PET, 20 % mas.). Proces prowadzono w dwuślimakowej wytłaczarce współbieżnej ($D = 25$ mm, $L/D = 33$) w temperaturze układu uplastyczniającego wynoszącej 245 °C. Zbadano i szczegółowo zinterpretowano zależności wskaźnika szybkości płynięcia (MFR), liczby lepkościowej (LL), a także rozpuszczalności (R) w 85-proc. kwasie mrówkowym (selektywnym rozpuszczalniku PA6) od wartości t oraz v . Ogólnie biorąc, przedłużanie czasu t oraz zwiększanie częstotliwości v powodują wzrost LL i związany z tym spadek MFR ; rozpuszczalność maleje z przedłużaniem t , rośnie zaś ze wzrostem v . Przebieg tych zależności komplikuje niejednoznaczny wpływ zmiany ilości PBO. Metodami FT-IR oraz na podstawie oceny selektywnej rozpuszczalności udowodniono, że w wyniku badanego procesu powstaje blokowy kopolimer PA6-blok-PBO-blok-PET [równanie (1)].

Słowa kluczowe: wytłaczanie reaktywne, warunki, mieszaniny poliamid 6/poli(tereftalan etylenu), 2,2-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazolina), kompatybilizacja, kopolimer blokowy, wskaźnik szybkości płynięcia, rozpuszczalność.

EFFECTS OF BIS(2-OXAZOLINE) DERIVATIVE AS COMPATIBILIZER AND REACTIVE EXTRUSION CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 / POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BLENDS

Summary — The effects of reactive extrusion conditions [screw speed (v , 0.67—2.32 s⁻¹) and time (t , 60—360 s)] as well as concentration (0.2 or 0.4 wt. %) of compatibilizer [2,2-(1,3-phenylene)-bis(2-oxazoline), PBO] on selected properties of processed blends of polyamide 6 (PA6, 80 wt. %) and poly(ethylene terephthalate) (PET, 20 wt. %) were investigated. The process is carried out in a twin-screw extruder ($D = 25$ mm, $L/D = 33$) at temperature of plasticizing system equal 245 °C. Dependence of melt flow rate (MFR), viscosity number (LL) and solubility (R) in 85 % formic acid (selective solvent for PA 6) on t (Fig. 1, 2 and 4) and v values (Fig. 6, 7, and 9) was investigated and interpreted in details. Generally, t prolongation and v increase cause LL increase and accompanying decrease in MFR . Solubility decreases with prolonged t and increases with v increase. Ambiguous effect of PBO concentration complicates the course of this dependence. FT-IR results and selective solubility estimation proved that block copolymer PA6-block-PBO-block-PET [equation (1)] formed during the process investigated.

Key words: reactive extrusion, conditions, polyamide 6 / poly(ethylene terephthalate) blends, 2,2-(1,3-phenylene)-bis(2-oxazoline), compatibilization, block copolymer, melt flow rate, solubility.

Większość polimerów jest wzajemnie niemieszalna termodynamicznie [1—4] i mechaniczne zdyspergowanie jednego polimeru w drugim nie wystarcza do uzyskania dobrego jakościowo tworzywa na podstawie takiej

mieszaniny [5]. Jeżeli na granicy faz powstaną wiązania chemiczne lub fizyczne stabilizujące dyspersję na poziomie mikrofazowym albo utworzy się faza pośrednia, to układ taki może charakteryzować się zespołem dobrych cech fizycznych i mechanicznych; jest to osiągalne na drodze kompatybilizacji. Kompatybilizacja [2, 6—8] jest mianowicie procesem stabilizacji struktury fazowej układu z termodynamicznie niemieszalnych polimerów,

^{*)} Artykuł zawiera treść referatu wygłoszonego w ramach X Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Lublin—Kazimierz Dolny, 12—15 czerwca 2005 r.

zwykle dzięki wprowadzeniu dodatkowego składnika (kompatybilizatora) wiążącego odrębne fazy.

Takie możliwości daje sprzężanie reaktywne (ang. *coupling*) układów polimerowych w stanie uplastycznionym w wylączarce dwuślimakowej, prowadzące do otrzymania struktury blokowej, rozgałęzionej lub wzajemnie przenikających się sieci (*interpenetrating polymer network* — IPN) [9—11]. Dlatego też zagadnienia te są intensywnie rozwijane, stanowiąc obecnie nowoczesny, a jednocześnie wyjątkowo perspektywistyczny kierunek modyfikacji i przetwórstwa tworzyw polimerowych. Wiadomo, że sprzężanie reaktywne to również tańszy sposób otrzymywania tworzyw o pożądanych, „szytych na miarę” (*tailor-made*) właściwościach, niż synteza nowych rodzajów tworzyw [8, 9, 12—15].

Stabilizację struktury na poziomie mikrofazowym (brak wrażliwości na wielokrotne przetwórstwo) i poprawę właściwości mechanicznych uzyskuje się następującymi metodami:

- dodania związków mało- lub wielkocząsteczkowych czynnych międzyfazowo [5, 9, 16—18];
- przeprowadzenia reakcji chemicznej między łańcuchami różnych polimerów (w szczególności na granicy faz) [9, 19—24];
- zwiększenia lepkości, a co za tym idzie — ograniczenia dyfuzji składników w stanie uplastycznionym, np. w wyniku krystalizacji, częściowego usieciowania lub też uzyskiwania wzajemnie przenikających się sieci polimerowych [9, 25—29].

Przebieg procesu sprzężania reaktywnego zależy od wielu czynników, zwłaszcza zaś od rodzaju tworzywa, konstrukcji wylączarki i głowicy wylączarskiej, warunków prowadzenia procesu oraz rodzaju i stężenia użytego modyfikatora (kompatybilizatora). Wszystkie te czynniki oddziałują na przebieg zjawisk cieplnych, reologicznych i chemicznych zachodzących w układzie uplastyczniającym dwuślimakowej wylączarki współbieżnej oraz decydują o konstytuowaniu w procesie sprzężania określonych właściwości i struktury wytłoczyny. Wpływają m.in. również na wydajność i sprawność energetyczną procesu wylączania reaktywnego oraz na jakość wytłoczyny [30].

Poliamidy, np. poliamid 6 (PA6) i poli(tereftalan etylenu) (PET) są tworzywami konstrukcyjnymi o dobrych właściwościach mechanicznych oraz dużym znaczeniu technicznym [31, 32]. Połączenie wytrzymałości mechanicznej i właściwości barierowych poliamidu z odpornością cieplną, odpornością chemiczną, a także małą chłonnością wody PET, mogłaby doprowadzić do otrzymania tworzyw o korzystnych właściwościach, jednak termodynamiczna mieszalność obu tych polimerów nie pozwala na uzyskanie dobrego jakościowo materiału [3]. M. R. Kamal [33] wykazał, że mieszaniny PET/PA66 są kruche zarówno podczas rozciągania, jak i próby udarnościowej pomimo, że polimery składowe zachowują się inaczej. Kruchość jest wynikiem złej adhezji na granicy faz mieszaniny. Podczas wylączania reaktyw-

negu PET i PA6 zachodzi reakcja wymiany estroamidowej, w wyniku której powstają kopolimery poliestrowo-poliamidowe [34] lokujące się na granicy faz, co zwiększa kompatybilność składników mieszaniny oraz wpływa korzystnie na jej właściwości.

Jakkolwiek mieszaniny PA/PET [25, 35—38] były obiektem licznych prac badawczych, to wiedza dotycząca procesów cieplnych, reologicznych i chemicznych zachodzących w procesie wylączania reaktywnego w dwuślimakowej walcowej wylączarce współbieżnej jest nadal wysoce niewystarczająca.

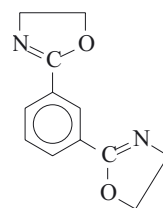
Przedmiotem pracy przedstawionej w niniejszym artykule było zbadanie wpływu stężenia reaktywnego modyfikatora (kompatybilizatora) — 2,2-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliny) — a także wybranych warunków wylączania reaktywnego (częstotliwości obrotów ślimaka i czasu tego procesu) na efektywność sprzężania oraz niektóre właściwości mieszanin PA6/PET. Reaktywne wylączanie prowadzono w odpowiednio dobranej stałej temperaturze reakcji sprzężania tych polimerów, określonej na podstawie własnych badań (patrz dalszy tekst).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Poliamid 6 („Tarnamid T-27” produkcji Zakładów Azotowych Tarnów Mościce SA) o wskaźniku szybkości płynięcia ($MFR_{230\text{ }^{\circ}\text{C}/0,32\text{ kg}}$) 2,6 g/10 min i o liczbie lepkościowej 1,16 dl/g (oznaczanej w temp. 25 °C w mieszaninie dichlorobenzen/fenol w stosunku masowym 1:1).

— Poli(tereftalan etylenu) (produkcji Zakładów Elana SA w Toruniu) do wylączania, o liczbie lepkościowej 0,65 dl/g (oznaczanej w temp. 25 °C w mieszaninie dichlorobenzen/fenol w stosunku masowym 1:1), w postaci granulatu o barwie naturalnej.



(I)

— 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliny) [PBO, wzór (I)] (produkcja doświadczalna firmy Henkel, Niemcy) — proszek o barwie białej i ciężarze cząsteczkowym 216,14.

Sposób otrzymywania mieszanin

Mieszaniny PA6/PET otrzymywano metodą wylączania reaktywnego w pilotowej linii badawczo-doświadczalnej wyposażonej w dwuślimakową wylączarkę współbieżną ($D = 25\text{ mm}$, $L/D = 33$) firmy Berstorff. Przed procesem wylączania, na podstawie analizy literatury oraz badań własnych, ustalono odpowiednie wartości temperatury poszczególnych stref grzejnych układu uplastyczniającego wylączarki i głowicy wytła-

czarskiej w odniesieniu do przetwarzanych mieszanin. Wartości temperatury kolejnych stref (licząc od leja zasypowego) wynosiły: 230, 245, 245, 245, 245, 245, 245 °C; temperatura głowicy wylączarskiej była równa 260 °C. Za stałą, podawaną w dalszym tekście temperaturę reakcji przyjęto 245 °C, czyli temperaturę układu uplastyczniającego.

Czynniki zmienne stanowiły: stężenie reaktywnego modyfikatora (PBO), częstotliwość (ν) obrotów ślimaka oraz czas (t) reakcji sprzęgania. Ustalając zakresy zmienności tych czynników uwzględniono doświadczenia własne [30, 39]. Chcąc uzyskać wyraźną zależność właściwości wytłoczyny od stężenia modyfikatora i warunków wytłaczania, w mieszaninach o stałym masowym składzie PA6/PET = 80/20 zmieniano udział PBO (0,2 % mas. lub 0,4 % mas.).

Stopiony produkt opuszczał wylączarkę przez głowicę dwużyłową, a następnie był chłodzony, granulowany i wreszcie suszony w temp. 80 °C w ciągu 8 h w suszarce z przepływem osuszonego powietrza.

Metody badań

— 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 1,2 kg).

— Badania rozpuszczalności (R) frakcji poliamidowej mieszanin PA6/PET prowadzono w 85-proc. roztworze kwasu mrówkowego (selektywnym rozpuszczalnikiem PA6) w temperaturze pokojowej. Po czasie, w ciągu którego całkowicie rozpuszcza się używana w każdej poszczególniej analizie wzorcową próbką czystego PA6, roztwory sączone i produkty ekstrakcji wytrącano metanolem, a następnie suszono. Metoda ta umożliwia selektywne wymywanie frakcji nieprzereagowanego PA6 z jednoczesnym zachowaniem segmentów PA6-blok-PBO-blok-PET.

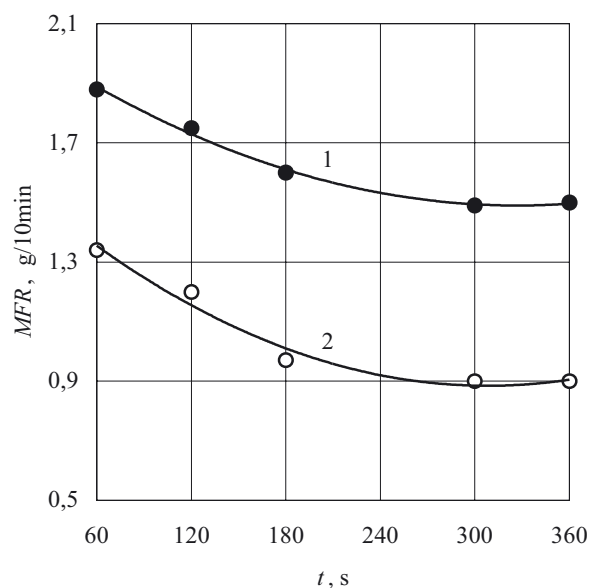
— Liczbę lepkościową (LL) kopolimeru PA6-blok-PBO-blok-PET, po wyekstrahowaniu frakcji nieprzereagowanego PA6 za pomocą 85-proc. roztworu kwasu mrówkowego, określano wg normy ISO 1628/5 na podstawie pomiaru lepkości roztworu w jednym punkcie w temp. 25 °C, stosując wiskozymetr Ubbelohde'a; rozpuszczalnikiem stanowiła mieszanina dichlorobenzen/fenol w stosunku masowym 1:1.

— Widma FT-IR produktów reakcji sprzęgania rejestrowano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrofotometru „Spectrum 1000” firmy Perkin-Elmer, stosując rozdzielczość 4 cm^{-1} . Próbkę stapiano w temp. 230 °C, uzyskując folie grubości ok. 50 μm .

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ czasu reakcji

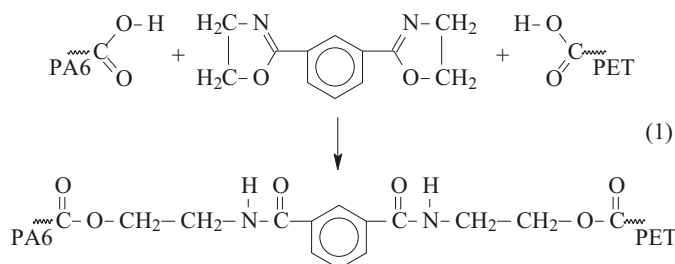
Z rysunku 1 wynika, że z przedłużaniem czasu reakcji sprzęgania w badanym przedziale (60–360 s) nastę-

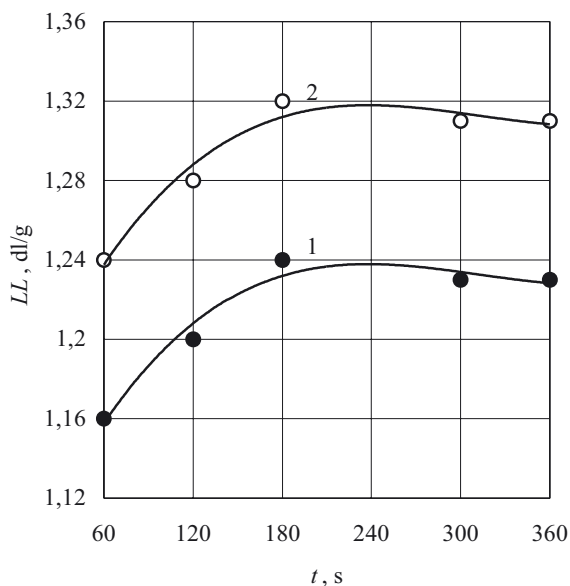


Rys. 1. Wpływ czasu reakcji (t) na wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) próbek PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania [temp. układu uplastyczniającego (T) = 245 °C, ν = 1,33 s^{-1}]. Stężenie PBO: 0,2 % mas. (1) lub 0,4 % mas. (2); wartości R^2 (kwadraty współczynników korelacji charakteryzujące równania kwadratowe opisujące odpowiednie zależności): krzywa 1 — 0,994, krzywa 2 — 0,974
Fig. 1. Effect of reaction time (t) on melt flow rate (MFR) of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions [temperature of plasticizing system (T) = 245 °C, ν = 1.33 s^{-1}] and PBO concentration equal 0.2 wt. % (1) or 0.4 wt. % (2); values of R^2 (squares of correlation coefficients characterizing the quadratic equations describing the proper dependence): curve 1 — 0.994, curve 2 — 0.974

puje zmniejszenie wartości MFR próbek mieszanin PA6/PET 80/20 o ok. 20 % (stężenie PBO = 0,2 % mas.) lub o ok. 33 % (stężenie PBO = 0,4 % mas.). Zwiększenie stężenia PBO powoduje wyraźny spadek wartości MFR, wynoszący np. ok. 40 % gdy t = 180 s.

Przedłużanie czasu reakcji początkowo (do 180 s) wywołuje zwiększenie lepkości (wartości LL) o ok. 7 % niezależnie od wartości stężenia PBO (rys. 2), następnie (180–360 s) następuje jej spadek o ok. 1 % również dotyczący obydwu krzywych. Maksymalna wartość lepkości uzyskana podczas reakcji 180 s była większa o ponad 6 % w przypadku próbek otrzymanych z udziałem 0,4 % mas. PBO niż wobec 0,2 % mas. PBO.

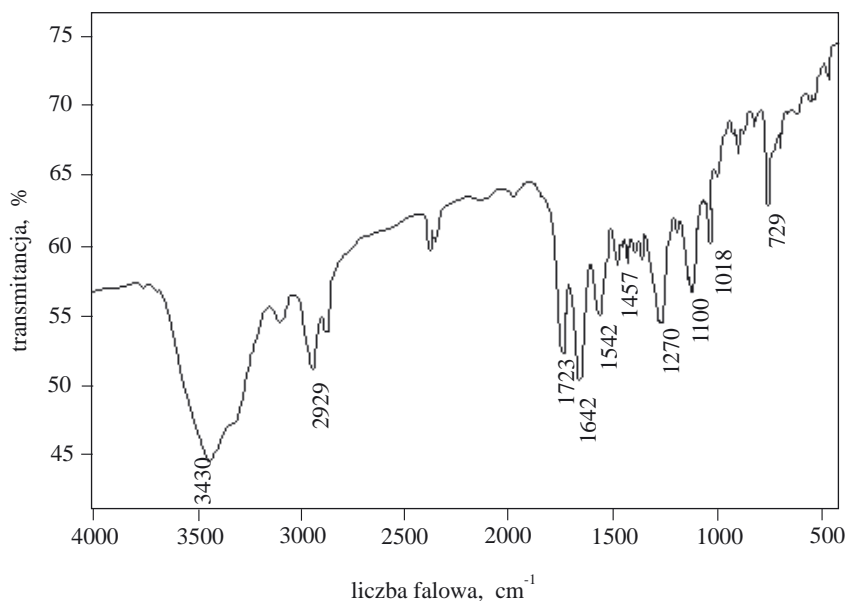




Rys. 2. Wpływ czasu reakcji (t) na liczbę lepkościową (LL) próbek PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33\text{ s}^{-1}$). Stężenie PBO: 0,2 % mas. (1) lub 0,4 % mas. (2); wartości R^2 charakteryzujące równania 3. stopnia opisujące odpowiednie zależności: krzywa 1 — 0,965, krzywa 2 — 0,965

Fig. 2. Effect of reaction time (t) on viscosity number (LL) of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1.33\text{ s}^{-1}$) and PBO concentration equal 0.2 wt. % (1) or 0.4 wt. % (2); values of R^2 characterizing the cubic equations describing the proper dependence: curve 1 — 0.965, curve 2 — 0.965

Mniejsza wartość wskaźnika szybkości płynięcia oraz związana z tym większa lepkość wskazują na wzrost ciężaru cząsteczkowego wskutek przedłużenia łańcucha polimerowego zgodnie z równaniem (1).

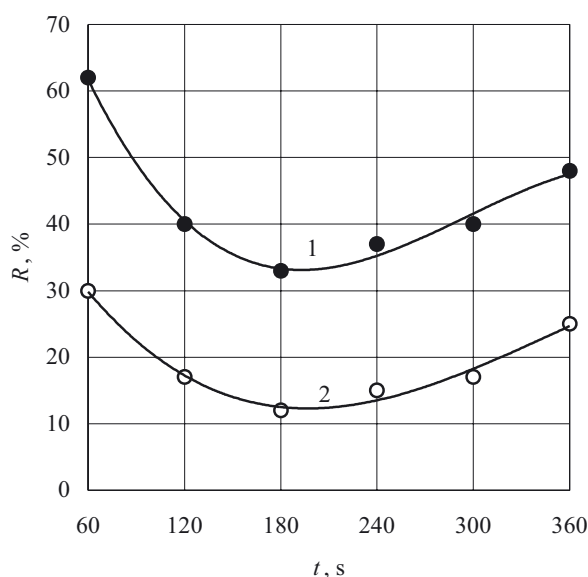


Rys. 3. Widmo FT-IR próbki PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanej po 180 s wytłaczania w stałych warunkach ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33\text{ s}^{-1}$) wobec 0,4 % mas. PBO

Fig. 3. FT-IR spectrum of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1.33\text{ s}^{-1}$) and PBO concentration equal 0.4 wt. %

Wyniki badań produktu sprzężenia metodą FT-IR po ekstrakcji w kwasie mrówkowym w temperaturze pokojowej przedstawiono na rys. 3. W widmie mieszaniny PA6/PET 80/20 uzyskanej wobec 0,4 % mas. PBO występuje pasmo przy liczbie falowej 3430 cm^{-1} pochodzące od walencyjnych drgań rozciągających wiązania N-H oraz pasmo przy 2929 cm^{-1} związane z walencyjnymi drganiami rozciągającymi grup CH , CH_2 i CH_3 . W widmie, oprócz wyżej wymienionych pasm charakterystycznych dla PA6, są obecne pasma pochodzące od PET. Drgania rozciągające wiązania $\text{C}=\text{O}$ w układzie estrowym występują przy liczbach falowych 1723 cm^{-1} i 1270 cm^{-1} , a I oraz II walencyjne amidowe drgania rozciągające — w obszarze $1642\text{--}1542\text{ cm}^{-1}$. Deformacyjne drgania rozciągające grupy CH zaobserwowano przy liczbie falowej 1457 cm^{-1} , natomiast drgania walencyjne wiązań $\text{C}-\text{C}$ oraz $\text{C}-\text{N}$ występują przy 1100 cm^{-1} , IV amidowe drgania deformacyjne — przy liczbie falowej 1018 cm^{-1} , a drganiom wiązania $\text{C}-\text{H}$ w podstawionym pierścieniu aromatycznym odpowiada pasmo 729 cm^{-1} . Obecność pasm amidowych w widmach próbek poddawanych wstępnej ekstrakcji kwasem mrówkowym (rozpuszczalnikiem PA6) świadczy o skutecznym sprzężeniu poliamidu z poli(tereftalanem etylenu) zgodnie z równaniem (1). Z rysunku 3 wynika, że podczas wytłaczania reaktywnego zachodzi reakcja wymiany segmentalnej, efektem czego jest powstawanie kopolimerów blokowych PA6-blok-PBO-blok-PET oraz większa kompatybilność mieszaniny.

Wyniki badania metodą FT-IR zostały potwierdzone na drodze oceny selektywnej rozpuszczalności próbek PA6/PET w 85-proc. kwasie mrówkowym. Na rysunku 4 pokazano mianowicie wpływ czasu reakcji sprzężenia (t) na tę rozpuszczalność (R). Można tutaj wyróżnić dwa obszary zależności R od t ; w przypadku krzywej 1 (stężenie PBO = 0,2 % mas.) w przedziale 80—180 s wartość



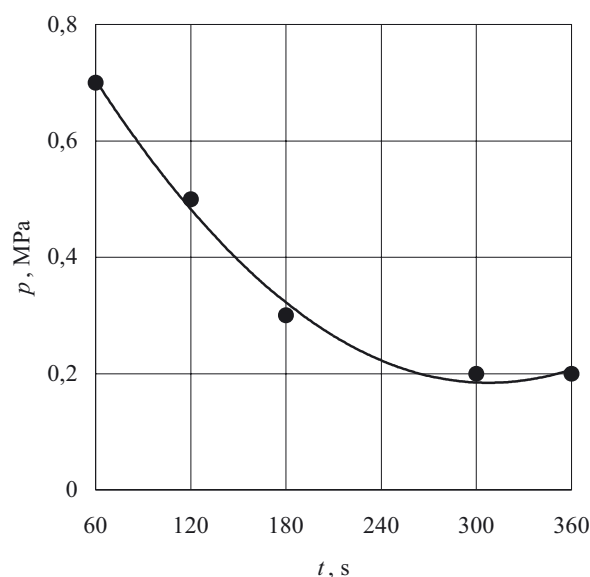
Rys. 4. Wpływ czasu reakcji (t) na selektywną rozpuszczalność (R) w 85-proc. kwasie mrówkowym próbek PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33\text{ s}^{-1}$). Stężenie PBO: 0,2 % mas. (1) lub 0,4 % mas. (2); wartości R^2 charakteryzujące równania 3. stopnia opisujące odpowiednie zależności: krzywa 1 — 0,988, krzywa 2 — 0,982

Fig. 4. Effect of reaction time (t) on selective solubility (R), in 85 % formic acid, of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1.33\text{ s}^{-1}$) and PBO concentration equal 0.2 wt. % (1) or 0.4 wt. % (2); values of R^2 characterizing the cubic equations describing the proper dependence: curve 1 — 0.988, curve 2 — 0.982

R maleje o 29 %, po czym, w okresie 180—360 s, rośnie o 16 %. Podobny charakter zależności od czasu wykazuje krzywa 2 odpowiadająca większemu stężeniu PBO, z tym, że odpowiednie wartości R są tu wyraźnie mniejsze.

Mniejsza rozpuszczalność próbek mieszanin PA6/PET wskazuje na mniejszą zawartość nieprzereagowanej frakcji poliamidowej, co świadczy, podobnie jak widma FT-IR, o utworzeniu kopolimerów blokowych PA6-blok-PBO-blok-PET zgodnie z reakcją opisaną w równaniu (1). Efektem tego jest lepsza odporność chemiczna (wyraźnie mniejsza rozpuszczalność w kwasie mrówkowym) w porównaniu z wyjściowym PA6. Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku wytłaczania w analogicznych warunkach mieszaniny PA6/PET = 80/20 bez udziału PBO rozpuszczalność uzyskiwanego produktu wynosi 80 %, czyli odpowiada rozpuszczalności wyjściowej mieszaniny.

Ciśnienie tworzywa w głowicy wytłaczarskiej zmniejsza się w funkcji czasu o ok. 71 % (rys. 5); stwierdzono też, że wartość p jest większa w przypadku większego stężenia PBO. Zmniejszenie ciśnienia można wyjaśnić efektami cieplnymi towarzyszącymi zachodzącym procesom chemicznym. Zbyt małe ciśnienie tworzywa w głowicy wytłaczarskiej może być przyczyną



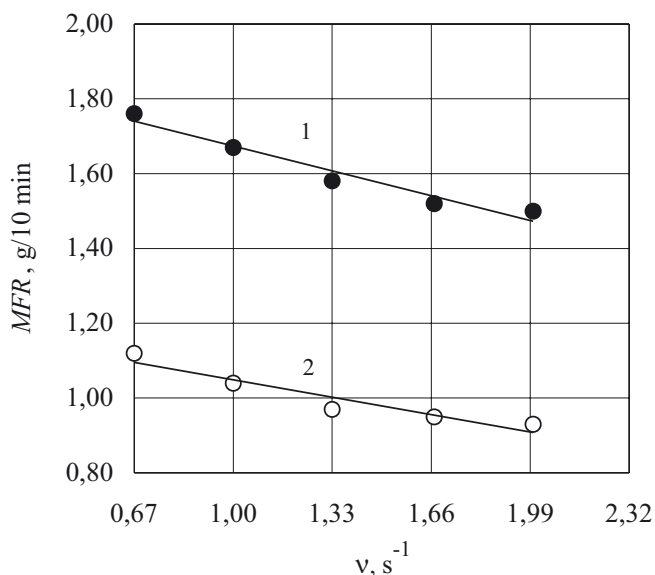
Rys. 5. Wpływ czasu reakcji (t) na ciśnienie w głowicy wytłaczarskiej (p) PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1,33\text{ s}^{-1}$) wobec 0,4 % mas. PBO. Wartość R^2 charakteryzująca równanie kwadratowe opisujące odpowiednią zależność — 0,994

Fig. 5. Effect of reaction time (t) on die pressure (p) of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 1.33\text{ s}^{-1}$) and PBO concentration equal 0.4 wt. %; value of R^2 characterizing the quadratic equation describing the proper dependence — 0.994

występowania zakłóceń przebiegu procesu (nieciągłość, zmniejszenie wydajności) powodujących niejednorodność tworzywa, co prowadzi do pogorszenia właściwości wytłoczyny.

Wpływ częstotliwości obrotów ślimaka

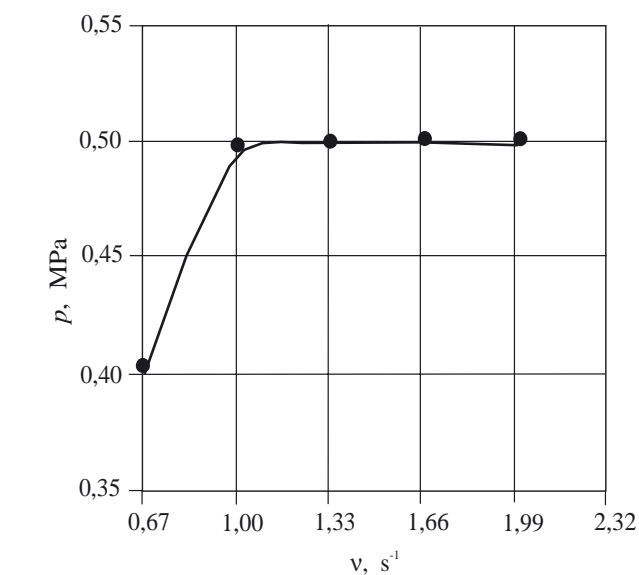
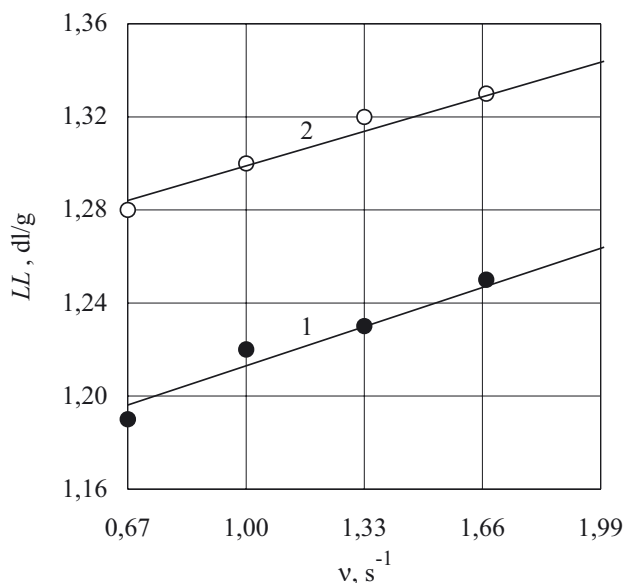
Z rysunków 6 i 7 widać, że zwiększenie częstotliwości obrotów ślimaków w przedziale $0,67\text{—}1,33\text{ s}^{-1}$ sprzyja wzajemnemu oddziaływaniu między reaktywnymi składnikami badanego układu. Wzrost v ułatwia mianowicie mieszanie, dzięki czemu PBO ulega lepszemu zdyspergowaniu w uplastycznionym tworzywie. Ze zwiększaniem częstotliwości obrotów ślimaka następuje wzrost szybkości ścinania, zatem rośnie prawdopodobieństwo wzajemnej reakcji z udziałem PA6, PET oraz PBO, prowadzącej do przedłużenia łańcucha, a więc wzrostu ciężaru cząsteczkowego [równanie (1)]. Powoduje to zmniejszenie wskaźnika szybkości płynięcia (rys. 6) oraz zwiększenie liczby lepkościowej (rys. 7). Przepływ tworzywa przez głowicę wytłaczarską staje się więc utrudniony, o czym świadczy przebieg zmian jego ciśnienia (rys. 8). Można też tutaj wyróżnić dwa obszary zależności: w przedziale częstotliwości obrotów $0,67\text{—}1,00\text{ s}^{-1}$ wartość p zwiększa się o 25 %, natomiast w warunkach dalszego wzrostu v ciśnienie przybiera stałą wartość. Przyczyny tego zjawiska zostaną wyjaśnione w dalszym tekście.



Rys. 6. Wpływ częstotliwości obrotów ślimaka (v) na wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) próbek PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$). Stężenie PBO: 0,2 % mas. (1) lub 0,4 % mas. (2); wartości R^2 charakteryzujące równania liniowe opisujące odpowiednie zależności: prosta (1) — 0,952, prosta (2) — 0,908

Fig. 6. Effect of screw speed (v) on melt flow rate (MFR) of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$) and PBO concentration equal 0.2 wt. % (1) or 0.4 wt. % (2); values of R^2 characterizing the linear equations describing the proper dependence: line 1 — 0.952, line 2 — 0.908

Wyniki badań przedstawione na rys. 9 wskazują na istotny wpływ zarówno częstotliwości obrotów ślimaka, jak i stężenia PBO na rozpuszczalność próbek w kwasie mrówkowym. Ze wzrostem częstotliwości obrotów ślimaka od $0,67\text{ s}^{-1}$ do $2,00\text{ s}^{-1}$ następuje względne zwiększenie rozpuszczalności o ok. 25 % w przypadku zasto-



Rys. 8. Wpływ częstotliwości obrotów ślimaka (v) na ciśnienie (p) próbek PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$) wobec 0,4 % mas. PBO

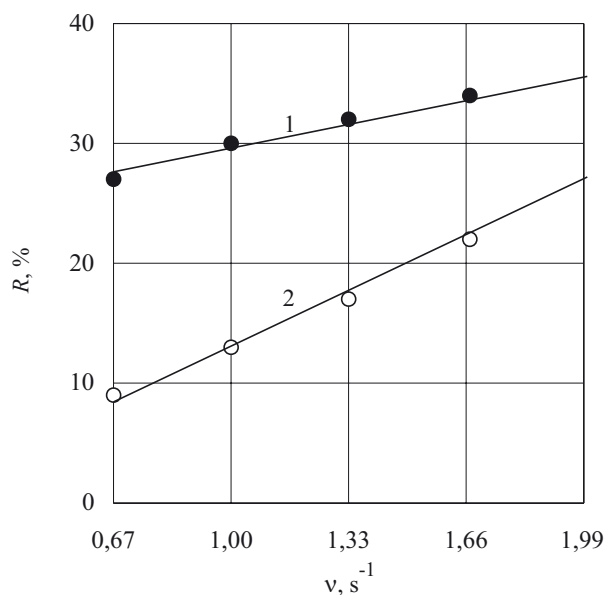
Fig. 8. Effect of screw speed (v) on die pressure (p) of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$) and PBO concentration equal 0.4 wt. %

sowania 0,2 % mas. PBO (krzywa 1), natomiast wobec 0,4 % mas. PBO (krzywa 2) wzrost wartości R w takim samym przedziale v przekracza aż 200 %. Względna różnica pomiędzy rozpuszczalnością próbek uzyskanych wobec mniejszego i większego stężenia PBO maleje wraz ze wzrostem v ; tak więc gdy v wynosi $0,67\text{ s}^{-1}$ różnica ta sięga 200 %, a wartości $v = 2,00\text{ s}^{-1}$ odpowiada różnica wynosząca zaledwie 25 %.

Z rysunku 9 widać również, że selektywna rozpuszczalność w 85-proc. kwasie mrówkowym próbek mieszanin PA6/PET = 80/20 sprzęganych za pomocą 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliny) jest znacznie mniejsza niż wynikałoby z ich składu, co dobitnie potwierdza przebieganie w tym układzie reakcji chemicznych prowadzących zgodnie z równaniem (1) do utworzenia ko-

Rys. 7. Wpływ częstotliwości obrotów ślimaka (v) na liczbę lepkościową (LL) próbek PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$). Stężenie PBO: 0,2 % mas. (1) lub 0,4 % mas. (2); wartości R^2 charakteryzujące równania liniowe opisujące odpowiednie zależności: prosta (1) — 0,963, prosta (2) — 0,969

Fig. 7. Effect of screw speed (v) on viscosity number (LL) of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$) and PBO concentration equal 0.2 wt. % (1) or 0.4 wt. % (2); values of R^2 characterizing the linear equations describing the proper dependence: line 1 — 0.963, line 2 — 0.969



Rys. 9. Wpływ częstotliwości obrotów ślimaka (v) na selektywną rozpuszczalność (R) w 85-proc. kwasie mrówkowym próbek PA6/PET 80/20 (mas.) uzyskanych w stałych warunkach wytłaczania ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$). Stężenie PBO: 0,2 % mas. (1) lub 0,4 % mas. (2); wartości R^2 charakteryzujące równania liniowe opisujące odpowiednią zależność: krzywa 1 — 0,970, krzywa 2 — 0,992

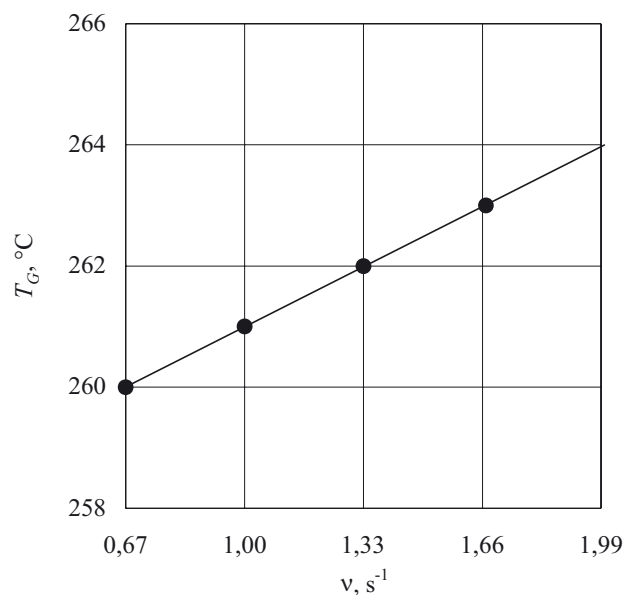
Fig. 9. Effect of screw speed (v) on selective solubility (R), in 85 % formic acid, of PA 6/PET 80/20 (wt.) samples obtained at constant extrusion conditions ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$) and PBO concentration equal 0.2 wt. % (1) or 0.4 wt. % (2); values of R^2 characterizing the linear equations describing the proper dependence: curve 1 — 0.970, curve 2 — 0.992

polimerów blokowych PA6-blok-PBO-blok-PET. Mniejsza rozpuszczalność badanych próbek mieszanin wskazuje bowiem na ograniczoną zawartość nieprzereagowanej frakcji poliamidu 6.

Wzrost częstotliwości obrotów ślimaka i związane z tym zwiększenie szybkości ścinania wpływa również na podwyższenie temperatury tworzywa w głowicy wytłaczarskiej o 4 $^{\circ}\text{C}$ (rys. 10). Ten wzrost temperatury zwiększa szybkość reakcji, co pociąga za sobą zmniejszenie efektywnego stężenia PBO w mieszaninie reakcyjnej. Na tym etapie następuje więc wzajemna kompensacja procesów dalszego wzrostu łańcucha i jego degradacji mechaniczno-ciepłej. W efekcie powoduje to ustalenie się ciśnienia na stałym poziomie (rys. 8, odcinek prostej w przedziale $v = 1,00\text{--}2,00\text{ s}^{-1}$) [39].

PODSUMOWANIE

Ze względu na skomplikowane wzajemne zależności występujące pomiędzy poszczególnymi omawianymi tu parametrami nie można jednoznacznie ocenić jednoczesnego wpływu badanych czynników zmiennych, czyli czasu reakcji, częstotliwości obrotów ślimaka oraz ilości kompatybilizatora (PBO) na wszystkie oceniane



Rys. 10. Wpływ częstotliwości obrotów ślimaka (v) na temperaturę głowicy wytłaczarskiej (T_G) podczas wytłaczania próbek PA6/PET 80/20 (mas.) w stałych warunkach ($T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 180\text{ s}$) wobec 0,4 % mas. PBO. Wartość R^2 charakteryzująca równanie liniowe opisujące odpowiednią zależność — 1,0

właściwości produktów, tj. na wskaźnik szybkości płynięcia (MFR), liczbę lepkościową (LL) oraz rozpuszczalność (R). W każdym jednak przypadku obserwuje się następujące prawidłowości:

- zwiększenie ilości PBO powoduje zmniejszenie MFR , wzrost LL oraz ograniczenie R ;
- przedłużanie czasu reakcji jest przyczyną spadku MFR i R oraz zwiększenia LL ;
- wzrost częstotliwości obrotów ślimaka prowadzi do spadku MFR , wzrostu LL oraz zwiększenia R .

To, że w wyniku reaktywnego wytłaczania mieszaniny PA6 z PET wobec PBO jako kompatybilizatora powstają kopolimery blokowe PA6-blok-PBO-blok-PET udowodniono metodą FT-IR i na podstawie oceny selektywnej rozpuszczalności produktów w 85-proc. kwasie mrówkowym. Kopolimery takie charakteryzują się znacznie korzystniejszym zespołem właściwości użytkowych niż każdy ze składników wyjściowej mieszaniny [20, 21, 30, 38].

LITERATURA

1. Barlow J. W., Paul D. R.: *Polym. Eng. Sci.* 1984, **24**, 1434.
2. Machado J. M., Lee C. S.: *Polym. Eng. Sci.* 1994, **34**, 59.
3. Wakita N.: *Polym. Eng. Sci.* 1993, **33**, 781.

4. Radusch H. J., Doshev P., Lohse G.: *Polimery* 2005, **50**, 279.
5. Al-Malaika S.: „Reactive Modifiers for Polymers”, Blackie Academic & Professional, Londyn—Weinheim—Nowy Jork—Tokio—Melbourne 1997.
6. Kreisher K.: *Plast. Technol.* 1989, **35**, 67.
7. Maa C. T., Chang F. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **49**, 913.
8. Xanthos M., Dagli S. S.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 929.
9. Xanthos M.: *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 1392.
10. Xanthos M., Young M. W., Biesenberger J. A.: *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 355.
11. Zdrzilowa N., Hausnerova B., Kitano T., Saha P.: *Polimery* 2004, **49**, 819.
12. Janssen L. P. B. M.: „Polymer Processing Society Europe/Africa Regional Meeting”, Zlin 2000, materiały, str. 38.
13. Jeziórska R., Wielgosz Z.: „Polymeric Materials”, Halle 2000, materiały, str. 321.
14. Jeziórska R.: *Polimery* 2002, **47**, 414.
15. Jeziórska R.: *Polimery* 2003, **48**, 130.
16. Gaylord N. G., Mishra M. K.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1983, **21**, 23.
17. Kudva R. A., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 1999, **40**, 6003.
18. Jeziórska R.: *Polimery* 2005, **50**, 291.
19. Choudhury N. R., Bhowmick A. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, **38**, 1091.
20. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 350.
21. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 623.
22. Liu N. C., Xie H. Q., Baker W. E.: *Polymer* 1993, **34**, 4680.
23. Utracki L. A.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 2.
24. Valdes S. S., Flores I. Y., De Valle L. F. R., Fernandez O. S. R., Villarreal F. O., Quintanilla M. L.: *Polym. Eng. Sci.* 1998, **38**, 127.
25. Utracki L. A., Cantani A. M., Bata G. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, **27**, 1913.
26. Praca zbiorowa: „Reactive Extrusion: Principles and Practice” (red. Xanthos M.), Hanser Publishers, Munich—Vienna—New York—Barcelona 1992.
27. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 4.
28. Żuchowska D., Zagórski Z. P.: *Polimery* 1999, **44**, 514.
29. Yordanow Hr., Minkova L.: *Europ. Polym. J.* 2003, **39**, 951.
30. Jeziórska R.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2005, **90**, 224.
31. Sikora R.: „Tworzywa wielkocząsteczkowe — rodzaje, właściwości i struktura”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 1991.
32. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne — przetwórstwo i właściwości”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995 (wyd. I), 2000 (wyd. II).
33. Kamal M. R., Sahto M. A., Utracki L. A.: *Polym. Eng. Sci.* 1982, **22**, 1127.
34. Pillon L. Z., Utracki L. A.: *Polym. Eng. Sci.* 1984, **24**, 1300.
35. Nadkarni V. M., Shingankuli V. L., Jog J. P.: *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 1326.
36. Fakirov S., Evstatiev M., Schultz J. M.: *Polymer* 1993, **34**, 4669.
37. Varma D. S., Dhar V. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, **33**, 1103.
38. Jeziórska R.: *Polimery* 2005, **50**, 468.
39. Jeziórska R.: „Studium procesu wytłaczania reaktywnego”, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2005.