

MODIFIKACIJE IZOTAKTIČNEGA POLIPROPILENA S STIRENSKIMI BLOK-KOPOLIMERI

MODIFICATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE WITH STYRENE BLOCK-COPOLYMERS

Matjaž Denac¹, Vojko Musil¹, Matjaž Makarovič²

¹ Univerza v Mariboru, EPF Maribor, Inštitut za tehnologijo, Razlagova 14, 2000 Maribor, Slovenija

² Zavod za gradbeništvo, Laboratorij za polimerne materiale, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija
matjaz.denac@uni-mb.si

Prejem rokopisa - received: 2001-11-24; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-06-06

Z modifikacijo pogosto izboljšamo obstoječe lastnosti polimernega materiala, lahko pa dosežemo tudi takšne, ki jih polimerna matrica nima. Uspešnost polimernih modifikatorjev je predvsem odvisna od jakosti interakcij na fazni meji polimer/modifikator. Preučevali smo vpliv polimernih modifikatorjev na polipropilensko matrico. Uporabili smo več vrst in tipov stirenskih blokkopolimerov v koncentracijah do 20 vol.%. Vzorce smo pripravili iz taline v Brabenderjevem gnetilniku in s stiskanjem v plošče na laboratorijski stiskalnici.

V delu so komentirani rezultati meritev predelovalnih lastnosti (torzijski moment mešanja), mehanskih lastnosti (natezne lastnosti, zarezna udarna žilavost) in študija morfologije v odvisnosti od sestave mešanic polimerov.

Ključne besede: polipropilen, polimerni modifikator, stirenski blokkopolimeri, mešanice polimerov, mehanske lastnosti, morfologija

With a modification the current properties of polymeric material can be improved, and even some new properties can be obtained. The success of polymeric modifiers mostly depends on the interaction intensity at the phase boundary of the polymer/modifier.

The influence of polymeric modifiers on polypropylene matrices were investigated. Different sorts and types of styrene block-copolymers were used in a concentration range up to 20 vol.%. Samples were prepared by melt-mixing in a Brabender kneading chamber and were compression molded into plates on a laboratory press.

In this article the results of processing properties (torque), mechanical properties (tensile properties, notched impact strength) are discussed and the morphology in relation to the composition of the polymer blends is defined.

Key words: polypropylene, polymer modifier, styrene block-copolymers, polymer blends, mechanical properties, morphology

1 UVOD

Polipropilen je eden izmed najpogosteje uporabljenih termoplastičnih polimernih materialov. Odlikuje ga ugodno razmerje med ceno in lastnostmi, poleg tega pa še termična obstojnost oblik nad 100 °C. Lastnosti polipropilena je mogoče izboljšati med drugim tudi z dodatkom modifikatorjev zarezne udarne žilavosti¹⁻³. Mešanice izotaktičnega polipropilena (i-PP) z različnimi modifikatorji, kot so etilen-propilen kopolimer (EPR), etilen-propilen-dien (EPDM) in akrilonitril-butadien-stiren (ABS) so že bile obširno raziskane^{4,5}. V zadnjem času se posveča velika pozornost triblokkopolimerom poli-(stiren-b-etilen-ko-butilen-b-stiren) (SEBS), ki jih lahko dobimo z modifikacijo butadienskih blokov ustreznih poli-(stiren-b-butadien-b-stiren) (SBS) triblokkopolimerov⁶. Uporaba SEBS omogoča boljšo obstojnost na topila in višjo temperaturo uporabe tovrstnih mešanic v primerjavi z mešanicami, ki vsebujejo kavčuk na osnovi dienov⁷.

Na uporabne lastnosti mešanic polimerov poleg lastnosti samih uporabljenih materialov znatno vplivajo še vrste interakcij na fazni meji⁸⁻¹⁰ in njihova jakost, ki je odvisna med drugim tudi od velikosti medfazne površine¹¹. Mešanice i-PP/SEBS sta preučevala že

Gupta in Purwar. Izmerila sta mehanske, dinamsko-mehanske in reološke lastnosti mešanic i-PP/SEBS pri različni vsebnosti SEBS, poleg tega pa ugotovila še vpliv sestave na kristalizacijo¹²⁻¹⁵. Z vplivom molske mase komponent mešanic i-PP/SEBS na morfologijo in posledično na mehanske lastnosti se je ukvarjal tudi Stricker s sodelavci¹⁶. Ugotovil je, da je vpliv molske mase i-PP na udarno žilavost bistveno večji od vpliva molske mase SEBS.

Zelo malo je raziskav o jakosti interakcij v mešanicah i-PP/blokkopolimer. Namen raziskave je bil preučiti vplive različnih komercialnih stirenskih blokkopolimerov poli-(stiren-b-etilen-ko-propilen) (SEP), SBS in SEBS na predelovalne in mehanske lastnosti ter morfologijo in oceniti jakost interakcij na fazni meji s polempiričnimi enačbami^{11, 17, 18}.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo binarnih mešanic polimerov smo uporabili izotaktični polipropilen in različne tipe stirenskih blokkopolimerov. Uporabljeni polimerni materiali so predstavljeni v **tabeli 1**.

Tabela 1: Uporabljeni materiali**Table 1:** Used materials

Vrsta materiala	Oznaka	Trg. ime (proizvajalec)	Lastnosti
Izotaktični polipropilen	i-PP	Novolen 1100 L (BASF)	$M_n=47.000^*$, $M_w/M_n=9,3^*$
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-ko-butilen-b- stiren)	SEBS 1650	Kraton G-1650 (Shell)	$M_n=92.400^*$, $M_w/M_n=1,19^*$, w(PS) =28 %
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-ko-butilen-b- stiren)	SEBS 1651	Kraton G-1651 (Shell)	$M_n=162.300^*$, $M_w/M_n=1,20^*$, w(PS) =33 %, w(MA)=2 %
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-ko-butilen-b- stiren)	SEBS 1652	Kraton G-1652 (Shell)	$M_n=65.900^*$, $M_w/M_n=1,07^*$, w(PS) =29 %
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-ko-butilen-b- stiren)	SEBS 1657	Kraton G-1657 (Shell)	$M_n=85.000^*$, $M_w/M_n=1,15^*$, w(PS) =13 %
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-ko-butilen-b- stiren), grafitiran z malein-anhidridom	SEBS-g-MA	Kraton KG-1901 (Shell)	$M_n=47.300^*$, $M_w/M_n=1,55^*$, w(PS) =29 %, w(MA)=2 %
Blokkopolimer poli-(stiren-b-etilen-ko-propilen)	SEP	Kraton G-1701 (Shell)	$M_n=89.500^*$, $M_w/M_n=1,50^*$, w(PS) =37 %
Blokkopolimer poli-(stiren-b-butadien-b-stiren)	SBS	Kraton D-1102 CS (Shell)	$M_n=67.200^*$, $M_w/M_n=1,70^*$, w(PS) =29,5 %

*/ Vrednosti smo določili z izključitveno kromatografijo.

w(PS) – masni delež polistirenskih (PS) blokov v blokkopolimeru

w(MA) – masni delež grafitiranega maleinanhidrida

2.2 Priprava mešanic

Mešanice polimerov i-PP/stirenski blokkopolimer (modifikator) s sestavami 90/10 in 80/20 vol.% smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku. V gnetilno komoro smo dodali predhodno premešan i-PP z ustreznim modifikatorjem. Gnetenje je potekalo 6 min pri temperaturi 200 °C in vrtilni frekvenci rotorjev 50 min⁻¹. Talino smo za tem prenesli v laboratorijsko stiskalnico in jo stisnili v plošče, debeline 1 in 4 mm. Temperatura grelnih plošč je bila 220 °C, tlak 100 bar, čas stiskanja za 1 mm plošče 14 min, za 4 mm pa 9,5 min. Plošče smo nato hladili na zraku do sobne temperature.

2.3 Metode preiskav

Torzijski moment mešanja (M) smo določili iz diagrama gnetenja v Brabenderjevem gnetilniku.

Natezne lastnosti Youngov modul (E), mejo plastičnosti (σ_y), raztezek na meji plastičnosti (ϵ_y) in raztezek ob pretrgu (ϵ_b) smo izmerili z dinamometrom Zwick 147670 Z100/SN5A pri 23 °C in s hitrostjo pomika prižem 2 mm/min (ISO 527). Za vsak preizkušani vzorec smo uporabili 6 paralelk in izračunali povprečno vrednost merjenih nateznih lastnosti.

Zarezno udarno žilavost (a_k) smo izmerili z aparatom Zwick po Charpyjevi metodi. Uporabili smo udarno kladivo 0,5 J, meritve pa smo izvajali pri temperaturi 23 °C (DIN 53453). Za vsak preizkušani vzorec smo preizkusili 10 paralelk in izračunali povprečno vrednost zarezne udarne žilavosti.

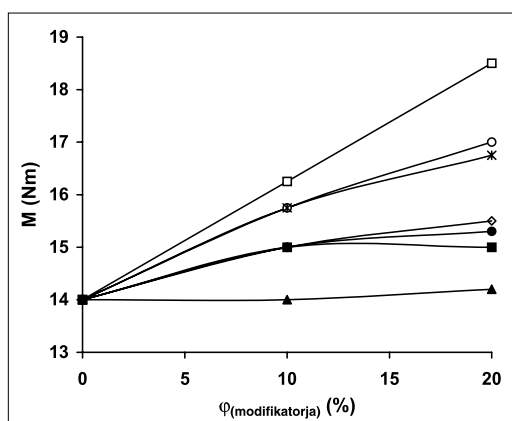
Morfološke preiskave smo opravili z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) Jeol JSM 840-A pri 2000- in 5000-kratni povečavi ter pospeševalni napetosti 10 kV. Vzorce smo predhodno prelomili v tekočem dušiku, s ksilenom odstranili elastomerno fazo in lomno površino neparili z zlatom.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Lastnosti mešanic so praviloma odvisne od lastnosti posameznih komponent, ki jih sestavljajo. Ena takšnih lastnosti je tudi viskoznost, ki jo lahko ocenjujemo z meritvami torzijskega momenta (M). Korelacije med viskoznostjo in torzijskim momentom polimernih mešanic so preučevali številni avtorji^{19,20}.

Torzijski moment mešanja se s povejšano vsebnostjo stirenskih blokkopolimerov povečuje (**slika 1**). Najvišje vrednosti torzijskih momentov dobimo pri uporabljenem modifikatorju SEBS 1651, najnižje pa pri SBS, ki na vrednosti torzijskega momenta mešanic i-PP praktično ne vpliva.

Vpliv molske mase SEBS na torzijski moment mešanice je razviden pri uporabi modifikatorjev ki imajo približno enako vsebnost stirenskih blokov. Primerjava torzijskih momentov mešanic i-PP/SEBS 1650 in i-PP/SEBS 1652 pokaže zelo majhne razlike šele pri 20 vol.% modifikatorjev. Mešanice s SEBS podobnih molskih mas, ki se razlikujejo po vsebnosti stirenskih blokov v blokkopolimeru (SEBS 1650, SEBS 1657), bolj povejšajo torzijski moment pri višji vsebnosti stirenskih blokov. Razvidno je tudi, da se torzijski momenti mešanic s SEBS z višjo vsebnostjo stirenskih blokov v blokkopolimeru povečujejo ne glede na molsko maso. Iz



Slika 1: Torzijski moment mešanja binarnih mešanic i-PP/modifikator v odvisnosti od sestave. Uporabljeni modifikatorji so bili: SEBS 1650 (○), SEBS 1651 (□), SEBS 1652 (*), SEBS 1657 (◇), SEP (●), SEBS-g-MA (■), SBS (▲)

Figure 1: Torque of i-PP/modifier binary blends as a function of composition. Used modifiers were: SEBS 1650 (○), SEBS 1651 (□), SEBS 1652 (*), SEBS 1657 (◇), SEP (●), SEBS-g-MA (■), SBS (▲)

tega izhaja, da je za torzijski moment vsebnost stirenskih blokov vplivnejši dejavnik kot molska masa blokkopolimera.

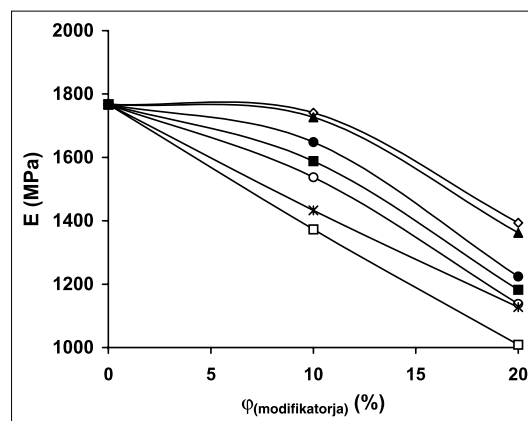
Enake ugotovitve glede vpliva molske mase oz. vsebnosti stirenskih blokov veljajo tudi za mešanice i-PP s SEP oz. SBS.

Zanimiva je tudi primerjava vpliva SBS in SEBS 1652. Oba kopolimera imata enako molsko maso in enako vsebnost stirenskih blokov. Tako lahko ugotavljamo vplive elastomernih blokov kopolimera (butadienskega v SBS oz. etilen-butilenskega v SEBS) na lastnosti mešanic z i-PP. Vrednosti torzijskega momenta mešanja pri uporabi SEBS 1652 so višje kot pri SBS. Ta pojav je možno razložiti s strukturo kopolimera. SEBS je zaradi stranskih etilnih skupin v butenskem bloku bolj razvejen, kar otežuje gibanje, nasprotno od nerazvejenih blokov butadiena.

Spreminjanje Youngovega modula (E) v odvisnosti od sestave prikazuje **slika 2**. Youngov modul se s povečano vsebnostjo modifikatorja znižuje zaradi vgrajevanja komponent z nižjimi vrednostmi modulov. Najnižje vrednosti modulov smo izmerili pri mešanicah s SEBS 1651, najvišje pa pri SEBS 1657 oz. SBS, ki dajeta identične vrednosti.

Meritve so pokazale, da je pri enaki vsebnosti stirenskih blokov (SEBS 1650, SEBS 1652) znižanje Youngovega modula zaradi višje molske mase SEBS manj izrazito. Pri mešanicah s SEBS podobnih molskih mas (SEBS 1650, SEBS 1657) ugotovimo, da večja vsebnost stirenskih blokov v blokkopolimeru močneje zniža vrednosti Youngovih modulov. Opazimo lahko, da je pri vseh mešanicah s SEBS vpliv vsebnosti stirenskih blokov večji od vpliva molske mase.

Pri mešanicah s SEP oz. SBS so vplivi molskih mas kopolimerov in vsebnosti stirenskih blokov enaki.



Slika 2: Youngov modul mešanic i-PP/modifikator v odvisnosti od sestave. Uporabljeni modifikatorji so bili: SEBS 1650 (○), SEBS 1651 (□), SEBS 1652 (*), SEBS 1657 (◇), SEP (●), SEBS-g-MA (■), SBS (▲)

Figure 2: Young's modulus of i-PP/modifier binary blends as a function of composition. Used modifiers were: SEBS 1650 (○), SEBS 1651 (□), SEBS 1652 (*), SEBS 1657 (◇), SEP (●), SEBS-g-MA (■), SBS (▲)

Primerjava Youngovih modulov mešanic i-PP s SBS oz. SEBS 1652 kaže, da so Youngovi moduli pri uporabi SBS višji. Zaradi dvojne vezi v butadienskih blokih je togost SBS večja kot v primeru gibljive polimerne verige SEBS. Vgrajevanje bolj toge komponente v matrico pa se izrazi v višjih vrednostih Youngovih modulov.

Meja plastičnosti (σ_y) se s povečano vsebnostjo modifikatorja prav tako znižuje. Najvišje vrednosti meje plastičnosti ponovno zasledimo pri mešanicah s SEBS 1657 oz. SBS. Različni blokkopolimeri dajejo podobne vrednosti meje plastičnosti, vendar podrobnejše analize spreminjanja meje plastičnosti nismo opravili. Omenimo le, da SEBS z višjo molsko maso bolj zmanjša mejo plastičnosti kot SEBS z nižjo molsko maso, kar se ujema z ugotovitvami drugih avtorjev¹⁶.

Pomembne so ocene interakcij (B) med posameznimi komponentami mešanic, ki jih izračunamo s polempiričnimi enačbami iz vrednosti za mejo plastičnosti. V **tabeli 2** so zbrani nekateri interakcijski parametri, izračunani po **enačbi (1)**, kjer pomenita σ_y in σ_{y0} mejo plastičnosti mešanice in polimerne matrice, ϕ_d volumski delež dispergirane faze v matrici in B parameter, ki opredeljuje interakcije²¹. Vrednosti parametrov smo določili z linearizacijo enačbe in določitvijo enačbe premice, ki se najbolje ujema z eksperimentalnimi podatki. Višje vrednosti interakcijskega parametra B ponazarjajo večjo jakost interakcij, kar je v neposredni povezavi z višjo površinsko napetostjo na meji faz in posledično slabšo mešljivostjo komponent mešanice. Najšibkeje interakcije smo ugotovili pri modifikatorju SEP, najmočnejše pa pri SEBS 1657 oz. SBS.

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \cdot \frac{1 - \phi_d}{1 + 2,5 \cdot \phi_d} \cdot \exp(B\phi_d) \quad (1)$$

Tabela 2: Vrednosti interakcijskega parametra mešanic i-PP/modifikator v povezavi z molsko maso modifikatorja in vsebnostjo stirenskih blokov.

Table 2: Values of interaction parameter for i-PP/modifier blends in relation to modifier's molecular weight and styrene block content

Blokkopolimer	Interakcijski parameter B ¹⁾	M_n (g/mol)	w (PS) ²⁾ (%)
SEP	0,11	89.500	37,0
SEBS 1651	0,42	162.300	33,0
SEBS 1650	0,62	92.400	28,0
SEBS-g-MA	0,86	47.300	29,0
SEBS 1652	1,10	65.900	29,0
SBS	1,15	67.200	29,5
SEBS 1657	1,17	85.000	13,0

¹⁾ Interakcijski parameter B smo določili po enačbi (1)

²⁾ w (PS) pomeni masni delež stirenskih blokov

Razvrstitev blokkopolimerov po jakosti interakcij se zelo dobro ujema s teoretično določenimi vrednostmi parametrov ²². Natančnejše ocene za B bi lahko dobili z meritvami pri več različnih koncentracijah.

Pri uporabi SEBS 1650 in SEBS 1652, ki vsebujeta enak delež stirenskih blokov, se s povečevanjem molske mase modifikatorja parameter B znižuje, kar je razumljivo, saj smo iz meritev torzijskega momenta ugotovili, da modifikatorji SEBS višje molske mase teže tečejo. Slabše tečenje pa je povezano z velikostjo medfazne površine po kateri se interakcije izražajo. Ugotovitve, da pri višji molski masi SEBS nastanejo večji delci in zato manjša medfazna površina, je prav tako potrdila morfološka analiza.

Pri modifikatorjih SEBS 1650 in SEBS 1657, ki imata podobni molski masi, se nižja vsebnost stirenskih blokov pokaže kot povišanje vrednosti B . Znano je ²³, da mešanice i-PP/PS tvorijo nemešljiv sistem. Stabilnost takih mešanic lahko povečamo z uporabo ustreznih blokkopolimerov, katerih posamezni bloki so kompatibilni s posamezno fazo. Za mešanico i-PP/PS so se stirenski blokkopolimeri pokazali kot zelo primerni, zaradi mešljivosti stirenskih blokov s fazo PS in kompatibilnosti drugih blokov s fazo i-PP. Nižja vsebnost stirenskih blokov pomeni, da je vsebnost kompatibilnih blokov z i-PP ustrezno večja, s tem se poveča jakost interakcij, kar se izrazi v parametru B . Pri SEBS opazimo, da je za jakost interakcij vsebnost stirenskih blokov modifikatorja vplivnejši dejavnik kot njegova molska masa.

Zanimive so še interakcije v mešanici i-PP/SEBS-g-MA. SEBS-g-MA vsebuje enak delež stirenskih blokov kot SEBS 1650 in SEBS 1652, njegova molska masa pa je med omenjenimi najnižja. Po dosedanjih ugotovitvah bi zaradi njegove molske mase (M_n) in predvidenega povečanja polarnosti SEBS-g-MA pričakovali najvišje vrednosti interakcijskih parametrov. Spremenjena polarnost SEBS-g-MA pa se pokaže pri nižjih vrednostih parametra B . Tako bi lahko vpliv SEBS-g-MA na matrico i-PP ustrezal vplivu SEBS z

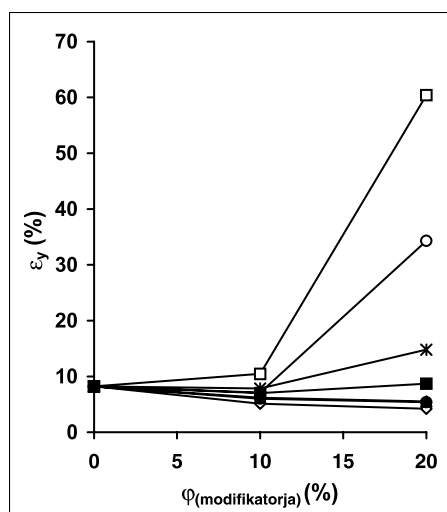
enako vsebnostjo stirenskih blokov in molsko maso (M_n) približno 80.000 g/mol.

Ker polarne MA-substituente v poli(etilen-ko-butilen) (EB) blokih vplivajo na mikrofazno separacijo blokov SEBS-g-MA ter posledično na morfolologijo dispergiranih delcev SEBS-g-MA, na njihove interakcije z verigami i-PP na meji faz in končno na strukturiranje matrice i-PP, zlasti na njeno morfolologijo, s tem pa tudi na končne mehanske lastnosti, bo to predmet nadaljnjih raziskav.

Mešanice i-PP/SBS in i-PP/SEP kažejo, da dobimo višje vrednosti B pri nizkih vsebnostih stirenskih blokov oz. nižji molski masi blokkopolimerov, ne smemo pa zanemariti vpliva različnih blokov, iz katerih so kopolimeri zgrajeni. Med vsemi preučeni mešanicami opazimo najnižjo vrednost B pri SEP, najvišjo pa pri SBS, ki kar za 10-krat presega vrednost B pri SEP. Rezultat je skladen s pričakovanji, da bo kompatibilnost propilenskih blokov z matrico i-PP večja in temu ustrezni tudi pokazatelji interakcij.

Primerjava parametrov B v mešanicah i-PP s SBS in SEBS 1652, ki imata enak delež stirenskih blokov in podobni molski masi, kaže, da so izenačene tudi jakosti interakcij.

Raztezke na meji plastičnosti (ϵ_y) in ob pretргу (ϵ_b) mešanic i-PP/modifikator podajata **slika 3** in **tabela 3**. Raztezki na meji plastičnosti se s povečano vsebnostjo kopolimera višajo ali se znatno ne spreminjajo. Do 10 vol.% dodanega kopolimera so spremembe neznatne, pri višjih koncentracijah pa je povečanje intenzivnejše. Pri 20 vol.% dodanih kopolimerov SEBS 1650, SEBS 1652 in SEBS-g-MA vidimo, da višja molska masa kopolimera poviša raztezek na meji plastičnosti. Pri isti sestavi



Slika 3: Raztezki na meji plastičnosti mešanice i-PP/modifikator v odvisnosti od sestave. Uporabljeni modifikatorji so bili SEBS 1650 (○), SEBS 1651 (□), SEBS 1652 (*), SEBS 1657 (◇), SEP (●), SEBS-g-MA (■), SBS (▲)

Figure 3: Elongation at yield for i-PP/modifier binary blends as a function of composition. Used modifiers were: SEBS 1650 (○), SEBS 1651 (□), SEBS 1652 (*), SEBS 1657 (◇), SEP (●), SEBS-g-MA (■), SBS (▲)

lahko za SEBS ugotovimo, da se raztezki na meji plastičnosti višajo tudi z večjo vsebnostjo stirenskih blokov. Raztezki na meji plastičnosti mešanic s SEP in SBS so identični in po vrednosti enaki raztezkom čistega i-PP.

Tabela 3: Raztezki na meji plastičnosti in raztezki ob pretrgu modificiranega i-PP

Table 3: Elongations at yield and elongations at break for modified i-PP

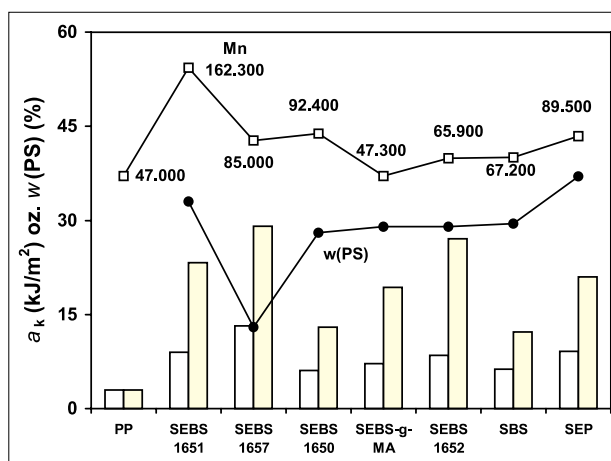
Modifikator	$\Phi_{(\text{modif.})}$ (%)	ϵ_y (%)	ϵ_b (%)
SEBS 1650	0	8	45
	10	7	28
	20	34	107
SEBS 1651	10	11	205
	20	60	220
SEBS 1652	10	8	94
	20	15	178
SEBS 1657	10	5	50
	20	4	77
SEP	10	6	89
	20	5	87
SEBS-g-MA	10	7	52
	20	9	123
SBS	10	6	61
	20	6	114

Raztezki ob pretrgu se s povečano vsebnostjo blokkopolimera načeloma zvišujejo. Jasno je izražen vpliv vsebnosti stirenskih blokov. Raztezki ob pretrgu se s povišano vsebnostjo stirenskih blokov povečujejo. Primerjava raztezkov mešanic i-PP s SBS oz. SEBS 1652, ki imata enak delež stirenskih blokov in podobni molski masi pokaže, da so raztezki na meji plastičnosti in ob pretrgu večji pri SEBS 1652. Že prej smo navedli, da je SBS zaradi dvojnih vezi v butadienskem bloku bolj tog in zato manj elastičen. Togi modifikatorji vplivajo na navadno krhek prelom, ki ga spremljajo nizki raztezki.

Kljub relativno velikemu sipanju rezultatov, zlasti pri raztezkih ob pretrgu, lahko ugotovimo, da se največji raztezki na meji plastičnosti in ob pretrgu pojavijo pri mešanicah i-PP s SEBS 1651. Najverjetneje je to povezano z visoko molsko maso SEBS, ker drsenje verig pri nateznem preizkusu spremlja še večji entropijski učinek oz. razklobičenje verig kopolimera.

Zarezna udarna žilavost (a_k) je merilo absorbirane energije v okolici zarezne preizkušance. Dodatek stirenskih blokkopolimerov žilavost i-PP povišuje. Povišanje je odvisno od vrste oz. tipa kopolimera in njegove vsebnosti. Povišanje je izrazitejše, kadar je dodanega kopolimera več. Pri 10 vol.% dodanega SEBS 1657 se žilavost mešanice glede na čisti i-PP poveča za 4-krat, pri 20 vol.% dodanega SEBS 1657 pa kar 10-krat. Omenimo še, da smo najvišje vrednosti zarezne udarne žilavosti našli ravno pri tem blokkopolimeru (slika 4).

Pri enakih koncentracijah kopolimera opazimo izrazit vpliv vsebnosti stirenskih blokov na zarezno udarno žilavost. Pri uporabljenih modifikatorjih podobne molske



Slika 4: Vrednosti zarezne udarne žilavosti i-PP in mešanic i-PP/modifikator ob dodatku 10 vol.% in 20 vol.% modifikatorjev. Na sliki so dodatno označene molske mase (\square) in vsebnosti stirenskih blokov uporabljenih modifikatorjev (\bullet)

Figure 4: Notched impact strength values of i-PP and i-PP/modifier blends at 10 vol.% and 20 vol.% modifiers addition. The molecular weights (\square) and styrene block content of used modifiers (\bullet) are depicted on the figure as well

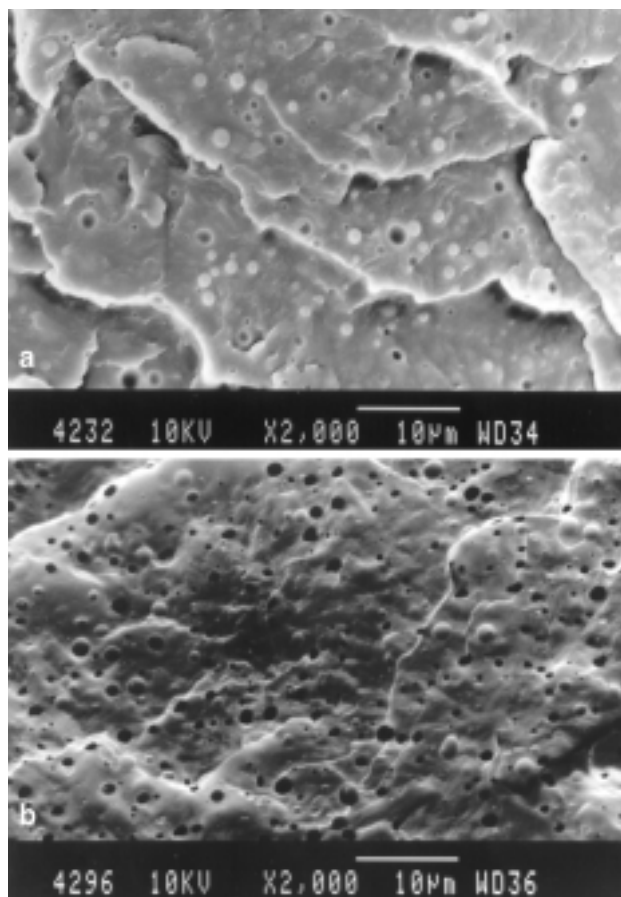
mase (SEBS 1650 in SEBS 1657) ugotovimo, da nižja vsebnost stirenskih blokov povzroči povečanje zarezne udarne žilavosti. Pri uporabi modifikatorjev z enakim deležem stirenskih blokov (SEBS 1650 in SEBS 1652) ugotovimo, da nižje molske mase povišajo vrednosti zarezne udarne žilavosti. Pri SEBS-g-MA, ki ima prav tako podobno molsko maso, ugotovimo enak odmik, kot je bilo že komentirano pri interakcijskih parametrih. Tudi pri zrezni udarni žilavosti bi ga lahko umestili kot SEBS molske mase (M_n) okoli 80.000 g/mol.

Žilavost mešanic s SEP in SBS kaže nasproten vpliv kot pri SEBS. Višjo žilavost dobimo pri modifikatorju SEP, kljub višji molski masi in višji vsebnosti stirenskih blokov.

Primerjava zarezne udarne žilavosti mešanic s SBS in SEBS 1652 pokaže, da so vrednosti v primeru SEBS 1652 višje. Kljub enaki molski masi in vsebnosti stirenskih blokov pride do izraza večja togost butadienskih blokov v SBS, zato so posledice tega krhki prelomi in nižje absorbirane energije.

Mikrostrukturo i-PP in mešanic i-PP/modifikator smo preučevali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Zaradi preglednosti posnetkov smo modifikator odstranili s ksilenom. Iz vseh SEM-posnetkov je razvidno, da nastanejo dvofazni sistemi. Delci modifikatorjev so enakomerno razporejeni v matrici i-PP, njihova velikost in oblike pa so odvisne od vrste modifikatorja in njegove molske mase. Velikost delcev dispergirane faze pri 10 vol.% dodanega modifikatorja ocenjujemo na 1 μm , pri 20 vol.% modifikatorja do 3 μm .

Pri mešanicah z modifikatorji SEBS so delci dispergirane faze kroglaste oblike, različnih velikosti in enakomerno porazdeljeni v matrici. Nazorno je izražen vpliv molske mase modifikatorja na morfologijo mešanic²⁴. Pri modifikatorjih z višjo molsko maso nastanejo



Slika 5: SEM-posnetka morfologije mešanice i-PP/SEBS 1657, $\Phi_{(\text{modifikatorja})} = 20\%$; (a) nejedkano (b) jedkano v ksilenu (povečava 2000-krat)

Figure 5: SEM-micrographs of i-PP/SEBS 1657 blend morphology, $\Phi_{(\text{modifier})} = 20\%$, (a) unetched (b) etched by xylene (magnification 2000-times)

večji delci dispergirane faze, kar se ujema z ugotovitvami drugih avtorjev¹⁶. Pri višjih vsebnostih SEBS je prisotna močna koalescenca. Izjema je mešanica i-PP s SEBS 1652 (najnižja molska masa), kjer pri višji vsebnosti modifikatorja nastane več delcev nespremenjene velikosti (1 μm). Morfologija mešanic s SEBS 1657 je mejni primer, saj srečamo oba pojava. Število dispergiranih delcev modifikatorja se pri višji vsebnosti SEBS poveča kakor tudi velikost delcev (2 μm). Mikrostrukturo i-PP, modificiranega z 20 vol.% SEBS 1657, prikazuje **slika 5**.

Zelo intenzivno koalescenca najdemo še pri mešanicah s SEP. Pri nizkih vsebnostih modifikatorja (do 10 vol.%) so delci SEP kroglaste oblike, približne velikosti 1 μm in enakomerno porazdeljeni v matrici i-PP. Pri višjih vsebnostih SEP (20 vol.%) je manjših delcev modifikatorja zelo malo, delci so izrazito nepravilnih oblik, zato je njihovo velikost težko določiti. Ocenjujemo jo prav tako na 3 μm .

4 SKLEPI

Preučevali smo vpliv polimernih modifikatorjev na polipropilensko matrico. Uporabili smo več vrst in tipov stirenskih blokkopolimerov v koncentracijah do 20 vol.%. Namen dela je bil preučiti vplive različnih komercialnih stirenskih blokkopolimerov (SEP, SBS, SEBS) na predelovalne in mehanske lastnosti ter morfologijo nastalih mešanic v odvisnosti od molske mase in vsebnosti stirenskih blokov v blokkopolimeru, s poudarkom na oceni jakosti interakcij na fazni meji. Interakcije smo določili s polempiričnimi enačbami in jih primerjali s teoretičnimi izračuni. Na osnovi meritev smo prišli do naslednjih sklepov:

- Višja vsebnost modifikatorja v mešanicah i-PP/blokkopolimer se izrazi v višjih vrednostih torzijskega momenta, raztežku na meji plastičnosti in raztežku ob pretrgu, prav tako se poveša zarezna udarna žilavost. Znižanje vrednosti najdemo pri meji plastičnosti in Youngovem modulu.
- Vpliv molske mase in vsebnosti stirenskih blokov modifikatorja se na lastnostih mešanic kaže različno. Opazimo, da je pri mešanicah i-PP s SEBS za vrednosti torzijskega momenta in Youngovega modula vsebnost stirenskih blokov v modifikatorju vplivnejši dejavnik kot molska masa.
- Vrednosti interakcijskega parametra B ponazarjajo jakost interakcij, ki so v neposredni zvezi s površinsko napetostjo in posledično mešljivostjo komponent mešanice. Med vsemi preučeni mešanicami opazimo najnižjo vrednost B pri SEP, najvišjo pa pri SBS, ki kar za 10-krat presega vrednost B pri SEP. Razvrstitev blokkopolimerov po jakosti interakcij se zelo dobro ujema s teoretično določenimi vrednostmi interakcijskih parametrov²².
- Pri morfoloških raziskavah mešanic i-PP/blokkopolimer smo ugotovili, da nastanejo nemešljivi dvo-fazni sistemi. Delci modifikatorjev so enakomerno razporejeni v matrici i-PP, njihova velikost in oblika sta odvisni od vrste modifikatorja in njegove molske mase. Velikost delcev dispergirane faze pri 10 vol.% dodanega modifikatorja ocenjujemo okoli 1 μm , pri 20 vol.% modifikatorja pa do 3 μm .

5 LITERATURA

- ¹ H. S. Katz, J.V.Milewski (eds.), *Handbook of Fillers for Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York 1987
- ² H. P. Schlumpf v R. Gächter, H. Müller, P. P. Klemchuk (eds.) *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publ., 3. ed., Munich 1990, 525
- ³ R. M. Ogorkiewicz, G. W. Weidmann, *J. Mech. Eng. Sci.*, 16 (1974) 10
- ⁴ E. Martuscelli, v *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 2, J. Karger-Kocsis, Ed., Chapman and Hall, London, 1995, 95
- ⁵ E. P. Moore, v *Polypropylene Handbook*, Hanser Verlag, München, 1996
- ⁶ C. R. Lindsey, D. R. Paul, J. W. Barlow, *J.Appl.Polym.Sci.*, 1 (1981) 26

- ⁷ C. R. Dreyfuss, L. J. Fetters, D. R. Hansen, *Rubber Chem. Technol.*, 53 (1980) 728
- ⁸ H. Ishida, *Interfaces in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites*, Elsevier, New York, 1988
- ⁹ H. Ishida, G. Kumar, *Molecular Characterization of Composite Interfaces*. Plenum, New York, 1978
- ¹⁰ F. R. Jones, *Interfacial Phenomena in Composite Materials*. Butterworths, London, 1989
- ¹¹ B. Pukanszky, *New Polym. Mater.*, 3 (1992) 205
- ¹² A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J.Appl.Polym.Sci.*, 31 (1986) 535
- ¹³ A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J.Appl.Polym.Sci.*, 29 (1984) 3513
- ¹⁴ A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J.Appl.Polym.Sci.*, 29 (1984) 1079
- ¹⁵ A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J.Appl.Polym.Sci.*, 29 (1984) 1595
- ¹⁶ F. Stricker, Y. Thomann, R. Mülhaupt, *J.Appl.Polym.Sci.*, 68 (1998) 1891
- ¹⁷ B. Turcsanyi, B. Pukanszky, F. Tudos, *J.Mater.Sci.Lett.*, 7 (1988) 160
- ¹⁸ B. Pukanszky, *Composites*, 21 (1990) 255
- ¹⁹ J. E. Goodrich, R. S. Porter, *Polym.Eng.Sci.*, 7 (1967) 45
- ²⁰ L. L. Blyler, J. H. Daane, *Polym.Eng.Sci.*, 7 (1967) 178
- ²¹ B. Pukanszky, B. Turcsanyi, F. Tudos, *Effects of interfacial interaction on the tensile yield stress of polymer composites v Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*, ed. H. Ishida, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1988, 467
- ²² G. Radonjič, *J.Appl.Polym.Sci.*, 72 (1999) 291
- ²³ G. Radonjič, V. Musil, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 251 (1997) 141
- ²⁴ M. Denac, V. Musil, *Sixth European Symposium on Polymer Blends*, 16.-19. maj 1999, Mainz, Germany. Program and abstracts. Mainz. Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 1999, 67