

Kompatibilizacija polipropilenskih mešanic

Compatibilization of Polypropylene Blends

G. Radonjič¹, V. Musil, Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Kompatibilizacija je učinkovita metoda modificiranja nemešljivih polimernih mešanic. Z dodatkom majhnih količin izbranega blokkopolimera lahko dobimo polimerne zlitine s stabilno morfologijo in dobro medfazno adhezijo, kar omogoča bistveno izboljšavo nekaterih fizikalnih lastnosti. V prispevku predstavljamo rezultate raziskav kompatibilizacije mešanice polipropilena (PP) s polistirenom (PS). Kot kompatibilizatorja smo uporabili stirenska blokkopolimera in proučevali njun vpliv na morfologijo in mehanske lastnosti PP/PS mešanic.

Ključne besede: polimerne mešanice, kompatibilizacija, polipropilen, polistiren, stirenski blokkopolimeri

Compatibilization is very effective method for modification of immiscible polymer blends. Addition of small quantities of chosen block copolymer can stabilize morphology and enables good interfacial adhesion of immiscible phases what results in significant improvements in some physical properties of such polymer alloys. In the present paper the influence of styrenic block copolymers as compatibilizers on the morphology and mechanical properties of immiscible polypropylene/polystyrene blends is discussed.

Key words: polymer blends, compatibilization, polypropylene, polystyrene, styrenic block copolymers

1 Uvod

Polimerne mešanice predstavljajo znaten delež v proizvodnji različnih polimernih materialov¹. Razlogi za vse večjo uporabo polimernih mešanic so, na eni strani, ekonomski, po drugi strani pa lahko s primerno kombinacijo različnih polimerov dobimo materiale s povsem specifičnimi in izboljšanimi lastnostmi.

Fizikalne lastnosti polimernih mešanic niso odvisne le od lastnosti posameznih sestavin, temveč tudi od morfologije in medfazne adhezije. Večina polimernih parov je zaradi velike napetosti na meji faz med sestavinami mešanice v talini s termodinamskega vidika nemešljivih². To vodi do nestabilne in nekontrolirane fazne morfologije in slabe medfazne adhezije v trdnem stanju, kar pogojuje slabe mehanske lastnosti. Takšne nemešljive polimerne mešanice je možno modificirati z različnimi metodami kompatibilizacije. Kompatibilizacija, v širšem pomenu, pomeni katerikoli fizikalni ali kemijski proces, ki stabilizira (preprečuje ločevanje) polimerne mešanice³. Med kompatibilizacijske metode prištevamo kokristalizacijo, zamreževanje disperzne faze, dodatek kotopila, uporabo vi-sokega striga, vpliv specifičnih interakcij, IPN tehnologijo⁴. V ožjem pomenu besede se pojem kompatibilizacija nanaša predvsem na dodatek različnih blokkopolimerov in na t.i. reakcijsko kompatibilizacijo. Velika večina znanstvenih objav s področja kompatibilizacije polimernih mešanic se nanaša prav na ti dve metodi^{2,5-7}.

Primerno izbran kompatibilizator se locira na fazni meji nemešljivih faz in tvori tam medsoj. To povzroči zmanjšanje medfazne napetosti, kar vodi do nastanka izredno fine disperzije ene faze v drugi. Poleg tega se bistveno izboljša adhezija med fazama. Tako nastala disperzija je tudi bolj stabilizirana proti koalescenci. Taki učinki lahko povzročijo znatno izboljšanje mehanskih lastnosti tako modificiranih nemešljivih mešanic. Kompatibilizatorje lahko dodajamo posebej ali pa nastajajo "in situ" med mešanjem polimerov⁸. V zadnjem primeru ima kompatibilizator vsaj en blok po kemijski sestavi identičen z eno od faz, kar omogoča učinkovito lociranje na fazni meji.

V prispevku omenjamo nekatere primere kompatibilizacije polipropilenskih (PP) mešanic in predstavljamo rezultate proučevanja kompatibilizacije mešanice PP s polistirenom (PS). Proučevali smo dodatek stirenskih blokkopolimerov na morfologijo in mehanske lastnosti PP/PS mešanic.

2 Kompatibilizirane polipropilenske mešanice

Razen uporabe v obliki homopolimera ali kopolimerov je možno razširiti izbiro materialov na podlagi PP tudi s pripravo mešanic z različnimi polimeri ali kopolimeri, kakor tudi s kompoziti^{9,10}. Vendar pa so zaradi nepolarnosti PP verig interakcije v mešanicah z drugimi plastomeri šibke, kar se odraža predvsem v poslabšanju mehanskih lastnosti.

Kompatibilizacija PP mešanic v ožjem smislu temelji na dodajanju različnih blokkopolimerov ali na funkcionalizaciji PP verig in s tem možnostjo nastajanja blokkopolimerov med kompaundiranjem. V zadnjih letih potekajo intenzivne raziska-

¹ Mag. Gregor RADONJIČ, dipl.inž.kem.tehn.
Inštitut za tehnologijo,
Ekonomsko-poslovna fakulteta Maribor
2000 Maribor, Razlagova 14

ve kompatibilizacije mešanice PP s poliamidi¹¹⁻¹³. Kot kompatibilizatorji za ta sistem so posebno primerni z malein anhidridom funkcionalizirani PP ali stirenski triblokkopolimeri. Takšne kompatibilizirane polimerne mešanice imajo izrazito izboljšano zarezno udarno žilavost glede na čiste komponente in jih je moč dobiti v komercialni obliki. Z reakcijsko kompatibilizacijo so sicer krhkim mešanicam PP s polietilenom (PE) uspeli povečati vrednost udarne žilavosti za 54% brez bistvenega poslabšanja nateznega modula elastičnosti¹⁴. V prihodnosti je pričakovati več raziskav kompatibilizacije mešanic PP in tekočih polimernih kristalov¹⁵.

Zanimive rezultate lahko pričakujemo v mešanicah PP z amorfniimi polimeri, na primer s PS. Kombinacija razteznega, relativno žilavega PP in krhkega, vendar togega PS predstavlja možnost izboljšanja mehanskih in predelovalnih lastnosti glede na homopolimere, kakor tudi povečanje kemijske obstojnosti. Podobno velja za mešanico PE s PS¹⁶, ki pa je v primerjavi s PP/PS mešanico bolj raziskana^{5,17}. Vendar je takšne izboljšane lastnosti možno doseči le z učinkovito modifikacijo medfazne površine nemešljive PP/PS mešanice. Kombinacija duktilni/krhki polimer lahko privede do sinergističnih učinkov in izboljšanih mehanskih lastnosti, kot na primer v primeru mešanice poliamida s stiren/akrilonitrilom ali polikarbonata s poli(metil-metakrilatom)¹⁸.

Raziskave PP/PS mešanic so bile usmerjene predvsem v proučevanje njihovih termičnih lastnosti, saj predstavlja ta sistem idealni primer za študij vpliva amorfnih komponente na kristalizacijo delno kristalnega polimera^{19,20}. Malo je objav s področja kompatibilizacije PP/PS mešanic in vpliva vrste in količine kompatibilizatorja na morfologijo in mehanske lastnosti. Raziskava, ki jo je opravil Bartlett s sodelavci²¹, je pokazala povečanje udarne žilavosti in bistveno povečanje raztezka pri pretrgu ob hkratnem znižanju natezne trdnosti ter nateznega modula elastičnosti. Vendar uporabljena količina poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stirena) (SEBS) kot kompatibilizatorja (20 m.-%) najverjetneje že vključuje učinek modifikacije udarne žilavosti s kavčuki²². Podobno velja za rezultate Okamota in sodelavcev, ki so uporabili kot kompatibilizatorje etilen/propilenski in stirenski kavčuk ter kombinacijo obeh²³. Omeniti velja še študij morfoloških²⁴, reoloških in predelovalnih lastnosti binarnih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic²⁵. V obeh primerih so kot kompatibilizator uporabili kopolimer PP in PS. Dodatek 5 m.-% SEBS k mešanici PP/PS z enakimi masnimi deleži PP in PS, je povzročil trikratno povečanje udarne žilavosti glede na nekompatibilizirano mešanico. Ta se je po vrednosti približala PS s povečano udarno žilavostjo (PS-HI)²⁶.

V raziskavah smo se odločili za uporabo komercialnih stirenskih blokkopolimerov kot kompatibilizatorjev za PP/PS mešanice z različnimi masnimi deleži sestavin. Uporabljeni blokkopolimeri imajo polistirenske segmente, ki so po kemijski sestavi identični homopolimeru PS in etilen/propilenske oziroma butadienske segmente, pri katerih se lahko pričakuje določena kompatibilnost s PP^{5,9,27}. Takšna sestava blokkopolimerov lahko vodi do dobrih kompatibilizacijskih učinkov.

3 Eksperimentalni del

3.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo binarnih in ternarnih (kompatibiliziranih) PP/PS mešanic smo uporabili naslednje materiale:

- polipropilen Daplen BM 55 (ÖMV); MFI=0,4g/10min;

- polistiren PS-GP 678E (DOKI); $\rho=1,05\text{g/cm}^3$, MFI=11g/10min;
- blokkopolimer poli(stiren-b-etilen-co-propilen)(SEP) Kraton GX-1701; razmerje stiren/kavčuk 37/63, $\rho=0,92\text{g/cm}^3$;
- blokkopolimer poli(stiren-b-butadien-b-stiren)(SBS) Kraton D-1102 CS, razmerje stiren/kavčuk 29/71, $\rho=0,94\text{g/cm}^3$.

3.2 Priprava mešanic

Binarne mešanice PP/PS s sestavami 80/20 in 60/40 ter ternarne mešanice PP/PS/SEP in PP/PS/SBS s 5 m.-% kompatibilizatorja (masno razmerje PP in PS je bilo enako kot pri binarnih mešanicah) smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorja 50min⁻¹. Vzorce smo gnetli 10 min. Po ohladitvi na sobno temperaturo smo jih zmelili v Brabenderjevem mlinu. Meljavo smo nato stisnili v plošče debeline 4mm z laboratorijsko stiskalnico. Temperatura grelnih plošč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja 20 min. Nato smo plošče hladili na zraku do sobne temperature.

3.3 Metode preiskav

Morfološke lastnosti

Morfološke preiskave smo opravili z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) Jeol JSM-840 A pri povečavi 1000-krat in pospeševalni hitrosti 10kV. Vzorce smo predhodno prelomili v tekočem dušiku in prelomno površino napršili z zlatom.

Mehanske lastnosti

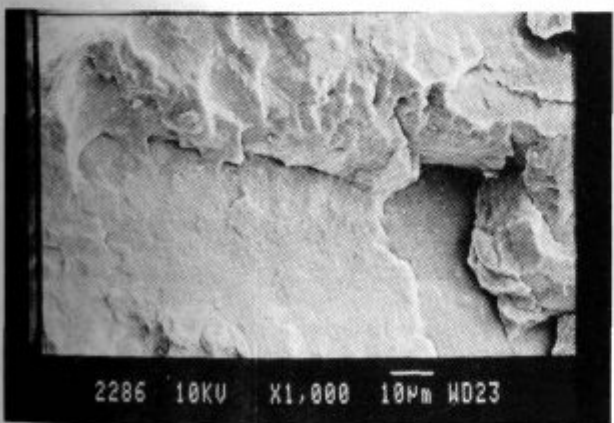
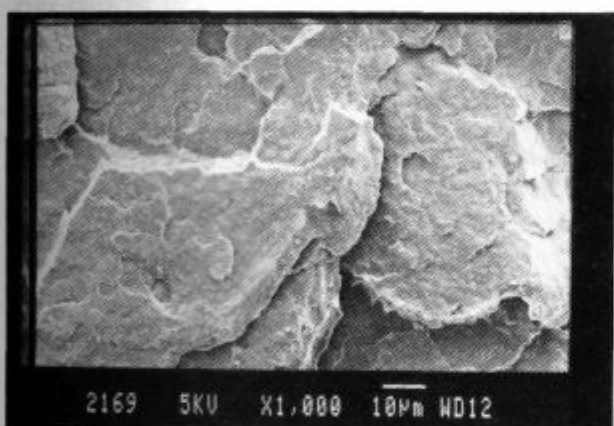
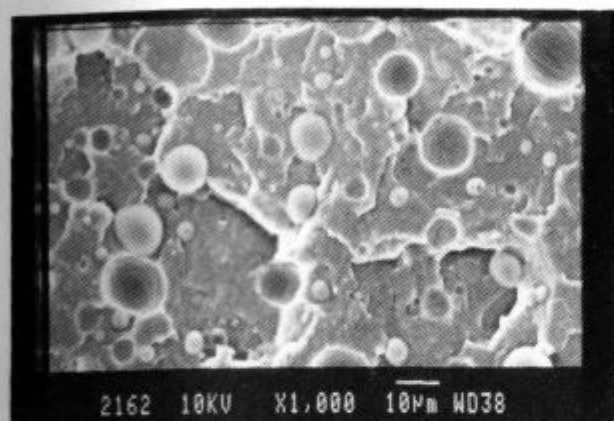
Mehanske lastnosti smo proučevali z merjenjem zarezne udarne žilavosti. Meritve smo opravili na aparatu Frank z udarnim kladivom po Charpyju pri temperaturi 23°C (DIN 53453).

4 Rezultati in diskusija

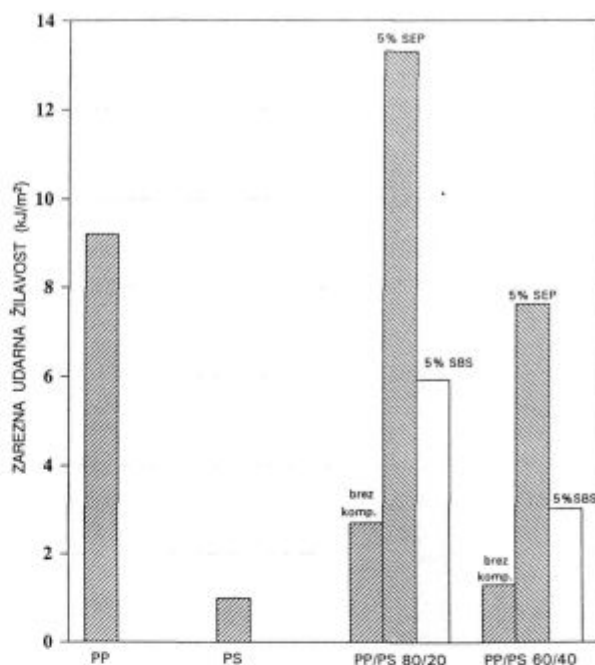
Morfologija nekompatibiliziranih mešanic PP/PS je značilna za nemešljive polimerne pare s sferičnimi dispergiranimi delci PS in šibko medfazno adhezijo (slika 1a). Vidna je tudi precejšnja polidisperznost delcev, kar je med drugim tudi posledica koalescence. To velja za sestavo z masnim razmerjem 80/20 kot tudi za sestavo z masnim razmerjem 60/40. Že relativno majhen dodatek SEP (5 m.-%) bistveno spremeni morfologijo PP/PS mešanice. Premer delcev dispergirane PS se zmanjša pod 1 μm in delci so približno enakih velikosti (slika 1b). Podoben učinek zmanjšanja velikosti delcev dispergirane PS je opazen tudi pri dodatku SBS (slika 1c). Vendar so v tem primeru delci PS večjega premera kot v primeru dodatka enake količine SEP. Tudi medfazne adhezije je slabša. Eden od razlogov je najverjetneje manjša kompatibilnost butadienskih segmentov SBS s PP v primerjavi z etilen/propilenskiimi segmenti SEP. Na učinkovitost kompatibilizatorjev pa lahko v veliki meri vpliva tudi njihova molska masa oziroma molska masa posameznih blokov^{2,5}.

Morfologija polimernih mešanic ima ključno vlogo pri njihovih mehanskih lastnostih. Na sliki 2 prikazujemo primerjavo vrednosti zareznih udarnih žilavosti nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic. Prikazani sta tudi vrednosti za čisti PP in PS. Zaradi slabe medfazne adhezije so binarne mešanice PP/PS zelo krhke. Dodatek 5 m.-% SEP bistveno

izboljša zarezno udarno žilavost PP/PS mešanice. Še posebej je ta učinek očiten pri sestavi z masnim razmerjem 80/20, kar je razumljivo, saj le-ta vsebuje manj krhkega PS. Večja medfazna površina delcev dispergirane faze in boljša medsojna adhezija omogočata izboljššan prenos napetosti v materialu. Zaradi manjše kompatibilnosti segmentov je takšen učinek manj očiten ob dodatku SBS. Zanimivo je, da je vrednost zrezne udarne žilavosti v primeru mešanice PP/PS 80/20 kompatibilizirane s SEP po absolutni vrednosti sicer višja kot v primeru, ko je masno razmerje med PP in PS 60/40, vendar ima slednja višje procentualno izboljšanje glede na nekompatibilizirano PP/PS mešanico.



Slika 1: SEM posnetki morfologij mešanice PP/PS 80/20: (a) brez kompatibilizatorja, (b) s 5 m.-% SEP, (c) s 5 m.-% SBS
Figure 1: Scanning electron micrographs of blend PP/PS 80/20; (a) no compatibilizer, (b) with 5wt.-% SEP, (c) with 5wt.-% SBS



Slika 2: Zarezna udarna žilavost homopolimerov, nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešaníc

Figure 2: Notched impact strength of homopolymers, noncompatibilized and compatibilized PP/PS blends

4 Sklepi

Kompatibilizacija nemešljivih polimernih PP/PS mešaníc s stirenskimi triblok kopolimeri omogoča proizvodnjo materialov z bistveno izboljšano zarezno udarno žilavostjo glede na binarne mešanice in na čiste komponente (v primeru višje vsebnosti PP). Razlog za to je učinkovanje blokkopolimerov na fazni meji nemešljive mešanice. Kompatibilizator zniža napetost na fazni meji, kar povzroči zmanjšanje delcev dispergirane faze ob hkratnem izboljšanju medfazne adhezije. Še posebej učinkovit je triblok kopolimer poli(stiren-b-etilen-co-propilen) (SEP).

Na učinkovitost blokkopolimerov kot kompatibilizatorjev binarnih polimernih mešaníc vpliva več dejavnikov, najpomembnejši so vsekakor kemijska sestava sestavin polimerne mešanice in njuno masno razmerje, tip kompatibilizatorja, molska masa kompatibilizatorja, molske mase posameznih blokov kopolimera itn. Študij teh dejavnikov omogoča proizvesti materiale z optimalnim profilom lastnosti.

5 Literatura

- L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1990, 1
- D. R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Vol.1, Academic Press Inc., New York, 1978
- L. A. Utracki, *Intern. Polym. Proc.*, 2, 1987, 1
- vir pod 1, str. 124
- R. Fayt, R. Jerome, P.Teyssié, *Interface Modification in Polymer Blends*, v *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, Ch. 2, ACS Symposium Series, Washington DC, 1989
- M. Xanthos, S. S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1991, 929
- N. C. Liu, W. E. Baker, *Adv. Polym. Techn.*, 11, 1992, 249
- J. G. Bonner, P. S. Hope, *Compatibilization and Reactive Blending*, v *Polymer Blends and Alloys*, Ed. by M. J. Folkes, P. S. Hope, Blackie Academic Prof., London etc., 1993, 46

- ⁹ J. Karger-Kocsis, *Polypropylene-Structure, Blends and Composites*, Vol.2, Chapman and Hall, London etc., 1994
- ¹⁰ V. Musil, G. Radonjič, Polimerne mešanice na podlagi polipropilena, *Zbornik referatov s posvetovanja PLAGKEM'95*, Maribor, april, 1995, II-5/1-7
- ¹¹ R. Mülhaupt, J. Rösch, *Kunststoffe*, 84, 1994, 1153
- ¹² J. Rösch, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 14, 1993, 503
- ¹³ R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppala, O. T. Ikkala, I. T. Reima, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1994, 395
- ¹⁴ P. Cheung, D. Suwanda, S. T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1990, 1063
- ¹⁵ A. Datta, H. H. Chen, D. G. Baird, *Polymer*, 34, 1993, 759
- ¹⁶ H. Hönl, *Kunststoffe*, 80, 1990, 706
- ¹⁷ D. Heikens, N. Hoen, W. Barentsen, P. Piet, H. Ladan, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 62, 1978, 309
- ¹⁸ J. C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai, T. Inoue, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 26, 1988, 807
- ¹⁹ M. Mucha, *Coll. Polym. Sci.*, 264, 1986, 859
- ²⁰ O. O. Santana, A. J. Müller, *Polym. Bull.*, 32, 1994, 471
- ²¹ D. W. Bartlett, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Modern Plastics*, December, 60, 1981
- ²² Vir pod 2, Vol.2, Ch.13, 63
- ²³ K. T. Okamoto, A. J. Denicola, M. C. T. Huang, M. VanCleveubergen, *SPE ANTEC'93*, 2103, 1993
- ²⁴ L. DelGuidice, R. E. Cohen, G. Attalla, F. Bertinotti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1985, 4305
- ²⁵ M. C. T. Huang, C. H. Wei-Berk, D. Done, *SPE ANTEC'93*, 700, 1993
- ²⁶ T. Appleby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo, C. Stavropoulos, *Polym. Bull.*, 32, 1994, 479
- ²⁷ A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1984, 1079