

REGINA JEZIÓRSKA

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

Wybrane parametry strukturalne oraz właściwości cieplne i mechaniczne mieszanin złożonych z poli(tereftalanu etylenu), izotaktycznego polipropylenu szczepionego maleinianem rycynylo-2-oksazoliny oraz poliwęglanu (PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC)

SELECTED STRUCTURAL PARAMETERS AND THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BLENDS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), ISOTACTIC POLYPROPYLENE GRAFTED WITH RICINYL-2-OXAZOLINE MALEATE AND POLYCARBONATE (PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC)

Summary — The effect of reactive polypropylene functionalized with oxazoline groups (*i*-PP-*g*-MRO) on phase structure and mechanical properties of PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC obtained in result of combining processes of reactive extrusion and fast electron irradiation was investigated. The blends are characterized by heterogeneous structure, which in result of chemical reactions occurring during extrusion, stabilizes at the microphase level, with interpenetrating phases resulting, having advantageous effect on mechanical properties. Investigation result point to compatibilizing effect of the oxazoline derivative.

Key words: poly(ethylene terephthalate), functionalized polypropylene, polycarbonates, reactive extrusion, microphase structure, compatibilization, mechanical properties.

Poli(tereftalan etylenu) (PET) charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, stabilnością wymiarów i dużą odpornością na działanie czynników chemicznych z wyjątkiem stężonych kwasów. Zastosowanie PET jest jednak ograniczone jego małą udarnością. Poliwęglany (PC) również wykazują szereg korzystnych właściwości użytkowych, zwłaszcza dużą udarność i odporność cieplną ($T_g = 150^\circ\text{C}$), mają jednak ograniczoną odporność na rozpuszczalniki.

W literaturze można znaleźć liczne prace badawcze dotyczące reaktywnych mieszanin polimerów, w tym także mieszanin polimerów kondensacyjnych typu PET/PC [1–5]. W wyniku reakcji chemicznych przebiegających w procesie reaktywnego przetwórstwa zwiększa się mieszalność polimerów, a warstwa pośrednia tworząca się na granicy faz powstającej mieszaniny umożliwia otrzymanie nowego tworzywa o wyraźnie lepszych lub zupełnie nowych właściwościach. Reakcje między polimerami w trakcie mieszania w stanie stopionym mogą zachodzić bądź samorzutnie, bądź pod wpływem katalizatora [3–5], bądź też z udziałem łączącego związku małowcząsteczkowego [6].

Prowadzenie modyfikacji tworzyw termoplastycznych metodą reaktywnego wytłaczania jest efektywne jedynie w przypadku użycia nowoczesnych, dwuślimakowych wytłaczarek-reaktorów z cylindrami długości przynajmniej 30D, z możliwością strefowego podawania reagentów, jak również odprowadzania cieczy i gazów w toku trwania procesu (odgazowanie próżniowe).

W poprzednich pracach [7–12] zbadaliśmy strukturę i właściwości mieszanin poliamidu oraz poli(tereftalanu etylenu) z reaktywnymi poliolefinami. Mieszaniny otrzymywano metodą reaktywnego wytłaczania z udziałem łączącego związku małowcząsteczkowego, stanowiącego maleinian rycynylo-2-oksazoliny [13–15]. Metoda ta daje również pozytywne wyniki w przypadku recyklingu PET i prowadzi do otrzymania pełnowartościowego materiału polimerowego charakteryzującego się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, które nie odbiegają od właściwości handlowych poliestrów oferowanych przez znane firmy. Ze względu na dużą udarność oraz dobre właściwości elektroizolacyjne i termiczne recyklat taki jest cennym tworzywem konstrukcyjnym [16, 17].

Celem niniejszej pracy było zbadanie struktury fazowej i ocena właściwości mechanicznych mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC różniących się zawartością reaktywnego polipropylenu funkcjonalizowanego grupami oksazolinowymi (*i*-PP-g-MRO).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Poli(tereftalan etylenu) do wytłaczania, o symbolu BK i o lepkości istotnej 0,65 dl/g, w postaci granulatu o barwie naturalnej (producent Elana SA w Toruniu).

— Poliwęglan „Lexan 141R-111” o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{300^\circ\text{C}}/1,2 \text{ kg} = 10 \text{ g}/10 \text{ min}$, w postaci granulatu o barwie naturalnej (producent General Electric).

— Polipropylen izotaktyczny „Malen J-400” o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR_{230^\circ\text{C}}/0,32 \text{ kg} = 2,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, w postaci granulatu o barwie naturalnej, produkcji Polskiego Koncernu Naftowego Orlen SA.

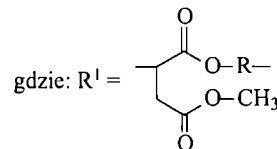
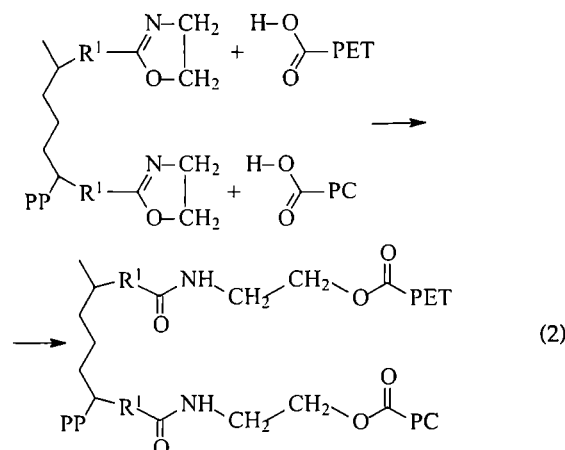
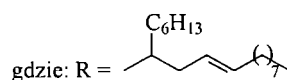
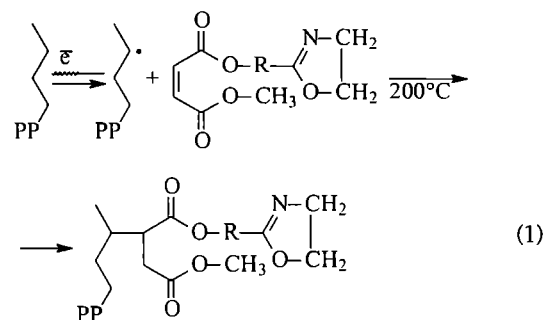
— Maleinian rycynylo-2-oksazoliny (MRO), ciemnobrązowa ciecz o temperaturze wrzenia $>250^\circ\text{C}/0,01 \text{ kPa}$, współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,4854$ i ciężarze cząsteczkowym 430 (produkcja doświadczalna firmy Henkel).

Sposób otrzymywania mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC

Mieszaniny PET/*i*-PP-g-MRO/PC otrzymywano w wyniku opisanego poniżej połączenia dwóch procesów: reaktywnego wytłaczania i napromieniowania wiązką szybkich elektronów. Polipropylen mieszano w temperaturze pokojowej (w mieszalniku z mieszadłem wstęgowym) z MRO w ilości $<4\%$ mas. w stosunku do *i*-PP i następnie dozowano do leja zasypowego dwuślimakowej wytłaczarki-reaktora ZE-25-33D firmy Berstorff. Proces wytłaczania prowadzono w temp. $200\text{--}220^\circ\text{C}$; czas przebywania składników w cylindrze wytłaczarki wynosił 3 minuty. Stopiony produkt opuszczał wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową. Po ochłodzeniu w wannie chłodzącej tworzywo granulowano, po czym suszono w temp. 95°C w ciągu 6–8 h w suszarce z przepływem suchego powietrza.

Granulat *i*-PP z MRO poddawano w atmosferze powietrza, w temperaturze pokojowej działaniu wiązki szybkich elektronów w liniowym akceleratorze elektronów LAE 13/9 o energii 13 MeV; dawka promieniowania wynosiła 20 kGy. Następowo wówczas szczepienie według równania (1). Napromieniowanie prowadzono w Zakładzie Chemii i Techniki Radiacyjnej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.

Następnie poli(tereftalan etylenu), poliwęglan oraz szczepiony MRO izotaktyczny polipropylen (*i*-PP-g-MRO) łączono w wybranych stosunkach we wspomnianej już dwuślimakowej wytłaczarce-reaktorze [rów-



nanie (2)]. W trakcie łączenia polimerów utrzymywano stałą temperaturę głowicy (220°C) oraz stref grzejnych ($235\text{--}270^\circ\text{C}$). Czas przebywania składników mieszaniny w cylindrze wytłaczarki wynosił tu również 3 minuty. Stopiony produkt podobnie opuszczał wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową, a następnie chłodzono go, granulowano i wreszcie suszono w temp. 110°C w ciągu 10 h w suszarce z przepływem suchego powietrza.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań mechanicznych, mikrokalorymetrycznych i mikroskopowych otrzymywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki „Arburg 420 M” typu „Allrounder 1000-250” w temp. o 5°C wyższej od temperatury mięknienia mieszaniny oznaczanej aparatem Boetiusa.

Metody badań

— Badania mikrokalorymetryczne prowadzono stosując aparat „Perkin-Elmer” (DSC-77). Próbki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością

10°C/min, w zakresie temperatury od -5°C do +250°C. Temperaturę zeszklenia (T_g) odczytywano z wykresu w punkcie odpowiadającym połowie zmiany wartości ciepła właściwego (ΔC_p). Temperaturę topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) przyjmowano na podstawie pomiaru temperatury położenia ekstremum piku odpowiadającego danej przemianie.

— Selektyną degradację frakcji PC w mieszaninach PET/*i*-PP-g-MRO/PC przeprowadzano w chlorku metylenu [18]. Metoda ta umożliwia rozkład frakcji PC z jednoczesnym zachowaniem segmentów PET/*i*-PP-g-MRO.

— Tak zwaną lepkość istotną (IV) segmentu PET/*i*-PP-g-MRO, po selektywnej degradacji PC, określano na podstawie pomiaru lepkości roztworu w jednym punkcie w temp. 25°C stosując wiskozymetr Ubbelohde'a; rozpuszczalnik stanowiła mieszanina dichlorobenzen: fenol w stosunku masowym 1:1. Wartość IV obliczano wg równania (3)*

$$IV = \frac{\sqrt{1 + 4 \cdot KH(RV - 1)^{-1}}}{2 \cdot KH \cdot c} \quad (3)$$

gdzie: c — stężenie polimeru (0,5 g/100 cm³), KH — stała Hugginsa (w tym układzie 0,35), RV — lepkość względna [stosunek czasu wypływu (w s) próbki do czasu wypływu czystego rozpuszczalnika].

— Strukturę charakteryzowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego ISM 6100 firmy „IEOL”. Badano przełomy próbek wykonane metodą udarową po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów napyłano złotem.

— Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) określano wg normy polskiej PN-93/C-89069 i normy międzynarodowej ISO 1133/1991 za pomocą plastometru typu II RT produkcji rosyjskiej.

— Do badania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu i zginaniu stosowano maszynę wytrzymałościową „Instron 4505” oraz aparat Zwicka. Pomiary naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w warunkach szybkości posuwu szczęk 5 mm/min. Oznaczenia właściwości mechanicznych wykonano zgodnie z obowiązującymi normami, tj.:

— naprężenie zrywające (σ_r) — wg PN-84/C-89034,

— wydłużenie przy zerwaniu (ϵ_r) — wg PN-81/C-89034,

— moduł sprężystości przy zginaniu (E_g) — wg PN-82/C-89051,

— naprężenie zginające (σ_g) — wg PN-79/C-89027,

— udarność bez karbu (a_n) i z karbem (a_k) wg Charpy — wg PN-81/C-89029.

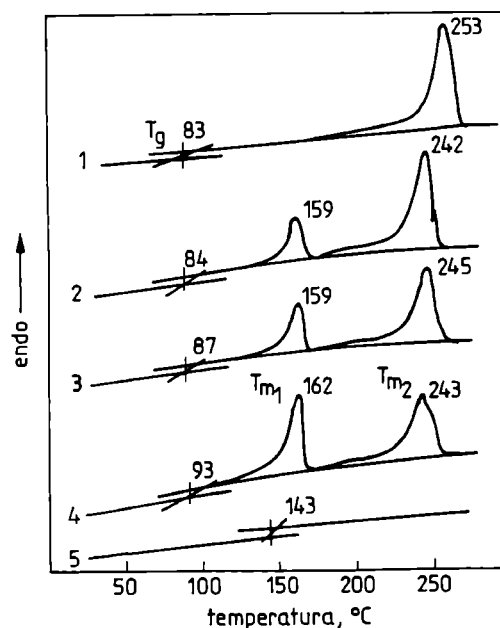
Twardość (H) mierzono aparatem „Shore'a D” firmy Frank zgodnie z PN-71/C-04238.

*¹ Równanie stosowane przez producenta PET — firmę Elana SA, Toruń zgodnie z normą ISO 1628-5.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Właściwości cieplne i struktura

Przedstawione w tabeli I wyniki badań metodą DSC mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC wskazują na ich heterogeniczną strukturę. Szczegółowa analiza krzywych DSC (rys. 1 i 2) wykazała, że polimery składowe mają wspólne obszary temperatury, w których możliwe są zarówno krystalizacja, jak i topnienie, oraz zeszklenie. Oznacza to, że efekty cieplne wynikające z tych przemian występują częściowo w superpozycji, dlatego precyzyjne oddzielenie ich od siebie jest utrudnione.



Rys. 1. Krzywe DSC w obszarze zeszklenia i topnienia: 1 — PET, 2 — PET/*i*-PP-g-MRO/PC = 75/15/10, 3 — PET/*i*-PP-g-MRO/PC = 70/20/10, 4 — PET/*i*-PP-g-MRO/PC = 60/25/15, 5 — PC; II cykl ogrzewania

Fig. 1. DSC thermograms in glassy and melting regions: 1 — PET, 2 — PET/*i*-PP-g-MRO/PC = 75/15/10, 3 — PET/*i*-PP-g-MRO/PC = 70/20/10, 4 — PET/*i*-PP-g-MRO/PC = 60/25/15, 5 — PC; second heat run

Zaobserwowaliśmy występowanie pojedynczej temperatury zeszklenia T_g , której wartość jest o kilka stopni wyższa od wartości T_g charakteryzującej PET, co może świadczyć o przebieganiu reakcji chemicznej na granicy faz i tworzeniu się tzw. międzyfazy; efekt zeszklenia fazy poliwęglanowej występuje natomiast w aktywnej części piku topnienia PP.

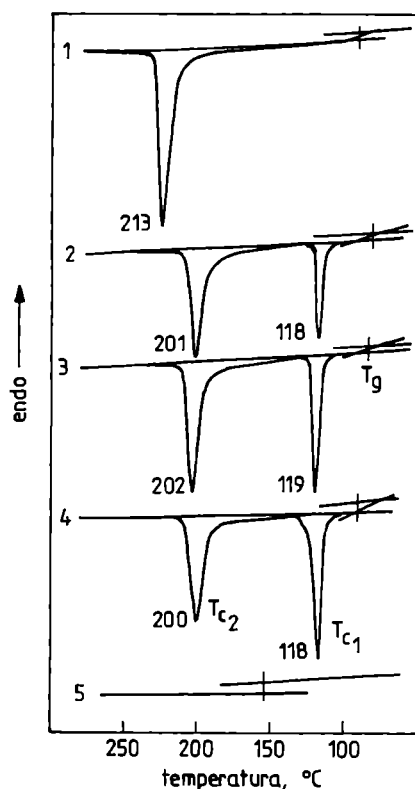
Widoczne są dwa zakresy topnienia: T_{m1} i T_{m2} . Występowanie tych dwóch wartości świadczy o heterogenicznej strukturze układu. Z porównania przebiegu krzywych DSC (rys. 1) można wnioskować, że na sumaryczny efekt energetyczny w obszarze T_{m1} składa się zarówno przemiana topnienia dotycząca fazy krystalicznej

T a b e l a 1. Wybrane właściwości cieplne różniących się składem mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC^{*)}T a b l e 1. Thermal properties of various PET/*i*-PP-g-MRO/PC blends

PET/ <i>i</i> -PP-g-MRO/PC		$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{m1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m1}, \text{J/g}$	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{c1}, \text{J/g}$	$T_{m2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m2}, \text{J/g}$	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{c2}, \text{J/g}$
100/0/0	I	87	—	—	—	—	158, 169, 260 ^{**)}	45,1	196	50,2
	II	83	—	—	—	—	253, 258	51,4	—	—
75/15/10	I	90	155, 164	125,3	118	86,7	258	49,2	201	44,0
	II	85	159	78,3	—	—	242	47,8	—	—
70/20/10	I	92	150, 164	105,4	119	79,0	258	48,8	202	48,4
	II	87	159	75,3	—	—	245	47,9	—	—
65/20/15	I	87	159, 164	124,8	117	93,3	258	48,8	199	44,1
	II	93	162	89,8	—	—	245	45,2	—	—
60/25/15	I	92	159, 164	115,6	118	89,7	257	47,8	199	45,3
	II	93	162	92,1	—	—	243	45,3	—	—
0/100/0	I	—	64, 168	89,2	112	94,5	—	—	—	—
	II	—	164	87,3	—	—	—	—	—	—
0/0/100	I	146	—	—	—	—	—	—	—	—
	II	143	—	—	—	—	—	—	—	—

^{*)} T_g — temperatura zeszklenia; T_m , T_c — odpowiednio temperatura topnienia i temperatura krystalizacji; ΔH_m , ΔH_c — odpowiednio entalpia topnienia i ciepło krystalizacji (J/g składnika); I, II — odpowiednio I i II cykl ogrzewania.

^{**)} Główny efekt podkreślono.



Rys. 2. Krzywe DSC w obszarze krystalizacji; oznaczenia krzywych jak na rys. 1

Fig. 2. DSC thermograms in crystalline region; curves markings as in Fig. 1

i-PP, jak i przemiana egzotermiczna fazy poliestrowej, związana z destrukcją uporządkowania o charakterze noduli, ukształtowanego na wcześniejszym etapie „historii termicznej tworzywa”. Natomiast w obszarze T_{m2}

występują efekty endotermiczne wynikające z topnienia fazy poliestrowej. Potwierdzeniem heterogenicznej struktury polimeru jest również obecność dwóch wartości temperatury krystalizacji: T_{c1} związanej z krystalizacją obszarów *i*-PP oraz T_{c2} typowej dla krystalizacji fazy PET. Efektów związanych z przemianą topnienia poliwęglanu nie zaobserwowaliśmy.

Na podstawie ciepła krystalizacji można oszacować stopień krystaliczności polimerów i mieszanin polimerowych. Opisany w literaturze zakres ciepła krystalizacji całkowicie krystalicznego PET jest szeroki i zależy od stosowanej metody badawczej. W przypadku rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej wynosi on 20 cal/g [19], w odniesieniu do metod rozpuszczalnikowych osiąga wartość 28,9 cal/g [20], a ciśnieniowo-temperaturowych aż 34,9 cal/g [21]. Uwzględniając różną metodykę badań, Mehta i inni [22] sugerują, że rozsądnym przybliżeniem wartości ciepła krystalizacji całkowicie krystalicznego PET jest wartość 33 ± 5 cal/g. Na tej podstawie do obliczeń stopnia krystaliczności PET i fazy poliestrowej w mieszaninach w obecnej pracy przyjęliśmy wartość 33 cal/g = 138,2 J/g. Ciepło krystalizacji fazy krystalicznej *i*-PP wynosi 119,5 J/g [23]. W przypadku poliwęglanu trudno jest jednoznacznie stwierdzić, czy występuje faza krystaliczna. W procesie schładzania nie stwierdziliśmy występowania efektów typu *egzo*, natomiast w drugim ogrzewaniu można wydzielić dwa niewielkie energetycznie efekty *endo*.

Do obliczania stopnia krystaliczności (W_c) zastosowaliśmy wzór:

$$W_c (\text{w } \%) = \Delta H_c / \Delta H_f \cdot 100 \quad (4)$$

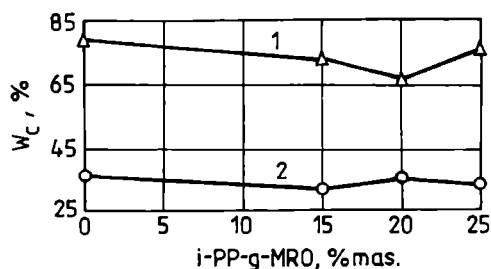
gdzie: ΔH_c — ciepło krystalizacji na podstawie pomiaru DSC, ΔH_f — ciepło krystalizacji polimeru całkowicie krystalicznego ($\Delta H_f \text{ PET} = 138,2 \text{ J/g}$, $\Delta H_f \text{ } i\text{-PP} = 119,5 \text{ J/g}$).

Tabela 2. Stopień krystaliczności (W_c) fazy poliesterowej i polipropylenowej w różniących się składem mieszaninach PET/*i*-PP-g-MRO/PC

Table 2. Degree of crystallinity W_c of polyester and polypropylene phases in various PET/*i*-PP-g-MRO/PC blends

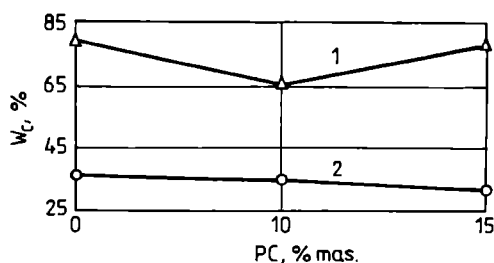
PET/ <i>i</i> -PP-g-MRO/PC	W_c^{PET} , %	$W_c^{i-PP-g-MRO}$, %
100/0/0	36,3	—
75/15/10	31,8	72,6
70/20/10	35,0	66,1
65/20/15	31,9	78,1
60/25/15	32,8	75,1
0/0/100	—	79,1

Szczepiony polipropylen charakteryzuje się znacznie wyższym stopniem krystaliczności niż PET (tabela 2). Krystaliczność fazy polipropylenowej w mieszaninach PET/*i*-PP-g-MRO/PC początkowo nieznacznie maleje w funkcji zwiększania udziału masowego polipropylenu szczepionego (rys. 3) i poliwęglanu (rys. 4), osiągając wartość minimalną gdy zawartości te wynoszą 20% mas. *i*-PP-g-MRO oraz 10% mas. PC. Stopień krystalicz-



Rys. 3. Stopień krystaliczności (W_c) mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC w funkcji udziału masowego *i*-PP-g-MRO: 1 — stopień krystaliczności fazy polipropylenowej, 2 — stopień krystaliczności fazy PET

Fig. 3. Degree of crystallinity (W_c) of PET/*i*-PP-g-MRO/PC blends as a function of *i*-PP-g-MRO content by weight: 1 — crystallinity of the polypropylene phase, 2 — crystallinity of the PET phase

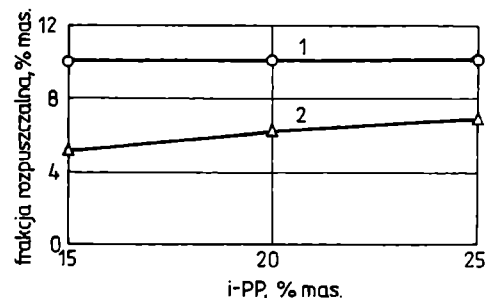


Rys. 4. Stopień krystaliczności (W_c) mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC w funkcji udziału masowego PC: 1 — stopień krystaliczności fazy polipropylenowej, 2 — stopień krystaliczności fazy PET

Fig. 4. Degree of crystallinity (W_c) of PET/*i*-PP-g-MRO/PC blends as a function of PC content by weight: 1 — crystallinity of the polypropylene phase, 2 — crystallinity of the PET phase

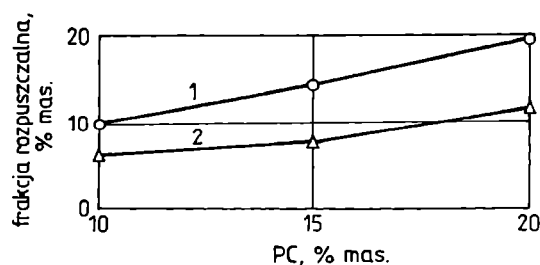
ności fazy PET, praktycznie biorąc, nie zmienia się, chociaż osiąga niezbyt wyraźne maksimum w tym samym punkcie, w którym występuje minimum wartości W_c . Tak więc wartość W_c PET, w przeciwieństwie do szczepionego *i*-PP wykazującego większe wartości stopnia krystaliczności, nie jest wrażliwa na obecność w mieszaninie innych składników. Ze względu na możliwy błąd superpozycji różnych efektów (np. sposobu prowadzenia linii podstawowej) należy jednak przyjąć, że obserwowane nieznaczne obniżenie stopnia krystaliczności mieszanin mieści się w granicach błędu pomiaru.

Wyniki badań rozpuszczalności mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC w chlorku metylenu w temperaturze pokojowej mogą być użyte do jakościowej oceny końcowej kompozycji polimerowej (rys. 5 i 6). W przypadku mieszanin niereaktywnych, zawartości frakcji rozpuszczalnej w chlorku metylenu ściśle odpowiadają ilości stosowanego PC, co świadczy o braku reakcji chemicznej podczas wytlaczania (por. krzywa 1 na rys. 6). Nato-



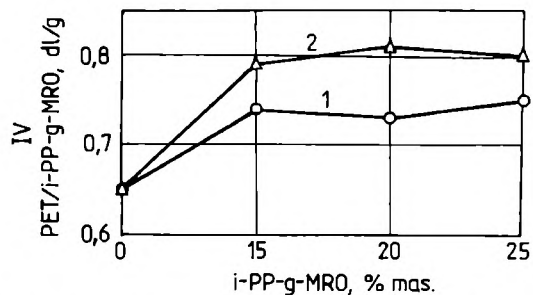
Rys. 5. Rozpuszczalność układów PET/*i*-PP/PC w chlorku metylenu w temperaturze pokojowej w funkcji udziału masowego *i*-PP: 1 — mieszanina fizyczna PET/*i*-PP/PC, 2 — mieszanina reaktywna PET/*i*-PP-g-MRO/PC

Fig. 5. Solubility of PET/*i*-PP/PC systems in methylene chloride at room temperature, as a function of *i*-PP content by weight: 1 — physical PET/*i*-PP/PC blend, 2 — reactive PET/*i*-PP-g-MRO/PC blend



Rys. 6. Rozpuszczalność układów PET/*i*-PP/PC w chlorku metylenu w temperaturze pokojowej w funkcji udziału masowego PC: 1 — mieszanina fizyczna PET/*i*-PP/PC, 2 — mieszanina reaktywna PET/*i*-PP-g-MRO/PC

Fig. 6. Solubility of PET/*i*-PP/PC systems in methylene chloride at room temperature, as a function of PC content by weight: 1 — physical PET/*i*-PP/PC blend, 2 — reactive PET/*i*-PP-g-MRO/PC blend



Rys. 7. Lepkość istotna (IV) segmentów PET/*i*-PP-g-MRO (w funkcji wyjściowych udziałów *i*-PP-g-MRO oraz PC) po selektywnej degradacji PC w chlorku metylenu w temperaturze pokojowej; początkowa zawartość PC: 1 — 10% mas., 2 — 15% mas.

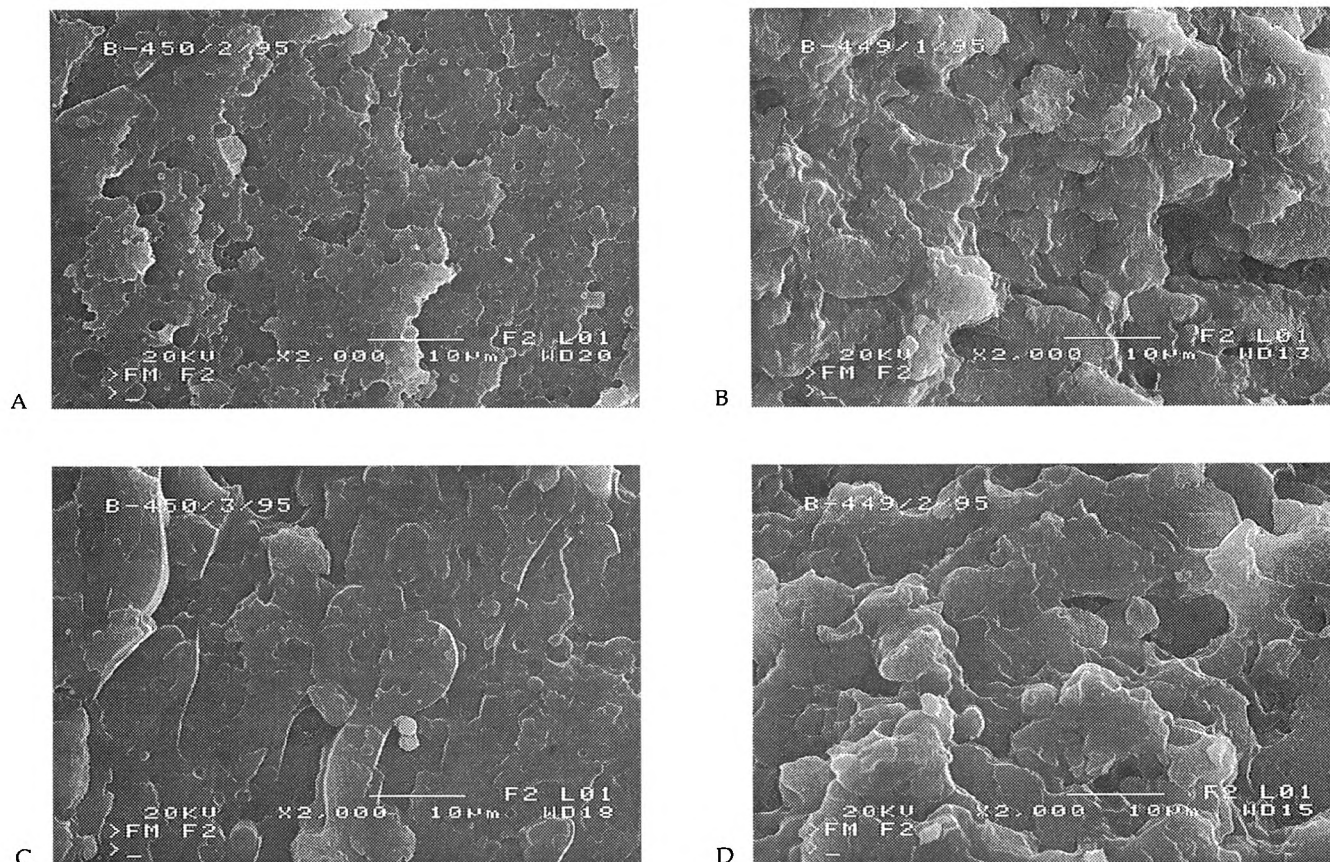
Fig. 7. Intrinsic viscosity (IV) of PET/*i*-PP-g-MRO/PC blocks (as function of initial *i*-PP-g-MRO and PC content) after selective degradation of PC in methylene chloride at room temperature; initial PC content: 1 — 10% by weight, 2 — 15% by weight

miast w przypadku mieszanin reaktywnych zawartość ta w istotnym stopniu maleje (por. krzywe 2 na rys. 5 i 6),

co potwierdza tworzenie się blokowych kopolimerów. Fakt ten wskazuje na występowanie podczas reaktywnego przetwórstwa oddziaływań międzyfazowych, które prowadzą do zmniejszenia ilości nieprzereagowanej frakcji PC.

Metoda selektywnej degradacji frakcji PC w mieszaninach PET/*i*-PP-g-MRO/PC w chlorku metylenu może służyć do oceny długości pozostałego segmentu PET/*i*-PP-g-MRO w powstających kopolimerach blokowych. Jak wynika ze zwiększających się wartości IV na rys. 7, bloki PET w tych kopolimerach stopniowo wydłużają się wraz z rosnącą zawartością *i*-PP-g-MRO i PC.

Strukturę otrzymanych mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC badaliśmy również metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Rysunki 8 i 9 przedstawiają mikrofotografie przełomów takich mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC w zależności od ich składu, w tym od zawartości reaktywnych grup oksazolinowych (*i*-PP-g-MRO). Wszystkie próbki charakteryzują się strukturą heterogeniczną: w matrycy polimerowej jest zdyspergowana, najczęściej w postaci mikrosfer, druga faza. Na uwagę zasługuje równomierny stopień zdyspergowania oraz wąski rozkład wymiarów cząstek fazy rozproszonej, co



Rys. 8. Mikrofotografie SEM przełomów różniących się składem mieszanin PET/*i*-PP-g-MRO/PC: A — 70/20/10, B — 65/20/15, C — 65/25/10, D — 60/25/15; temperatura formy 95°C

Fig. 8. SEM photomicrographs of PET/*i*-PP-g-MRO/PC blends of differing compositions: A — 70/20/10, B — 65/20/15, C — 65/25/10, D — 60/25/15, mould temperature 95°C

świadczy o ustabilizowaniu się struktury na poziomie mikrofazowym. Matryca wykazuje makroskopową jednorodność, co oznacza bardzo dobrą kompatybilność składników.

Specyficzny charakter przełomu wskazuje na tworzenie się w materiale wzajemnie przenikających się faz na skutek przechłodzenia w procesie formowania kształtek. Drobnoziarnista, ustabilizowana na poziomie mikrofazowym struktura w połączeniu z bardzo dobrą adhezją na granicy matryca/faza rozproszona wiąże się ze znacznie mniejszymi naprężeniami wewnętrznymi w kształtkach użytkowych, co ma istotne znaczenie podczas ich eksploatacji.

Różnice między strukturą próbek formowanych w formie o temperaturze 95°C i 135°C są wprawdzie niewielkie, ale wyraźne. Warto podkreślić, że połączenia międzyfazowe w próbkach otrzymanych w formie o temp. 95°C (rys. 8) są zdecydowanie lepsze, co znajduje potwierdzenie we właściwościach wytrzymałościowych.

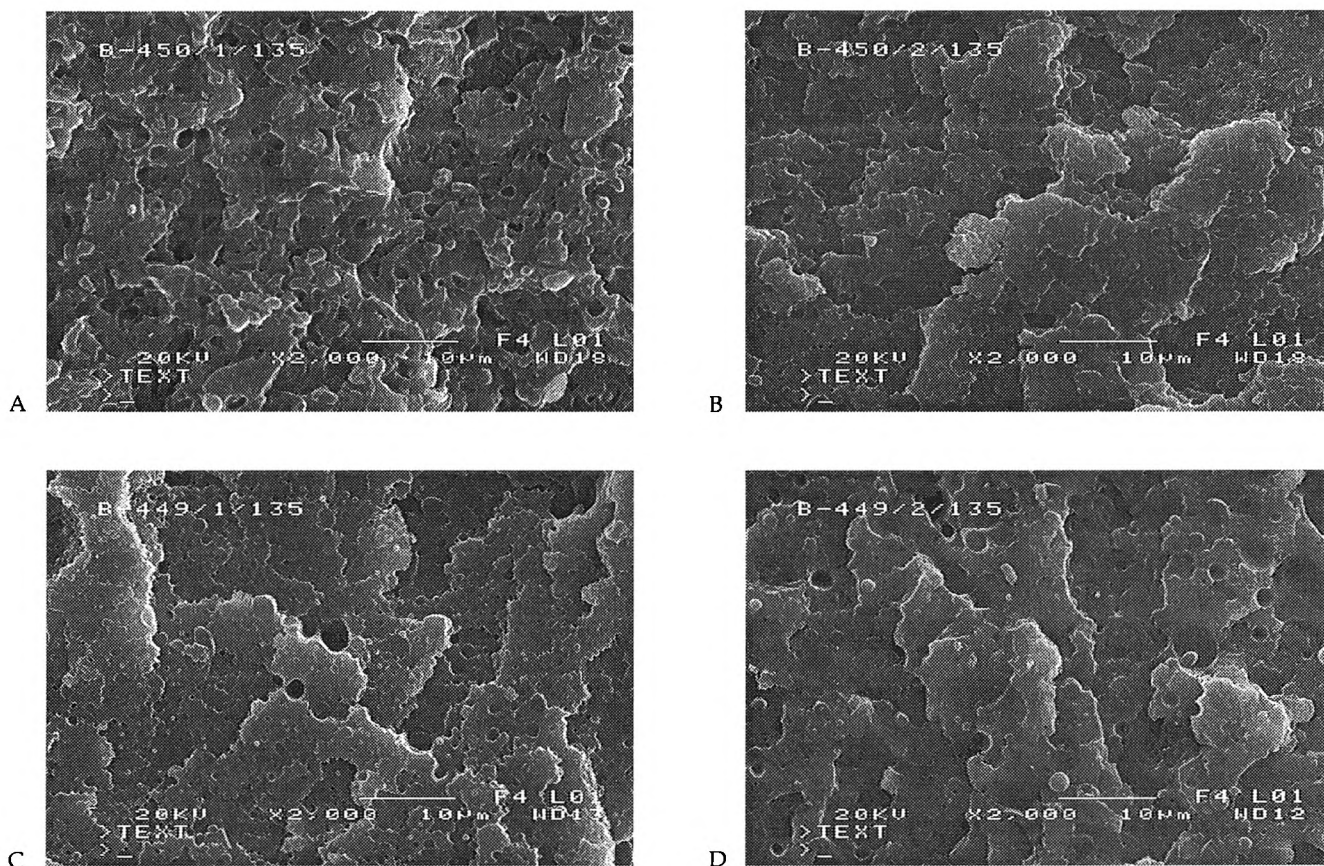
Niestety, trudno jest przyporządkować określone zmiany w strukturze różnicom w składzie próbek. Prawdopodobnie na zjawiska kompatybilizacji w ukła-

dzie PET/*i*-PP-*g*-MRO nakłada się zjawisko transestryfikacji (mieszalności) w układzie PET/PC.

Właściwości mechaniczne mieszanin PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC

Porównanie właściwości mechanicznych mieszanin PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC z odpowiednimi właściwościami polimerów składowych przedstawia tabela 3, dotycząca temperatury formowania 135°C. Tak więc, gdy zawartość PC w mieszaninie jest stała, udział w niej *i*-PP-*g*-MRO wywiera wyraźny wpływ na podstawowe właściwości. Mieszanki PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC mają znacznie większą udarność oraz są bardziej elastyczne niż PET. Tworzywa te wykazują również dużą stabilność kształtu w warunkach oddziaływania ciepła (HDT od 81°C do 85°C).

Mniejszy niż w przypadku PET wskaźnik szybkości płynięcia można wyjaśnić zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych lub wzrostem ciężaru cząsteczkowego na skutek rozgałęzienia i/lub wydłużania łańcuchów, co potwierdzają wyniki badań lepkości istotnej po selektywnej degradacji PC. W porównaniu z PC badane mieszaniny są bardziej sztywne.



Rys. 9. Mikrofotografie SEM przełomów różniących się składem mieszanin PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC: A — 75/15/10, B — 75/20/5, C — 65/20/15, D — 60/25/15; temperatura formy 135°C

Fig. 9. SEM photomicrographs of PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC blends of differing compositions: A — 75/15/10, B — 75/20/5, C — 65/20/15, D — 60/25/15, mould temperature 135°C

Tabela 3. Właściwości mechaniczne i przetwórcze różniących się składem mieszanin PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC (kształtki wtryskiwane do formy w temp. 135°C)^{a)}

Table 3. Mechanical and processing properties of various PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC blends (mould temperature 135°C)

PET/ <i>i</i> -PP- <i>g</i> -MRO/PC	σ_r , MPa	ϵ_r , %	σ_g , MPa	E_g , MPa	a_{11} , kJ/m ²	a_k , kJ/m ²	HDT, °C	H, °ShD	MFR g/10 min
100/0/0	41	1,6	93	3340	11,0	1,9	86	80	3,5 ^{a)}
75/15/10	43	3,7	83	2910	31,1	5,6	85	78	0,3 ^{a)}
70/20/10	48	5,3	80	2870	37,4	6,1	84	78	0,2 ^{a)}
65/20/15	53	5,8	79	2780	40,0	7,4	83	76	0,2 ^{a)}
60/25/15	54	6,2	73	2530	50,7	8,2	81	75	0,2 ^{a)}
0/0/100	68	110	65	2350	np ^{c)}	22,7	124	76	12,0 ^{b)}

^{a)} σ_r — naprężenie zrywające, ϵ_r — wydłużenie przy zerwaniu, σ_g — naprężenie zginające, E_g — moduł sprężystości przy zginaniu, a_{11} — udarność wg Charpy, a_k — udarność z karbem wg Charpy, HDT — temperatura ugięcia pod obciążeniem 1,8 MPa, H — twardość, MFR — masowy wskaźnik szybkości płynięcia: ^{a)} obciążenie 1,2 kg, temp. 270°C, dysza I; ^{b)} obciążenie 1,2 kg, temp. 300°C, dysza II; ^{c)} np — nie pęka w warunkach pomiaru.

Tabela 4. Właściwości mechaniczne i przetwórcze różniących się składem mieszanin PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC (kształtki wtryskiwane do formy w temp. 95°C)^{a)}

Table 4. Mechanical and processing properties of various PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC blends (mould temperature 95°C)

PET/ <i>i</i> -PP- <i>g</i> -MRO/PC	σ_r , MPa	ϵ_r , %	σ_g , MPa	E_g , MPa	a_{11} , kJ/m ²	a_k , kJ/m ²	HDT, °C	H, °ShD	MFR ^{***)} g/10 min
75/15/10	52	5,5	74	2520	np ^{**)}	7,6	74	77	0,3
70/20/10	56	7,9	71	2480	np	8,0	74	78	0,2
65/20/15	58	9,0	69	2400	np	9,7	77	76	0,2
60/25/15	60	9,8	65	2300	np	10,1	76	75	0,2

^{a)} Znaczenie symboli jak w tabeli 3.

^{**)} np — nie pęka w warunkach pomiaru.

^{***)} Obciążenie 1,2 kg, temp. 270°C, dysza I.

Konieczność stosowania w przypadku samego PET temperatury formy (t_f) wynoszącej 120–140°C znacznie utrudnia przetwórstwo tego polimeru. W niższej temperaturze formowania trudno jest jednak usunąć kształtki z gniazda formy wtryskowej, prawdopodobnie ze względu na mały stopień krystaliczności PET w tej temperaturze. Natomiast mieszaniny PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC charakteryzują się korzystną zdolnością do łatwego przetwórstwa zarówno w t_f wynoszącej 95°C, jak i 135°C.

Tabela 4 przedstawia właściwości mieszanin formowanych w temp. 95°C. Niższa temperatura formy ($t_f = 95^\circ\text{C}$) powoduje znaczne zwiększenie udarności oraz elastyczności, podczas gdy formowanie w wyższej temperaturze ($t_f = 135^\circ\text{C}$) prowadzi do większej sztywności i nieco mniejszej odporności na uderzenie. Większa sztywność zwiększa stabilność wymiarów kształtek użytkowych. Stosowanie niższej t_f jest istotne nie tylko ze względu na możliwość regulowania właściwości mechanicznych, lecz pozwala także na zwiększenie opłacalności procesu przetwórstwa.

PODSUMOWANIE

W wyniku reaktywnego wytłaczania handlowych gatunków PET i PC z udziałem izotaktycznego polipropylenu szczepionego maleinianem rycynilo-2-oksazoliny uzyskano mieszaniny PET/*i*-PP-*g*-MRO/PC charak-

teryzujące się strukturą heterogeniczną. Na podstawie badań struktury i właściwości tych mieszanin stwierdzono, że w trakcie reaktywnego wytłaczania na skutek przebiegających w tych warunkach reakcji chemicznych struktura stabilizuje się na poziomie mikrofazowym i tworzą się w materiale wzajemnie przenikające się fazy, co świadczy o kompatybilizującym działaniu pochodnej oksazoliny.

W zależności od zawartości *i*-PP-*g*-MRO w mieszaninie i warunków przetwórstwa (temperatury formy wtryskowej) można uzyskiwać produkty o cennych właściwościach zbliżonych do właściwości poliwęglanów, podczas gdy ich zawartość w mieszaninie wynosi zaledwie 15% mas.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 7 T08E 058 17 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Autorka dziękuje Panu doc. dr. inż. Witoldowi Zielińskiemu za cenne uwagi podczas wykonywania badań, Panom dr. inż. Zbigniewowi Zimkowi i mgr. Jerzemu Bojarskiemu z Zakładu Chemii i Techniki Radiacyjnej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej za napromienianie polipropylenu wiązką szybkich elektronów, Panu prof. dr. hab. Zbigniewowi Roślancowi z Politechniki Szczecińskiej za pomoc w badaniach mikroskopowych oraz Pani Teresie Jaczewskiej i Panu Jackowi Dzierżawskiemu z Zakładu Polimerów Konstrukcyjnych i Specjalnych IChP za cenną pomoc techniczną.

LITERATURA

1. Fiorini M., Berti C., Ignatov V. N., Toselli M., Pilati F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 1157.
2. Ignatov V. N., Pilati F., Berti C., Tartari V., Carraro C., Nadali G. P., Fiorini M., Toselli M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 771.
3. Ignatov V. N., Carraro C., Tartari V., Pippa R., Scapin M., Pilati F., Berti C., Toselli M., Fiorini M.: *Polymer* 1997, **38**, 195.
4. Ignatov V. N., Carraro C., Tartari V., Pippa R., Scapin M., Pilati F., Berti C., Toselli M., Fiorini M.: *Polymer* 1997, **38**, 201.
5. Fiorini M., Pilati F., Berti C., Toselli M., Ignatov V.: *Polymer* 1997, **38**, 423.
6. Liu N. H., Xie H. Q., Baker W. E.: *Polymer* 1993, **34**, 4680.
7. Jeziórska R., Zieliński W., Roslaniec Z., Słonecki J.: *Polimery* 1999, **44**, 30.
8. Jeziórska R., Zieliński W.: *ICRI Ann. Rep. '98* 1999, 42.
9. Jeziórska R., Zieliński W.: Materiały Konferencji Naukowej POLIAMIDY-99, Gorzów Wlkp. — Lubniewice 1999, str. 45—60.
10. Jeziórska R., Zieliński W.: Materiały „XX Conference on Reinforced Plastics”, Karlove Vary 1999, str. 174—181.
11. Jeziórska R., Zieliński W.: *Macromol. Symp.* 2001, **169**, 97.
12. Jeziórska R., Zieliński W.: Materiały XIV Konferencji Naukowej „Modyfikacja polimerów”, Kudowa Zdrój 1999, str. 103.
13. *Polskie zgłosz. pat.* P-313 549 (1996).
14. *Polskie zgłosz. pat.* P-314 409 (1996).
15. *Polskie zgłosz. pat.* P-315 190 (1996).
16. Jeziórska R.: *Biuletyn Informacyjny Instytutu Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych METALCHEM* 2000, **1**, 4.
17. Jeziórska R.: *ICRI Ann. Rep. '99* 2000, 66.
18. Fiorini M., Berti C., Ignatov V. N., Toselli M., Pilati F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 1157.
19. Włochowicz A., Przygocki W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1973, **17**, 1197.
20. Roberts R. C.: *Polymer* 1969, **10**, 113.
21. Baumgartner A., Blasenbrey S., Dollhopf W., Liska E., Pechhold W.: *Kolloid Z. Z. Polym.* 1972, **250**, 1026.
22. Mehta A., Gaur U., Wunderlich B.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1978, **16**, 289.
23. Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Rzeszów 1998.

Otrzymano 20 V 2001 r.

W następnym zeszycie:

Kolejny, podwójny zeszyt „Polimerów” (w języku angielskim) jest poświęcony tematyce przedstawionej w ramach międzynarodowego spotkania „UNIDO Workshop on Environmentally Degradable Plastics”, które odbyło się w Łodzi, w dniach 4—8 czerwca 2001 r.

Ukażą się w nim m.in. następujące artykuły:

- Synteza alifatycznych poliestrów o zróżnicowanej architekturze metodą kontrolowanej polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznych estrów
- Dyspersyjna polimeryzacja dilaktydu i ϵ -kapolaktonu
- Kompatybilizacja, przetwarzanie i właściwości mieszanin recyklatów PET/poliolefina
- Recykling materiałowy odpadowych elastycznych pianek poliuretanowych wytwarzanych metodą RIM
- Zastosowanie w rolnictwie materiałów polimerowych ulegających degradacji w środowisku naturalnym (EDPM) — przegląd