

## MOŽNOSTI RECYKLACE BINÁRNÍCH SMĚSÍ POLYAMIDU 12 A POLYPROPYLENU

JAN ŠIMEK a VERONIKA DOČKALOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,  
166 28 Praha 6  
Jan.Simek@vscht.cz, vercca.d@centrum.cz

Klíčová slova: kompatibilizace, polyamid, polypropylen

### Úvod

Mísení polymerů zaujímá přední pozici ve vývoji nových polymerních materiálů a reprezentuje také hlavní oblast komerčního zájmu. Nabízí ekonomickou alternativu pro přípravu specifických produktů s výbornou rovnováhou vlastností pro definované aplikace. Vlastnosti polymerních směsí nezávisí jen na jejich složení a podmínkách zpracovatelského procesu, ale hlavně na existenci interakcí na mezifázovém rozhraní mezi jednotlivými složkami směsí. Avšak většina polymerů je termodynamicky nemísitelných a vykazují morfologii se separovanými fázemi.

Kompatibilizace zlepšuje mísitelnost směsí tím, že snižuje povrchové napětí mezi složkami. Jako kompatibilizační činidla jsou obvykle přidávány roubované nebo blokové kopolymery. Směsi polypropylenu s polyamidy kombinují nízkou sorbci vlhkosti a snadnou zpracovatelnost polypropylenu s termomechanickými charakteristikami polyamidu. Avšak díky odlišné polaritě a krystalinitě jsou tyto polymery nemísitelné. Ke zlepšení mísitelnosti těchto dvou složek byla v minulých letech použita řada kompatibilizačních přísad.

### Experimentální část

Specifikace použitých materiálů a chemikálií

Polypropylen, Mosten 52522, Chemopetrol a.s. Litvínov, ČR

Maleinovaný polypropylen, EXXELOR PO 1015, Exxon, SRN

Polyamid 12, Rilsan, Atofina, Francie

Kapalný polybutadien s koncovými izokyanátovými skupinami, Krasol LBD-3000, Kaučuk a.s. Kralupy nad Vltavou, ČR

Xylen, Penta Chrudim, ČR

Aceton, Penta Chrudim, ČR

Diazo-bis(cyklooktan), DABCO, Fluka, Švýcarsko

### Příprava směsí

Směsi byly homogenizovány v Plastografu Brabender PLE 330 při teplotě 190 °C, po dobu 10 min při otáčkách rotorů 50 min<sup>-1</sup>.

Takto připravené směsi byly po vychladnutí dávkovány do lisovacích forem. Desky byly lisovány při teplotě 200 °C po dobu 5 + 5 minut, tj. 5 min předehřev a 5 min lisování pod tlakem 20 MPa. Formy byly poté chlazeny pod tlakem 20 MPa po dobu cca 5 min (do poklesu teploty formy na přibližně 30 °C až 40 °C).

### Zkoušky vrubové houževnatosti

Z vylisovaných desek o rozměrech (70×60×4) mm byla vyřezána zkušební tělíska podle normy ISO 179. Vrbová houževnatost byla měřena metodou Charpy na přístroji Resil 5,5 (CEAST) při teplotě 20 °C (± 1 °C).

### Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Analýza DSC byla prováděna na přístroji Du Pont Thermal Analyzer 990 za účelem určení teploty tání  $T_m$ . Vzorky byly testovány ve formě nehermetických kapslí o navážkách 5 mg až 10 mg. Byl zvolen teplotní interval od 20 °C do 220 °C při rychlosti ohřevu 10 °C za minutu.

### Dynamická mechanická analýza (DMA)

Vzorky pro tuto analýzu byly nařezány z vylisovaných desek. K měření byl využit přístroj DMA DX04T. Princip měření spočívá v mechanickém namáhání vzorku definovanou silou a měření jeho deformační odezvy s měnící se teplotou. Pomocí této analýzy byly zjištěny teploty skelného přechodu  $T_g$  měřených vzorků.

Vzorky obdélníkového tvaru byly namáhány v ohybu (jednoduše vetknutý nosník) při konstantní síle s frekvencí 1 Hz a deformačním limitem ± 1 mm. Měření bylo prováděno v teplotním intervalu od -55 °C do 80 °C, přičemž rychlost ohřevu činila 3 °C za minutu. Body na křivkách byly zaznamenávány po 0,5 °C.

K řízení, sběru a vyhodnocování dat byl použit program DMA Grafher pro Windows NT (95/98). Výsledkem měření byla teplotní závislost ztrátového činitele  $\tan \delta$  a modulu pružnosti E na teplotě.

### Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jako vzorky pro snímky byla použita tělíska pro zkoušky vrubové houževnatosti. Snímány byly jejich lomové plochy, které byly nejdříve pokoveny (Pd/Au) na

přístroji JEOL JEE-4X Vacuum Evaporator. Samotné měření bylo provedeno na přístroji JEOL JSM 6100 Scanning Microscope.

### Kompatibilizace

Podle povahy mísených polymerů lze kompatibilizace dosáhnout několika způsoby. Buď přidáním dalších polymerů nebo kopolymerů, které mají části řetězců strukturálně shodné či podobné míseným polymerům, nebo přidáním vhodných iniciátorů způsobujících chemickou reakci polymerů navzájem, také zavedením funkčních skupin do řetězce mísených polymerů a jejich následnými interakcemi, či aplikací vysokých smykových napětí při zpracování směsi v tavenině.

### Nekompatibilizované směsi PP/PA

Krystalizace PP je závislá na teplotě a na přítomnosti druhé složky ve směsi. Při nižší krystalizační teplotě  $T_c$  se tvoří více menších sférolitů a rychlost krystalizace je větší než při vyšších  $T_c$ . Se zvyšujícím se obsahem druhé složky ve směsi, např. PA 6, dochází k redukci velikosti PP sférolitů při obsahu 30 hm.% PA 6 o více než 50 % oproti samotnému PP<sup>1</sup>.

Velký vliv na výsledné vlastnosti produktu má poměr výchozích složek ve směsi. S rostoucím obsahem PA ve směsi roste pevnost, modul, houževnatost i tvrdost. Čím více PP ve směsi, tím menší nasákavost<sup>2</sup>.

### Směsi PP/PA kompatibilizované PP-MA

PP-MA (maleinovaný polypropylen) je již delší dobu znám jako vhodný kompatibilizátor pro nemísitelné směsi PP/PA<sup>3-7</sup>. Zlepšuje pevnost a modul oproti samotnému PP, ale s ohledem na absenci pohyblivějších řetězců nárůst houževnatosti není významný. Zlepšení morfologie směsi je způsobeno vznikem roubovaného nebo blokového kopolymeru na mezifázovém rozhraní.

### Směsi PP/PA kompatibilizované SEBS nebo SEBS-g-MA

Přidáním SEBS (kopolymer styren-b-ethylen-co-butylem-b-styren) bez chemické modifikace k PP/PA se výrazně nezlepší ani morfologie směsi, ani mechanické vlastnosti. Pevnost, modul a tvrdost klesá s rostoucím obsahem SEBS ve směsi, houževnatost a tažnost roste<sup>8-10</sup>.

Naopak SEBS-g-MA (kopolymer (styren-b-ethylen-co-butylem-b-styren)-maleinanhydrid), díky předpokládaným interakcím anhydridové skupiny s koncovou aminovou skupinou PA na mezifázovém rozhraní, zlepšuje morfologii, pevnost, modul i houževnatost směsi oproti samotnému PP (cit.<sup>6,10,11</sup>).

## Výsledky a diskuse

### Nemodifikované směsi PP/PA 12

V souladu s literaturou<sup>1,2</sup> mísením PP/PA se získávají směsi, které jsou významně heterogenní. Toto tvrzení potvrzuje případ, kterým jsme se zabývali, a to binární směsí PP/PA 12. Heterogenitu těchto směsí ukazují snímky SEM lomových ploch, ze kterých jsou zřejmé dvě fáze (snímek 1). Z DMA měření je též zřejmé, že jednotlivé složky směsi si zachovávají svoji teplotu skelného přechodu. Též krystalické oblasti se vzájemně významně neovlivňují, neboť z DSC měření jsou patrné teploty tání jednotlivých polymerů binární směsi (tab. I). Vrubové houževnatosti binárních směsí se pohybují mezi hodnotami vrubových houževnatostí samotných polymerů (graf 1).

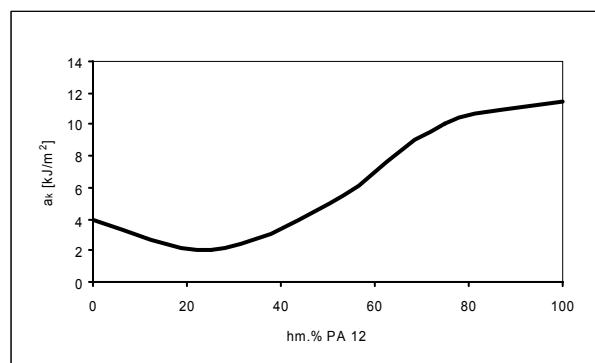
Závěrem této kapitoly můžeme říci, že binární směsi PP/PA 12 jsou jednoznačně heterogenní, nemísitelné na molekulární úrovni s výrazně sníženými mechanickými vlastnostmi.

### Směsi modifikované PP-MA

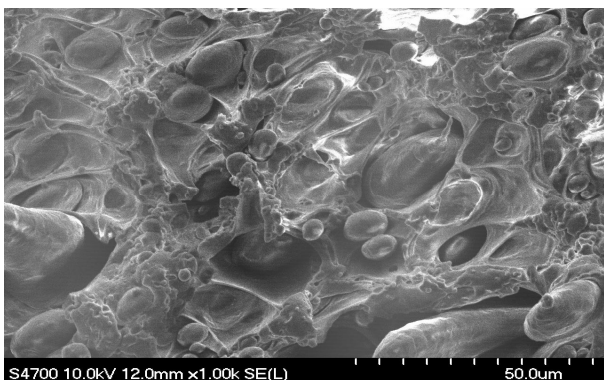
Jedním z významných kompatibilizátorů PP s PA je PP-MA, jehož kompatibilizační účinek je z literárních údajů směrem k PA založen na reakci anhydridových

Tabulka I  
Přehled teplot skelných přechodů a teplot tání polymerů

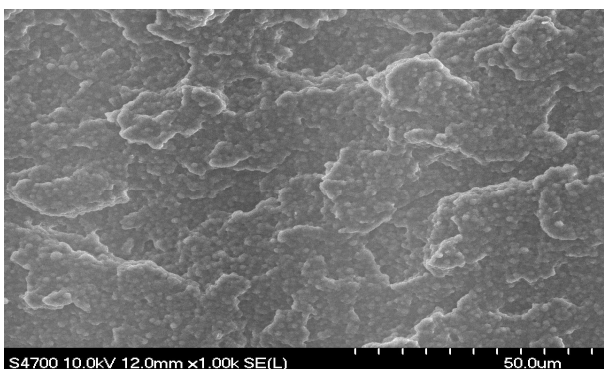
Složení směsi	$T_g$ [° C]	$T_m$ [° C]
PP	12	165
PA 12	63	179
PP-MA	7	147
PP-MA-LBD	-30 ; 6	150
PP/PA 12, 1:1	12 ; 62	164 ; 179
PP/PA 12, 1:1 + 20 hm.% PP-MA	4 ; 58	151 ; 172
PP/PA 12, 1:1 + 20 hm.% PP-MA-LBD	-30 ; 9	164 ; 179



Graf 1. Závislost vrubové houževnatosti binárních směsí PP/PA 12 na jejich složení



Snímek 1. Lomová plocha polymerní směsi, hmotnostní poměr PP/PA 12 = 25:75, zvětšení 1:1000



Snímek 2. Lomová plocha polymerní směsi, hmotnostní poměr PP/PA 12 = 25:75, obsah PP-MA 20 hm.%, zvětšení 1:1000

a karboxylových skupin PP-MA s  $-NH_2$  koncovými skupinami PA za vzniku roubovaného kopolymeru zlepšujícího mezifázovou adhezi. Směrem k PP je založen na fyzikální mísitelnosti s homopolymerem PP.

Výsledky kompatibilizace směsi PP/PA 12 pomocí tohoto komerčního kompatibilizátoru se projevily především v homogennější struktuře směsi a rovnoměrnějším rozptýlení fázi, jak je patrné ze snímků SEM lomových ploch (snímek 2). Přestože na některých snímcích je obtížné rozlišit jednotlivé fáze díky jejich homogenitě, jedná se o směsi nemísitelné na molekulární úrovni. To znamená, že jednotlivé složky v systému si zachovávají teplotu skelného přechodu (DMA) i teplotu tání (DSC) (tab. I).

Vliv kompatibilizace na vrubovou houževnatost není významný. Hodnoty jsou přibližně stejné v porovnání s nekompatibilizovanými směsmi. S ohledem na absenci pohyblivějších řetězců v systému považujeme tyto výsledky za odpovídající.

U takto kompatibilizovaných směsí dochází při vyhodnocování teplot skelných přechodů k výraznému poklesu u směsi PA 12/PP-MA (obsah PP-MA 10, 20, 50 hm.%). Tento fakt přisuzujeme zvýšení segmentální pohyblivosti řetězců PA 12 díky chemické modifikaci za vzniku roubovaného kopolymeru PA 12-g-PP-MA.

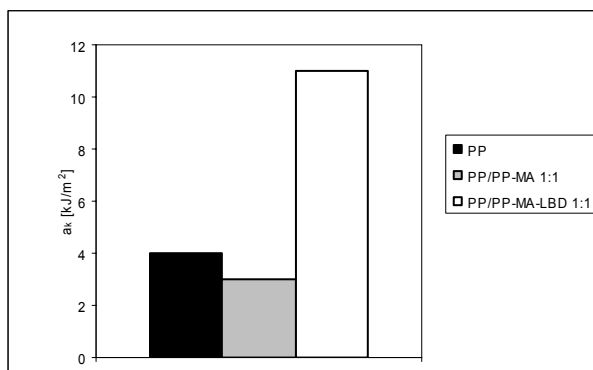
Závěrem této kapitoly můžeme konstatovat, že komerční kompatibilizátor zlepšil mísitelnost heterogenních směsí PP/PA 12. Hodnoty vrubové houževnatosti zůstaly přibližně na stejné úrovni s nekompatibilizovanými směsmi. DMA a DSC měření potvrdila, že přes kompatibilizační účinky PP-MA se jedná o dvoufázové heterogenní systémy.

#### Směsi modifikované PP-MA-LBD

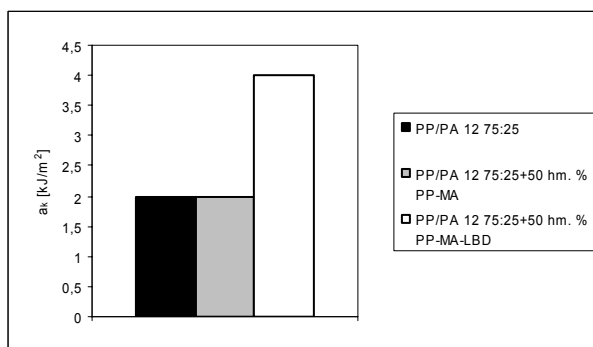
Tento laboratorně připravený modifikátor (kopolymer maleinovaný polypropylen – kapalný polybutadien s koncovými izokyanátovými skupinami)<sup>12</sup> byl připraven za účelem vnesení ohebného řetězce kapalného polybutadienu do systému a tím zlepšení pohyblivosti řetězců. Tímto jsme očekávali větší schopnost systému absorbovat energii rázem a tím zvýšit vrubovou houževnatost výsledné směsi.

Oprávněnost tohoto předpokladu se projevila u směsí PP/PP-MA-LBD (1:1), PA/PP-MA-LBD (75:25) a PP/PA 12/PP-MA-LBD (PP/PA 12 75:25, obsah PP-MA-LBD 50 hm.%) (graf 2, 3, 4).

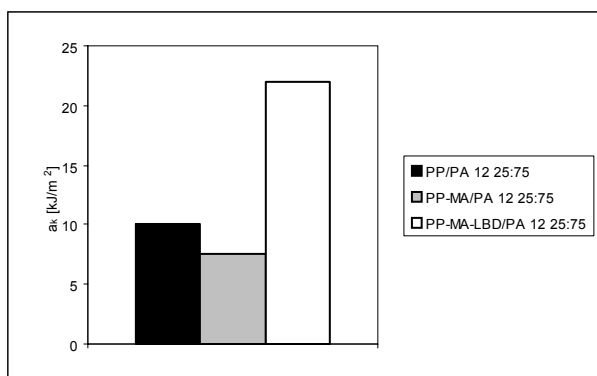
Ze snímků SEM lomových ploch takto kompatibilizo-



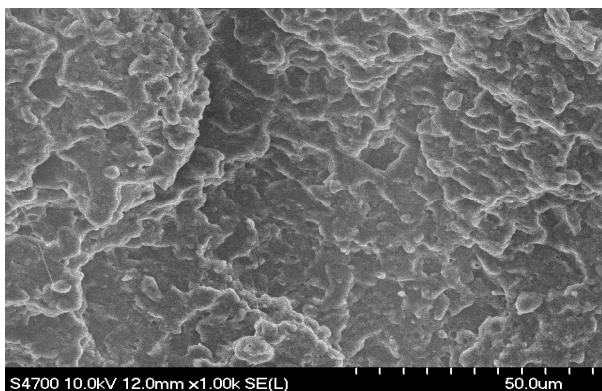
Graf 2. Porovnání vrubové houževnatosti PP a směsí PP/PP-MA a PP/PP-MA-LBD



Graf 3. Závislost vrubové houževnatosti směsí PP/PA 12=75:25 na typu použitého kompatibilizátoru



Graf 4. Závislost vrubové houževnatosti směsi na jejich složení



Snímek 3. Lomová plocha polymerní směsi, hmotnostní poměr PP/PA 12 = 25:75, obsah PP-MA-LBD 20 hm.%, zvětšení 1:1000

vaných směsí je zřejmá významně homogennější struktura v porovnání s binárními systémy (snímek 3). Přes tuto homogenní strukturu však DMA a DSC měření ukazují, že se nejedná o jednofázovou směs, ale že jednotlivé fáze si zachovávají své teploty skelného přechodu a teploty tání (tab. I).

Závěrem můžeme říci, že laboratorně připravený kompatibilizátor PP-MA-LBD umožnil zvýšení vrubové houževnatosti u směsí PP/PA 12/PP-MA-LBD a směsí s PP nebo PA 12. Morfologická studie prokázala, že se jedná o heterogenní směsi, v nichž si složky zachovávají své teploty skelného přechodu a tání.

## Závěr

Binární směsi PP/PA 12 jsou heterogenní v celém koncentračním rozsahu. Tato heterogenita je patrná ze

snímků SEM lomových ploch. DMA a DSC analýzy ukázaly, že jak amorfni, tak krystalické fáze se vzájemně výrazně neovlivňují, a tak teploty skelného přechodu i teploty tání odpovídají samotným polymerům. Vrubová houževnatost je v porovnání se samotnými polymery nižší. Jedná se tedy o dvoufázový systém.

Použitím komerčně dostupného PP-MA jako modifikátoru pro směsi PP/PA 12 došlo k lepšímu rozptýlení fází na mezifázovém rozhraní díky vytvoření roubovaného kopolymeru PA 12-g-PP-MA. Ačkoli došlo ke zlepšení morfologie těchto směsí, DMA a DSC analýzy potvrdily, že jsou tyto systémy heterogenní. Nárůst vrubové houževnatosti nebyl významný.

Laboratorně připravený PP-MA-LBD také zlepšil mezifázovou adhezi mezi PP a PA 12. Jemnější morfologii směsí ukazují snímky SEM lomových ploch. Amorfni a krystalické fáze se vzájemně významně neovlivňují, a tak teploty skelného přechodu a teploty tání odpovídají samotným polymerům. Byl také zaznamenán nárůst vrubové houževnatosti.

Práce ukázala vhodnost naroubování ohebnějšího polybutadienového řetězce na komerční modifikátor PP-MA za účelem dalšího zlepšení vlastností nemísitelných kompozitů PP/PA 12.

## LITERATURA

1. Jafari S. H., Gupta A. K., Rana S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (14), 1769 (2000).
2. Gnatowski A., Kozskul J.: *J. Polym. Eng.* 25 (2), 149 (2005).
3. Wang Q., Liu C. S., Chen Z.: *Polym. J. (Tokyo)* 33 (7), 522 (2001).
4. Laredo E., Grimau M., Bello A.: *J. Polym. Sci., Part B* 43 (12), 1408 (2005).
5. Sacchi A., Di Landro L., Pegoraro M.: *Eur. Polym. J.* 40 (8), 1705 (2004).
6. Tucker J. D., Lee S. Y., Einsporn R. L.: *Polym. Eng. Sci.* 40 (12), 2577 (2000).
7. Teng J., Otaigbe J. U., Tailor E. P.: *Polym. Eng. Sci.* 44 (4), 648 (2004).
8. Tasdemir M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (13), 3485 (2003).
9. Hong S. M., Hwang S. S., Jeon B. H.: *J. Mater. Sci.* 40 (14), 3857 (2005).
10. Krache R., Benachour D., Potschke P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (5), 1976 (2004).
11. Piglowski J., Bandurski J., Jurkowski K.: *Polimery (Warsaw)* 45 (10), 693 (2000).
12. Dočkalová V.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2006.

**J. Šimek and V. Dočkalová** (*Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6*): **Possibilities of Polyamide 12 and Polypropylene Binary Blends Recycling**

Blends from PP and PA 12 were prepared by melt mixing technique in Brabender Plasograph. The samples have been studied by a scanning electron microscope (SEM), dynamic mechanical analyser (DMA), differential

scanning calorimeter (DSC), Charpy Impact strength tester and infrared spectrometer (IR). PP/PA 12 blends were compatibilized by polypropylene-*graft*-maleic anhydride (PP-MA) and polypropylene-*graft*-maleic anhydride modified by liquid polybutadiene (PP-MA-LBD) during compounding in a Brabender mixing chamber. The expected positive effect of compatibilization on blend morphology and impact strength has been demonstrated.