

REGINA JEZIÓRSKA^{*}), AGNIESZKA SZADKOWSKA, AGNIESZKA ABRAMOWICZ

Instytut Chemii Przemysłowej
Zakład Technologii i Przetwórstwa Polimerów
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Wpływ maleinowanego liniowego polietylenu małej gęstości na strukturę i właściwości mieszaniny odpadów na osnowie terpolimeru akrylonitryl-butadien-styren

Streszczenie — Odpady terpolimeru akrylonitryl-butadien-styren (ABS) oraz mieszaninę odpadów (PPE), zawierającą 48,6 % poliamidu (PA), 27,2 % polipropylenu (PP), 10,6 % kopolimeru etylen-octan winylu (EVA) i 11,9 % napełniacza naturalnego, modyfikowano na drodze reaktywnego wytłaczania przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. Rozdrobnione odpady mieszano w wybranych proporcjach (5–25 % mas.) z modyfikatorem — liniowym polietylenem małej gęstości, funkcjonalizowanym bezwodnikiem maleinowym (MPE-LLD). Otrzymane regranulaty poddano analizie termogravimetrycznej (TGA) i dynamicznej analizie termomechanicznej (DMTA). Dokonano oceny właściwości mechanicznych i przetwórczych. Strukturę oceniano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Stwierdzono, że dodatek modyfikatora poprawia właściwości cieplne oraz zwiększa wydłużenie i udarność mieszaniny na osnowie ABS, co świadczy o kompatybilizującym wpływie MPE-LLD. Wyniki badań metodą DMTA potwierdzają kompatybilizujące działanie stosowanego modyfikatora (zanik przejść relaksacyjnych β_{PP} , γ_{PP} oraz γ_{PA}).

Słowa kluczowe: ABS, mieszaniny, recykling, modyfikator, reaktywne wytłaczanie.

EFFECT OF MALEATED LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TERPOLYMER ACRYLONITRYLE-BUTADIENE-STYRENE BASED BLEND WASTES

Summary — Modification of waste of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) or waste mixture containing 48.6 % of polyamide (PA), 27.2 % of polypropylene (PP), 10.6 % of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and 11.9 % of a natural filler was carried out by reactive extrusion in twin-screw corotating extruder. Comminuted wastes were mixed in selected ratios with linear low density polyethylene functionalized with maleic anhydride (MPE-LLD) used as a modifier. Thermogravimetric analysis as well as dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) were used to study the re-granulated products obtained. Their mechanical and processing properties were evaluated. Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the products structures. It has been found that an addition of the modifier used improved thermal properties and increased both elongation and impact strength of the blends based on ABS. All this proves the compatibilizing effect of a modifier. DMTA results also confirmed the compatibilizing effect of MPE-LLD due to the relaxation transitions β_{PP} , γ_{PP} and γ_{PA} disappearance.

Keywords: ABS, blends, recycling, modifier, reactive extrusion.

Recykling materiałowy to proces, w którym do wytwarzania materiałów polimerowych zamiast oryginalnych polimerów stosuje się ich odpady. Głównym kierunkiem rozwoju recyklingu materiałowego tworzyw polimerowych jest poprawa jakości gotowego wyrobu, m.in. w wyniku sporządzania mieszanin metodą reaktywnego wytłaczania [1, 2]. Metoda ta dzięki wykorzysta-

taniu modyfikatorów spełniających jednocześnie rolę kompatybilizatora zmniejszającego napięcie międzyfazowe, umożliwia wytwarzanie materiałów polimerowych o nowych właściwościach, w tym również tworzyw konstrukcyjnych [3–6]. W charakterze modyfikatorów najczęściej stosuje się funkcjonalizowane poliolefiny otrzymane w procesie wolnorodnikowego szczepienia monomerów zawierających reaktywne grupy funkcyjne, takie jak: karboksylowe, bezwodnikowe, oksazoli-

^{*}) Autor do korespondencji; e-mail: regina.jeziorska@ichp.pl

nowe, epoksydowe lub akrylowe [5–9]. Poliolefiny szczeni się w procesie reaktywnego wytłaczania gdyż mają niską cenę i są rozpowszechnione. Ze względu na brak lotnych rozpuszczalników, proces jest przyjazny dla środowiska. Ponadto czas przebywania reagentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki jest kontrolowany i regulowany [6, 8]. Procesowi towarzyszą jednak konkurencyjne, niekorzystne zjawiska, takie jak degradacja i sieciowanie polimeru. Dlatego też, zarówno polimer, monomer i inicjator, jak i warunki prowadzenia procesu (temperatura, czas przebywania reagentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki, szybkość obrotowa ślimaka) są dobierane w sposób pozwalający wyeliminować lub zmniejszyć wpływ wymienionych zjawisk [10].

Wiele prac jest poświęconych szczeni poliolefin monomerami, takimi jak: silany, bezwodnik maleinowy (MAH), kwas akrylowy (AA) lub metakrylan glicydylu (GMA) [10–14]. Jeziórska i współpr. opracowali szereg modyfikatorów właściwości tworzyw termoplastycznych, np. z grupy poliolefin funkcjonalizowanych metakrylanem glicydylu, wykazujących właściwości kompatybilizujące dzięki obecności elektrofilowego ugrupowania epoksydowego, łatwo reagującego z grupami nukleofilowymi (karboksylowymi, aminowymi lub hydroksylowymi). Inne, opracowane przez nich modyfikatory zawierają bezwodnikowe lub oksazolinowe grupy reaktywne [7, 8, 15].

Funkcjonalizowane poliolefiny zmniejszają wymiary cząstek fazy rozproszonej i zwiększają adhezję na granicy faz mieszanin odpadów tworzyw polimerowych, poprawiając ich właściwości mechaniczne, a zwłaszcza udarność [9, 16–22].

Z literatury znane są mieszaniny poliwęglanu (PC) i terpolimeru akrylonitryl-butadien-styren (ABS) z udziałem efektywnego kompatybilizatora, takiego jak: polipropylen szczeni bezwodnikiem maleinowym lub żywica epoksydowa (bisfenol typu-A) [23], a także mieszaniny ABS z polistyrenem wysokoudarowym [24] lub poliamidem 6 [25]. Rybnicek i współpr. stwierdzili, że w przypadku dużej zawartości poli(metakrylanu mety-

lu) (PMMA) w mieszaninie z PC/ABS, kopolimer poli(styren-co-akrylonitryl) (składnik ABS) pełni w niej rolę kompatybilizatora, przyczyniając się do enkapsulacji cząstek PC, niewielka zaś ilość PMMA powoduje rozproszenie jego cząstek na granicy faz mieszaniny [26].

Celem naszej pracy była ocena możliwości zastosowania szczeniowego bezwodnikiem maleinowym, liniowego polietylenu małej gęstości (MPE-LLD), jako reaktywnego modyfikatora mieszaniny pokonsumenckich odpadów (zużytych wyrobów pochodzących ze sprzętu elektronicznego i samochodów) polimerów, takich jak: terpolimer akrylonitryl-butadien-styren (ABS) i mieszaniny PPE zawierającej poliamid (PA), polipropylen (PP), octan winylu (EVA) i napełniacz mineralny oraz wytworzenie z nich materiałów polimerowych, charakteryzujących się dużą udarnością, predestynującą je do zastosowań w różnych wyrobach technicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Odpady z elektroniki terpolimeru akrylonitryl-butadien-styren (ABS) zawierającego ok. 8 % antyutleniaacza (BHT) i ok. 5 % środka uniepalniającego. Charakterystykę właściwości mechanicznych i przetwórczych zestawiono w tabeli 1; udział środka uniepalniającego określono metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) (por. rys. 1).

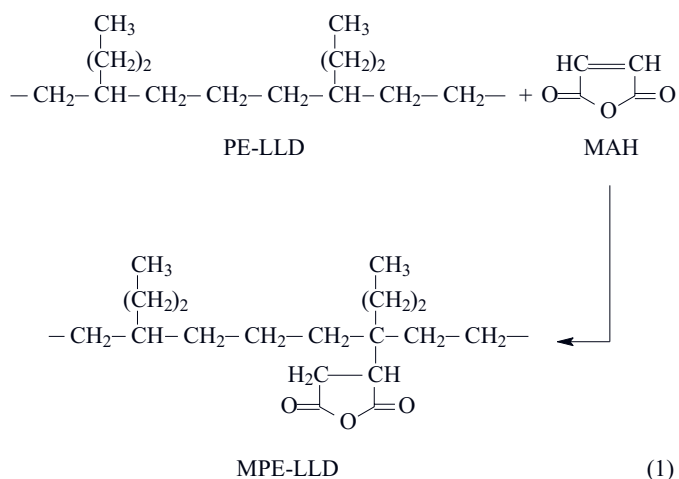
– Odpady z samochodów stanowiące mieszaninę: poliamidu (PA) – 48,6 %, polipropylenu (PP) – 27,2 %, kopolimeru etylen-octan winylu (EVA) – 10,6 % oraz napełniacza mineralnego – 11,9 % (por. tabela 1); skład odpadów określono metodą analizy termogravimetrycznej (por. rys. 2).

– Maleinowany liniowy polietylen małej gęstości (MPE-LLD) zawierający 0,68 % mas. szczeniowego bezwodnika maleinowego, o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 2,8$ g/10 min, otrzymany metodą opracowaną we własnym zakresie {[15], równanie (1)}.

T a b e l a 1. Właściwości mechaniczne i przetwórcze odpadów ABS i mieszaniny odpadów PPE

T a b l e 1. Mechanical and processing properties of ABS and PPE waste

Właściwość	ABS		PPE	
	przemiał	regranulat	przemiał	regranulat
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	36,0 ± 1,4	38,0 ± 1,6	22,0 ± 1,0	23,0 ± 1,2
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	6,0 ± 0,4	4,5 ± 0,5	42 ± 0,8	30,0 ± 1,0
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2325 ± 61	2590 ± 52	2130 ± 57	2300 ± 48
Wytrzymałość na zginanie, MPa	48,0 ± 0,5	49,0 ± 0,4	29,0 ± 0,4	30,0 ± 0,5
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	2055 ± 54	2170 ± 42	1320 ± 24	1478 ± 32
Udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	11,0 ± 0,9	3,0 ± 1,2	14,0 ± 1,5	6,0 ± 1,8
HDT/A, °C	69	69	56	57
MFR, g/10 min, 220 °C, 10 kg	54,4	6,6	–	–
MFR, g/10 min, 230 °C, 2,16 kg	–	–	9,1	6,8



Wytwarzanie mieszanin na podstawie ABS

Przemiały ABS oraz mieszaniny odpadów PA-PP-EVA (PPE) przed wytlaczaniem suszono w temp. 80 °C przez 8 h.

Mieszaniny terpolimeru akrylonitryl-butadien-styren z odpadami PA-PP-EVA (ABS/PPE 60/40), różniące się zawartością (5, 15 lub 25 % mas.) modyfikatora (MPE-LLD), wytwarzano w procesie reaktywnego wytłaczania przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej ($D = 25$ mm, $L/D = 33$) firmy Berstorff GmbH, z segmentowym układem uplastyczniającym, wyposażonej w intensywnie mieszająco-ścinającą konfigurację ślimaków [27]. Składniki mieszaniny podawano za pomocą wagowych dozowników do zasobnika wytłaczarki. W toku wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki. Wartości temperatury, dobrane na podstawie doświadczeń własnych, wynosiły: 235 °C – głowica wytłaczarska oraz 180–225 °C – strefy grzejne układu uplastyczniającego. Szybkość obrotowa ślimaka wynosiła 100 min⁻¹, a czas przebywania komponentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki ok. 2–3 minuty. Stopiony produkt opuszczający wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową chłodzono w wannie chłodzącej, następnie granulowano i suszono w temp. 80 °C w ciągu 6 h.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz do badań mikroskopowych wytwarzano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000–250. Wartości temperatury stref grzejnych cylindra, począwszy od zasobnika tworzywa wynosiły, odpowiednio, 180, 200, 220, 240 i 235 °C, prędkość obrotowa ślimaka 65 min⁻¹, czas wtrysku 8 s, czas docisku 8 s i czas chłodzenia 14 s. Temperatura dwugniazdowej formy wtryskowej była równa 30 °C. Wytworzono wiosełka typu 1A o wymiarach 165 × 4 × 10 mm, zgodnie z normą EN ISO 527-2.

Metody badań

– Strukturę mieszanin charakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6100 firmy Jeol. Badano przełomy próbek otrzymane metodą udarową, po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów napyłano złotem.

– Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu w warunkach statycznych określano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Instron wg norm, odpowiednio, PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:2006. Pomiar naprężenia zrywającego i wydłużenia względnego przy zerwaniu prowadzono w warunkach prędkości posuwu szczęk 5 mm/min, a wytrzymałości na zginanie – 2 mm/min.

– Udarność metodą Charpy'ego próbek z karbem wyznaczano stosując aparat firmy Zwick, wg PN-EN ISO 179-1:2002 (U).

– Termiczną analizę dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) wykonywano za pomocą aparatu RDS II firmy Rheometrics, w przedziale temperatury od –150 °C do 150 °C, częstotliwość drgań wynosiła 1 Hz, odkształcenie skręcające 0,1 % a szybkość ogrzewania 1 °C/min. Badaniom poddawano zamocowane pionowo kształtki prostokątne o wymiarach 63 × 11 × 2 mm. Wyznaczano moduł zachowawczy (G') oraz moduł stratności (G'') w funkcji temperatury.

– Analizę (TGA) termogravimetryczną i stabilności cieplnej składu odpadów wykonywano w atmosferze powietrza stosując aparat TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo. Szybkość ogrzewania wynosiła 10 °C/min. Do analizy danych pomiarowych stosowano oprogramowanie Star 8.1.

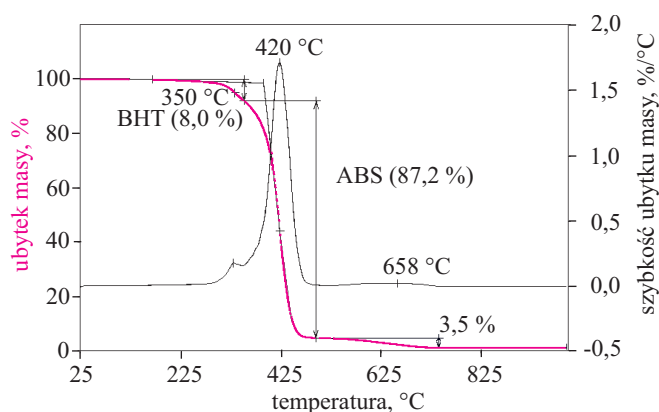
– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR oznaczano stosując plastometr firmy Ceast (Włochy), wg PN-EN ISO 1133:2002 (U).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

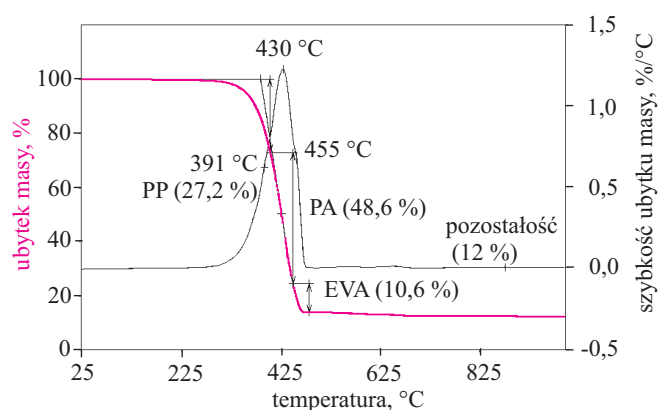
Właściwości cieplne

Przedstawione na rys. 1 wyniki analizy termogravimetrycznej (TGA) odpadów ABS wskazują, że proces ich termicznego rozkładu przebiega dwuetapowo. Główny rozkład rozpoczyna się po podgrzaniu materiału do 350 °C. Wyznaczona temperatura maksymalnej szybkości zmiany masy (rozpadu termicznego) T_{maks} wynosi 420 °C i w stosowanych warunkach pomiaru jest charakterystyczna dla terpolimeru ABS [28]. Ubytek masy w tej temperaturze przekracza 87 %. Na kolejnym etapie, najszybszy ubytek masy występuje w temp. ok. 660 °C. Proces rozkładu odpadów ABS ulega zakończeniu po przekroczeniu temperatury 995 °C.

Proces rozkładu termicznego mieszaniny odpadów PA, PP i EVA zachodzi na trzech etapach (rys. 2). Główny rozkład rozpoczyna się po podgrzaniu materiału powyżej 355 °C. Temperatura maksymalnej szybkości zmiany

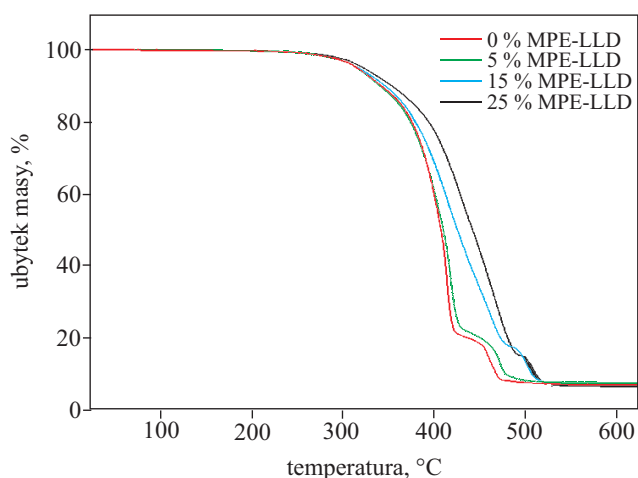


Rys. 1. Krzywe TGA odpadów ABS
Fig. 1. TGA curves of ABS waste



Rys. 2. Krzywe TGA mieszaniny odpadów PPE
Fig. 2. TGA curves of PPE blend waste

masy wynosi 391 °C, co świadczy o obecności w mieszaninie PP [28]. Ubytek masy na tym etapie wynosi 27 %. Na kolejnych etapach maksymalna temperatura rozkładu przybiera wartości 430 °C i 455 °C, potwierdzając



Rys. 3. Krzywe TGA mieszanin ABS/PPE 60/40 o różnym udziale MPE-LLD
Fig. 3. TGA curves of ABS/PPE 60/40 blends, differing in MPE-LLD content

obecność, odpowiednio, poliamidu i elastomeru EVA [28]. Zakończenie procesu rozkładu odpadów następuje po przekroczeniu temperatury 995 °C, a pozostałość wynosi ok. 12 %, co odpowiada zawartości napelnacza mineralnego.

T a b e l a 2. Oznaczone metodą TGA właściwości cieplne mieszanin ABS/PPE/MPE-LLD

T a b l e 2. Thermal analysis of ABS/PPE/MPE-LLD blends				
MPE-LLD % mas.	T_{10} , °C	T_{50} , °C	T_{maks1} , °C	T_{maks2} , °C
0	343	409	418	472
5	341	412	424	483
15	346	426	421	513
25	355	442	463	521

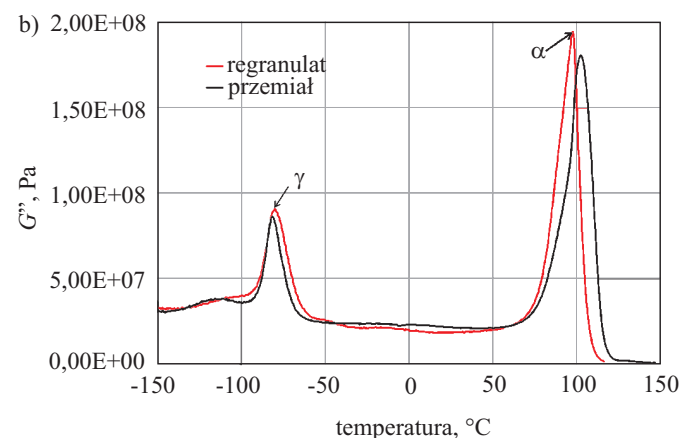
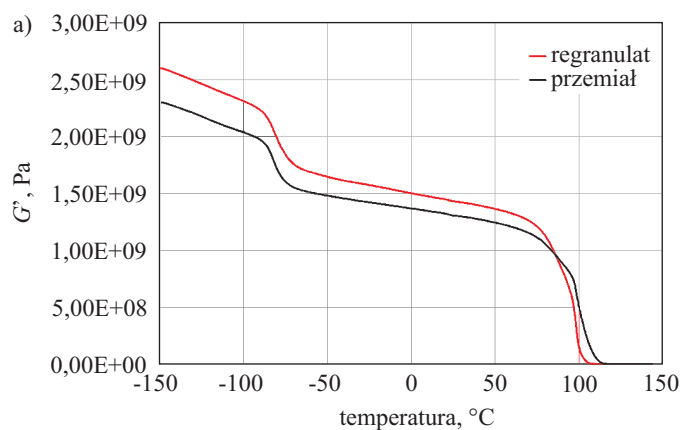
Przedstawione na rys. 3 i zestawione w tabeli 2 wyniki analizy TGA mieszanin ABS/PPE o różnej zawartości MPE-LLD wskazują, że dodatek modyfikatora (MPE-LLD) zwiększa ich odporność cieplną, opóźniając proces degradacji. Początkowa, odpowiadająca 10-proc. ubytkowi masy temperatura rozkładu termicznego (T_{10}), mieszaniny zawierającej 25 % mas. MPE-LLD, wynosi 355 °C i jest wyższa o 12 °C od temperatury T_{10} mieszaniny bez modyfikatora. Zaobserwowano także wzrost temperatury maksymalnej szybkości rozkładu (T_{maks}) w całym badanym zakresie stężeń stosowanego modyfikatora. Gdy zawartość modyfikatora wynosi 25 % mas., wówczas T_{maks} wzrasta o 49 °C w porównaniu z T_{maks} odpowiadającą mieszaninie niemodyfikowanej.

Dynamiczne właściwości mechaniczne

Dynamiczne właściwości mechaniczne oceniano na podstawie zmian modułu zachowawczego G' i modułu stratności G'' w funkcji temperatury (rys. 4–6).

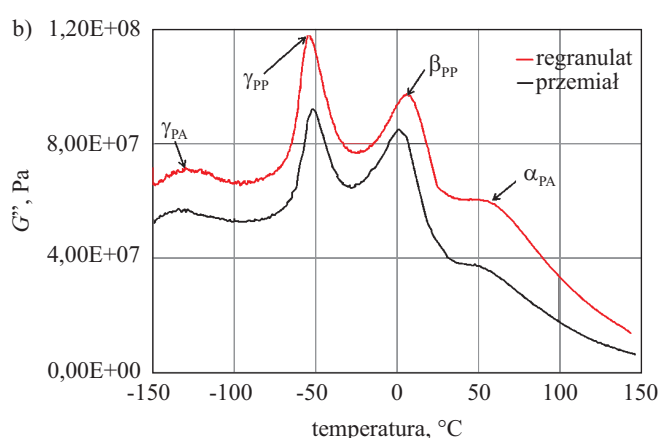
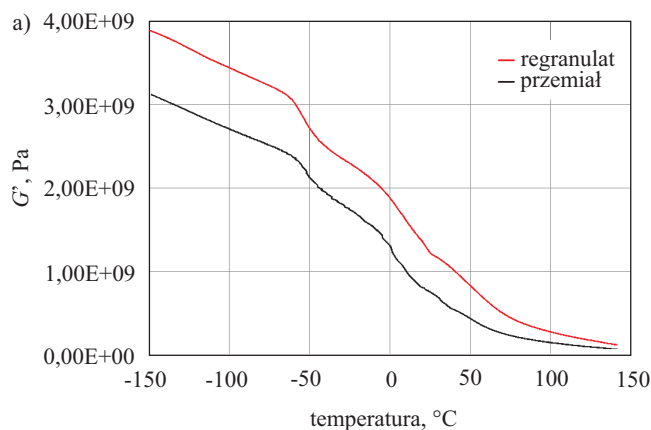
Porównując dynamiczne właściwości mechaniczne (G' , G'') próbek wykonanych metodą wtryskiwania, odpowiednio, z przemiału lub regranulatu, stwierdzono, że wytworzone z regranulatu, zarówno odpadów ABS, jak i z mieszaniny odpadów PPE charakteryzują się większą sztywnością niż otrzymane z przemiału. Można to tłumaczyć degradacją regranulowanego tworzywa spowodowaną użytkowaniem, a następnie wyłaczaniem i granulacją [29, 30]. Mechanizm tego zjawiska zostanie szczegółowo omówiony w części artykułu dotyczącej analizy statycznych właściwości mechanicznych.

Jak widać, w przypadku odpadów ABS występują dwa przejścia relaksacyjne (α i γ), a w przypadku mieszaniny odpadów PPE cztery (α_{PA} , β_{PP} , γ_{PP} i γ_{PA}). Wartości temperatury, w których występowały te przejścia zestawiono w tabeli 3. Stwierdzono, że proces degradacji mechanicznej powoduje przesunięcie relaksacji α ABS w kierunku niższej temperatury i relaksacji γ w kierunku



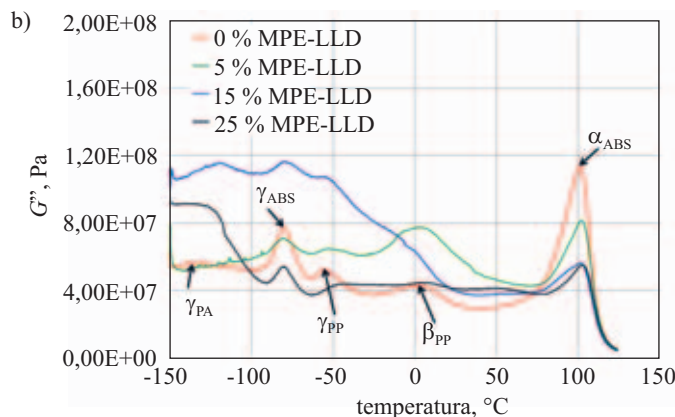
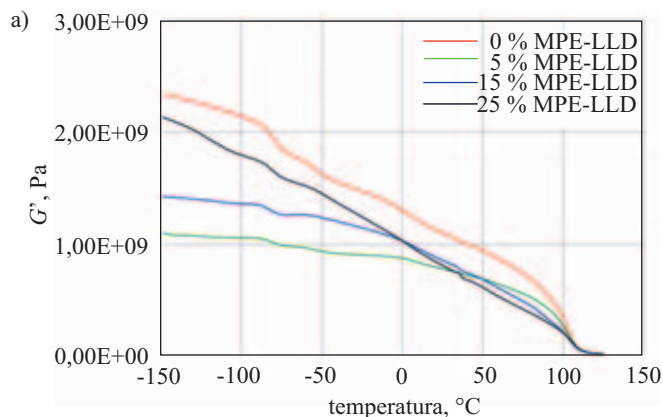
Rys. 4. Zależność modułu zachowawczego (G') i modułu stratności mechanicznej (G'') próbki ABS od temperatury
Fig. 4. Temperature dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') of ABS

wyższej temperatury, co może oznaczać zmianę w zakresie przejścia szklistego, a więc zmianę ruchliwości makrocząsteczek w zależności od historii termicznej próbki związanej z metodą przetwórczą. Zjawisko to jest bardziej widoczne w przypadku relaksacji α .



Rys. 5. Zależność modułu zachowawczego (G') i modułu stratności mechanicznej (G'') mieszaniny odpadów PPE od temperatury
Fig. 5. Temperature dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') of PA, PP and EVA blend

Z analizy modułu stratności G'' mieszaniny odpadów PPE wynika, że największe różnice pomiędzy przemiałem i regranulatem występują w obszarze relaksacji α_{PA} i β_{PP} (rys. 5b), co świadczy o tym że relaksacja γ jest naj-



Rys. 6. Zależność modułu zachowawczego (G') i modułu stratności mechanicznej (G'') mieszanin ABS/PPE 60/40 o różnym udziale MPE-LLD od temperatury
Fig. 6. Temperature dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') of ABS/PPE 60/40 blends, differing in MPE-LLD content

mniej wrażliwa na degradację mechanotermiczną. Występujący w temperaturze 53 °C (przemiał) i 58 °C (granulat) pik relaksacji α (powodowanej ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym) można przypisać temperaturze zeszklenia PA.

T a b e l a 3. Dynamiczne właściwości mechaniczne odpadów ABS i mieszaniny odpadów PPE

T a b l e 3. DMTA results for ABS and PPE blend wastes

Próbka	G' , MPa w temp. 23 °C	G'' (pozycja pików), °C					
		α_{ABS}	α_{PA}	β_{PP}	γ_{PP}	γ_{ABS}	γ_{PA}
ABS regranulat	1430	98	—	—	—	-80	—
ABS przemiał	1310	103	—	—	—	-81	—
PPE regranulat	1220	—	58	6	-54	—	-129
PPE przemiał	772	—	53	2	-52	—	-133

T a b e l a 4. Dynamiczne właściwości mechaniczne mieszanin ABS/PPE 60/40 z udziałem MPE-LLD

T a b l e 4. DMTA results for ABS/PPE 60/40 blends with MPE-LLD contents

MPE-LLD % mas.	G' , MPa w temp. 23 °C	G'' (pozycja pików), °C					
		α_{ABS}	β_{PP}	γ_{PP}	γ_{ABS}	γ_{PA}	$\gamma_{MPE-LLD}$
0	1120	102	4	-55	-80	-133	—
5	788	103	6	-54	-81	—	—
15	870	102	—	-53	-79	—	-120
25	821	103	—	—	-80	—	-120

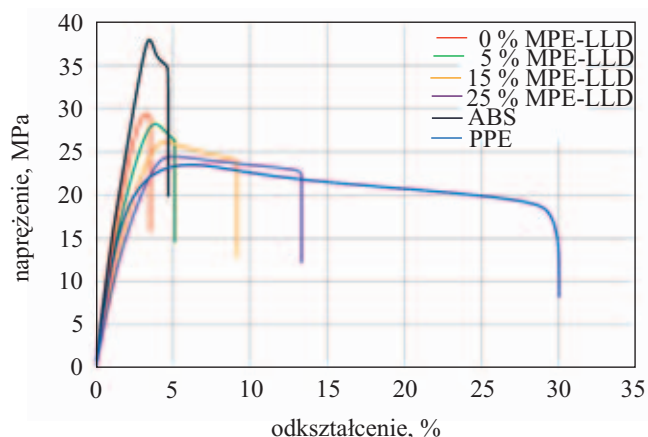
Rysunek 6a ilustruje zmiany w funkcji temperatury modułu zachowawczego G' otrzymanych mieszanin ABS/PPE, w zależności od ilości stosowanego modyfikatora (MPE-LLD) (tabela 4). Mniejsza wartość modułu zachowawczego G' modyfikowanych mieszanin (ABS/PPE/MPE-LLD) w całym badanym zakresie temperatury świadczy o ich mniejszej sztywności w porównaniu ze sztywnością mieszaniny niemodyfikowanej ABS/PPE. Wartość G' w temperaturze powyżej 0 °C zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości MPE-LLD.

Na krzywej zależności modułu stratności od temperatury (rys. 6b) występuje pięć przejść relaksacyjnych α_{ABS} , β_{PP} , γ_{PP} , γ_{ABS} oraz γ_{PA} , w temperaturze, odpowiednio, 102 °C, 4 °C, -55 °C, -80 °C oraz -133 °C. Występującą w temperaturze -133 °C relaksację γ przypisuje się ruchom polarnych grup amidowych i grup metylenowych PA [32, 33]. Modyfikator w niewielkim stopniu wpływa na wartość temperatury przejść relaksacyjnych α_{ABS} , γ_{PP} oraz γ_{ABS} . Dodatek 15 % mas. MPE-LLD powoduje natomiast zanik przejścia relaksacyjnego β_{PP} . Zwiększenie zawartości modyfikatora do 25 % mas. prowadzi do zaniku relaksacji γ_{PP} . Jak widać, w mieszaninach modyfikowanych nie występuje relaksacja γ_{PA} . Większa zawartość modyfikatora (> 5 % mas.) skutkuje występowaniem

w temperaturze -120 °C relaksacji γ pochodzącej prawdopodobnie od MPE-LLD [34]. Zaobserwowane zmiany mogą świadczyć o współmieszalności odpadów ABS i mieszaniny odpadów PPE na poziomie makrocząsteczkowym.

Właściwości mechaniczne

W tabeli 1 zestawiono właściwości mechaniczne próbek odpadów ABS i mieszaniny PA-PP-EVA, wytworzonych z przemiału metodą wtryskiwania bądź z regranulatu metodą wytłaczania i wytryskiwania. Dwukrotne przetworstwo (wytłaczanie i wtryskiwanie) skutkuje znacznym zmniejszeniem udarności i wydłużenia przy zerwaniu regranulatów obu polimerów w porównaniu z analogicznymi właściwościami przemiału. Udarność regranulatu ABS w porównaniu z udarnością przemiału jest prawie czterokrotnie mniejsza, a wydłużenie zmniejsza się o 25 %. Zmianom tym towarzyszy spadek masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR . Obserwowane zjawisko można tłumaczyć degradacją makrocząstek spowodowaną sieciowaniem fazy kauczukowej PB w wyniku tworzenia wolnych rodników [29]. Podobne zjawisko występuje w przypadku mieszaniny odpadów PPE zawierających poliamid, polipropylen i elastomer, tj. kopolimer etylen-octan winylu. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia regranulatu jest znacznie mniejszy niż MFR przemiału, co można tłumaczyć skutkami procesu starzenia wskutek sieciowania fazy kauczukowej (EVA). Zmiana MFR w przypadku mieszaniny odpadów PPE jest stosunkowo mała w porównaniu ze zmianą MFR odpadów ABS, co jest efektem znacznie mniejszej zawartości fazy kauczukowej. Jednocześnie na skutek degradacji mechanotermicznej zwiększa się sztywność i kruchość odpadów. W przypadku ABS energia cieplna aktywuje uwolnienie wodoru, inicjując utlenianie i przyspieszając cały proces degradacji polimeru. Odszczepienie wodoru przez tlen jest termodynamicznie uprzywilejowane, wskutek obecności w fazie polibutadienowej (PB) trzeciorzędowych atomów tlenu. Po okresach ekspozycji na ciepło i tlen, właściwości mechaniczne ABS, takie jak udarność i wydłużenie przy zerwaniu pogarszają się na skutek degradacji polimeru, zapoczątkowując przedwczesne jego uszkodzenie [34]. Niektórzy uważają, że za termo-utleniającą degradację ABS odpowiada kauczukowa faza PB, podczas gdy inni sugerują, że proces degradacji jest kombinacją fizycznego starzenia fazy SAN i utleniania fazy PB [35–38]. Shimada i Kabuki [36] sądzą, że termo-utleniająca degradacja następuje w kauczukowej fazie niestabilizowanego ABS, prowadząc do utworzenia wodoronadtlenków. Degradacja miałaby miejsce wskutek oderwania wodoru od węgla α , sąsiadującego z nienasyconymi fragmentami trans-1,4 oraz 1,2 w fazie PB, co pociągałoby za sobą tworzenie rodników wodoronadtlenkowych. Wyzgoski [37] uważa natomiast, że powolne ogrzewanie ABS poniżej temperatury zeszklenia fazy SAN (starzenie fizyczne) daje w efekcie



Rys 7. Krzywe odkształcenie-naprężenie ABS, PPE i mieszanin ABS/PPE 60/40 o różnym udziale MPE-LLD

Fig. 7. Stress-strain curves of ABS, PPE and ABS/PPE 60/40 blends, differing in MPE-LLD content

konformacje cząsteczkowe zwiększające kruchość polimeru, a zwłaszcza zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu. Poniżej tej temperatury mikrostruktura SAN przyjmuje stan energetycznie uprzywilejowany, dążąc do stanu równowagi w wyniku ruchów cząsteczkowych [39]. Na poziomie makrocząsteczkowym proces starzenia fizycznego zwiększa sztywność i granicę plastyczności ABS prowadząc do uprzywilejowania przełomu kruchej nad plastycznym.

Ze względu na termodynamiczną niemieszalność ABS z mieszaniną odpadów PPE, w procesie wytwarzania mieszanin, w charakterze kompatybilizatora spełniającego rolę promotora adhezji międzyfazowej, stosowano modyfikowany liniowy polietylen małej gęstości, o zawartości 0,68 % mas. bezwodnika maleinowego. Rysunek 7 przedstawia typowe krzywe rozciągania odnoszące się do odpadów ABS, PPE i ich mieszanin, różniących się zawartością modyfikatora. Tak jak należało się spodziewać, dodatek MPE-LLD powoduje znaczny wzrost wydłużenia i udarności, potwierdzając jego kompatybilizujący wpływ. Ponadto, mieszaniny otrzymane z udziałem MPE-LLD wykazują mniejszą, w porównaniu z mieszaniną bez modyfikatora, sztywność, o czym

świadczy mniejsza wartość modułu sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu.

W tabeli 5 zestawiono właściwości mechaniczne i przetwórcze mieszaniny ABS/PPE (60/40) w zależności od zawartości modyfikatora (MPE-LLD). Wraz ze wzrostem udarności i wydłużenia przy zerwaniu, zwiększenie zawartości modyfikatora powoduje zmniejszenie, zarówno wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, jak i modułu usprężystości przy rozciąganiu i zginaniu. To również świadczy o mniejszej sztywności i kruchości modyfikowanych mieszanin.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) mieszanin ABS/PPE zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora, co można wyjaśnić zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych w wyniku działania kompatybilizatora.

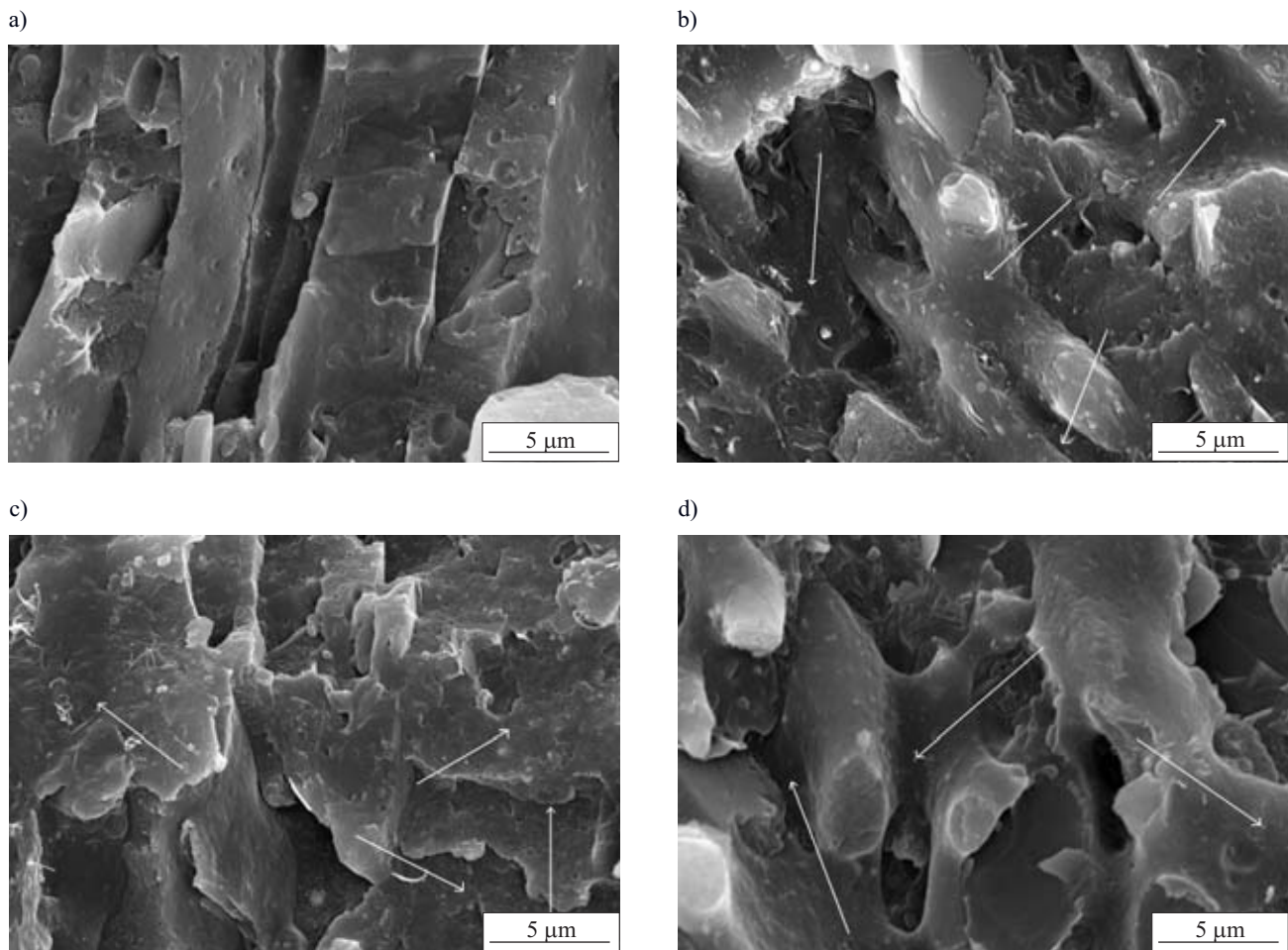
Struktura nadcząsteczkowa mieszanin

Na rysunku 8 przedstawiono obrazy powierzchni przełomu niemodyfikowanej mieszaniny odpadów ABS/PPE (60/40) oraz mieszaniny z udziałem 5–25 % mas. modyfikatora (MPE-LLD). Struktura mieszaniny odpadów ABS/PPE (60/40) jest typowa dla polimerów niemieszalnych. Modyfikator zmienia strukturę mieszaniny zwiększając współmieszalność polimerów składowych. Na obrazach przełomów modyfikowanych mieszanin (rys. 8b–d) obserwujemy dobrze rozproszone i mocno osadzone, małe (średnicy ok. 0,2 μm) cząstki modyfikatora na tle osnowy polimerowej ABS i fazy rozproszonej stanowiącej mieszaninę odpadów PA, PP i EVA. Na uwagę zasługuje równomierny stopień zdyspergowania oraz wąski rozkład wymiarów cząstek fazy rozproszonej, co świadczy o ustabilizowaniu się struktury na poziomie mikrofazowym. Osnowa wykazuje makroskopową jednorodność, co oznacza bardzo dobrą kompatybilność składników. Droбноziarnista, ustabilizowana na poziomie mikrofazowym struktura, w połączeniu z bardzo dobrą adhezją na granicy faz osnowa/faza rozproszona, wiąże się ze znacznie mniejszymi naprężeniami własnymi w kształtkach użytkowych, co ma istotne znaczenie podczas ich eksploatacji.

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne i przetwórcze mieszanin ABS/PPE/MPE-LLD

T a b l e 5. Mechanical and processing properties of ABS/PPE/MPE-LLD blends

Właściwość	MPE-LLD, % mas.			
	0	5	15	25
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	29,0 ± 1,4	28,0 ± 1,1	26,0 ± 1,0	24,0 ± 0,3
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	3,0 ± 0,3	5,0 ± 0,6	9,0 ± 1,3	13,0 ± 0,8
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2191 ± 71	2093 ± 59	1803 ± 47	1613 ± 5
Wytrzymałość na zginanie, MPa	44,0 ± 0,4	41,0 ± 0,3	36,0 ± 0,2	33,0 ± 0,7
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1807 ± 35	1702 ± 41	1341 ± 14	1153 ± 72
Udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	3,0 ± 0,6	4,0 ± 0,8	5,0 ± 0,5	7,0 ± 0,6
<i>MFR</i> , g/10 min, 220 °C, 2,16 kg	6,7	5,3	4,5	3,8



Rys. 8. Mikrofotografie SEM: mieszaniny ABS/PPE 60/40 (a) i mieszanin ABS/PPE/MPE-LLD: 5 % mas. MPE-LLD (b), 15 % mas. MPE-LLD (c), 25 % mas. MPE-LLD (d); strzałkami wskazano cząstki modyfikatora
 Fig. 8. SEM images of: ABS/PPE 60/40 (a) and ABS/PPE/MPE-LLD blends: 5 wt. % MPE-LLD (b), 15 wt. % MPE-LLD (c), 25 wt. % MPE-LLD (d); marked modifier particles (arrows)

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że dodatek maleinowanego liniowego polietylenu małej gęstości, jako modyfikatora (MPE-LLD), do mieszaniny poużytkowych odpadów ABS/PPE, korzystnie zmienia jej właściwości cieplne i mechaniczne, świadcząc o jego kompatybilizującym działaniu. Temperatura maksymalnego rozkładu modyfikowanych mieszanin jest o 11–49 °C wyższa niż mieszaniny bez udziału modyfikatora. Wyniki badań metodą DMTA potwierdzają kompatybilizującą rolę MPE-LLD (zanik przejścia relaksacyjnego β_{PP} , γ_{PP} oraz γ_{PA}). Ustalono, że wprowadzenie 5–25 % mas. MPE-LLD do mieszaniny odpadów ABS/PP, w istotny sposób zwiększa jej wydłużenie (z 5 % do 13 %) i udarność (z 4 kJ/m² do 7 kJ/m²). Wytworzone metodą wytłaczania reaktywnego materiały polimerowe charakteryzują się kompatybilną strukturą, potwierdzoną badaniami metodą skaningowej mikroskopii elektronowej.

Praca zrealizowana w ramach projektu rozwojowego „Materiały polimerowe otrzymywane innowacyjnymi technikami

przetwórstwa odpadów z elektroniki i samochodów” Nr UDA-POIG.01.03.01-00-025/08 dofinansowanego w ramach POIG: priorytet 1. Poddziałanie 1.3.1.

Autorzy dziękują mgr Lidii Tokarz za analizę termograwimetryczną, mgr. Maciejowi Studzińskiemu za badania metodą DMTA, mgr. inż. Robertowi Komornickiemu za wykonanie kształtek wtryskowych oraz Pani Teresie Jaczewskiej i Panu Jackowi Dzierżawskiemu z Zakładu Technologii i Przetwórstwa Polimerów IChP za cenną pomoc techniczną.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa (red. Kijeński J., Błędzki A. K., Jeziórska R.): „Odzysk i recykling materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
2. Jeziórska R.: *Polimery* 2005, **50**, 291.
3. Praca zbiorowa (red. Kozłowski M.): „Recykling tworzyw sztucznych w Europie”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
4. Jeziórska R., Klepka T., Paukszta D.: *Polimery* 2007, **52**, 294.
5. Al-Malaika S., Kong W.: *Polymer* 2005, **46**, 209.

6. Praca zbiorowa (red. Xanthos M.): „Reactive extrusion. Principles and Practice”, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona 1992.
7. Jeziórska R.: *Pigm. Resin. Technol.* 2006, **35**, 3.
8. Jeziórska R. w pracy zbiorowej „Advances in polymer processing. From macro to nano scales” (red. Thomas S., Weimin Y.), Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, New Delhi 2009, str. 143–172.
9. Jastrzębska M., Rutkowska M., Janik H., Jose S., Thomas S.: *Polimery* 2009, **54**, 801.
10. Moad G.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 81.
11. AL-Malaika S., Kong W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 1401.
12. Zhang X. i współpr.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **61**, 2253.
13. Papke N., Krager-Kocsis J.: *Polymer* 2001, **42**, 1109.
14. Cordella C. D., Cordozo N. S. M. i współpr.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **87**, 2074.
15. Zgłosz. pat. P-388 130 (2009).
16. Ghahari S. M., Nazokdast H., Assempour H.: *Int. Polym. Proc.* 2003, **18**, 285.
17. Darie R. N., Vasile C., Kozłowski M.: *Polimery* 2006, **51**, 656.
18. Jeziórska R.: *Polimery* 2007, **52**, 371.
19. Jeziórska R., Wielgosz Z.: *Przem. Chem.* 2007, **86**, 291.
20. Jeziórska R.: *Polimery* 2004, **49**, 623.
21. Jeziórska R. w pracy zbiorowej (red. Kijeński J., Błędzki A. K., Jeziórska R.) „Odzysk i recykling materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011, str. 180–194.
22. Szostak M., Jeziórska R. w pracy zbiorowej (red. Kijeński J., Błędzki A. K., Jeziórska R.) „Odzysk i recykling materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011, str. 194–225.
23. Tjong S. C., Meng Y. Z.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 123.
24. Tarantili P. A., Mitsakaki A. N., Petoussi M. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 405.
25. Lai S. M., Li H. C., Liao Y. C.: *Eur. Polym. J.* 2007, **43**, 1660.
26. Rybnicek J., Lach R., Grellmann W. i współpr.: *Polimery* 2012, **57**, 86.
27. Jeziórska R.: *Int. Polym. Proc.* 2007, **22**, 122.
28. Tablice rozpadu termicznego, firma Mettler Toledo.
29. Tiganis B. E., Burn L. S., Davis P., Hill A. J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **76**, 425.
30. Salvador M. D., Amigo V., Vidal M. J., Ribes A., Contat L.: *J. Mater. Proc. Technol.* 2003, **143–144**, 693.
31. Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539.
32. Campoy I., Arribas J. M., Zaporta M. A., Marco C., Gomez M. A., Fatou J. G.: *Eur. Polym. J.* 1995, **31**, 475.
33. Nitta K. H., Tanaka A.: *Polymer* 2001, **42**, 1219.
34. Wolkowicz M. D., Gaggar S. K.: *Polym. Eng. Sci.* 1981, **21**, 571.
35. Gesner B. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, **9**, 3701.
36. Shimanda J., Kabuki K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1968, **12**, 665.
37. Wyzgoski M. G.: *Polym. Eng. Sci.* 1976, **16**, 265.
38. Salman S. R.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1991, **30**, 343.
39. Simha R., Curro J. G., Robertson R. E.: *Polym. Eng. Sci.* 1984, **24**, 1071.

Otrzymano 28 I 2012 r.

Nanocomposites

We would like to cordially invite you to the MoDeSt Workshop “Nanocomposites” which will be organized by the Industrial Chemistry Research Institute (ICRI) in Warsaw, Poland.

Topics

Nanostructures, Nanocomposites, Bionanocomposites:

- Properties, Processing, Applications
- Ageing, Degradation, Biodegradation
- Stabilization
- Recycling & Reuse

www.ichp.pl/MoDeSt2013

MoDeSt Workshop 2013

Warsaw, Poland • September 8–10, 2013



We look forward to seeing you
in Warsaw!