

## Modifikacija PP/SAN mešanic

### Modification of PP/SAN Blends

Radonjič G., V. Musil, EPF Maribor

*Izotaktični polipropilen (PP) je med poliolefini eden od najpogosteje uporabljenih polimerov. Kopolimer stiren/akrilonitril ima nekatere dobre lastnosti, ki skupaj z lastnostmi PP omogočajo doseganje sinergističnih učinkov. Polimerna mešanica PP/SAN je nemešljiva in kaže določeno poslabšanje nekaterih mehanskih lastnosti, vendar pa se izboljšajo predelovalne in nekatere druge lastnosti. Na spremembe lastnosti PP/SAN mešanic lahko vplivamo tudi z dodatkom modifikatorja. Zaradi omenjenih dejstev smo se odločili za raziskave vplivov dodatka modifikatorja udarne žilavosti na mehanske lastnosti in morfologijo. Kot modifikator smo uporabili triblok kopolimer poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stiren) (SEBS). Vzorce smo pripravili v talini v Brabenderjevem gnetilniku. Plošče smo stiskali z laboratorijsko stiskalnico in jih karakterizirali s torzijsko reometrijo, merjenjem udarne žilavosti in scanning elektronsko mikroskopijo. V prispevku predstavljamo in komentiramo rezultate predelovalnih, mehanskih in morfoloških lastnosti binarnih PP/SAN in ternarnih PP/SAN/SEBS mešanic.*

*Ključne besede: polimerne mešanice, polipropilen, stiren/akrilonitril, poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stiren)*

*Properties of isotactic polypropylene (PP) can be improved with the preparation of PP blends. Polymer blend PP/SAN is immiscible and it shows a decrease in some mechanical properties but processing and some other properties can be improved. Addition of an impact modifier can also change the final properties of the PP/SAN blends. As a modifier we used poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) (SEBS) triblock copolymer. Blends were prepared in the melt in a Brabender kneading chamber, cooled and then compression-molded into sheets. We investigated the influence of the addition of SEBS on the processing properties (torque moment), mechanical properties (notched impact strength) as well as the morphological properties with scanning electron microscopy. In a paper we present and comment the results obtained from the analysis of the processing, mechanical and morphological properties of the binary PP/SAN blends and ternary PP/SAN/SEBS blends.*

*Key words: polymer blends, polypropylene, styrene/acrylonitrile, poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene)*

#### 1. Uvod

Razvoj na področju polimernih mešanic in zlitin omogoča pripravo polimernih materialov izboljšanih lastnosti v primerjavi s homopolimeri. Poleg tega je pomembno tudi dejstvo, da je za razvoj novega polimera od zamisli do plasmaja na tržišču potreben bistveno daljši čas v primerjavi z razvojem polimernih mešanic in zlitin, kar pa ni edini razlog za njihovo pripravo. Med pomembne razloge spadajo tudi širjenje lastnosti polimernih materialov ali doseganje vnaprej željenih lastnosti<sup>1</sup>.

Izotaktični polipropilen (PP) je med poliolefini eden od najpogosteje uporabljenih polimerov. Njegovo uporabo je možno razširiti tudi s pripravo mešanic z različnimi homopolimeri oziroma kopolimeri. Opravljene so bile mnoge raziskave meša-

nic PP z različnimi polimeri. Izmed stirenskih polimerov so v zadnjem času proučevali mešanice PP s polistirenom (PS)<sup>2-4</sup> in mešanice PP z akrilonitril/butadien/stirenom (ABS)<sup>5,6</sup>. Slabo pa je proučena mešanica PP s stiren/akrilonitrilom (SAN). Objavljeni so bili le rezultati nekaterih reoloških raziskav<sup>7</sup>. Polimerna mešanica PP/SAN je nemešljiva, vendar se lahko na osnovi lastnosti posameznih komponent pričakujejo nekatere izboljšane lastnosti.

Gupta in Purwar sta objavila rezultate obsežnih raziskav, opravljenih z mešanico med PP in poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stirenom) (SEBS)<sup>8-13</sup>. SEBS se je pokazal kot učinkovit modifikator žilavosti. SEBS so kot modifikator žilavosti uporabili tudi v mešanicah s PS<sup>14</sup> ali s poliamidi<sup>15,16</sup>.

Kemijska struktura SEBS nastane s selektivnim hidrogeniranjem srednjega segmenta poli(stiren-b-butadien-b-stirena). Zunanji polistirenski in srednji etilen/butilenski bloki sestavljajo

<sup>1</sup> mag. Gregor RADONJIČ, dipl. ing. kemično,  
Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor  
Razlagova 14, 62000 Maribor

jo dvofazni sistem zaradi termodinamske nekompatibilnosti obeh blokov. Ker je v komercialnih SEBS delež PS približno 30%, tvorijo polistirenski bloki področja znotraj kavčukove matrike in delujejo kot zamreževala, kar daje termoplastičnemu kavčuku trdnost in elastičnost. SEBS deluje kot koncentrador napetosti in sprejema mehansko energijo brez nadaljnje rasti makroskopskih razpok.

Na drugi strani pa se je SEBS v zadnjih letih uveljavil pri modificiranju polimernih mešanice tudi kot kompatibilizator. Kompatibilizatorji zmanjšujejo napetost na meji faz v mešanici in s tem zmanjšujejo velikost delcev dispergirane faze, kar vodi do izboljšanih mehanskih lastnosti, predvsem do večje udarne žilavosti in večjega raztezka. SEBS so kot kompatibilizator uspešno uporabili na primer v mešanici PS/PE-HD, PS/PP<sup>17</sup>, PPO/PP<sup>18</sup> ali PET/PE-HD<sup>19</sup>.

Zaradi omenjenih dejstev smo proučevali predelovalne, mehanske in morfološke lastnosti binarnih mešanice PP/SAN in ternarnih mešanice PP/SAN/SEBS. Z uporabo dveh tipov kopolimera SAN, in sicer SAN-34 z vsebnostjo akrilonitrila 34% ter SAN-24 z vsebnostjo akrilonitrila 24%, smo proučili vpliv vsebnosti akrilonitrila na lastnosti mešanice. K PP/SAN-34 in PP/SAN-24 mešanici v celotnem koncentracijskem območju smo dodali 20 masnih % SEBS in raziskali njegov vpliv na predelovalne, mehanske in morfološke lastnosti mešanice.

## 2. Eksperimentalni del

### 2.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo mešanice PP/SAN-34, PP/SAN-24, PP/SAN-34/SEBS in PP/SAN-24/SEBS so bili uporabljeni naslednji polimerni materiali:

- polipropilen Novolen 1100 LX (BASF);  $\rho=0,908 \text{ g/cm}^3$ , MFI=5 g/10min (230/2,16);
- kopolimer stiren/akrilonitril Luran 388 S (BASF); vsebnost akrilonitrila 34%,  $\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$ , MFI=5,5 g/10min (220/10);
- kopolimer stiren/akrilonitril Luran 368 R (BASF); vsebnost akrilonitrila 24%,  $\rho=1,08 \text{ g/cm}^3$ , MFI=9 g/10min (220/10);
- triblok kopolimer SEBS Kraton G 1650 (Shell Chemical Co.); razmerje stiren/kavčuk 28/72,  $\rho=0,91 \text{ g/cm}^3$ .

### 2.2 Priprava mešanice

Granulat SAN-34 in SAN-24 smo sušili 24 ur pri temperaturi 60°C. Binarne mešanice PP/SAN v celotnem koncentracijskem območju (100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100) in ternarne mešanice PP/SAN/SEBS z 20 masnimi % SEBS (masno razmerje PP in SAN je bilo enako kot pri binarnih mešanicih) smo pripravili v talini v Brabenderjevem gnetilniku pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorja 50 min<sup>-1</sup>. Vzorce smo gnetli 10 minut. Po ohlaiditvi pri sobni temperaturi smo jih zmleli v Brabenderjevem mlinu. Meljavo smo nato stisnili v plošče debeline 4 mm z laboratorijsko stiskalnico Litostroj. Temperatura grelnih plošč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja pa 20 minut. Nato smo plošče hladili na zraku do sobne temperature.

### 2.3 Metode preiskav

#### Predelovalne lastnosti

Predelovalne lastnosti smo proučevali z določevanjem torzijskega momenta mešanja v Brabenderjevem gnetilniku 50 WH iz diagramov poteka gnetenja.

#### Mehanske lastnosti

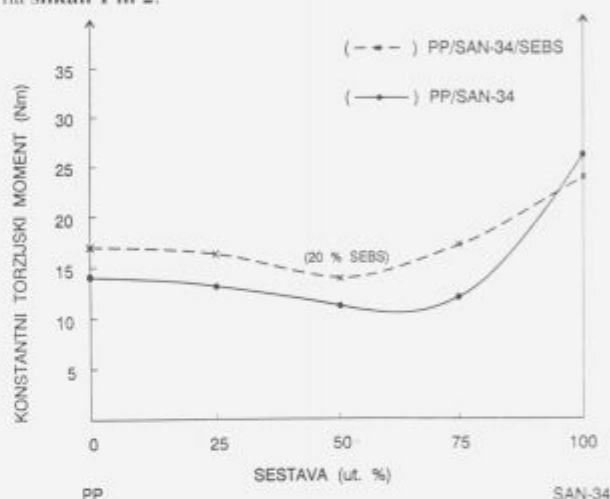
Mehanske lastnosti smo proučevali z merjenjem zrezne udarne žilavosti. Meritve smo opravili na aparatu Frank z udarnim kladivom po Charpyju pri temperaturi 23°C.

#### Morfološke lastnosti

Morfološke preiskave smo opravili s scanning elektronskim mikroskopom Jeol JSM-840 A pri povečavi 350-krat in pospeševalni hitrosti 10 kV. Vzorce smo predhodno prelomili v tekočem dušiku in prelomno površino napršili z zlatom.

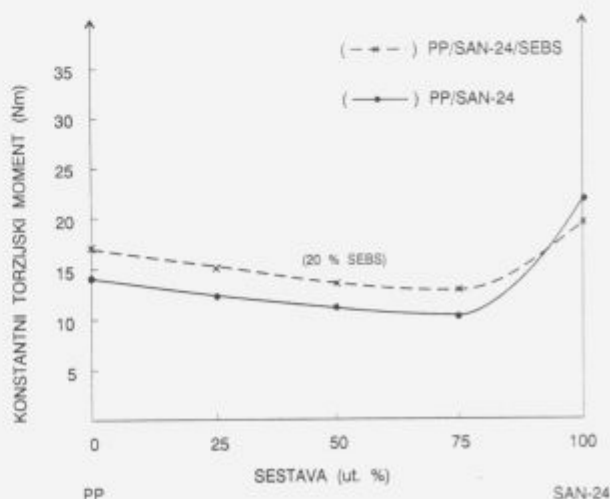
## 3. Rezultati in diskusija

Torzijski moment mešanja nam daje informacije o predelovalnih lastnostih in s tem posredno tudi o reoloških lastnostih polimerne mešanice. Ugotovimo lahko, kako dodatek drugega polimera vpliva na predelovalne lastnosti prvega, oziroma kako vpliva dodatek modifikatorja na predelovalne lastnosti binarne mešanice. Rezultati, dobljeni s torzijsko reometrijo, so prikazani na slikah 1 in 2.



Slika 1: Konstantni torzijski moment mešanice PP/SAN-34 in PP/SAN-34/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 1: Steady state torque of PP/SAN-34 and PP/SAN-34/SEBS blends as a function of composition



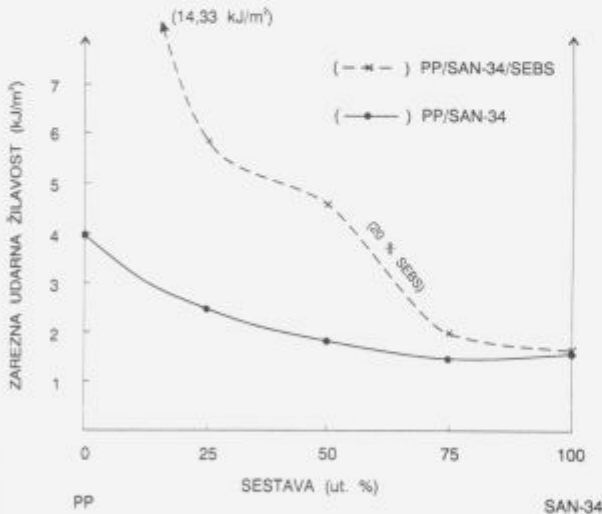
Slika 2: Konstantni torzijski moment mešanice PP/SAN-24 in PP/SAN-24/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 2: Steady state torque of PP/SAN-24 and PP/SAN-24/SEBS blends as a function of composition

Pri vseh sestavah je opazen minimum konstantnega torzijskega momenta in sicer je le-ta pomaknjen proti sestavam z večjo vsebnostjo SAN. Konstantni torzijski moment binarnih mešanic PP/SAN-34 in PP/SAN-24 se enakomerno zmanjšuje do sestav z večjo vsebnostjo SAN in doseže najvišjo vrednost v primeru čistega SAN. Čisti SAN-34 ima višji konstantni torzijski moment kot SAN-24 oziroma mešanice s SAN-34 višji konstantni torzijski moment kot mešanice s SAN-24. Vzrok je višja vsebnost akrilonitrila, kar verjetno pogojuje večje intramolekularne interakcije. Dodatek SAN-34 in SAN-24 k PP izboljša predelovalne lastnosti PP (učinek drsnega sredstva) v primeru, ko je kontinuirna faza PP. Ti rezultati so v skladu z rezultati reoloških meritev, ki so jih izvedli Gupta in sodelavci<sup>7</sup>. Konstantni torzijski moment prične ponovno naraščati v primerih, ko je kontinuirna faza SAN. Očitno gre tudi v tem primeru za učinek drsnega sredstva, saj je torzijski moment še vedno dosti nižji kot za čisti SAN.

Dodatek 20 masnih odstotkov SEBS povzroči poslabšanje predelovalnih lastnosti, kar je pričakovano. Vendar pa ostaja oblika krivulj konstantnega torzijskega momenta v odvisnosti od sestave zelo podobna za binarne in ternarne mešanice. Zanimivo pa je, da SEBS kljub svoji elastomerni naravi nekoliko izboljša predelovalne lastnosti čistega SAN. Naklon krivulje je bolj strm za binarne mešanice (brez SEBS), vendar je tudi razlika med konstantnim torzijskim momentom čistega PP in čistega SAN mnogo večja kot je razlika med konstantnim torzijskim momentom mešanic PP/SEBS in SAN/SEBS.

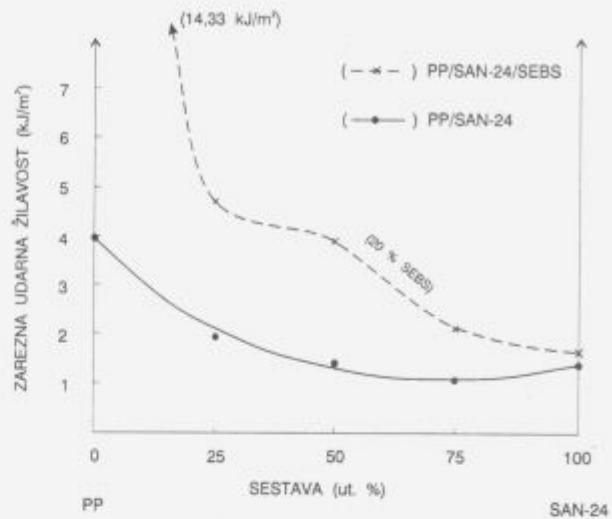
Zarezna udarna žilavost je takšna mehanska lastnost, kjer se vpliv modifikatorja žilavosti ali kompatibilizatorja lahko očitno pokaže. Zarezna udarna žilavost v odvisnosti od sestave polimernih mešanic in od dodatka modifikatorja SEBS je prikazana na slikah 3 in 4.



Slika 3: Zarezna udarna žilavost mešanice PP/SAN-34 in PP/SAN-34/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 3: Notched impact strength of PP/SAN-34 and PP/SAN-34/SEBS blends as a function of composition

Mešanice PP s krhkim SAN so nemešljive s slabo medfazno adhezijo, kar se odraža tudi pri zarezni udarni žilavosti, katere vrednost se s povečevanjem vsebnosti SAN dokaj enakomerno zmanjšuje. SAN-34 ima zaradi višje vsebnosti akrilonitrila boljše mehanske lastnosti v primerjavi s SAN-24, kar pogojuje nekoliko višje vrednosti zarezne udarne žilavosti tudi za mešanice, ki vsebujejo SAN-34 v primerjavi s tistimi, ki vsebujejo SAN-24. Dodatek SEBS (20 masnih %) k binarnim mešanicam

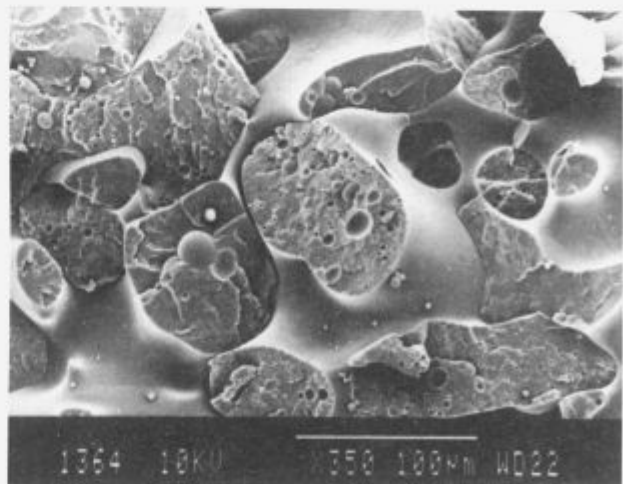


Slika 4: Zarezna udarna žilavost mešanice PP/SAN-24 in PP/SAN-24/SEBS v odvisnosti od sestave

Figure 4: Notched impact strength of PP/SAN-24 and PP/SAN-24/SEBS blends as a function of composition

PP/SAN-34 in PP/SAN-24 poveča vrednost zarezne udarne žilavosti predvsem tam, kjer je PP kontinuirna faza. SEBS se namreč enakomerno porazdeli v PP matriki, s katero sicer tvori nekompatibilno mešanico<sup>30</sup>, vendar se kljub temu lahko pričakuje določena stopnja medfazne adhezije etilen/butilenskih segmentov SEBS in PP<sup>8</sup>. SEBS deluje kot modifikator žilavosti za PP in ta učinek je seveda bolj izrazit pri mešanicah z višjo vsebnostjo PP.

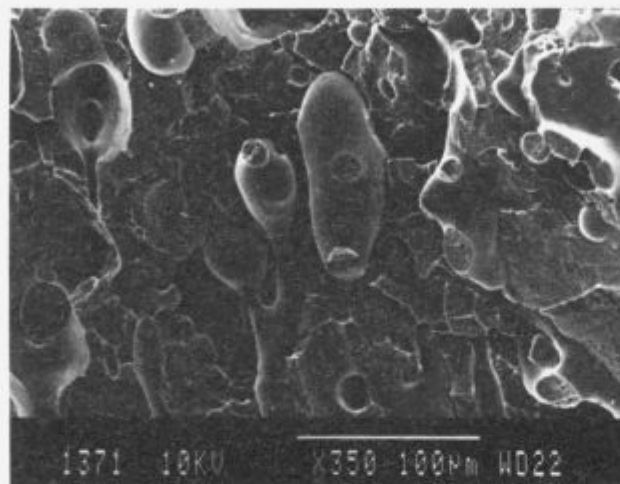
Potrditev takšnih razmišljanj nam da morfološka preiskava. Proučevanje morfologije mešanice PP/SAN-34 in PP/SAN-24 pokaže popolno nemešljivost v celotnem koncentracijskem območju in to z ali brez dodatka SEBS. Zanimivo morfološko imajo mešanice z isto vsebnostjo PP in SAN. Morfologija binarne mešanice PP/SAN-34 sestave 50/50, prikazane na sliki 5, nam razkrije prepletenost obeh faz, kar še najbolj spominja na t.i. kokontinuirno morfološko. V obeh fazah pa so dodatno razporejeni delci druge faze. Raziskave mešanice polipropilena in



Slika 5: Scanning elektronski posnetek morfološke strukture mešanice sestave 50/50

Figure 5: Scanning electron micrograph of blend PP/SAN-34 50/50

polikarbonata, ki sta jih opravila Favis in Chalifoux<sup>21</sup>, so pokazale podobno morfologijo, t. i. morfologijo kapljastega kompozita (composite droplet). Enako morfologijo ima tudi mešanica PP/SAN-24 50/50. Dodatek 20 masnih % SEBS k binarnim mešanicam sestave 50/50 povzroči disperzijo delcev SAN v kompleksne oblike, kar prikazuje **slika 6**. V primerih, ko je ena od faz kontinuirna, je morfologija takšnih mešanic podobna. Delci različnih velikosti dispergirane faze so enakomerno porazdeljeni po matriki, medfazna adhezija je šibka.



**Slika 6:** Scanning elektronski posnetek morfologije PP/SAN-34/SEBS mešanice sestave 40/40/20

**Figure 6:** Scanning electron micrograph of blend PP/SAN-34/SEBS 40/40/20

#### 4. Zaključki

Proučevanje mešanic PP/SAN-34 in PP/SAN-24 je potrdilo pričakovanja o izboljšanju predelovalnih lastnosti takšnih mešanic glede na čiste komponente in poslabšanje vrednosti zarezne udarne žilavosti s poveševanjem vsebnosti SAN v mešanici. Z dodatkom SEBS se poslabšajo predelovalne last-

nosti mešanic zaradi njegove strukture. Zanimivo je znižanje vrednosti konstantnega torzijskega momenta ob dodatku SEBS k čistima SAN-34 in SAN-24. Dodatek triblok kopolimera SEBS izboljša zarezno udarno žilavost v mešanicah, kjer je PP kontinuirna faza.

V nadaljevanju raziskav bo potrebno povečati medfazno adhezijo v nemešljivih mešanicah PP in SAN ter doseči zmanjšanje velikosti delcev dispergirane faze, kar lahko vodi k izboljšanim mehanskim lastnostim.

#### 5. Literatura

- <sup>1</sup> V. Musil: *Polimeri* 13, 1992, 51
- <sup>2</sup> A. Cohen, J. R. Schroeder: *J. Rheol.* 34, 5, 1990, 685
- <sup>3</sup> U. Sundararaj, C. W. Macosko: *Polym. Eng. Sci.* 32, 24, 1992, 1814
- <sup>4</sup> O. O. Santana, A. J. Müller: *Polym. Bulletin* 32, 4, 1994, 471
- <sup>5</sup> A. K. Gupta, A. K. Jain, S. N. Maiti: *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 1989, 1699
- <sup>6</sup> A. K. Gupta, A. K. Jain, B. K. Ratnam, S. N. Maiti: *J. Appl. Polym. Sci.* 39, 1990, 515
- <sup>7</sup> S. N. Maiti, V. Agarwal, A. K. Gupta: *J. Appl. Polym. Sci.* 43, 1991, 1891
- <sup>8</sup> A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1984, 1079
- <sup>9</sup> A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1984, 1595
- <sup>10</sup> A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1984, 3513
- <sup>11</sup> A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 1984, 1777
- <sup>12</sup> A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 1984, 1799
- <sup>13</sup> A. K. Gupta, S. N. Purwar: *J. Appl. Polym. Sci.* 31, 1984, 535
- <sup>14</sup> A. F. Yee, J. Diamant: *Polym. Prepr., Am Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 19, 1, 1978, 92
- <sup>15</sup> C. Boman: *Blends of Engineering Plastics with Styrenic Block Copolymers*, Proceedings of 3rd European Symposium on Polymer Blends, Cambridge, 1990
- <sup>16</sup> A. J. Oshinski, H. Keskkula, D. R. Paul: *Polym. Prepr., ACS*, 1991, 153
- <sup>17</sup> D. R. Paul: *Compatibilization of Polymer Blends by Styrene/Hydrogenated Butadiene Block Copolymers*, Thermoplastic Elastomers, Ch. 12/6, Ed. by N.R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1987
- <sup>18</sup> M. K. Akkapeddi, B. VanBuskirk: *Adv. Polym. Techn.* 11, 1992, 263
- <sup>19</sup> I. Chen, C. Shiah: *Toughening of PET/HDPE Polyblends from Recycled Beverage Bottles*, ANTEC 89-47th Annual Technical Conference of SPE, Published by Soc. of Plastic Engineers, Brookfield Center, 1989, 1802
- <sup>20</sup> G. Radonjič, V. Musil: prispevek v pripravi