UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU

Streszczenie

Modyfikacja polipropylenu jest od dawna tematem wielu artykułów naukowych oraz patentów przemysłowych. Dzięki funkcjonalizacji można zmienić jego naturalne, hydrofobowe właściwości. Jednym z wyzwań związanych z polipropylenem zarówno w obszarze naukowym, jak i przemysłowym, jest zwiększenie jego przyczepności w procesach malowania i klejenia.

Substancje, które samodzielnie nie posiadają właściwości kleju, ale zwiększają przyczepność danego podłoża nazywane są primerami, podkładami adhezyjnymi, gruntami, bazą. W przypadku malowania i klejenia polipropylenu do takiej grupy substancji można zakwalifikować chlorowany w 20-30% polipropylen (CPO). Posiada on szczególne właściwości: z jednej strony łatwo dyfunduje w głąb poliolefin, zakotwiczając się w ich matrycy; z drugiej strony posiada zwiększoną zwilżalność co sprawia, że łatwiej oddziaływuje z nakładanymi powłokami lub klejami. Dzięki temu substancje te mogą stanowić podstawę składu primerów do poliolefin, których bez specjalnej obróbki nie można malować ani kleić.

Jednakże chlorowane poliolefiny są wycofywane z użytku ze względu na szkodliwy chlor, który może oddzielić się od polimeru i oddziaływać szkodliwie na zdrowie człowieka, środowisko naturalne i właściwości tworzonego złącza adhezyjnego (starzenie materiałowe). Z tego względu na substancje te zostały nałożone restrykcje a ich produkcja łączy się z koniecznością uiszczenia dodatkowych opłat środowiskowych. Ponadto primery na bazie chlorowanych poliolfin są relatywnie drogie (300-400zł za kilogram). W doktoracie wdrożeniowym, który prowadziłem we współpracy z firmą Maflow Plastics Poland, podjąłem się zadania przygotowania primera nie zawierającego chloru.

Zauważyłem, że polipropylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH) może stanowić alternatywny, niechlorowany zamiennik. Kopolimer ten jest używany w przemyśle jako promotor adhezji, który zwiększa kompatybilność materiałów podczas ich mieszania w stopie polimerowym np. hydrofobowy polipropylen – polarny węglan wapnia. W nowym zastosowaniu, jako substancja adhezyjna działająca powierzchniowo, materiał ten, nie był do tej pory używany. Dzięki temu w lutym 2023 r. złożyłem wniosek patentowy na pierwsze kompozycje primerów z udziałem PP-g-MAH. Wniosek ten uzyskał pozytywne opinie komisji ekspertów.

Odkryłem, że jako substancja aktywna primera, działa w niskim stężeniu do 1% wag. W porównaniu do chlorowanych poliolefin, których potrzeba nawet do 20% wag. stanowi to znaczne obniżenie kosztów produkcji całej kompozycji, lecz również daje możliwość wzbogacania formulacji o inne składniki.

Zauważyłem, że primery na bazie PP-g-MAH posiadają większą funkcjonalność niż powszechnie stosowane primery CPO. W testach wytrzymałościowych primery chlorowane bardzo dobrze działały względem podłoży hydrofobowych, jednakże im bardziej hydrofilowa okazywała się powierzchnia, tym oddziaływały coraz słabiej. W przypadku nowych, niechlorownych primerów, wysoka adhezja utrzymywała się niezależnie od chemicznej natury powierzchni. Wytrzymałość kohezyjną złącz klejowych uzyskano zarówno względem polipropylenu, powierzchni poliwęglanu, polimetakrylanu metylu (PMMA), gumy PP/EPDM, jak i hydrofilowych podłoży szklanych czy aluminiowych.

W przypadku polarnych podłoży, podczas badań w komorze klimatycznej dostrzegłem, że połączenia z udziałem niechlorowanych poliolefin ulegają ustabilizowaniu, a ich wytrzymałość nawet wzrasta w porównaniu do próbek nie poddanych starzeniu materiałowemu.

Poza częścią wdrożeniową pracowałem również nad modyfikacją chemiczną polipropylenu. Odkryłem, że jeszcze lepsze właściwości adhezyjne od PP-g-MAH posiada polipropylen modyfikowany metakrylanem glicydylu lub styrenem. Jednakże stopień szczepienia musi być niski i wynosić odpowiednio poniżej 7% wag. dla pierwszej substancji oraz poniżej 5,5% wag. dla drugiej. Niższe rezultaty wytrzymałościowe osiągnięto dla polipropylenu sulfonowanego, modyfikowanego kwasem akrylowym lub poddanego hydrolizie. Zwiększony stopień funkcjonalizacji znacznie zmienia właściwości hydrofobowe łańcucha polipropylenu, co przekłada się na jego utrudnioną dyfuzję w połączeniach adhezyjnych.

Dokonano również porównania skuteczności nakładania primerów względem innych metod aktywacji powierzchniowej stosowanych w przemyśle (m. in. użycia plazmy niskociśnieniowej i atmosferycznej, wyładowań koronowych, aktywacji płomieniowej za pomocą urządzeń przemysłowych, aktywacji chemicznej czy wykorzystania promieniowania UV lub O_3). Zarówno nakładanie primera CPO czy podkładu PP-g-MAH dawało najwyższe wyniki przyczepności farby malarskiej w teście *cross-cut* oraz najwyższe rezultaty wytrzymałościowe przy oddzieraniu *peel strength 180°* spośród wszystkich sprawdzanych metod. Jedynie zastosowanie metody chemicznej (trawienie mieszaniną chromową) oraz wyładowań koronowych pozwalało uzyskać zbliżone wyniki.

Zwieńczeniem prac wdrożeniowych były testy adhezyjne na całych zmontowanych częściach samochodowych według normy VW DIN 16742:2013-10. Testy te wykonywane są w celu dopuszczenia części samochodowych do dalszego montażu. Dla części zmontowanych przy udziale primera PP-g-MAH uzyskano wytrzymałość 3200 N, podczas gdy wymaganiem klienta było uzyskanie wytrzymałości o 1000 N mniejszej czyli 2150 N.

Summary

The modification of polypropylene has long been the subject of many scientific articles and industrial patents. Thanks to functionalization, changing its natural, hydrophobic properties is possible. One of the challenges associated with polypropylene, both in the scientific and industrial areas, is to increase its adhesion properties in painting and adhesive bonding processes.

Substances that do not have adhesive properties on their own but increase the adhesion of a given substrate are called adhesive primers. In the case of painting and bonding polypropylene, this group of substances includes chlorinated in 20-30% polypropylene (CPO). It has special properties: on the one hand, it diffuses easily into the polyolefins, anchoring itself into their matrix; on the other hand, it has increased wettability, which makes it easier to interact with applied coatings or adhesives. As a result, these substances can be the basis for the composition of primers for polyolefins, which cannot be painted or glued without special treatment.

However, chlorinated polyolefins are being withdrawn due to harmful chlorine, which can separate from the polymer and have detrimental effects on human health, the natural environment and the properties of the adhesive joint being created (material ageing). For this reason, restrictions have been imposed on these substances, and their production requires additional environmental fees. Moreover, primers based on CPO are relatively expensive (PLN 300-400 per kilogram). In the implementation doctorate, which I conducted in cooperation with Maflow Plastics Poland, I undertook the task of preparing a chlorine-free primer.

I have noticed that polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) may provide an alternative, non-chlorinated replacement. This copolymer is used in industry as an adhesion promoter, which increases materials' compatibility when mixed in a polymer melt, e.g., hydrophobic polypropylene-polar calcium carbonate. In the new application, this material has not been used as an adhesive substance acting on the surface. As a result, in February 2023, I submitted a patent application for the first primer compositions containing PP-g-MAH. This application received positive feedback from expert committees.

I discovered that, as the active substance of the primer, PP-g-MAH works at low concentrations of up to 1 wt%. Compared to chlorinated polyolefins, they require up to 20 wt%. This represents a significant reduction in the production cost of the entire composition but also offers the possibility of enriching the formulation with other components.

I noticed that PP-g-MAH-based primers have greater functionality than commonly used CPO primers. In strength tests, chlorinated primers worked very well against hydrophobic substrates. However, the more hydrophilic the surface turned out to be, the weaker the effect became. In the case of the new non-chlorinated primers, high adhesion was maintained regardless of the chemical nature of the surface. The cohesive strength of adhesive joints was achieved against polypropylene, polycarbonate surfaces, polymethylmethacrylate (PMMA), PP/EPDM rubber, and hydrophilic glass or aluminum substrates.

In the case of polar substrates, during tests in the climatic chamber, I noticed that the joints using non-chlorinated polyolefins became stabilized, and their strength even increased compared to samples not subjected to material ageing.

In addition to the implementation part, I also worked on the chemical modification of polypropylene. I discovered that polypropylene modified with glycidyl methacrylate or styrene has

even better adhesion properties than PP-g-MAH. However, the degree of grafting must be low and suitably below 7 wt%. for the first substance and below 5.5% by weight. for the second one. Lower strength results were achieved for sulphonated, acrylic acid-modified or hydrolysed polypropylene. The increased degree of functionalization significantly changes the hydrophobic properties of the polypropylene chain, which translates into difficult diffusion in adhesive connections.

A comparison was also made of the effectiveness of primer application against other surface activation methods used in industry (e.g. the use of low-pressure and atmospheric plasma, corona discharge, flame activation with industrial equipment, chemical activation or the use of UV or O3 radiation). Both the application of CPO primer and PP-g-MAH primer produced the highest paint adhesion results in the cross-cut test and the highest strength results in peel strength 180° of all tested methods. Only the chemical method (chromium mixture etching) and corona discharge yielded similar results.

The culmination of the implementation work was adhesion tests on whole assembled car parts according to VW DIN 16742:2013-10. These tests are performed for the approval of car parts for further assembly. For the parts assembled with the PP-g-MAH primer, a strength of 3200 N was achieved, while the customer's requirement was for strength of 1000 N less, i.e. 2150 N.