

ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG PHÂN HỦY SINH HỌC CỦA COMPOSITE TRÊN CƠ SỞ POLYETHYLEN VÀ POLYAMIDE- 6

Đến tòa soạn 15 - 2 - 2014

Minh Thị Thảo, Bùi Đình Nhi

Kazan National Research Technological University

Vũ Đình Ngo, Đàm Thị Thanh Hương

Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

CHARACTERISTICS AND BIODEGRADABLE OF COMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE AND POLYAMIDE-6

This paper describes properties of compositions contained polyethylene high density (LDPE) and polyamide 6 (PA-6), compatibilizer maleic anhydride (MA) in the presence of benzoyl peroxide (BP) and stabilizer. Compositions, which received at temperature processing 200 °C, based on LDPE, 10-12 % wt. PA-6, compatibilizer 0.0014 % wt. MA and 0.005 % wt BP and a mixture of thermal stability 0,1 % wt Irgafos-168/ 0,1 % wt Agidol-40, possess mechanical properties and MFI value equally to the original PE. Evaluation of surface morphology of the samples showed that MA and BP increased compatibility between PE and PA-6. Received compositions were studied ability to biodegradation using of liquid and solid culture media. Compositions, containing 12 % wt of PA-6, have the ability to biodegradation.

Keywords: *Biodegradation, polymerr composition, low density polyethylene, polyamide- 6*

1. MỞ ĐẦU

Polyethylene tỷ trọng thấp (LDPE) có phạm vi ứng dụng lớn. Bởi ở nó tìm thấy nhiều tính chất ưu việt so với vật liệu khác như độ bền cơ học cao, có tỷ trọng thấp, bền trong môi trường nóng ẩm, khắc nghiệt, bền với các dung môi hữu cơ và có giá thành rẻ. LDPE là vật liệu

phổ biến nhất để sản xuất màng bao bì thực phẩm, sản xuất các sản phẩm tiêu dùng và một số linh kiện ô tô [1]. Khối lượng sản xuất vật liệu từ polymer tăng liên tục trong những năm qua. Chính vì vậy mà lượng chất thải từ chúng ra môi trường ngày càng nhiều, trong khi việc tái chế và xử lý còn nhiều

hạn chế. Vấn đề đặt ra là làm thế nào để cải thiện chất lượng, tăng độ tin cậy và độ bền các sản phẩm từ polymer, nhưng đồng thời là việc tiêu hủy và xử lý chúng sau khi sử dụng. Phương pháp đơn giản hiện nay là chôn lấp phế liệu polymer nhưng phương pháp này được coi như "quả bom hẹn giờ" và hiệu quả thấp. Vì vậy, một trong những cách thích hợp và hiệu quả đang rất được quan tâm để giải quyết những vấn đề ô nhiễm trên là chế tạo vật liệu polymer có khả năng tự phân hủy trong điều kiện môi trường tự nhiên. LDPE có khối lượng phân tử cao nên nó hầu như không có khả năng phân hủy sinh học. Tuy nhiên ở dạng composite với việc hình thành liên kết LPDE với một số phân tử khác thì độ bền sẽ giảm xuống, do đó chúng có khả năng tự phân hủy trong điều kiện tự nhiên. Trong công trình này chúng tôi tập trung nghiên cứu chế tạo ra composite có khả năng phân hủy sinh học dựa trên LDPE và polyamide-6 (PA-6). Việc sử dụng PA-6, một mặt, có vai trò như chất cải biến tính chất composite vì nó có khả năng phân hủy sinh học [2-9]. Mặt khác trong công nghiệp sản xuất PA-6 bằng phương pháp trùng hợp anion từ monomer ϵ -caprolactam tạo ra một lượng phế thải lớn, không đạt yêu cầu kỹ thuật, không có khả năng sử dụng. Vì vậy việc tìm ra phương pháp tái sử dụng PA-6 trong công nghiệp cũng rất quan trọng.

Tuy nhiên, LDPE với bản chất không phân cực khi kết hợp cùng với PA-6 với bản chất phân cực sẽ có độ tương hợp kém, độ bền liên kết giữa hai bề mặt

LDPE và PA-6 thấp. Để tăng độ tương hợp của hai polymer cần sử dụng chất trợ tương hợp. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh khi sử dụng PE chức năng hóa có khả năng phản ứng với các nhóm chức năng của PA-6 [10-14]. Chất trợ tương hợp được chúng tôi sử dụng là polyethylene maleat hóa (PE-g-MA). PE-g-MA được điều chế bằng cách trộn nóng chảy PE và MA cùng với sự có mặt của chất xúc tác BP.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên liệu, hóa chất

-LDPE loại 15303-003 (OJSC "Kazanorgsintez");

Phế thải công nghiệp PA-6 (nhận từ phản ứng trùng hợp anion monomer ϵ -caprolactam);

- Chất trợ tương hợp MA cùng với sự có mặt của chất xúc tác benzoyl peroxide (BP)

- Chất làm ổn định nhiệt: Agidol-40, Irgafos-168 (Sigma-Aldrich Rus).

2.2 Quy trình nghiên cứu

2.2.1 Gia công tạo mẫu

Mẫu composite LDPE/PA-6 được gia công qua 2 giai đoạn: tạo hỗn hợp phối liệu bằng phương pháp trộn nóng và tạo mẫu bằng phương pháp ép nóng.

Nguyên liệu được trộn trong máy trộn kín "Brabender" (Plastograph® EC plus, Đức) trong 5 phút ở nhiệt độ 160 °C (đối với PE) và 200 °C (đối với composite), tốc độ 50 vòng/phút. Tỷ lệ pha trộn được thay đổi như sau: LDPE (100-88% khối lượng), PA-6 (0-12%), MA (0-0,07%), BP (0-0,025%). Tiếp đó, mẫu được ép phẳng bằng máy ép thủy

lực ở nhiệt độ 190 °C, áp suất 10 MPa. Bảo quản mẫu ở điều kiện chuẩn ít nhất 24 giờ trước khi xác định các tính chất.

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu tính chất của composite

Đặc tính cơ lý (ứng suất kéo σ , độ biến dạng ϵ) được xác định ở nhiệt độ thử nghiệm $20 \pm 2^\circ\text{C}$ theo tiêu chuẩn ASTM D 638 trên máy kiểm tra độ bền kéo Inspekt mini 3kN.

Chỉ số chảy (MFI) được xác định bằng nhớt kế mao quản thủy tinh (ИИПТ 5М) có đường kính mao quản $0,2095 \pm 0,0005$ cm. Nhiệt độ kiểm tra: 190 °C, tải trọng: 2,16 kg.

Đánh giá khả năng tương hợp của mẫu dùng kính hiển vi quét đầu dò (kính hiển vi lực nguyên tử - AFM «MultiMode V, Veeco»).

Đề quan sát bề mặt mẫu sử dụng kính hiển vi quang học Leica DM 750.

Cấu trúc hóa học của mẫu được xác định bằng máy quang phổ hồng ngoại «ИИФРАЛИОМ ФТ-08».

Khả năng phân hủy sinh học của các mẫu composite được nghiên cứu trong môi trường rắn và lỏng với sự có mặt của các tác nhân sinh học. Quá trình nghiên cứu được tiến hành tại Phòng Thí nghiệm - Khoa Công nghệ Sinh học trường Đại học Tổng hợp Nghiên cứu Công nghệ quốc gia Kazan- Liên bang Nga.

2.2.3.1 Môi trường Czapek

Môi trường cấy Czapek dùng để thử nghiệm khả năng chống nấm của các mẫu composite. Thành phần môi trường Czapek được pha chế với một lít nước

cất: đường saccharose (20g), NaNO_3 (2g), KH_2PO_4 (1g), MgSO_4 (0,5g), FeSO_4 (0,01 g), aga (20g)

Môi trường được khử trùng trong 30 phút ở 0,5 atm. Mẫu composite đã được đặt trong đĩa Petri trên bề mặt môi trường Czapek, và dùng que cấy vòng tiến hành cấy nấm trên bề mặt của mẫu. Tiếp đó, đĩa đặt trong máy điều nhiệt ở 28 °C trong 28 ngày.

2.2.3.1 Môi trường canh thịt - Peptone

Môi trường lỏng - canh thịt dùng để nuôi cấy hỗn hợp vi sinh vật đất. Trong đó thành phần tiêu bản gồm có: casein, cao thịt Peptone, muối NaCl , Na_2HPO_4 . Môi trường được chuẩn bị như sau: hòa tan 27,5g bột tiêu bản vào 1 lít nước cất sau đó được khử trùng 30 phút ở 0,5 atm.

Mẫu được cắt ở dạng hình chữ nhật (3 x 7,5 cm) và được đặt trong một bình Shaker thể tích 250 cm³ (đặt 3 mẫu vào một bình).

Bình sau đó được đặt trong máy lắc loại PU-6410M (hãng sản xuất Ecros) ở nhiệt độ 28 °C và tốc độ quay N 97 vòng/phút trong thời gian 10 ngày trong điều kiện nuôi cấy tĩnh.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá tính chất cơ lý của composite

Ở giai đoạn đầu thực nghiệm tiến hành thu nhận mẫu composite có tính chất cơ lý giống như PE ban đầu, thông qua đánh giá đặc tính của mẫu dưới ảnh hưởng chất tương trợ, PA-6 và chất ổn định nhiệt. Các đặc tính ở đây bao gồm xác định chỉ số chảy MFI, ứng suất kéo σ , độ biến dạng ϵ .

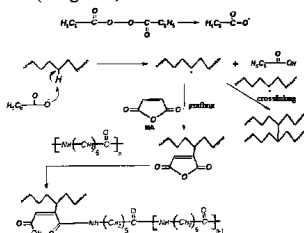
MA cùng với chất khơi mào BP được dùng để tăng khả năng tương hợp của mẫu. Do đó, ảnh hưởng của MA và BP đối với mẫu LDPE ban đầu được nghiên cứu và có kết quả đưa ra ở bảng 1.

Theo các kết quả nghiên cứu [10] đã chỉ ra rằng mức độ ghép tối đa MA với PE đạt được khi tỷ lệ MA/BP từ 1/3,2 đến 1/5. Trong nghiên cứu này, chúng tôi dùng tỷ lệ MA:BP là 1/3,6. Theo số liệu được đưa ra trong bảng 1, khi tăng MA và BP dẫn đến giảm đáng kể MFI, các thuộc tính cơ lý của LDPE không thay đổi nhiều. Mẫu khó chảy nhớt hơn khi tỷ lệ MA và BP tăng và chảy kém khi tỉ lệ MA/BP = 0,14/0,5 %. Điều này được giải thích như sau: ở nhiệt độ cao khi ghép MA với LPPE có mặt của BP các liên kết ngang được hình thành làm cho mẫu thu được có tính chất cơ lý kém và giá trị MFI gần như bằng không. Chỉ với một số lượng nhỏ MA (0,0014 %), BP (0,005 %) giá trị MFI đã giảm không đáng kể do sự hình thành một lượng lượng nhỏ liên kết ngang trong khối của polymer, kéo theo tính chất cơ lý của LPPE tăng.

Bảng 1 - Ảnh hưởng MA và BP tới tính chất PE

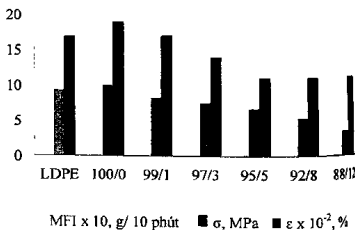
Tỷ lệ MA/BP, %	MFI, g/10 phút	ϵ , %	σ , MPa
0/0	0,28	940	17
0,0014/0	0,25	940	18
0,0014/0,005	0,20	1004	19
0,0042/0,015	0,13	943	17
0,014/0,05	0,17	790	14
0,042/0,15	0,05	832	16
0,07/0,25	0,03	720	15

Những kết quả trên được giải thích như sơ đồ ở hình 1, dưới tác động của chất khơi mào BP lên PE hình thành các gốc macroradical, một mặt chúng phản ứng với nhau (phản ứng khâu mạch), tạo thành cấu trúc liên kết ngang, mặt khác, chúng phản ứng với MA tạo thành PE-g-MA. Khả năng tương hợp của PE và PA được giải thích bởi sự tương tác của các nhóm cacboxyl trong MA đã ghép với PE (PE-g-MA) với nhóm amin của PA.



Hình 1 - Sơ đồ tương tác giữa PE, PA-6 và chất tương trợ MA trong điều kiện có mặt BP.

Bước tiếp theo là đánh giá ảnh hưởng của PA-6 tới tính chất của composite, có chứa MA và BP với tỉ lệ 0,0014:0,005 % khối lượng (hình 2).



Hình 2 - Ảnh hưởng PA-6 tới tính chất composite chứa 0,0014 MA và 0,005 BP; nhiệt độ gia công 160 °C.

Composite thu được từ 95 % LDPE, 5% PA-6 và không chứa chất trợ tương hợp, rất giòn, dễ gãy vì vậy không đo được đặc tính cơ lý của mẫu. Khi đưa vào composite 0,0014 % MA và 0,005 % BP đã tăng đặc tính cơ lý (hình 2). Tăng hàm lượng của PA- 6 tới 12 % khối lượng làm giảm MFI, ứng suất kéo σ và độ biến dạng ϵ . Điều đó có thể giải thích như sau: PA-6 không có khả năng chảy ở nhiệt độ gia công 160°C nên nó tồn tại trong composite giống vai trò như chất độn, dẫn đến tính chất cơ lý của mẫu giảm. Đưa ra giả thiết nếu tăng nhiệt độ

gia công tới 200 °C thì PA-6 tan chảy tốt hơn, nhưng LDPE ở nhiệt độ cao (>190°C) kém bền và dễ phân hủy. Vì vậy để để tăng tính cơ lý của composite, đồng thời tăng độ bền nhiệt cho PA ở 200 °C chúng tôi đã cho thêm vào trong mẫu chất làm ổn định nhiệt. Trong gia công PE người ta thường dùng hỗn hợp chất chống oxy hóa gồm phenolic và các loại phosphite mang lại có hiệu quả cao. Vì vậy chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của hỗn hợp gồm Agidol-40 và Irgafos-168 tới tính cơ lý và giá trị MFI của composition (bảng 2).

Bảng 2 – Ảnh hưởng Agidol-40 và Irgafos-168 tới tính chất composite chứa LDPE, 10 % PA-6, chất trợ tương hợp 0,0014 MA và 0,005 BP. Nhiệt độ gia công 200 °C

Agido-40/Irgafos- 168	MFI, g/10 phút	ϵ , %	σ , MPa
*	0,20	905	17
0/0	0,05	180	10
0/0,2	0,24	580	11
0,2/0	0,20	620	11
0,02/0,02	0,23	260	9
0,05/0,05	0,29	570	9
0,1/0,1	0,29	860	15
0,2/0,2	0,24	710	13

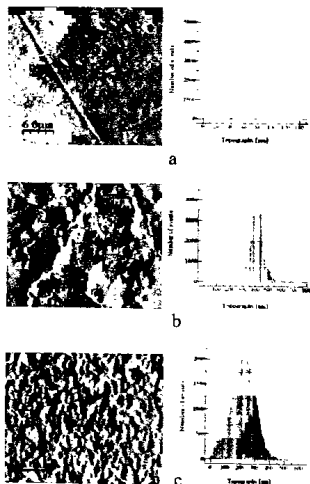
*- LDPE ban đầu

Các mẫu chứa chất ổn định nhiệt có tính cơ lý và giá trị MFI cao hơn so với mẫu không có chứa các chất ổn định (bảng 2). Mẫu có tính chất ưu việt hơn khi chứa hỗn hợp chất chống oxy hóa với tỉ lệ 0,1/0,1 và 0,2/0,2 . Điều này chúng tôi cho rằng: ở nhiệt độ 200 °C Agidol-40 có vai trò ức chế sự hình thành các gốc tự do và Irgafos-168 ổn định màu của composite vì vậy khi ứng dụng hỗn hợp chất ổn định nhiệt trên mang lại hiệu quả cao hơn. Dựa vào kết quả trên và theo

quan điểm kinh tế, hỗn hợp Irgafos-168/Agidol-40 với tỷ lệ 0,1/0,1 được lựa chọn để tạo mẫu composite.

Phân tích cấu trúc hóa học để đánh giá khả năng tương tác của PA-6 với PE (theo sơ đồ ở hình 1) bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại. Trên phổ IR của mẫu polymer thu được sau khi đã làm sạch, ngoài các dải hấp thụ thuộc đặc trưng cho LDPE, còn có dải hấp thụ đặc trưng cho các nhóm chức PA-6 như 1638 cm^{-1} – đặc trưng cho nhóm C = O,

các dải 1544 cm^{-1} và 3297 cm^{-1} – đặc trưng cho nhóm N-H. Đánh giá hình thái học của bề mặt mẫu dùng phương pháp kính hiển vi quét đầu dò (kính hiển vi lực nguyên tử - AFM) đã thấy, khi sử dụng MA và BP dẫn đến giảm độ sần sùi ở bề mặt từ 410 tới 240 nm. Điều đó chứng tỏ MA và BP đã làm tăng tính tương hợp của PE và PA-6 (hình 3).



Hình 3. Ảnh AFM bề mặt mẫu:

a – LDPE; b – 90 % LDPE/ 10 % PA-6;
c – 90 % LDPE/ 10 % PA-6/ 0,0014 %
MA/ 0,005 % BP/ 0,1 % Agidol-40/ 0,1
% / Irgafoc-168

3.2 Đánh giá khả năng phân hủy sinh học của composite

Để đánh giá khả năng phân hủy sinh học của mẫu thu được chúng tôi đã dùng hai loại môi trường nuôi cấy vi sinh: môi trường Czapek (rắn) và canh thịt-peptone

(lỏng). Hỗn hợp vi sinh vật đất (giống chủ đạo *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Bacillus*) và nấm (giống *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*) đã được dùng để phân hủy các mẫu composite nói trên. Mẫu trước và sau khi nuôi cấy đã được khử trùng, sấy khô ở nhiệt độ 30°C , sau đó cân tới khối lượng không đổi. Sự thay đổi khối lượng mẫu trước và sau khi phân hủy được đưa vào bảng 3.

Bảng 3. Sự thay đổi khối lượng mẫu trước và sau khi phân hủy sinh học

Môi trường nuôi cấy	Hàm lượng PA-6 trong composite (% khối lượng)	Thay đổi khối lượng, %
Môi trường rắn	0	0
	4	0,05
	8	0,16
	12	0,29
Môi trường lỏng	0	0
	4	0
	8	0,09
	12	0,05

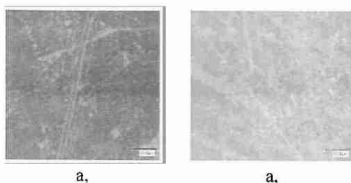
Từ bảng 3 cho thấy, trong môi trường nuôi cấy vi sinh vật khối lượng các mẫu có chứa PA-6, đều bị giảm. Khối lượng của mẫu giảm ít hay nhiều phụ thuộc vào hàm lượng PA-6 có trong mẫu và thời gian nuôi cấy vi sinh vật. Mẫu có chứa PA-6 đến 12 % khối lượng thì trong thời gian nuôi cấy 28 ngày (trong môi trường Czapek rắn) giảm tới 0,29 %. Trong thời gian 10 ngày trong môi trường lỏng (canh thịt peptone) khối lượng gần như không đổi. Sự giảm về khối lượng mẫu do một phần PA-6 đã được sử dụng làm thức ăn cho vi sinh vật. PE không có khả

năng phân hủy sinh học nên khối lượng chúng trước và sau khi tiến hành thí nghiệm là không đổi.

Về khả năng phân hủy có thể đánh giá khi quan sát bằng mắt thường về tốc độ phát triển của nấm trong môi trường và

độ sần sùi của bề mặt mẫu trước và sau khi phân hủy.

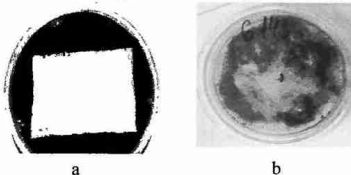
So sánh hình ảnh thu được chụp bằng kính hiển vi quang học cho thấy: độ sần sùi của mẫu sau khi bị phân hủy sinh học đã tăng (hình 4).



Hình 4 - Hình ảnh của composite có chứa 12% PA-6 trước (a) và sau (b) khi phân hủy sinh học.

Đồng thời quan sát thấy sự phát triển của nấm trên bề mặt mẫu chứa PA-6, trong khi

đó trên bề mặt mẫu PE nấm hoàn toàn không có khả năng phát triển (hình. 5).



Hình 5 - Hình ảnh về tốc độ phát triển của nấm trên bề mặt mẫu PE (a) và mẫu có chứa 12% PA-6 (b) sau 28 ngày phân hủy sinh học.

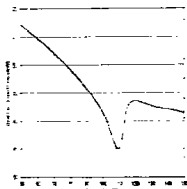
Theo tính toán hàm lượng các nhóm chức dựa theo định luật Buger-Lamberta-Bera, chỉ ra rằng hàm lượng

nhóm chức amide bị giảm sau khi phân hủy sinh học (bảng 4)

Bảng 4 - Sự thay đổi hàm lượng nhóm chức của PA-6 trước và sau khi phân hủy sinh học

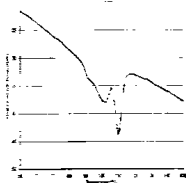
PE/PA-6, (%)	Hàm lượng nhóm chức PA-6			
	D_{1638}/D_{2920}		D_{1544}/D_{2920}	
	trước	sau	trước	sau
88/12	0,095	0,036	0,048	0,016
90/10	0,052	0,013	0,032	0,008
96/4	0,025	0,009	0,025	0,005

Từ đó có thể nhận thấy, sau khi đã sử dụng hết nguồn thức ăn từ môi trường nuôi cấy vi sinh vật bắt đầu sử dụng



a

PA-6 có trong thành phần của composite, dẫn đến hàm lượng các nhóm chức bị giảm đi.



b

Hình 6 - Pic nóng chảy của composite có chứa 12% PA-6 trước

(a) và sau (b) khi phân hủy sinh học

Phương pháp phân tích nhiệt vi sai DTA cũng cho thấy, với mẫu sau phân hủy sinh học (hình 6.b) có xuất hiện pic nóng chảy thu nhiệt ở nhiệt độ thấp hơn so với pic nóng chảy của LDPE (hình 6.a). Sự xuất hiện đó có thể gián tiếp khẳng định khối lượng phân tử của composite bị giảm dưới tác dụng của vi sinh vật.

Như vậy, khi đưa thêm phế thải công nghiệp PA-6 vào trong thành phần của composite đã giúp vật liệu có khả năng phân hủy sinh học

4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở PE và phế thải PA-6 và một số hóa chất khác đã chế tạo thành công composite PE PA-6 với các thông số tối ưu: Nhiệt độ ép tạo mẫu 200 °C, hàm lượng PA-6: 10-12%, tỷ lệ chất trợ tương hợp MA BP. 0.0014/0.005 (% khối lượng), tỷ lệ chất làm ổn định nhiệt Agidol-40/ Irgafos-168: 0.1 0.1(°o khối lượng).

Composite PE PA-6 thu được có độ bền cơ lý và giá trị MFI hầu như không thay đổi so với tính chất của PE ban đầu, nhưng có khả năng phân hủy sinh học.

Trong điều kiện thực nghiệm, sự phân hủy mẫu bởi các vi sinh vật làm thay đổi khối lượng mẫu composite ở môi trường rắn- Czapek từ 0-0.29%, môi trường lỏng - Pepton từ 0-0.9%. Mức độ phân hủy sinh học các mẫu phụ thuộc tỷ lệ PA-6 trong thành phần composite và thời gian phân hủy

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Arutchelvi J, Sudhakar M, Ambika A, Sumit B, Mukesh D, Parasu V. U., Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian Journal of Biotechnolog*, Vol. 7, P. 9-22, (2008).
2. Urša Klun, Jožica Friedrich, Andrej Kržan, Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus, *Polymer Degradation and Stability*, V.79, P. 99-104, (2003).
3. Yutaka Tokiwa, Buenaventurada P. Calabria, Charles U. Ugwu, Seiichi Aiba, Biodegradability of Plastics, *Int. J. Mol. Sci.*, V. 10, P. 3722-3742, (2009).

4. Chonde Sonal G, Studies on degradation of synthetic polymer Nylon 6 by fungus *Trametes versicolor* NCIM 1086, *International Journal of Environmental Sciences*, Vol.2, No 3, P. 2435-2442, (2012).
5. Friedrich J, Zalar P, Mohorcic M, Klun U, Krzan A, Ability of fungi to degrade synthetic polymer nylon-6, *Chemosphere*, Vol. 67, P. 2089-2095, (2007).
6. Sudhakara M, Priyadarshinia C, Mukesh Doble, Sriyutha Murthy P, R. Venkatesan, Marine bacteria mediated degradation of nylon 66 and 6, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 60, P. 144-151, (2007).
7. Deguchi T, Kakezawa M, Nishida T, Nylon biodegradation by lignin-degrading fungi, *Applied and Environmental Micro-biology*, Vol. 63, P. 329-331, (1997).
8. Chengzhi Chuai, Mahmood Iqbal, Shixiong Tian, A Study on Melt Grafting of Maleic Anhydride Onto Low-Density Polyethylene and Its Blend with Polyamide 6, *Journal of Polymerr Science: Part B: Polymerr Physics*, Vol. 48, P. 267-275, (2010).
9. Tomita K, Ikeda N, Ueno A Isolation and characterization of a thermophilic bacterium, *Geobacillus thermocatenulatus*, degrading nylon 12 and nylon 66, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81, P. 511-514, (2003a).
10. Mahmood Iqbal, Chengzhi Chuai, Yan Huang, Chinqhao Che, Modification of low-density Polyethylene by graft copolymerization with Polyamide 6, *Journal of Applied Polymerr Science*, Vol. 116, P. 1558-1565, (2010).
11. Kudva RA, Keskkula H., Paul D.R., Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon 6/polyethylene blends, *Polymer*, Vol. 40, P. 6003-6021, (1999).
12. Lazerri A, Malanima M, Pracella M J, Reactive Compatibilization and Fracture Behavior in Nylon 6/LDPE Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, P 3455-3468, (1999).
13. Jiang C, Filippi S., Magagnini P, Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends.II: maleic anhydride grafted polyethylenes, *Polymer*, Vol. 44, P. 69-87, (2003).
14. Yordanov Hr, Minkova L Microhardness and thermal stability of compatibilized LDPE/PA6 blends, *European Polymer Journal*, Vol. 39, P. 951-958, (2003)