

JACEK PIĞŁOWSKI<sup>\*)</sup>, JACEK BANDURSKI<sup>\*\*)</sup>,  
KRZYSZTOF JURKOWSKI<sup>\*\*)</sup>

## Właściwości modyfikowanych mieszanin poliamidu 6 z izotaktycznym polipropylenem

### THE PROPERTIES OF POLYAMIDE 6—ISOTACTIC POLYPROPYLENE MODIFIED MIXTURES

**Summary** — Adhesion, morphology, crystallization kinetics and mechanical properties of polyamide 6 (PA)—PP-*i* blends were studied in relation to the degree of compatibilization. Maleic anhydride (MAH)-functionalized poly(styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene) (SEBS) triblock copolymers were used as compatibilizers. In the blends containing SEBS-*g*-MAH copolymers, the dispersion of phases was more regular and finer (Figs. 8a—8e), the adhesion at the interface was stronger (Figs. 2, 3) and notched impact strength was higher (Fig. 9). The rate of crystallization of PA6 and PP-*i* in the blends was much faster than that in neat polymers (Figs. 6, 7). The mechanical properties of the blends were only slightly affected by the structure of the compatibilizers used to modify them (Table 3).

**Key words:** heterogeneous polymer blends, compatibilization, polyamide 6, isotactic polypropylene, maleic anhydride-functionalized poly[styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene] triblock copolymers, adhesion, morphology, crystallization kinetics, notched impact strength.

Mieszanki polimerów stanowią interesującą grupę materiałów, których właściwości nie są prostą pochodną indywidualnych cech składników, ale zależą również od szeregu innych czynników, takich jak wzajemna mieszalność tych składników, warunki przetworstwa, skład mieszaniny, reaktywność polimerów. Tylko w niewielkiej grupie mieszanin polimerowych składniki są wzajemnie mieszalne. Przeszkodę w uzyskaniu homogenicznych mieszanin polimerów stanowi bardzo mała entropia mieszania, wynikająca z wielkocząsteczkowego charakteru składników kompozycji.

Dwuskładnikowe mieszaniny polimerów są na ogół niemieszalne i charakteryzują się heterogenicznością struktury (np. [1]). Mieszanki takie mogą jednak odznaczać się dobrymi właściwościami użytkowymi pod warunkiem, że między składnikami istnieje wystarczająco duża adhezja. Sytuacja taka ma miejsce w tzw. mieszaninach kompatybilnych, w których, mimo braku mieszalności termodynamicznej, w wyniku silnych oddziaływań międzycząsteczkowych obserwuje się zmniejszenie napięcia międzyfazowego i zwiększenie adhezji. Przykładem mogą tu być mieszaniny poli(chlorku winylu) (PVC) z chlorowanym polietylenem (CPE) lub kompozycje PVC z kopolimerem etylen/octan winylu (EVA) charakteryzujące się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, w tym zwiększoną odpornością na uderzenie [2].

Trzecią grupę mieszanin tworzą polimery niemieszalne i nie wykazujące nawet w najmniejszym stopniu cech kompatybilności. Najbardziej znanym przypadkiem w tej grupie jest układ złożony z poliamidu 6 (PA6) i izotaktycznego polipropylenu (PP-*i*). Oba te polimery są produkowane w dużej skali i mają komplementarne właściwości: polipropylen jest polimerem łatwym w przetworstwie i atrakcyjnym cenowo, natomiast poliamid 6 ma bardzo dobre wskaźniki wytrzymałościowe i dużą odporność chemiczną; do wad PA6 zalicza się dużą wodorochłonność. Obydwa polimery krystalizują w odmienny sposób i charakteryzują się krańcowo różną polarnością, są więc całkowicie niemieszalne.

W ostatnich latach prowadzi się intensywne prace, których celem jest kompatybilizacja polipropylenu i poliamidu w celu uzyskania na ich podstawie nowego tworzywa o pożądanym właściwościach [3, 4]. Dobre wyniki daje tu np. metoda reaktywnego przetworstwa, która polega na wykorzystaniu polipropylenu modyfikowanego określonymi grupami funkcyjnymi zdolnymi do reakcji z grupami końcowymi poliamidu. W warunkach przetworstwa powstają nowe, blokowe lub szczepione makrocząsteczki zawierające fragmenty za-

<sup>\*)</sup> Politechnika Wroclawska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

<sup>\*\*)</sup> Zakłady Włókien Chemicznych Stilon SA, ul. Walczaka 25, 66-407 Gorzów Wlkp.

równy poliamidu, jak i polipropylenu. Fragment polipropylenowy "rozpuszcza się" w zdyspergowanej fazie polipropylenu, podczas gdy blok poliamidowy lokuje się w matrycy poliamidu. W ten sposób wytrzymałość warstwy międzyfazowej jest wprost proporcjonalna do gęstości wiązań kowalencyjnych powstałych w reakcji reaktywnych grup modyfikowanego polipropylenu z poliamidem. Do funkcjonalizacji polipropylenu wykorzystuje się najczęściej bezwodnik maleinowy (MAH) [5–9], metakrylan glicydyłu [10–12], ugrupowania oksazolinowe [13] lub monomery akrylowe [14].

Nową grupę kompatybilizatorów stanowią polimery, które reagują z poliamidem, jednakże wytworzony w ten sposób kopolimer blokowy nie jest mieszalny z polipropylem. Brak mieszalności z PP powoduje, że granica fazowa jest mniej wyraźna, bowiem między głównymi składnikami lokuje się cienka warstwa kompatybilizatora. O tego typu układzie mówimy, że jego fazę rozproszoną charakteryzuje struktura warstwowa (ang. *core/shell*). W tej grupie modyfikatorów na czoło wybija się triblokowy kopolimer poli[styren-*b*-(etylen-*co*-butylen)-*b*-styren] szczepiony bezwodnikiem maleinowym (SEBS-*g*-MAH). Jego działanie w układzie poliamid/polipropylen zostało opisane w pracach Paula i współpracowników [15–16]. Wyniki pracy Mühlhaupta [9] wskazują, że struktura warstwowa granicy fazowej jest bardziej efektywna w uzyskaniu zwiększonej odporności na uderzenie i zwiększeniu granicy plastyczności mieszanin polipropylenu i poliamidu niż zastosowanie funkcjonalizowanego polipropylenu.

Właściwości kompozycji PA/PP modyfikowanych kopolimerem SEBS-*g*-MAH zależą w głównej mierze od stosunku masowego poliamidu do polipropylenu oraz udziału objętościowego, składu chemicznego i stopnia funkcjonalizacji modyfikatora. Badania Paula i współpracowników wykazały, że efektywny wzrost odporności na uderzenie uzyskuje się w przypadku mieszanin, w których udział PP waha się w przedziale 20–40% mas., a zawartość SEBS-*g*-MAH wynosi 20% mas. Autorzy tłumaczą poprawę właściwości specyficzną strukturą fazową i zwiększoną adhezją międzyfazową.

W literaturze brak jest ilościowych danych dotyczących wartości pracy adhezji lub napięcia międzyfazowego w modyfikowanych kompozycjach PA/PP. Dane te, jak sądzimy, pozwoliłyby w pełniejszy sposób wyjaśnić efekty modyfikacji oraz mogłyby posłużyć jako podstawa do porównań efektywności działania funkcjonalizowanych polimerów w wielofazowych mieszaninach.

Niewiele wiadomo również na temat krystalizacji składników mieszaniny w obecności SEBS-*g*-MAH. Stwierdzono jedynie, że w niemodyfikowanych układach PA/PP i kompozycjach zawierających PP-*g*-MAH poliamid krystalizuje wolniej, a polipropylen szybciej niż ma to miejsce w przypadku czystych polimerów [17, 18].

Celem naszej obecnej pracy jest określenie właściwości mechanicznych, struktury fazowej oraz energii ad-

hezji i kinetyki krystalizacji składników w mieszaninach poliamidu 6 z izotaktycznym polipropylem modyfikowanych różniącymi się budową kopolimerami poli[styren-*b*-(etylen-*co*-butylen)-*b*-styren], funkcjonalizowanymi bezwodnikiem maleinowym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Do badań wykorzystano PA6 "Stilamid S27" (produkowany w Zakładach Włókien Chemicznych Stilon SA w Gorzowie Wlkp.) oraz PP-*i* "Malen PF-401" (Petrochemia Płock SA). Charakterystykę obydwu polimerów (podaną przez producentów) zawierają tabele 1 i 2.

T a b e l a 1. Właściwości PA6 ("Stilamid S 27")

T a b l e 1. Property data on PA 6 (Stilamid S 27)

Właściwość	Metoda pomiaru	Wartość
Naprężenie na granicy plastyczności	PN-81/C-89034	78 MPa
Wydłużenie na granicy plastyczności	PN-81/C-89034	4,5%
Moduł elastyczności	PN-82/C-89052	2400 MPa
Udamność wg Charpy'ego z karbem	PN-81/C-89029	5,0 kJ/m <sup>2</sup>
Twardość HK	PN-93/C-89030	122 MPa
Temperatura topnienia	PN-92/C-89425	221°C
Zawartość wolnych grup aminowych	ZWCh Stilon SA	45 mval/kg

T a b e l a 2. Właściwości PP-*i* ("Malen PF-401")

T a b l e 2. Property data on PP-*i* (Malen PF-401)

Właściwość	Metoda pomiaru	Wartość
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia	PN-93/C-89069	2,4–3,2 g/10 min
Naprężenie na granicy plastyczności	PN-81/C-89034	28,4 MPa
Temperatura mięknięcia wg Vicata		148°C
Udamność z karbem wg Izoda		1,96 kJ/m <sup>2</sup>

Jako kompatybilizatory zastosowano triblokowe kopolimery SEBS-*g*-MAH produkowane przez Shell Chemicals pod nazwami handlowymi "Kraton FG 1901X", "Kraton FG 1921X" oraz "Kraton FG 1924X". Produkty o symbolach 1921X i 1901X powstały na podstawie triblokowego kopolimeru SEBS zawierającego 30% mas. polistyrenu i różnią się zawartością bezwodnika maleinowego (odpowiednio 1 i 2% mas.). "Kraton FG 1924X" stanowi mieszaninę kopolimerów liniowych: triblokowego SEBS i diblokowego SEB szczepionych 1% mas. bezwodnika maleinowego.

### Otrzymywanie mieszanin

Ze względu na dużą wodochłonność poliamidu we wszystkich badaniach stosowano wyłącznie suszony PA6. Suszenie odbywało się w suszarce próżniowej w

temp. 90°C przez 48 h. Niemodyfikowane mieszaniny PA6 z PP-*i* sporządzano w fazie stopionej w termostatowanej komorze mieszalnika typu Brabender wyposażonej w dwa przeciwbieżnie obracające się rotory (temp. 220°C, czas 3 min); jednorazowo uzyskiwano ok. 50 g mieszaniny. Kształtki do badań mechanicznych (przede wszystkim udarności) przygotowywano metodą prasowania. Plastyczną masę polimeru natychmiast po wyjęciu z komory mieszalnika umieszczano w formie wysokości 4 mm i prasowano pod ciśnieniem 20 MPa w ciągu 5 min (3 min prasowania wstępnego pod niewielkim ciśnieniem, 2 min prasowania właściwego w warunkach wzrostu ciśnienia od 4,9 MPa do 20 MPa). Temperatura prasowania wynosiła 220°C, 180°C i 220°C, odpowiednio w odniesieniu do PA6, PP-*i* i mieszanin PA6/PP-*i*. Po uformowaniu, badaną mieszaninę wraz z formą przenoszono do drugiej, nieogrzewanej prasy i kondycjonowano aż do uzyskania przez próbkę temperatury pokojowej (ciśnienie w prasie wynosiło na tym etapie 4,9 MPa).

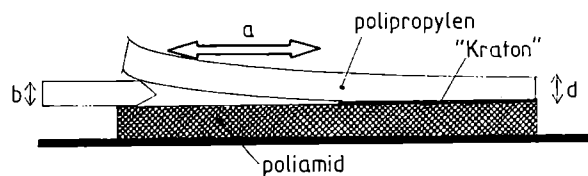
Opisaną metodą przygotowywano też kompozycje zawierające 70 cz. mas. PA6, 30 cz. mas. PP-*i* oraz 10 cz. mas. kompatybilizatora i oceniano ich udarność. Poliamid stabilizowano za pomocą 1% mas. przeciwutleniacza ("Lovinox HD98").

Wstępna ocena właściwości modyfikowanych kompozycji PA6/PP-*i* była podstawą do przeprowadzenia prób technicznych w Zakładach Włókien Chemicznych Stilon SA z wykorzystaniem ciągu "DWE 55/2" firmy Rockstedt. Ciąg ten jest wyposażony w sterowany mikroprocesorem grawimetryczny system dozowania składników, co pozwala na bardzo precyzyjne i ciągłe ich dozowanie. Reaktywne mieszanie składników (PA6/PP-*i*/"Kraton" = 60/30/10 w cz. mas.) prowadzono w następujących warunkach: temperatura stref I—II 255°C, III—IV 250°C, V—VI 245°C, temperatura układu kalibracji 240°C, prędkość obrotowa ślimaków 280 obr./min, temperatura wody chłodzącej 40°C, ogólna wydajność systemu dozowania 200 kg/h.

### Pomiary energii zniszczenia

Pomiędzy płytki poliamidową i polipropylenową wprowadzano cienką warstwę kompatybilizatora (10—200 nm). W tym celu roztwór kompatybilizatora w toluenie nanoszono na płytkę z PA6, po czym odparowywano rozpuszczalnik. Suszenie odbywało się najpierw w temperaturze pokojowej (ok. 2 h) i następnie w temp. 60°C, pod zmniejszonym ciśnieniem przez ok. 6 h. Zmieniając stężenie roztworu kompatybilizatora w toluenie, regulowano jego ilość (stężenie powierzchniowe) w warstwie granicznej między PA6 a PP-*i*. Płytki polipropylenowe i poliamidowe z naniesioną warstwą odpowiedniego kopolimeru SEBS-*g*-MAH składano razem i umieszczano w prasie (temp. 215°C, ciśnienie ok. 4 MPa). W celu uzyskania informacji o wpływie dyfuzji międzyfazowej na właściwości połączeń wybrano 4 czasy zgrzewania: 15, 30, 45 i 60 min. Po zakończeniu wy-

grzewania warstwowe próbki PA6/SEBS-*g*-MAH/PP-*i* przenoszono do zimnej prasy, sezonowano je aż do uzyskania temperatury pokojowej, cięto na paski szerokości 4 mm i przyklejano do płytki szklanej (warstwa PA6 przyklejona do szkła). Pomiędzy poliamid i polipropylen wkładano metalowe ostrze i w mikroskopie optycznym śledzono rozwój mikropęknięć oraz określano równowagową długość powstałej szczeliny; zasadę pomiaru przedstawia rys. 1. Mierząc równowagową długość



Rys. 1. Zasada pomiaru energii zniszczenia warstwy adhezyjnej: *a* — równowagowa długość szczeliny, *b* — wysokość klina, *d* — grubość warstwy odkształcanej

Fig. 1. The principle underlying the measurement of destruction of the adhesive layer: *a* — equilibrium slit length, *b* — edge height, *d* — deformed layer thickness

szczeliny (*a*) oraz znając wysokość klina (*b*), grubość warstwy odkształcanej (*d*) i jej moduł sprężystości (*E*) można obliczyć energię zniszczenia ( $G_a$ ) [19—21]:

$$G_a = \frac{3Ed^3b^2}{8a^4 \left[ 1 + \left( \frac{0,64d}{a} \right)^2 \right]^4} \quad (1)$$

Ta metoda ADCB (ang. *Asymmetric Double Cantilever Beam*) była z powodzeniem stosowana do badania warstw dyfuzyjnych w polimerach mieszalnych. Niedawno potwierdziliśmy jej przydatność w ocenie kompatybilizującego wpływu szeregu funkcjonalizowanych kopolimerów w mieszaninie PA/PP [22, 23].

### Mikroskopia elektronowa

Do oceny struktury fazowej mieszanin PA6/kompatybilizator/PP-*i* wykorzystano próbki przygotowane do badań mechanicznych. Próbki z naciętym karbem zamrażano w ciekłym azocie i następnie łamano. Obserwacjom prowadzonym w skaningowym mikroskopie elektronowym "Jeol ISM 5800 LV" poddawano nietrawione przelomy szkliste.

### Metoda DSC

Pomiary prowadzono w mikrokalorymtrze różnicowym (DSC) "Mettler Toledo TA 821e". Temperaturę topnienia ( $T_m$ ) i entalpię topnienia ( $\Delta H$ ) określano na podstawie maksimum i powierzchni endotermicznych pików rejestrowanych w trakcie pomiaru strumienia ciepła ( $dH/dt$ ) w funkcji temperatury. W badaniach kinetyki krystalizacji składników mieszaniny stosowano

następującą procedurę: próbki o masie ok. 15 mg wygrzewano powyżej temperatury topnienia (190°C i 240°C, odpowiednio w przypadku PP-i oraz PA6) przez 5 min w atmosferze azotu i następnie chłodzono je z szybkością -70°C/min aż do uzyskania żądanej temperatury, w jakiej prowadzono izotermiczną krystalizację. Określano czas potrzebny do całkowitego zakończenia przemiany; cząstkowe powierzchnie pików krystalizacji i odpowiadający im czas wyznaczano posługując się programem "Mettler Toledo Analysis".

### Ocena właściwości mechanicznych

Kształtki do badań właściwości mechanicznych formowano wtryskowo w maszynie "Anker 8A25" w następujących warunkach: temperatura stref I–IV 220°C, czas docisku 5 s, czas chłodzenia 15 s. Pomiary prowadzono w temp. +23°C (rozciąganie statyczne, zginanie statyczne, twardość, udarność wg Charpy'ego z karbem, udarność wg Izoda) oraz w -30°C (rozciąganie statyczne, udarność wg Charpy'ego z karbem, udarność wg Izoda). Wszystkie badania wykonywano zgodnie z odpowiednimi normami PN (por. tabela 3).

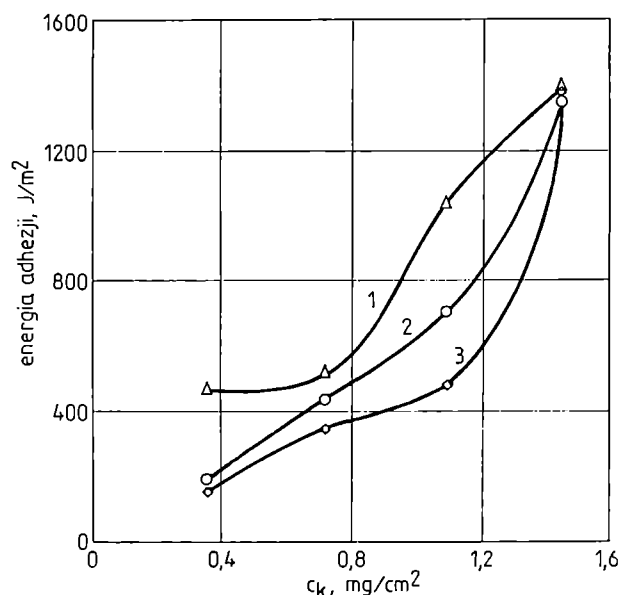
T a b e l a 3. Właściwości mechaniczne modyfikowanych kompozycji PA6/"Kraton"/PP-i

T a b l e 3. Selected mechanical property data on modified PA 6/ Kraton/PP-i compositions

Właściwość	Metoda	Typ modyfikatora:		
		"Kraton FG 1921X"	"Kraton FG 1924X"	"Kraton FG 1901X"
Udarność wg Charpy'ego z karbem, kJ/m <sup>2</sup>	PN-93/C-89030	24,9	28,4	25,5
Udarność wg Izoda, kJ/m <sup>2</sup>	PN-81/C-89050	39,5	63,7	47,1
Naprężenie na granicy plastyczności, MPa	PN-81/C-89034	43,9	42,6	44,8
Wydłużenie na granicy plastyczności, %	PN-81/C-89034	9,46	7,26	6,64
Naprężenie zginające (strzałka ugięcia 3,5 mm), MPa	PN-79/C-89027	52,5	50,1	54,6
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	PN-82/C-89051	1849	1792	1840
Twardość HK, N/mm <sup>2</sup>	PN-93/C-890-30/01	67	67	66

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

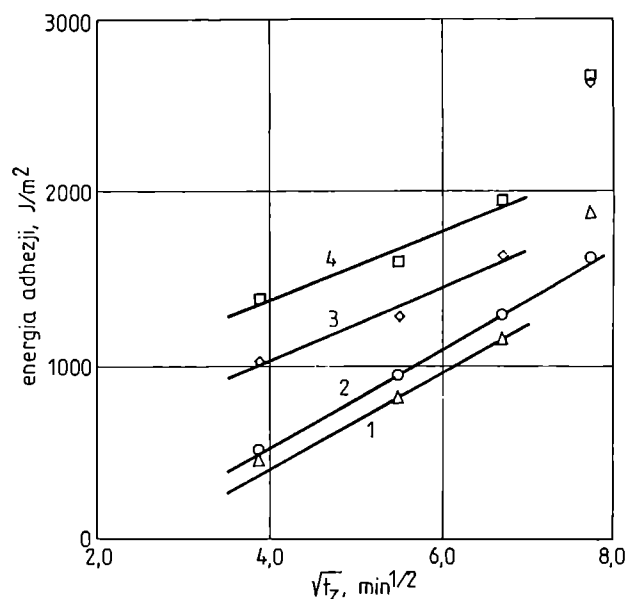
Doniesienia literaturowe o wzroście adhezji w mieszaninach poliamidu z polipropylenem kompatybilizowanych kopolimerami SEBS-g-MAH znajdują potwierdzenie w wynikach pomiaru energii potrzebnej do zniszczenia warstwowych połączeń PA6/"Kraton"/PP-i. Z rys. 2. widać, że ze zwiększaniem zawartości modyfikatora w obszarze międzyfazowym rośnie energia adhezji.



Rys. 2. Energia adhezji w układzie PA6/PP-i w funkcji powierzchniowego stężenia kompatybilizatora ( $c_k$ ); kompatybilizator: 1 — "Kraton FG 1901X", 2 — "Kraton FG 1924X", 3 — "Kraton FG 1921X"

Fig. 2. The adhesion energy in the PA6/PP-i blend in relation to surface concentration ( $c_k$ ) of compatibilizer: 1 — Kraton FG 1901X, 2 — Kraton FG 1924X, 3 — Kraton FG 1921X

Największą wytrzymałością charakteryzuje się układ zawierający "Kraton 1901" (krzywa 1), co wydaje się logiczne, ponieważ zawiera on najwięcej grup bezwodnika maleinowego. W przypadku warstw granicznych nie zawierających kopolimerów "Kraton" stwierdziliśmy całkowity brak adhezji, świadczący o dużym napięciu międzyfazowym i braku mieszalności poliamidu z polipropylenem. Interesujący jest zanik istotnych różnic w wartościach pomiarowych w przypadku największego z badanych stężeń powierzchniowych kompatybilizatora. Sądzymy, że traci wtedy ważność zależność przedstawiona w równaniu (1), przede wszystkim dlatego, że zmienia się mechanizm wzrostu mikropęknięcia. W razie dużej zawartości kompatybilizatora, w wyniku jego ograniczonej dyfuzji, o wzroście szczeliny decydują w większym stopniu właściwości lepkościowe samego kompatybilizatora niż właściwości kontaktujących się powierzchni PA i PP. Energia potrzebna do zniszczenia warstwowych połączeń PA/"Kraton"/PP zawarta w przedziale 200—1400 J/m<sup>2</sup> jest znacznie większa niż w układach PA/PP kompatybilizowanych kopolimerem etylen/octan winylu szczepionym bezwodnikiem maleinowym (EVA-g-MAH) lub statystycznym terpolimerem etylen/aktylan etylu/bezwodnik maleinowy [P(E-co-AE-co-MAH)] [22, 23]. W wymienionych układach zmierzone wartości energii adhezji wynosiły 50—150 J/m<sup>2</sup> (kompatybilizacja z zastosowaniem EVA-g-MAH) lub 50—400 J/m<sup>2</sup> [kompatybilizacja z zastosowaniem P(E-co-AE-co-MAH)]. Dane te świadczą o



Rys. 3. Energia adhezji w funkcji pierwiastka kwadratowego z czasu zgrzewania układu PA6/PP-i kompatybilizowanego "Kratonem FG 1924X"; stężenie kompatybilizatora (w  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ): 1 — 0,37; 2 — 0,75; 3 — 1,12; 4 — 1,50

Fig. 3. The adhesion energy in relation to square-rooted heat-sealing time in the PA6/PP-i blend compatibilized with Kraton FG 1924X used at concentrations ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ): 1 — 0.37, 2 — 0.75, 3 — 1.12, 4 — 1.50

bardzo dużej efektywności działania kopolimerów SEBS-g-MAH i wyjaśniają powody (wzrost adhezji), dla których kompatybilizatory "Kraton" są uważana ze jedne z najlepszych.

Rysunek 3 przedstawia wyniki pomiarów energii potrzebnej do zniszczenia połączeń adhezyjnych w funkcji czasu. Jak widać, energia ta jest wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z czasu zgrzewania ( $t_z^{1/2}$ ). Odpowiada to znanej zależności wytrzymałości ( $\sigma$ ) od czasu dyfuzji ( $t_d$ ), którą przedstawia funkcja  $\sigma = f(t_d^\alpha)$ , gdzie  $\alpha$  zmienia się od 1/4 do 1/2 [24, 25]. Zależność ta wynika z kinetyki dyfuzji i zakłada, że wytrzymałość warstwy międzyfazowej jest proporcjonalna do liczby wiązań chemicznych, które przez nią przechodzą.

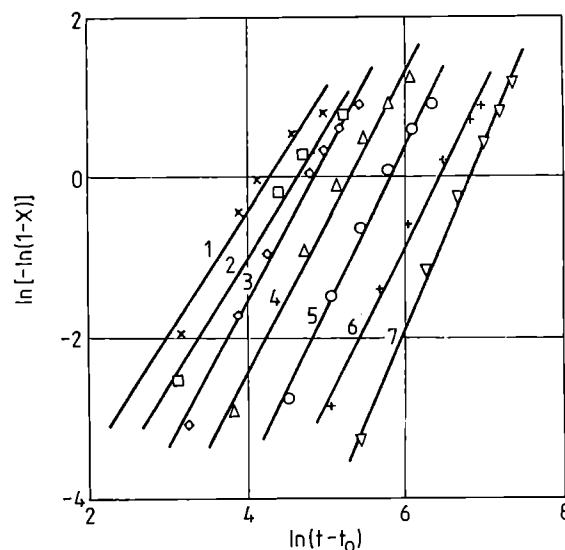
Liniowa zależność występuje w przypadku czterech badanych stężeń powierzchniowych w zakresie czasów zgrzewania od 15 do 45 min. W przypadku czasu zgrzewania wynoszącego 60 min obserwuje się (z wyjątkiem prostej 2) większy od liniowego wzrost energii adhezji. Najprawdopodobniej wiąże się to z reakcjami ubocznymi (siecienianie, degradacja, utlenianie), jakie mogą zachodzić w przypadku tak długich czasów zgrzewania. Dokładne wyjaśnienie przyczyn takiego zachowania wymaga jednak dodatkowych badań.

Kinetykę krystalizacji próbek PA6 oraz PP-i o prehistorii termicznej opisaną w części doświadczalnej analizowaliśmy na podstawie równania Avramiego [26].

$$X(t) = 1 - \exp[-K_A(t - t_0)^{n_A}] \quad (2)$$

gdzie:  $X(t)$  — stosunek stopnia krystaliczności po czasie  $t$  do końcowego stopnia krystaliczności, osiąganego gdy  $t \rightarrow \infty$ ;  $K_A$  oraz  $n_A$  — odpowiednio szybkość krystalizacji i wykładnik potęgowy Avramiego;  $t_0$  — czas indukcji.

Na rys. 4 i 5 przedstawiono wyniki pomiarów kinetyki krystalizacji w postaci zależności wynikającej z równania (2), w układzie podwójnie logarytmicznym. Zarówno w przypadku PA6 (w przedziale temperatury 195–207°C), jak i PP-i (w przedziale temperatury



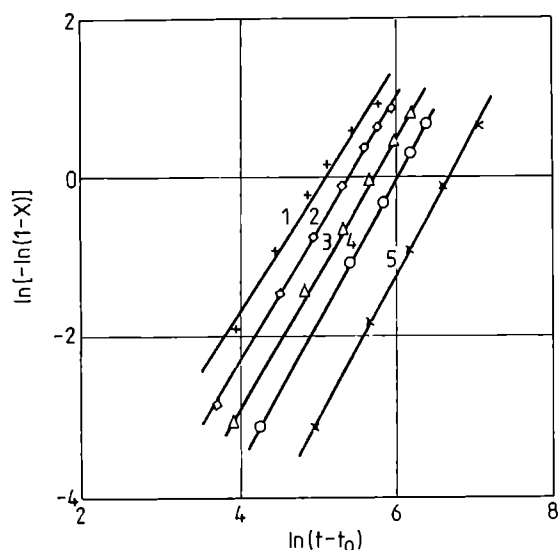
Rys. 4. Wykres Avramiego dotyczący krystalizacji PA6 w układzie PA6/"Kraton FG 1924X"/PP-i [por. równanie (2)]; temperatura krystalizacji wzrasta co 2°C w zakresie 195°C—207°C od prostej 1 do prostej 7

Fig. 4. The Avrami plot for crystallization of PA6 in the PA6/Kraton FG 1924X/PP-i system (cf. eqn. 2); over the temperature range 195–207°C, crystallization temperature increases by 2°C on passing from line 1 to line 7

128–136°C) aż do dużych stopni przemiany zależność jest liniowa i charakteryzuje się bardzo dobrymi współczynnikami korelacji  $r = 0,97$ – $0,99$ . Wykładniki potęgowe Avramiego są zbliżone do 2 i nie różnią się w istotny sposób w różnej temperaturze.

Ważną wielkość charakteryzującą kinetykę krystalizacji stanowi połówkowy czas krystalizacji  $\tau_{0,5}$ , definiowany jako czas potrzebny do osiągnięcia stopnia przemiany równego 0,5. Wyniki dotyczące czystego poli-amidu i czystego polipropylenu zawiera praca [27]. Porównanie czasów połówkowych w szerokim zakresie temperatury przedstawiają rys. 6 i 7. W badanym zakresie temperatury  $\tau_{0,5}$  zmienia się wykładniczo ze wzrostem temperatury, co wskazuje na nukleacyjny mechanizm krystalizacji.

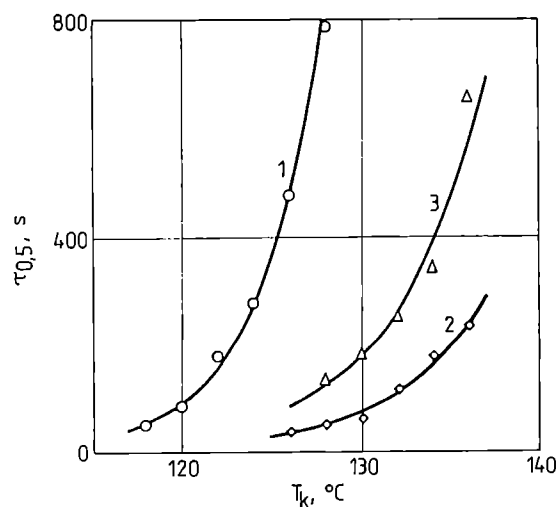
W temperaturze 128°C czas połówkowy przemiany PP-i: czystego, krystalizującego w obecności PA6 i kompatybilizatora oraz krystalizującego w dwuskładnikowej mieszaninie z PA6 zmienia się w stosunku 17:2,5:1



Rys. 5. Wykres Avramiego dotyczący krystalizacji PP-i w układzie jak na rys. 4 [por. równanie (2)]; temperatura krystalizacji wzrasta co 2°C w zakresie 128°C–136°C od prostej 1 do prostej 5

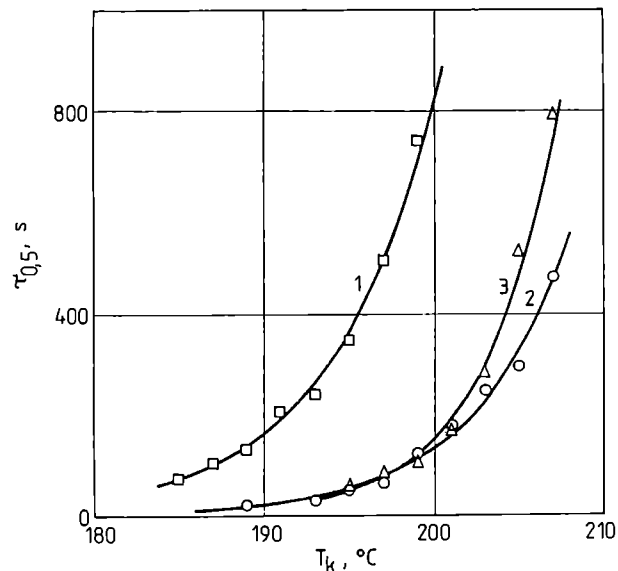
Fig. 5. The Avrami plot for crystallization of PP-i in the system of Fig. 4 (cf. eqn. 2); over the temperature range 128–136°C, crystallization temperature increases by 2°C on passing from line 1 to line 5

(rys. 6). Podobny wzrost szybkości krystalizacji polipropylenu w obecności krystalicznej fazy poliamidu w mieszaninie zarówno dwuskładnikowej, jak i trójskładnikowej z PP-g-MAH obserwowali również Fatou i współpracownicy [17]. Zjawisko to tłumaczy się zwiększoną aktywacją nukleacji wynikającą z obecności w układzie już skryształizowanego poliamidu.



Rys. 6. Czas połówkowy przemiany ( $\tau_{0,5}$ ) w funkcji temperatury krystalizacji ( $T_k$ ) PP-i: 1 — czysty PP-i, 2 — PP-i w układzie PA6/PP-i, 3 — PP-i w układzie PA6/"Kraton FG 1924X"/PP-i

Fig. 6. The conversion half-life period ( $\tau_{0,5}$ ) in relation to crystallization temperature ( $T_k$ ) of PP-i: 1 — neat PP-i, 2 — PP-i in PA6/PP-i system, 3 — PP-i in PA6/Kraton FG 1924X/PP-i system



Rys. 7. Czas połówkowy przemiany ( $\tau_{0,5}$ ) w funkcji temperatury krystalizacji ( $T_k$ ) PA6: 1 — czysty PA6, 2 — PA6 w układzie PA6/PP-i, 3 — PA6 w układzie PA6/"Kraton FG 1924X"/PP-i

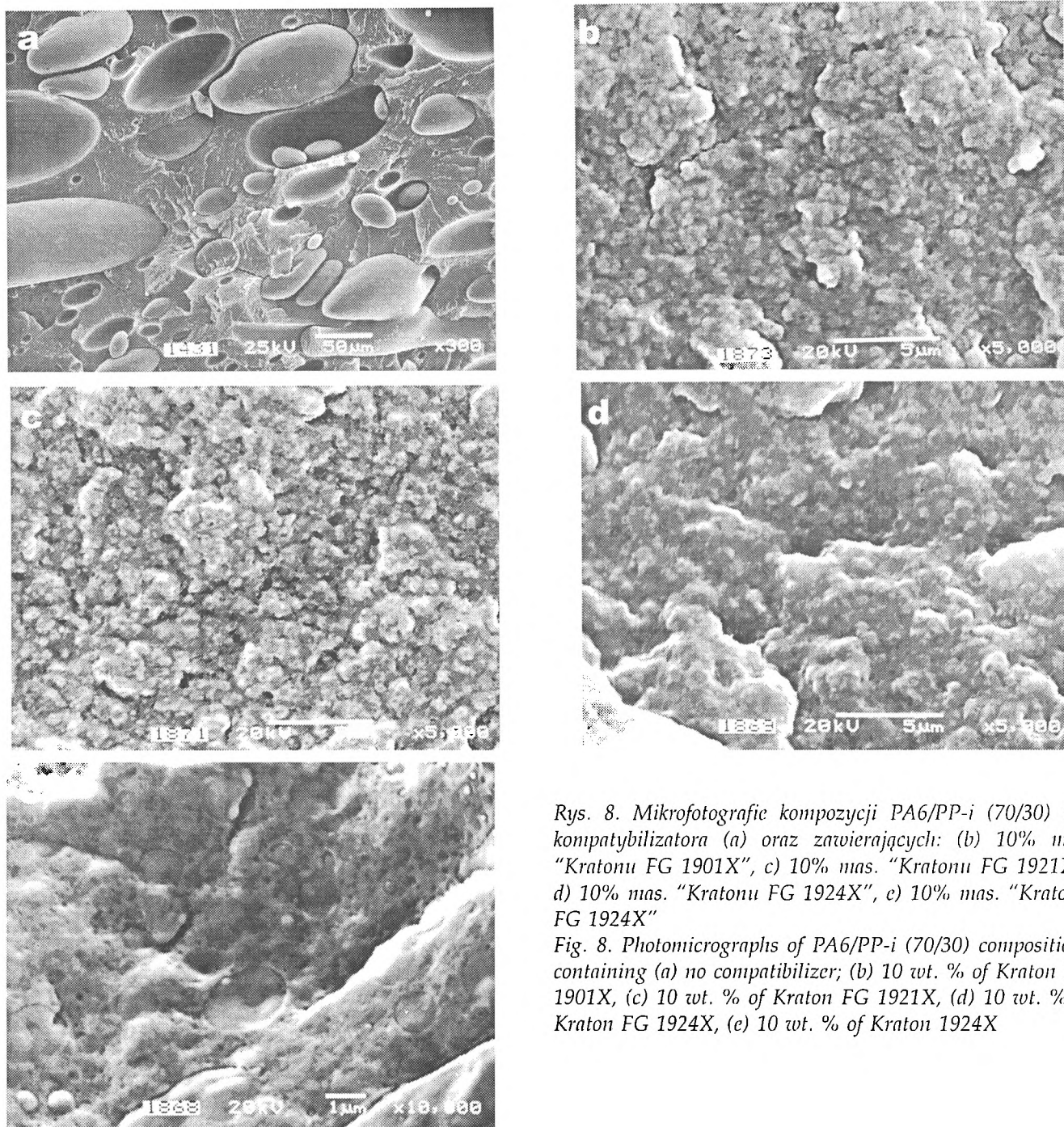
Fig. 7. The conversion half-life period ( $\tau_{0,5}$ ) in relation to crystallization temperature ( $T_k$ ) of PA6: 1 — neat PA6, 2 — PA6 in PA6/PP-i system, 3 — PA6 in PA6/Kraton FG 1924X/PP-i system

Uzyskane przez nas wyniki dotyczące krystalizacji PA6 (rys. 7) wskazują, że również i ten polimer krystalizuje szybciej w mieszaninach. Podobne zachowanie występuje w mieszaninie polipropylenu i poliamidu modyfikowanego bezwodnikiem trimelitowym oraz alifatycznym eterem glicydylowym [27]. W przeciwieństwie do naszych badań, Fatou i wspólr. [17] obserwowali zawsze spadek szybkości krystalizacji poliamidu w mieszaninie. Przyczyn obserwowanych różnic można upatrywać w innym składzie omawianych kompozycji. Badane przez nas mieszaniny zawierały w nadmiarze poliamid, a w pracy [17] było odwrotnie. Powodów, dla których w układzie o strukturze matryca/wyspa wtarcenia ciekłego polipropylenu następuje wzrost szybkości krystalizacji poliamidu nie potrafimy w chwili obecnej wyjaśnić.

Wyniki badań strukturalnych ilustruje rys. 8. Mikrofotografia 8a (pow. 300x) przedstawia strukturę przełomu próbki niekompatybilizowanej. Całkowity brak mieszalności jest tu wyraźnie widoczny. Duże aglomeraty polipropylenu (>50  $\mu\text{m}$ ) nie są związane z matrycą poliamidu, co potwierdza obserwowany brak adhezji w warstwowych próbkach PA6/PP-i. Morfologia przełomów zmienia się radykalnie w wyniku wprowadzania do układu kopolimerów "Kraton". Wszystkie kompozycje są wówczas bardziej homogeniczne (rys. 8b–8d, pow. 5000x), faza zdyspergowana ma wymiary rzędu 1  $\mu\text{m}$  oraz wyraźnie rozmyta jest granica między-

zowaną aktywacją nukleacji wynikającą z obecności w układzie już skryształizowanego poliamidu.





Rys. 8. Mikrofotografie kompozycji PA6/PP-i (70/30) bez kompatybilizatora (a) oraz zawierających: (b) 10% mas. "Kratonu FG 1901X", (c) 10% mas. "Kratonu FG 1921X", (d) 10% mas. "Kratonu FG 1924X", (e) 10% mas. "Kratonu FG 1924X"

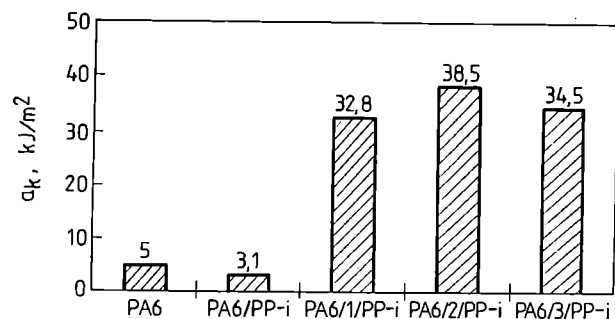
Fig. 8. Photomicrographs of PA6/PP-i (70/30) compositions containing (a) no compatibilizer; (b) 10 wt. % of Kraton FG 1901X, (c) 10 wt. % of Kraton FG 1921X, (d) 10 wt. % of Kraton FG 1924X, (e) 10 wt. % of Kraton 1924X

fazowa, co świadczy o dyfuzji składników w tym obszarze. Większe powiększenie (10 000x, fot. 8e) pozwala na zaobserwowanie, jak mocno polipropylen jest zakotwiczony w matrycy poliamidowej.

Za główne kryterium oceny efektywności działania badanych kopolimerów SEBS-g-MAH przyjęliśmy wyniki badań odporności na uderzenie z karbem próbek homogenizowanych w mieszalniku typu Brabender i następnie prasowanych w prasie hydraulicznej zgodnie z opisem w części doświadczalnej. Rysunek 9 przedstawia uzyskane wyniki. Zgodnie z oczekiwaniami, następuje zmniejszenie udarności (w porównaniu z samym PA6) niekompatybilizowanej mieszaniny i bardzo duży

wzrost odporności na uderzenie kompozycji zawierających kopolimery SEBS-g-MAH typu "Kraton". Przyjmując wartość udarności samego PA6 za 1, względny efekt modyfikacji można wyrazić stosunkiem 0,62:6,56:7,70:6,9 w odniesieniu odpowiednio do niemodyfikowanej mieszaniny PA6/PP-i oraz mieszanin modyfikowanych kopolimerem "Kraton FG 1921X", "Kraton FG 1924X" i "Kraton FG 1901X".

Zbiórce wyniki dotyczące mechanicznych właściwości próbek mieszanin homogenizowanych w wyciarkarce dwuślismakowej i następnie wtryskiwanych zawiera tabela 3. Celowe jest porównanie układów modyfikowanych kopolimerami "Kraton FG 1921X" i "Kraton



Rys. 9. Udarność z karbem (wg Charpy'ego) ( $a_k$ ) PA6, mieszaniny PA6/PP-i (70:30) bez modyfikatora oraz mieszanin PA6/PP-i zawierających 10% mas. "Kratonu FG": 1 — 1921X, 2 — 1924X, 3 — 1901X

Fig. 9. Charpy's notched impact strength of PA6, PA6/PP-i (70:30) containing no modifier and PA6/PP-i blends containing 10 wt. % of Kraton FG: 1 — 1921X, 2 — 1924X, 3 — 1901X

FG 1924X", gdyż jak już wspominaliśmy w części doświadczalnej, obydwa mają taką samą zawartość bezwodnika maleinowego (1% mas.), lecz różnią się budową samego kopolimeru: pierwszy jest kopolimerem triblokowym (SEBS), drugi stanowi mieszaninę kopolimeru triblokowego (SEBS) i diblokowego (SEB). Lepszą udarność mają kompozycje zawierające mieszaninę kopolimerów, czyli "Kraton FG 1924X". Porównanie właściwości kompozycji modyfikowanych kopolimerami "Kraton FG 1921X" i "Kraton FG 1901X" różniącymi się zawartością bezwodnika maleinowego w takim samym triblokowym kopolimerze SEBS-g-MAH wskazuje na niewielki wpływ stężenia pochodzących z MAH grup funkcyjnych na właściwości mechaniczne. Większa zawartość MAH w kopolimerze "Kraton FG 1901X" powoduje zmniejszenie wydłużenia na granicy plastyczności oraz nieznaczne zwiększenie naprężenia na granicy plastyczności i w związku z tym zbliżoną udarność z karbem obydwu kompozycji.

#### PODSUMOWANIE

Zastosowanie blokowych kopolimerów SEBS szczepionych bezwodnikiem maleinowym do modyfikacji heterogenicznych mieszanin poliamidu 6 i izotaktycznego polipropylenu powoduje wyraźny wzrost adhezji między składnikami kompozycji. Pomiar energii zniszczenia warstwowych połączeń adhezyjnych dostarczają cennych informacji umożliwiających porównanie efektów kompatybilizacji w mieszaninach wzajemnie niemieszalnych polimerów. Konsekwencją większej adhezji międzyfazowej (spowodowanej modyfikacją) i zwiększonej homogeniczności są bardzo dobre właściwości mechaniczne mieszanin PA6 z PP-i modyfikowanych kopolimerami SEBS-g-MAH. Efektem modyfikacji jest ok. 7-krotny wzrost udarności z karbem w porównaniu z udarnością niemodyfikowanego PA6.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego nr 3 T09B 094 13 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

#### LITERATURA

1. Szymczyk A., Koulouri E. G., Kallitsis J. K., Roslaniec Z.: *Polimery* 1999, **44**, 30.
2. Utracki L.: "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, Monachium — Wiedeń — Nowy Jork 1989, str. 1—27.
3. Al-Malaika S.: "Reactive Modifiers for Polymers", Blackie Academic & Professional, Londyn 1998, str. 133—157.
4. Jeziórska R., Zieliński W., Roslaniec Z., Słonecki J.: *Polimery* 1999, **44**, 38.
5. Li H., Chiba T., Higashida N., Yang Y., Inoue T.: *Polymer* 1997, **38**, 3921.
6. Sathe N. S., Devi S., Rao G. S. S., Rao K. V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 97.
7. Park S. J., Kim K. B., Jeong M. H.: *Eur. Polym. J.* 1990, **26**, 131.
8. Fritz H.-G., Cai Q., Bözl U.: *Kunststoffe* 1993, **83**, 439.
9. Mülhaupt R., Rösch J.: *Kunststoffe* 1994, **84**, 1153.
10. Chen L. F., Wong B., Baker W. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 1594.
11. Zhang X., Yin Z., Li L., Yin J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 2253.
12. Pan Y., Ruan J., Zhou D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 1905.
13. Baker W. E., Saleem M.: *Polym. Eng. Sci.* 1987, **27**, 1634.
14. Gallucci R. R., Going R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, **27**, 425.
15. Montiel A. G., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 1995, **36**, 4587.
16. Montiel A. G., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 1995, **36**, 4605.
17. Campoy I., Arribas M. A., Zaporta M. A. A., Marco C., Gomez M. A., Fatou J. G.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475.
18. Marco C., Ellis G., Gomez M. A., Fatou J. G., Arribas J. M., Campoy I., Fontecha A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 2665.
19. Creton C., Kramer E. J., Hui C. Y., Braun H. R.: *Macromolecules* 1992, **25**, 3075.
20. Brown H. R.: *J. Mater. Sci.* 1990, **25**, 2791.
21. Cho K., Kressler J., Inoue T.: *Polymer* 1994, **35**, 1332.
22. Pigłowski J., Trelińska-Wlazlak M., Paszak B.: *J. Macromol. Sci., Phys. Ed.* 1999, **B38**, nr 5—6, 515.
23. Pigłowski J., Trelińska-Wlazlak M., Gancarz I., Piusula W.: *Angew. Macromol. Chem.* 1999, **269**, 61.
24. Vasenin R. M.: *Vysokomol. Soedin.* 1961, **3**, 679.
25. Voyutskii S. S.: *J. Adhesion* 1971, **3**, 71.
26. Avrami M.: *J. Chem. Phys.* 1939, **7**, 1003.
27. Pigłowski J., Gancarz I., Wlazlak M., Kammer H.-W.: *Polymer*, w druku.

Otrzymano 17 IX 1999 r.