

JOLANTA JANIK¹⁾, STANISŁAW LENART²⁾, WACŁAW KRÓLIKOWSKI¹⁾, PIOTR PENCZEK³⁾

Mieszanki polimerowe PET/PE-LD i PET/PP z dodatkiem nowego kompatybilizatora

POLYMER BLENDS PET/PE-LD AND PET/PP WITH A NEW COMPATIBILIZER

Summary — Properties of PET blends with polyolefins with an addition of carboxylated polyethylene wax as a new compatibilizer for these systems were investigated. The effects of this additive on static mechanical properties (Table 2 and 3), thermal properties (Table 4, Fig. 1 and 2) and rheological characteristics (Table 4) as well as on the structures of PET/PE-LD or PET/PP blends (40 wt. %/60 wt. %) were determined in comparison with similar blends with commercial compatibilizers such as Kraton (SEBS-*g*-MA) or Polybond (PP-*g*-MA) (Figs. 3—8 and 11). Samples of the blends varying in compositions were obtained by extrusion. Additionally, the fittings investigations suitable for of mechanical properties' were injection molded (Table 1). Addition of functionalized PE wax to PET/PE-LD blends improves simultaneously all the properties investigated, *i.e.* flexural strength, tensile strength, elongation at break, flexural modulus, tensile modulus and impact strength. It was stated from the microscopic observations and DMTA results that the wax acts as a good compatibilizer of the blends, improving compatibility of the components. Because of its significant affinity for both PE-LD and PET, the wax forms homogeneous systems with the components. The effect of PE wax on PET/PP system is less significant and is similar to those of investigated commercial compatibilizers. These two commercial compatibilizers, acting as additives to the polymeric PET/PE-LD or PET/PP blends, usually influence advantageously the selected mechanical properties, for instance they improve an impact strength and elongation at break with simultaneous decrease in tensile modulus. Images of morphological structures showed too little affinities of these compatibilizers for PET phase (PP-*g*-MA and SEBS-*g*-MA form heterogeneous systems with PET, Fig. 9 and 10).

Key words: poly(ethylene terephthalate), low density polyethylene, polypropylene, polymer blends, compatibilizers, mechanical properties, rheological properties, morphological structure.

Właściwości użytkowe mieszanin (mieszanek) polimerowych, a zwłaszcza ich właściwości mechaniczne zależą od składu, stanu fazowego układu, wzajemnego oddziaływania składników oraz powstałej w wyniku stosowanej technologii struktury morfologicznej. Należy więc zadbać o uzyskanie odpowiedniego stopnia zdyspersgowania fazy rozproszonej w matrycy oraz o zmniejszenie napięcia powierzchniowego między fazami i wzajemnego ich powiązania, co można osiągnąć na drodze kompatybilizacji tych układów [1—5].

Kompatybilizacja jest to proces stabilizacji struktury fazowej układu z termodynamicznie niemieszalnych polimerów, zwykle dzięki wprowadzeniu dodatkowego składnika (kompatybilizatora) „wiążącego” odrębne fazy. Datta i Lohse w obszernej monografii [6] przedstawili wyniki licznych prac nad różnymi rodzajami kompatybilizatorów, ich doбором do układów polimerowych, a także ich wpływem na właściwości powstających mieszanin.

Większość badań nad mieszaninami PET/PE^{*)} i PET/PP dotyczy właśnie ich kompatybilizacji. Określano więc wpływ różnego rodzaju kompatybilizatorów, m.in. kopolimerów blokowych: SBS [7], SEBS [7—11],

¹⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.

²⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin.

³⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*)} Objasnienia stosowanych skrótów i symboli znajdują się na końcu artykułu.

EVAC, HNBR i EPR [9], EGMA [8, 12], EPDM [7], EAA [13, 14], EMA [15], kopolimerów szczepionych: PET-g-E-VAC [9, 10], PE-g-GMA i PE-g-PET [16], a także polimerów i kopolimerów blokowych z grupami funkcyjnymi (funkcjonalizowanych): PE-LD-g-MA [7, 8, 12, 14, 16–18], SEBS-g-MA [7–10, 17, 18] i EP-g-MA [12, 13] na układy PET/PE-HD. Układy PET/PP kompatybilizowano natomiast np. kopolimerami blokowymi SEBS [18], EGMA [20] oraz szczepionymi PP-g-AA [21] i PP-g-GMA [22], a także polimerami funkcyjnymi PP-g-MA [23–26].

Znane z literatury kompatybilizatory wykazują często dodatni wpływ na wybrane właściwości mechaniczne (np. zwiększając udarność i wydłużenie przy zerwaniu z jednoczesnym zmniejszeniem modułu sprężystości przy rozciąganiu) lub poprawiają właściwości przetwórcze i użytkowe tylko w wąskim zakresie składów badanych mieszanin PET/PE i PET/PP [7, 9–11, 18].

Celem naszych badań było znalezienie odpowiedniego kompatybilizatora do układów PET/PE-LD i PET/PP, który pozwoliłby na wytworzenie mieszanin charakteryzujących się dobrą wytrzymałością na rozciąganie i zginanie oraz dużymi modułami sprężystości, a także stosunkowo dużym wydłużeniem przy zerwaniu i dużą udarnością. Należy zwrócić uwagę na fakt, że przedstawione w literaturze wyniki badań nad mieszaninami PET/PE dotyczą przede wszystkim PE-HD, a zdecydowanie mniej uwagi poświęcono mieszaninom PET/PP. Nasze dotychczasowe badania mieszanin PET/PE, podobnie jak obecna praca, dotyczyły PE-LD, a także układów PET/PP [27, 28].

Podjęliśmy próby użycia jako kompatybilizatorów niestosowanych dotychczas do tego celu związków polimerowych, mianowicie funkcyjnych wosków polietylenowych. Wykorzystanie takiego kompatybilizatora do mieszanin PET/PE i PET/PP jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [29].

Zastosowany funkcyjny (karboksylowany) wosk PE został wytypowany na podstawie wstępnych badań, określających wpływ zawartości grup karboksylowych w wybranych woskach na poprawę właściwości mechanicznych mieszaniny PET/PE-LD. W badaniach tych została określona optymalna wartość liczby kwasowej wosku, w przypadku której właściwości mechaniczne mieszaniny są najkorzystniejsze.

Użytkowy cel naszej pracy polegał na ocenie możliwości ograniczenia procesu rozsortowywania odpadów komunalnych na poszczególne typy polimerów, jest to bowiem operacja kłopotliwa, kosztowna i nie zawsze dostatecznie skuteczna. Wydaje się więc słuszne podjęcie badań właściwości mieszanin PET z innymi polimerami termoplastycznymi, dominującymi w odpadach komunalnych, co w konsekwencji powinno doprowadzić do wytworzenia mieszanin polimerowych o właściwościach użytkowych [30].

Aby w praktyce zastosować nowy kompatybilizator, wytworzyliśmy i zbadaliśmy z jego udziałem miesza-

ny polimerów odpadowych odzwierciedlające w przybliżeniu realny skład odpadów komunalnych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do wytworzenia mieszanin polimerowych wykorzystano polimery pochodzące bezpośrednio od producentów:

— PET — typ butelkowy „ELPET” (Elana SA w Toruniu), $T_f = 258\text{ }^\circ\text{C}$, $MFR = 28,3\text{ g/10 min}$;

— PE-LD — „Malen E” (typ PFS 4020, PKN Orlen SA w Płocku), $T_f = 112,9\text{ }^\circ\text{C}$, $MFR = 2,6\text{ g/10 min}$;

— PP — „Malen P” (typ J 400P, PKN Orlen SA w Płocku), $T_f = 163,7\text{ }^\circ\text{C}$, $MFR = 3,5\text{ g/10 min}$.

Jako kompatybilizator zastosowano wosk PE z końcowymi grupami karboksylowymi — produkt firmy Allied Signal.

W celach porównawczych użyto także dwóch handlowych kompatybilizatorów:

— polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MA) — „Polybond PO 1015” (Exxon Chemical Co.),

— trójblokowy kopolimer styren-etylen/butylen-styren funkcyjny bezwodnikiem maleinowym (SEBS-g-MA) — „Kraton FG 1901 X-951” (Shell Chemical Co.).

Polimery odpadowe pochodziły z zakładów zajmujących się wtórnym przetwórstwem polimerów odpadowych, tj. PET — ze zmielonych butelek wyselekcjonowanych z odpadów komunalnych (World Pack w Szczecinie); PE-LD, PE-HD, PP i PS — ze zmielonych pojemników kosmetycznych, opakowań foliowych i opakowań jednorazowych wyselekcjonowanych z odpadów komunalnych (Eko-Geminex w Pabianicach i Gryf-Plast w Szczecinie). Sporządzono z nich mieszaniny odpowiadające rzeczywistemu składowi odpadów komunalnych, mianowicie 25 PET/45 PE-LD/10 PE-HD/10 PP/10 PS (w % mas.).

Przygotowanie mieszanin

Przygotowano mieszaniny PET/poliolefiny (zawierające 40 % mas. PET) z udziałem omawianych wyżej trzech dodatków kompatybilizujących. W celu sprawdzenia powinowactwa stosowanych kompatybilizatorów do każdego z wyjściowych polimerów sporządzono także odrębne mieszaniny PET, PE-LD lub PP z tymi dodatkami. Wszystkie mieszaniny przygotowano używając ośmiosegmentowej korotacyjnej wyciarkarki dwuślimakowej firmy Mapre ($L/D = 32$). PET przed wytłoczeniem suszono w temp. $160\text{ }^\circ\text{C}$ w ciągu 5 h, a następnie składniki, po ich mechanicznym wymieszaniu, wprowadzano do leja zasypowego wyciarkarki. Kształtki służące do badań właściwości otrzymanych mieszanin przygotowywano metodą wtryskiwania we wtryskarce

Tabela 1. Skład oraz parametry technologiczne wytłaczania i wtryskiwania mieszanin polimerowych
Table 1. Polymer blends compositions and technological parameters of extrusion or injection molding

Skład, % mas. ^{*)}		Wytłaczanie		Temperatura wtrysku, °C	Temperatura formy, °C
		profil temp., °C	obr. ślimaków obr./min		
PET/PE-LD	40/60	80/210/250/260/265/265/260/265	350	250—260	40
PET/PE-LD/wosk	40/60/5, 10, 15				
PET/PE-LD/PP-g-MA	40/60/5				
PET/PE-LD/SEBS-g-MA	40/60/5				
PET/PP	40/60	120/220/250/260/265/265/260/265	350	260—270	50
PET/PP/wosk	40/60/5, 10, 15				
PET/PP/PP-g-MA	40/60/5				
PET/PP/SEBS-g-MA	40/60/5				
PET/wosk	100/5	180/220/260/260/265/265/260/265	350	260—270	30
PET/PP-g-MA					
PET/SEBS-g-MA					
PE-LD/wosk	100/5	80/120/200/210/220/220/215/215	350	180—200	30
PE-LD/PP-g-MA					
PE-LD/SEBS-g-MA					
PP/wosk	100/5	120/160/210/210/230/230/225/225	350	200—220	40
PP/PP-g-MA					
PP/SEBS-g-MA					

^{*)} Zawartość kompatybilizatora jest podana w stosunku do wynoszącej 100 % mas. zawartości składników polimerowych.

ślimakowej firmy Boy typ 15S. Składy przygotowanych mieszanin oraz parametry technologiczne wytłaczania i wtryskiwania zestawiono w tabeli 1.

Metodyka badań mieszanin

Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne (σ_M , σ_{fM} , E_t , E_f i ϵ_B)¹ oznaczano w temperaturze pokojowej (wg PN-EN ISO 527-1 i PN-EN ISO 178) za pomocą maszyny wytrzymałościowej INSTRON 4206.

Wartość a_{cU} badano używając młota Charpy'ego (wg PN 81/C-89029).

Właściwości termiczne

Dynamiczno-mechaniczną analizę termiczną przeprowadzono za pomocą aparatu DMTA Mk II firmy Polymer Laboratories. Kształtki o wymiarach 40 × 10 × 2 mm poddawano sinusoidalnie zmiennemu obciążeniu, z trójpunktowym zginaniem o częstotliwości 1 Hz; szybkość narastania temperatury wynosiła 3 °C/min. Z przebiegu zależności współczynnika tłumienia drgań od temperatury [$\text{tg}\delta = f(T)$] określano temperaturę zeszklenia badanych układów polimerowych.

Właściwości reologiczne

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) wyznaczano w temp. 270 °C (co odpowiada temperaturze przetwórstwa), posługując się reometrem kapilarnym typu „Melt Flow TQ” firmy Ceaste (wg PN-93/C-89069).

Struktura

Strukturę powierzchni badanych mieszanin analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektrono-

wego (SEM) typu ISM-6100 firmy JEOL. Oceniono strukturę kształtek złamanych w stanie kruchym, w atmosferze ciekłego azotu (przełomy kruche) i kształtek zrywanych w temperaturze pokojowej (przełomy po odkształceniu). Powierzchnie przełomów kształtek napyłano próżniowo stopem Au Pd 40.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Właściwości mechaniczne

Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, modułów sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu, wydłużenia przy zerwaniu oraz udarności zestawiono w tabelach 2 i 3. W układzie z PE-LD (tabela 2) po dodaniu 5 % mas. wosku PE widoczne jest znaczne polepszenie wszystkich badanych właściwości mechanicznych. Wraz ze wzrostem ilości wosku w mieszaninie do 15 % mas. obserwuje się dalszy monotoniczny wzrost warto-

Tabela 2. Właściwości mechaniczne mieszanin PET/PE-LD z dodatkiem kompatybilizatorów

Table 2. Mechanical properties of PET/PE-LD blends with compatibilizers

PET/PE-LD % mas.	Kompatybilizator		σ_M MPa	ϵ_B %	E_t MPa	σ_{fM} MPa	E_f MPa	a_{cU} kJ/m ²
	rodzaj	% mas.						
40/60	—	—	16,8	9,4	548	22,8	534	x
	wosk	5	20,5	26,7	667	25,7	593	x
	wosk	10	21,1	23,8	726	28,1	655	x
	wosk	15	23,2	13,7	807	33,0	767	x
	PP-g-MA	5	19,6	9,9	586	23,0	584	x
	SEBS-g-MA	5	17,2	22,8	478	23,7	389	x

x — kształtka nie pęka.

Tabela 3. Właściwości mechaniczne mieszanin PET/PP z dodatkami kompatybilizatorów

Table 3. Mechanical properties of PET/PP blends with compatibilizers

PET/PP % mas.	Kompatybilizator		σ_M MPa	ϵ_B %	E_t MPa	σ_{fM} MPa	E_f MPa	a_{cU} kJ/m ²
	rodzaj	% mas.						
40/60	—	—	34,1	5,5	1257	52,2	1101	23,3
	wosk	5	34,6	5,2	1328	53,5	1143	23,5
	wosk	10	28,3	3,2	1493	49,3	1221	13,5
	wosk	15	22,8	2,5	1480	41,9	1267	7,2
	PP-g-MA	5	41,5	6,3	1485	63,5	1364	38,4
	SEBS-g-MA	5	38,8	293,6	1323	67,2	1058	x

ci badanych parametrów, oprócz ϵ_B , które zmniejsza się po przekroczeniu 5-proc. udziału wosku. Dodatek 5 % mas. PP-g-MA poprawia te właściwości tylko nieznacznie. SEBS-g-MA zaś w tej ilości poprawia ϵ_B , praktycznie biorąc, nie zmienia σ_M i σ_{fM} , zmniejsza natomiast wyraźnie E_t i E_f . Mieszanki PET/PE-LD bez udziału i z udziałem kompatybilizatorów wykazują dużą odporność na uderzenie; kształtki w ogóle nie ulegają złamaniu, co nie pozwala na ilościową ocenę.

W układzie z polipropylenem (tabela 3) dodatek 5 % wosku nie wpływa w sposób istotny na zmianę σ_M , ϵ_B , σ_{fM} i a_{cU} , a dalszy wzrost udziału wosku pogarsza te właściwości nawet w porównaniu z mieszaniną bez dodatku. W przypadku E_t i E_f widoczne jest ich niewielkie polepszenie wraz ze zwiększaniem zawartości wosku aż do 15 % mas. Dodatek 5 % mas. PP-g-MA prawie nie zmienia ϵ_B , natomiast znacznie poprawia σ_M , σ_{fM} , E_t i E_f i a_{cU} , przy czym poprawa ta jest dużo większa niż w razie dodania takiej samej ilości wosku. Dodatek 5 % SEBS-g-MA znacznie zwiększa ϵ_B i poprawia udarność, zwiększa σ_M , σ_{fM} i E_t , a zmniejsza E_f .

Właściwości cieplne i reologiczne

Temperatura zeszklenia

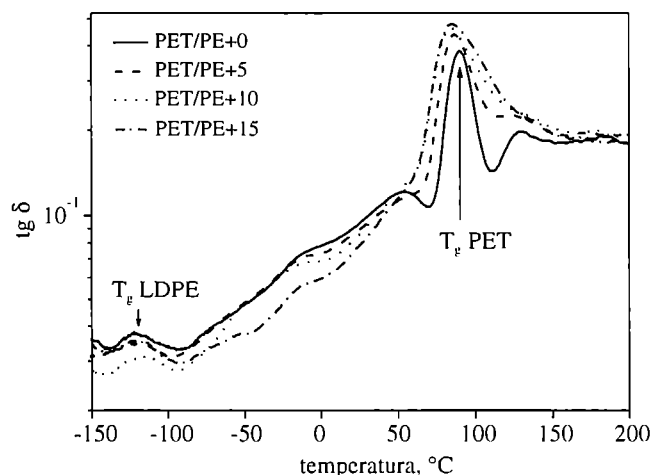
Wyniki badań DMTA mieszanin PET/PE-LD i PET/PP z dodatkiem wosku są zestawione na wykresach zbiorczych $\lg \delta = f(T)$ (rys. 1 i 2). W tabeli 4 zamieszczono wartości T_g poszczególnych składników tych mieszanin.

Tabela 4. Temperatura zeszklenia (T_g) kompatybilizowanych mieszanin PET/PE-LD i PET/PP, wyznaczona metodą DMTA

Table 4. Glass transition temperatures (T_g) of compatibilized PET/PE-LD or PET/PP blends, determined by the DMTA method

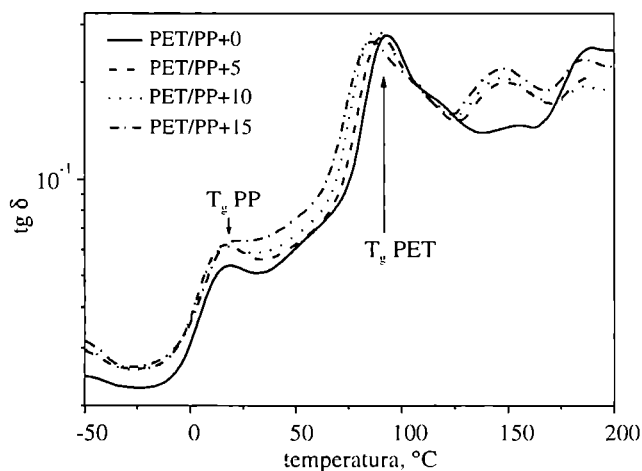
PET/PE-LD % mas.	Kompatybilizator		$T_{g, PE-LD}$, °C	$T_{g, PET}$, °C	PET/PP % mas.	Kompatybilizator		$T_{g, PP}$, °C	$T_{g, PET}$, °C
	rodzaj	% mas.				rodzaj	% mas.		
40/60	—	—	-118,5	89,3	40/60	—	—	16,9	93,0
	wosk	5	-114,5	86,0		wosk	5	15,6	90,1
	wosk	10	-112,2	82,7		wosk	10	16,7	87,9
	wosk	15	-110,1	83,1		wosk	15	18,7	84,9
	PP-g-MA	5	-118,3	85,2		PP-g-MA	5	16,1	92,9
	SEBS-g-MA	5	-117,6	83,1		SEBS-g-MA	5	17,8	93,9

Na rysunku 1 widoczne są dwa maksima odpowiadające temperaturze zeszklenia wyjściowych polime-



Rys. 1. Wyznaczona metodą DMTA zależność $\lg \delta = f(T)$ mieszanin PET/PE-LD z dodatkiem 0; 5; 10 i 15 % mas. funkcjonalizowanego wosku PE

Fig. 1. Dependence $\lg \delta = f(T)$ of PET/PE-LD blends with functionalized PE wax added in amounts: 0, 5, 10 or 15 wt. %, determined by the DMTA method



Rys. 2. Wyznaczona metodą DMTA zależność $\lg \delta = f(T)$ mieszanin PET/PP z dodatkiem 0; 5; 10 i 15 % mas. funkcjonalizowanego wosku PE

Fig. 2. Dependence $\lg \delta = f(T)$ of PET/PP blends with functionalized PE wax added in amounts: 0, 5, 10 or 15 wt. %, determined by the DMTA method

rów, tj. PE-LD i PET. Wraz ze wzrostem zawartości wosku w mieszaninie widoczne są zmiany tej temperatury. Wartości T_g PE-LD przesuwają się w kierunku wyższej temperatury, a wartości T_g PET — w kierunku niższej w porównaniu z układem bez kompatybilizatora. Świadczy to o poprawie mieszalności obu polimerów spowodowanej wprowadzeniem wosku [4].

W układzie z polipropylenem (rys. 2), podobnie jak w układzie z PE-LD, widoczne są dwie wartości T_g . Wraz ze wzrostem udziału wosku od 5 do 15 % mas. następuje przesunięcie wartości T_g w kierunku wyższej temperatury w przypadku PP i w kierunku niższej w odniesieniu do PET, lecz zmiany te nie są tak wyraźne, jak w układzie z PE-LD. Wprowadzenie PP-g-MA i SEBS-g-MA do omawianych mieszanin PE-LD powoduje mniejsze zmiany T_g niż obecność wosku (tabela 4).

Wartość MFR

W porównaniu z układami niemodyfikowanymi dodatek wosku powoduje wzrost MFR zarówno w układzie PE-LD, jak i z PP (tabela 5). MFR rośnie monotonicznie wraz ze zwiększaniem ilości wosku, co świadczy o poprawie właściwości przetwórczych tych mieszanin. Wiąże się to z małą lepkością tego dodatku. Natomiast PP-g-MA i SEBS-g-MA zmniejszają MFR w obu rodzajach mieszanin, ich lepkość jest bowiem znacznie większa niż zastosowanego wosku.

T a b e l a 5. MFR kompatybilizowanych mieszanin PET/PE-LD i PET/PP, oznaczone w temp. 270 °C, pod obciążeniem 2,16 kG

T a b l e 5. MFR values of compatibilized PET/PE-LD or PET/PP blends, determined at 270 °C and under load of 2.16 kG

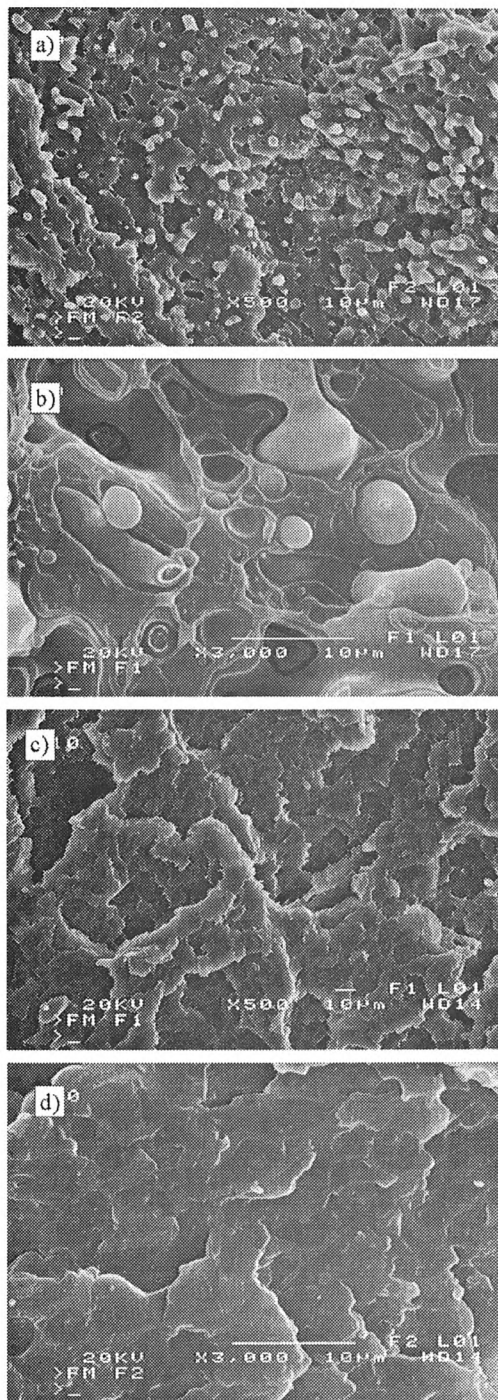
PET/PO % mas.	Kompatybilizator		MFR _{PET/PE-LD} g/10 min	MFR _{PET/PP} g/10 min
	rodzaj	% mas.		
40/60	—	—	10,4	25,1
	wosk	5	16,4	33,5
	wosk	10	21,9	43,0
	wosk	15	27,0	57,4
	PP-g-MA	5	7,9	18,7
	SEBS-g-MA	5	5,4	20,3

Struktura morfologiczna

Mieszaniny PET/poliolefiny z dodatkiem kompatybilizatorów

Przykłady wpływu wosku PE na zmianę struktury badanych układów polimerowych przedstawiają fotografie SEM mieszanin PET/PE-LD i PET/PP bez udziału i z udziałem tego kompatybilizatora — przełomy kruche (rys. 3 i 4).

Układ PET/PE-LD bez udziału kompatybilizatora (rys. 3a i b) charakteryzuje się typową jednorodną strukturą dwufazową, przy czym średnie wymiary zdyspergowanych cząstek nie przekraczają 10 μm. Zupełnie inaczej wygląda struktura takiego układu z dodatkiem wosku. Gdy jego udział wynosi 5 %, nie zauważa się

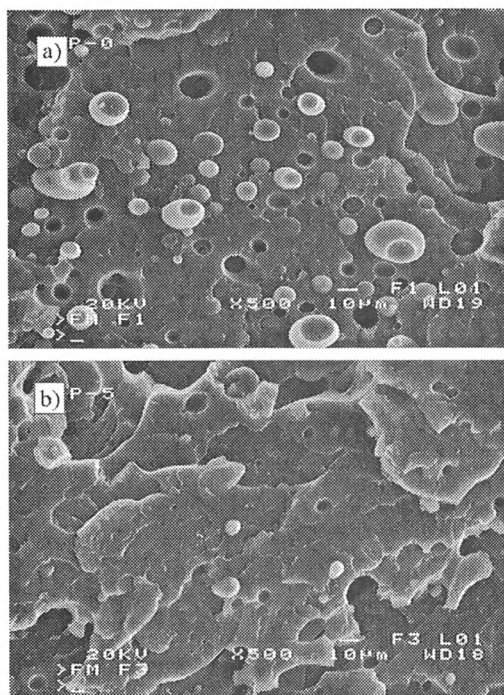


Rys. 3. Fotografia SEM mieszaniny 40PET/60PE-LD (przełom kruchy): a) i b) — 0 % mas. wosku, c) i d) — 5 % mas. wosku; powiększenie a) i c) $\times 500$, b) i d) $\times 3000$

Fig. 3. SEM images of 40PET/60PE-LD blend (brittle fractures): a) and b) without a wax, c) and d) with 5 wt. % of a wax. Magnification: a) and c) 500 times, b) and d) 3000 times

rozdziału faz zarówno w powiększeniu $\times 500$, jak i większym ($\times 3000$) (rys. 3c i d); podobne są struktury przełomów układów zawierających 10 i 15 % mas. wosku.

Układ PET/PP bez kompatybilizatora (rys. 4a) przedstawia także typową strukturę dwufazową. W tym przypadku w porównaniu z układem zawierającym

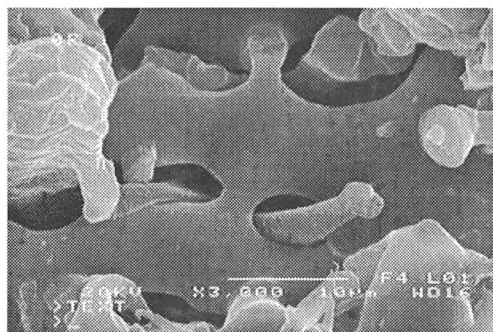


Rys. 4. Fotografia SEM mieszaniny 40PET/60PP (przełom kruchy): a) 0 % mas. wosku, b) 5 % mas. wosku; powiększenie $\times 500$

Fig. 4. SEM images of the 40PET/60PP blend (brittle fractures): a) without wax, b) with 5 wt. % wax. Magnification 500 times

PE-LD struktura jest bardziej niejednorodna, a wymiary zdyspergowanych cząstek są większe i wyraźnie zróżnicowane (średnio wynoszą od 10 do 30 μm). Fotografie struktur kompatybilizowanych układów PET/PP wskazują, że dodatek 5 % mas. wosku zmniejsza wymiary cząstek zdyspergowanych (do ok. 10 μm — rys. 4b); zwiększenie udziału wosku do 10 i 15 % mas. nie zmienia tu już struktury morfologicznej.

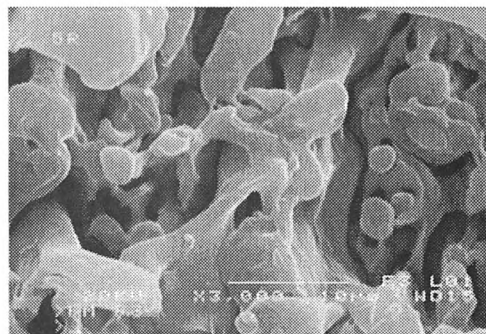
W celu porównania struktur mieszanin PET/PE-LD z udziałem różnych kompatybilizatorów, tj. PP-g-MA, SEBS-g-MA i wosku, przedstawiono fotografie SEM struktur przełomów tych układów, uzyskanych w wy-



Rys. 5. Fotografia SEM (przełom po rozerwaniu) mieszaniny 40PET/60PE-LD; powiększenie $\times 3000$

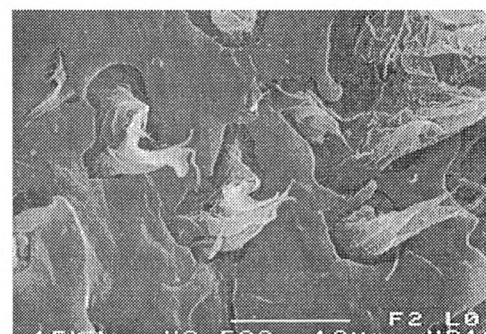
Fig. 5. SEM image of the 40PET/60PE-LD blend (tear fracture), magnification 3000 times

ku rozerwania kształtek w temperaturze pokojowej (rys. 5—8). Układ PET/PE-LD bez udziału kompatybilizatora (rys. 5) przedstawia typową strukturę dwufazową o wyraźnie widocznym charakterze odkształcenia danego polimeru, tj. kruchego w przypadku PET i ciągliwego w odniesieniu do PE-LD.



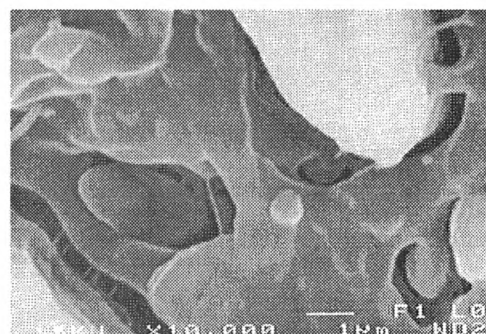
Rys. 6. Fotografia SEM (przełom po rozerwaniu) mieszaniny 40PET/60PE-LD + 5 % mas. wosku; powiększenie $\times 3000$

Fig. 6. SEM image of the 40PET/60PE-LD blend + 5 wt. % wax (tear fracture), magnification 3000 times



Rys. 7. Fotografia SEM (przełom po rozerwaniu) mieszaniny 40PET/60PE-LD + 5 % mas. SEBS-g-MA; powiększenie $\times 2500$

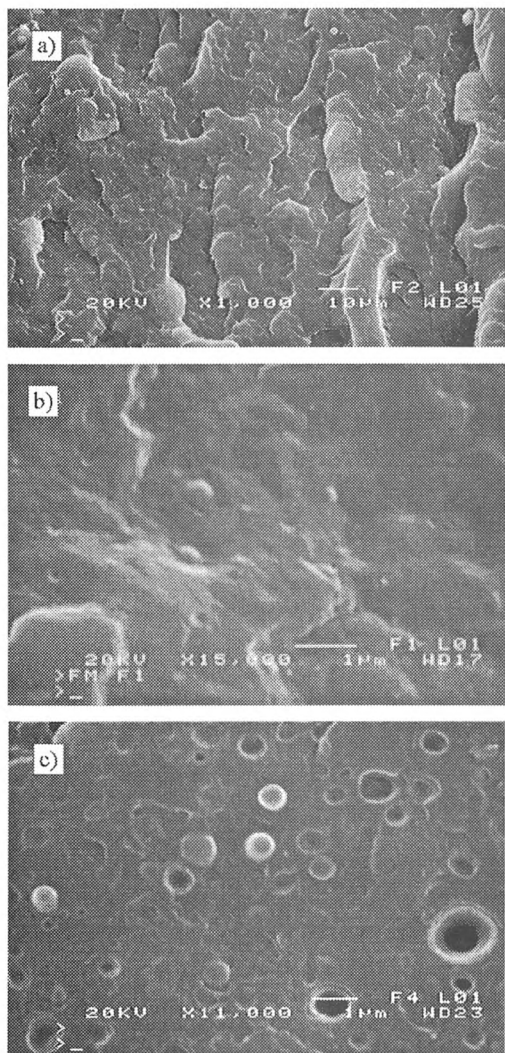
Fig. 7. SEM image of the 40PET/60PE-LD blend + 5 wt. % (SEBS-g-MA) (tear fracture), magnification 2500 times



Rys. 8. Fotografia SEM (przełom po rozerwaniu) mieszaniny 40PET/60PE-LD + 5 % mas. PP-g-MA; powiększenie $\times 10\,000$

Fig. 8. SEM image of the 40PET/60PE-LD blend + 5 wt. % (PP-g-MA) (tear fracture), magnification 10,000 times

Dodatek kompatybilizatorów znacznie zmienił tę strukturę. Struktura mieszaniny z woskiem (rys. 6) jest bardziej jednorodna, nie wykazuje wyraźnego rozdzielania fazy kruchej i ciąglej (PET od PE-LD). W przypadku mieszaniny z SEBS-g-MA przełom kształtki ma charakter ciągliwy (rys. 7). Podobną strukturę o ciągliwym charakterze przedstawia mieszanina z dodatkiem PP-g-MA. Większe powiększenia pozwalają na zaobserwowanie na granicy faz powiązania międzyfazowego w postaci „łączeń” w poprzek granicy fazowej (rys. 8). Określenie charakteru i roli tych „łączeń” wymaga dalszych szczegółowych badań. Podobne „łączenia” na granicy faz zaobserwowano w układzie PE z PP [31].



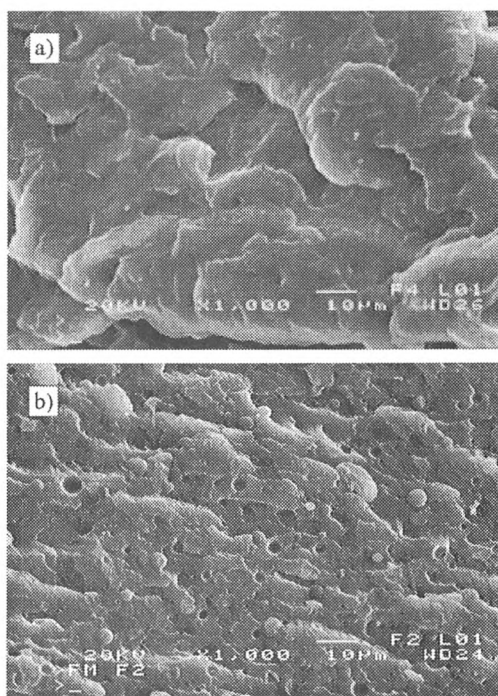
Rys. 9. Fotografia SEM (przełomy kruche): a) PE-LD + 5 % mas. SEBS-g-MA, powiększenie $\times 1000$; b) PP + 5 % mas. SEBS-g-MA, powiększenie $\times 15\,000$; c) PET + 5 % mas. SEBS-g-MA, powiększenie $\times 11\,000$

Fig. 9. SEM images (brittle fractures): a) PE-LD + 5 wt. % (SEBS-g-MA), magnification 1000 times, b) PP + 5 wt. % (SEBS-g-MA), magnification 15,000 times, c) PET + 5 wt. % (SEBS-g-MA), magnification 11,000 times

Układy czystych PE-LD, PP lub PET z kompatybilizatorami

Spodziewaliśmy się, że zastosowanie PP-g-MA i SEBS-g-MA jako kompatybilizatorów zalecanych w literaturze [7—10, 17, 18, 23—26] znacznie poprawi właściwości mechaniczne mieszanin PET/PO. Takiej poprawy jednak nie stwierdziliśmy. Wydaje się, że przyczyną niewielkiej tylko poprawy omawianych właściwości może być niedostateczne powinowactwo wymienionych kompatybilizatorów do jednego ze składników tych mieszanin. Aby sprawdzić ten pogląd, sporządziliśmy i zbadaliśmy mieszaniny głównych składników, to jest PE-LD, PP i PET z dodatkiem 5 % mas. badanych trzech rodzajów kompatybilizatorów (tabela 1).

Kruche przełomy mieszaniny PE-LD, PP i PET z SEBS-g-MA w powiększeniu $\times 1000$ wykazują strukturę jednorodną (bez rozdziału faz). Przykład struktury układu z PE-LD przedstawia rys. 9a. Natomiast w razie użycia dużego powiększenia — mieszaniny z PP ($\times 15\,000$, rys. 9b) i z PET ($\times 11\,000$, rys. 9c) — można zaobserwować strukturę dwufazową; widoczne są cząstki zdyspergowanego SEBS-g-MA w matrycy polimerowej. Wymiary tych cząstek w układzie z PP nie przekraczają $1\ \mu\text{m}$, a w układzie z PET wynoszą średnio $1\ \mu\text{m}$. Uzyskane wyniki wskazują więc na duże powinowactwo SEBS-g-MA do poliolefin (zwłaszcza do PE-LD) i znacznie mniejsze do PET. Powinowactwo do PET należałoby zwiększyć w wyniku modyfikacji tego kompatybilizatora.



Rys. 10. Fotografie SEM (przełomy kruche): a) PP + 5 % mas. PP-g-MA, b) PET + 5 % mas. PP-g-MA; powiększenie $\times 1000$
Fig. 10. SEM images (brittle fractures): a) PP + 5 wt. % (PP-g-MA), b) PET + 5 wt. % (PP-g-MA), magnification 1000 times

Kruche przelomy mieszanin PE-LD i PP z PP-g-MA wykazują jednorodny charakter (bez rozdziału faz), natomiast w razie obecności PET — wyraźnie dwufazową strukturę (średni wymiar zdyspergowanych cząstek PP-g-MA w PET nie przekracza 5 μm). Jako przykłady przedstawiono fotografie SEM (powiększenie $\times 1000$) układów z PP (rys. 10a) i z PET (rys. 10b). Wyniki naszych badań wskazują, że powinowactwo kompatybilizatora PP-g-MA do obu poliolefin jest duże, natomiast do PET niedostateczne, podobnie jak w przypadku SEBS-g-MA.

Bardzo interesujące okazały się wyniki badań mieszanin PE-LD, PP i PET z woskiem PE. Zarówno z PE-LD, jak i z PET tworzy on struktury jednorodne (rys. 11a, 11b), co zwłaszcza w odniesieniu do mieszanin PET/PE-LD wydaje się bardzo istotne. Z PP natomiast struktura sprawia wrażenie jednorodnej na fotografii

SEM w powiększeniu $\times 1000$, jednak w dużym powiększeniu ($\times 10\,000$, rys. 11c) widać bardzo drobne, kuliste wydzielenia wosku. Uzyskane wyniki wskazują więc na duże powinowactwo wybranego wosku do PE-LD i PET, natomiast znacznie mniejsze do PP.

Mieszanie z polimerów odpadowych

Badania wstępne mieszanin polimerów odpadowych obejmowały ocenę właściwości mechanicznych, której wyniki zamieszczono w tabeli 6. Dodatek 5 % mas. wosku PE poprawia wszystkie badane właściwości mechaniczne. Zwiększenie udziału wosku do 10 % mas. powoduje dalsze zwiększenie σ_M , ϵ_B , σ_{fM} , E_f i a_{cll} , zaś E_t już się, praktycznie biorąc, nie zmienia.

T a b e l a 6. Właściwości mechaniczne mieszanin odpadowych PET/PE/PP/PS z dodatkiem wosku PE jako kompatybilizatora
T a b l e 6. Mechanical properties of the blends of PET/PE/PP/PS wastes with PE wax added as a compatibilizer

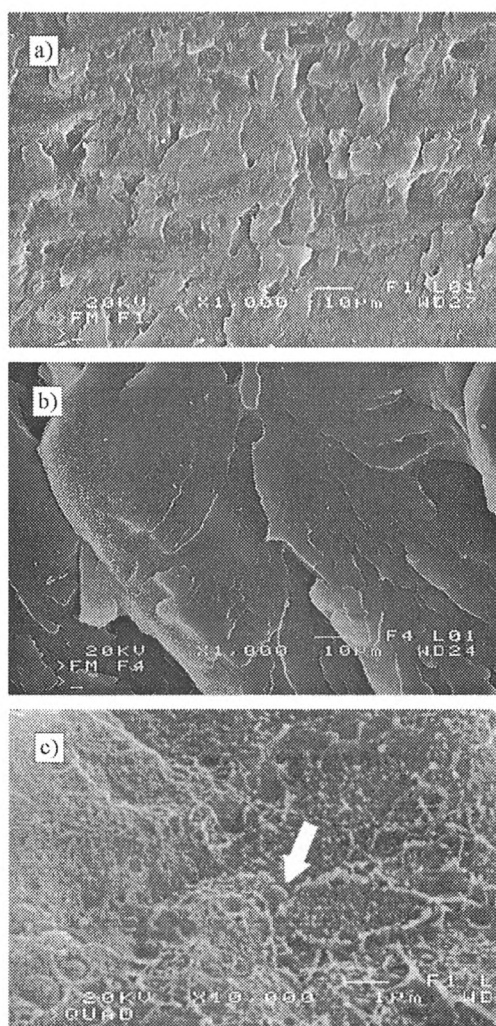
Skład % mas.	Kompatybilizator % mas.	σ_M MPa	ϵ_B %	E_t MPa	σ_{fM} MPa	E_f MPa	a_{cll} kJ/m ²
25PET/10PE-HD/45PE-LD/10PP/10PS	0	15,4	5,4	627	20,5	676	5,3
	5	17,9	6,5	714	22,7	705	10,6
	10	18,8	7,0	715	23,7	762	13,3

WNIOSKI

Z przedstawionych badań wynika, że zastosowane jako dodatki do mieszanin polimerowych PET/PE-LD i PET/PP handlowe kompatybilizatory „Polybond PO 1015” (PP-g-MA) i „Kraton FG 1901X” (SEBS-g-MA) wykazują na ogół korzystny wpływ na wybrane właściwości mechaniczne, np. poprawiają udurowienie i wydłużenie przy zerwaniu (uelastyczniając materiał), z jednoczesnym zmniejszeniem modułu sprężystości przy rozciąganiu. Wpływ ten jest zróżnicowany pod względem zarówno składu mieszaniny (PET/PE i PET/PP), jak i określonych właściwości.

Ten korzystny wpływ można jednak uznać za niedostateczny, co wynika z wykazanego w tych badaniach zbyt małego powinowactwa omawianych kompatybilizatorów do fazy PET. Obrazy struktur morfologicznych wykazały, że PP-g-MA i SEBS-g-MA tworzą z PET układy heterofazowe, z PP dodatek SEBS-g-MA tworzy układ heterofazowy, natomiast z PE-LD oba kompatybilizatory tworzą układy jednorodne.

Aby wpływ dodatku kompatybilizującego był bardziej wszechstronny powinien on wykazywać zwiększone powinowactwo do PET, z jednoczesnym zachowaniem segmentów dobrze rozpuszczalnych w PO. Wymóg ten wydaje się być spełniony w przypadku badanego funkcjonalizowanego wosku PE, który po raz pierwszy zbadaliśmy jako kompatybilizator mieszanin PET/PE w niniejszej pracy. Wprowadzenie tego dodatku do układu PET/PE-LD poprawia kompleksowo



Rys. 11. Fotografie SEM (przelomy kruche): a) PE-LD + 5 % mas. wosku, b) PET + 5 % mas. wosku, c) PP + 5 % mas. wosku; powiększenie: a) i b) $\times 1000$, c) $\times 10\,000$

Fig. 11. SEM images (brittle fractures): a) PE-LD + 5 wt. % wax, b) PET + 5 wt. % wax, c) PP + 5 wt. % wax. Magnification a) and b) 1000 times, c) 10,000 times

wszystkie oceniane tu właściwości mechaniczne, czyli wytrzymałość na zginanie i na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, obydwa moduły sprężystości (przy zginaniu i przy rozciąganiu) oraz udarność.

Również z obserwacji mikroskopowych i na podstawie badań DMTA można wnioskować, że funkcjonalizowany wosk PE działa jako dobry kompatybilizator mieszanin PET/PE-LD, poprawiając wzajemną mieszalność tych polimerów, wykazuje on bowiem duże powinowactwo zarówno do PE-LD, jak i do PET, tworząc z nimi układy jednorodne. Wpływ wosku w układzie PET/PP jest mniejszy i porównywalny z działaniem badanych kompatybilizatorów handlowych.

Zjawisko poprawy właściwości mechanicznych mieszanin PET/PE-LD z udziałem badanego wosku PE można wyjaśnić tym, że wewnątrz łańcucha PET podczas wytwarzania i przetworstwa (wytlaczania i wtryskiwania) mieszanin zawierających PET zachodzi reakcja grup estrowych z grupami karboksylowymi wosku. W wyniku tej reakcji transestryfikacji tworzą się cząsteczki, w których w jednej części łańcucha występują polarne grupy estrowe, w drugiej zaś niepolarne segmenty polietylenowe. Cząsteczki te prawdopodobnie mają właściwości kompatybilizujące. O właściwościach kompatybilizatora decyduje przy tym w większym stopniu liczba tych cząsteczek niż długość pochodzącego z wosku łańcucha polietylenowego.

Zastosowanie funkcjonalizowanego wosku PE można zalecić do zastosowania w praktyce przemysłowej, zwłaszcza do kompatybilizacji mieszanin zawierających PE-LD i PET, a także mieszanin polimerowych z odpadów.

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

EAA — kopolimer etylen/kwas akrylowy,
EGMA — kopolimer etylen/metakrylan glicydyłu,
EP-g-MA — kopolimer etylen/propylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym,
EPR — kauczuk etylenowo-propylenowy,
EPDM — kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy,
EVAC — kopolimer etylen/octan winylu,
HNBR — uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy,
PE — polietylen,
PE-g-GMA — polietylen szczepiony metakrylanem glicydyłu,
PE-g-PET — polietylen szczepiony poli(tereftalanem etylenu),
PE-HD — polietylen dużej gęstości,
PE-HD-g-MA — polietylen dużej gęstości szczepiony bezwodnikiem maleinowym,
PE-LD — polietylen małej gęstości,
PET — poli(tereftalan etylenu),
PET-g-EVAC — poli(tereftalan etylenu) szczepiony kopolimerem etylen/octan winylu,

PO — poliolefina,
PP — polipropylen,
PP-g-AA — polipropylen szczepiony kwasem akrylowym,
PP-g-GMA — polipropylen szczepiony metakrylanem glicydyłu,
PP-g-MA — polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym,
PS — polistyren,
SBS — trójblokowy kopolimer styren-butadien-styren,
SEBS — trójblokowy kopolimer styren-etylen/butylen-styren,
SEBS-g-MA — trójblokowy kopolimer styren-etylen/butylen-styren szczepiony bezwodnikiem maleinowym,
DMTA — dynamiczna mechaniczna analiza termiczna,
SEM — elektronowa mikroskopia skaningowa,
MFR — masowy wskaźnik szybkości płynięcia,
 σ_M — wytrzymałość na rozciąganie,
 σ_{FM} — wytrzymałość na zginanie,
 E_t — moduł sprężystości przy rozciąganiu,
 E_f — moduł sprężystości przy zginaniu,
 ε_B — wydłużenie względne przy zerwaniu,
 a_{CU} — udarność bez karbu,
 $\text{tg}\delta$ — współczynnik tłumienia drgań,
 T_g — temperatura zeszklenia.

LITERATURA

1. Utracki L.: „Polymer alloys and blends”, Hanser Publ., Monachium 1989.
2. Nicholas P., Charemsinoff M.: „Handbook of engineering polymeric materials”, Dekker, Nowy Jork 1997.
3. Mails I. S., Rostami S.: „Multicomponent polymer systems”, Longman, Essex 1992.
4. Królikowski W.: „Polimerowe materiały specjalne”, Wyd. Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1998.
5. Praca zbiorowa: „Polymer blends” (red. Paul D. R., Bucknall C. B.), Wiley, Nowy Jork 1999.
6. Datta S., Lohse D. J.: „Polymeric compatibilizers. Uses and benefits in polymer blends”, Hanser Publ., Monachium 1996.
7. La Mantia F. P., Vinci M., Pilati F.: *Polym. Recycling* 1994, 1, 33.
8. Ihm D. J., White J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 1.
9. Ma W. G., La Mantia F. P.: *Polym. Recycling* 1995, 1, 69.
10. Ma W. G., La Mantia F. P.: *Polym. Recycling* 1995, 1, 147.
11. Traugott T. D., Barlow J. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 2947.
12. Dagli S. S., Kamdar K. M.: *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 1709.

13. Mascia L., Bellahdeh F.: *Adv. Polym. Techn.* 1994, **13**, 99.
14. Pazzagli F., Pracella M.: 6th European Symposium on Polymer Blends, Moguncja 1999, P150.
15. Wissler G. E.: ANTEC 1990, 1434.
16. Park H. D., Park K. O., Cho W. J., Ha Ch. S., Kwon S. K.: *Polym. Recycling* 1996, **2**, 283.
17. Pawlak A., Morawiec J., Gałęski A.: *Polimery* 2002, **47**, 491.
18. Carte T., Moet A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 611.
19. Lepers J. C., Fevis B. D.: ANTEC 1995, 1588.
20. Zgł. pat. jap. 94 57 113 (1994); wg C.A. 1994, **121**, 58 829.
21. Bataille P., Boisse S., Schreiber H. P.: *Adv. Polym. Blends Alloys Technol., Technomic* 1988, **1**, 12.
22. Champagne M. F., Huneault M. A., Roux C., Peyrel W.: ANTEC 1998, 2453.
23. Seo Y., Kim J., Kim Y., Kim K.: *Polymer* 1999, **41**, 2639.
24. Hu G. H., Flat J. J., Lambla M.: ANTEC 1994, 2775.
25. Yoon K. H., Lee H. W., Park O. O.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 389.
26. Song M., Pang Y.: *J. Macromol. Sci.-Physics*. 2001, **B40**, 1153.
27. Janik J., Królikowski W.: *Polimery* 2002, **47**, 250.
28. Janik J., Królikowski W.: 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warszawa 2000, 1352.
29. Zgł. pat. polskie 348 950 (2001).
30. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A.), WNT, Warszawa 1997.
31. Kryszewski M., Gałęski A., Martuscelli E.: „Polymer Blends”, Plenum Press, Nowy Jork 1982, 111.

Otrzymano 13 X 2003 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Stereokontrolowana polimeryzacja chiralnych monomerów heterocyklicznych
- Zastosowanie pochodnych tris(trimetylosililo)metylowych („trisilowych”) w chemii polimerów
- Polifosfazeny
- Mechanizm kationowej polimeryzacji cyklosiloksanów z otwarciem pierścienia — interpretacja nowych wyników
- Katalizatory i proces koordynacyjnej polimeryzacji etylenu — eksperyment i teoria
- Wpływ zeszklenia na przebieg inicjowanej promieniowaniem izotermicznej polimeryzacji mieszanin akrylanowych (*j. ang.*)
- Zastosowanie generowanych *in situ* kwasów Lewisa do sieciowania elastomerów
- Polimery wykorzystywane do rekonstrukcji kości — ocena wybranych podłoży polimerowych w hodowli *in vitro* osteoblastów
- Jonomery poliuretanowe. Cz. I. Otrzymywanie, struktura, właściwości i zastosowanie anionowych dyspersji poliuretanowych i poliuretanowo-akrylowych
- Kompozyty polipropylenu z włóknami celulozowymi. Cz. I. Wpływ warunków wytłaczania i wtryskiwania na strukturę matrycy polipropylenowej
- Wpływ zawartości wody i składu na właściwości wytrzymałościowe układu skrobia ziemniaczana-polietylen-kopolimer etylen/kwas akrylowy (*j. ang.*)
- Badanie właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej polimerowych elementów miniaturowego łożyska ślizgowego przy użyciu mikroskopu sił atomowych