

MORFOLOGIJA MEŠANIC PP/PS, KOMPATIBILIZIRANIH Z BLOKKOPOLIMEROM SBS

MORPHOLOGY OF PP/PS BLENDS COMPATIBILIZED WITH SBS BLOCK COPOLYMER

GREGOR RADONJI¹, V. MUSIL¹, I. MITIĆ²

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

²Institut Ruđer Boškovič, Zagreb, Hrvatska

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Nemešljivi polimerni mešanici polipropilena (PP) in polistirena (PS) smo dodajali blokkopolimer poli(stiren-b-butadien-b-stiren) (SBS) kot kompatibilizator. S presevno elektronsko mikroskopijo (TEM) in širokokotno rentgensko difrakcijo (WAXD) smo preučevali morfologijo binarnih mešanic PP/PS in PP/SBS ter ternarnih mešanic PP/PS/SBS. TEM-analiza je pokazala, da so v matični fazi PP dispergirani agregirani delci PS, ki jih obdaja SBS. SBS istočasno povezuje matično in dispergirano fazo. Z WAXD analizo je bilo ugotovljeno, da poleg tega dodatek SBS k homopolimeru PP in mešanici PP/PS sistematično spreminja stopnjo kristalinitve in velikost ter orientacijo kristalinitov PP, kar kaže na nedvomni vpliv SBS na kristalizacijo PP.

Ključne besede: kompatibilizacija, morfologija, mešanice polimerov, polipropilen, polistiren, poli(stiren-b-butadien-b-stiren)

Morphological properties of immiscible blends of polypropylene (PP) and polystyrene (PS) with poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS) block copolymer as a compatibilizer were studied by transmission electron microscopy (TEM) and wide angle X-ray diffraction (WAXD). TEM analysis revealed that in PP matrix dispersed aggregated PS particles are joined together with SBS shells. SBS also improves the adhesion between matrix and dispersed phase. Addition of SBS to pure PP, or to PP/PS blends, changes degree of crystallinity, crystallite size and orientation systematically, indicating an obvious influence of SBS on PP crystallization behavior.

Key words: compatibilization, morphology, polymer blends, polypropylene, polystyrene, poly(styrene-b-butadiene-b-styrene)

1 UVOD

Polimerne mešanice na osnovi izotaktičnega polipropilena (iPP) predstavljajo intenzivno področje raziskav novih polimernih materialov^{1,2}. Ker je PP nemešljiv z veliko vrstami drugih polimerov, lahko proizvedemo mešanice PP z izboljšanimi lastnostmi največkrat le z modifikacijo medfaznih površin nemešljivih polimerov. To pomeni, da s kontrolo morfologije vplivamo na lastnosti takšnih polimernih mešanic. Stabilizacija morfologije nemešljive polimerne mešanice z različnimi fizikalnimi ali kemijskimi metodami definiramo kot kompatibilizacijo³. Blokkopolimeri so se pokazali kot učinkoviti medfazni modifikatorji in stabilizatorji nemešljivih polimernih mešanic³⁻⁵. Osnovne vidike medfaznega delovanja blokkopolimerov in vrste kompatibilizacijskih metod smo opisali v prejšnjih prispevkih⁶.

V predhodnih raziskavah^{7,8} smo preučevali kompatibilizacijske učinke poli(stiren-b-butadien-b-stirena) (SBS) na mehanske lastnosti nemešljive mešanice PP in polistirena (PS) v različnih masnih razmerjih. Ugotovili smo, da se pri binarnih mešanicah PP/PS z večanjem vsebnosti PS v matici PP zniža zarezna udarna čilavost, meja plastičnosti in raztezek na meji plastičnosti. Če nemešljivo mešanico PP/PS kompatibiliziramo s SBS, se zarezna udarna čilavost in raztezek na meji plastičnosti povečata, hkrati pa se zniža Youngov modul in meja plastičnosti. Spremembe mehanskih lastnosti so posledica spremenjene morfologije in boljše ad-

hezije med fazama PP in PS, kar omogoča kontinuirani prenos napetosti v materialu.

Če sestavlja mešanico polimerov tudi delno kristalinični termoplast (kot npr. iPP), se ob dodatku drugih polimerov spremeni njegova kristalna struktura, kar ima za posledico spremembo fizikalnih (predvsem mehanskih) lastnosti^{2,9,10}. Nadmolekulska struktura iPP je zelo kompleksna in odvisna predvsem od molekulske strukture, terminologije predzgodovine in pogojev kristalizacije (hitrosti ohlajevanja taline, vrste dodanega nukleacijskega sredstva).

Namen prispevka je preučiti medfazno delovanje SBS v nemešljivi mešanici PP/PS in posledičen vpliv SBS na spremembe nadmolekulske strukture PP.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Uporabljeni materiali

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

- polipropilen Novolen 1100L (BASF); $MFI_{230/2.16} = 6$ g/10min
- polistiren PS GP 678E (DOKI); $MFI_{200/5} = 11$ g/10min
- poli(stiren-b-butadien-b-stiren) Kraton D-1102 CS (Shell Chem. Co.), masno razmerje polistiren/polibutadien 29/71, $MFI_{200/5} = 6,6$ g/10min.

2.2 Priprava vzorcev

Binarno me[{]anico PP/PS z masnim razmerjem 70/30, binarne me[{]anice PP/SBS z masnim razmerjem 97,5/2,5; 95/5; 90/10 in ternarne me[{]anice PP/PS/SBS z 2,5, 5 ter 10 masnimi dele' i v odstotkih kompatibilizatorja ob nespremenjenem masnem razmerju PP/PS 70/30 smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorja 50 min⁻¹. Vzorce smo gnetli 6 min. Talino smo nato stisnili v plo[{]-e debeline 1 mm z laboratorijsko hidravli-no stiskalnico. Temperatura grelnih plo[{]- je bila 220°C, tlak 100 bar, -as stiskanja 10 min. Plo[{]-e smo hladili na zraku do sobne temperature.

2.3 Metode preiskav

Presevna elektronska mikroskopija (TEM)

Vzorci debeline pribli'no 70 nm smo pripravili iz oblikovanih plo[{]- z mikrotomiranjem pri sobni temperaturi. Pred mikrotomiranjem smo jih najprej kontrastno obarvali z izpostavljanjem param OsO₄. Pri tem so se polibutadienski segmenti SBS obarvali -rno zaradi reakcije z OsO₄. Nato smo vzorce izpostavili {e param raztopine RuO₄ zaradi dodatnega kontrastiranja in utrditve. Presevno elektronsko mikroskopijo (TEM) smo opravili z mikroskopom Phillips 3000 pri pospe{evalni hitrosti 80 kV.

{irokokotna rentgenska difrakcija (WAXD)

Vzorci smo posneli z refleksijsko difraktometrijsko tehniko v difrakcijskem kotnem podro-ju $2\theta = 4-50^\circ$ na Phillipsovi napravi PW1050 z monokromatiziranim CuK _{α} sevanjem ob rotaciji vzorca (zaradi prepre-itve efekta preferirane orientacije). Stopnjo kristalini-nosti (w_c) smo izra-unali s pomo-jo Hermans-Weidingerjeve metode¹¹, velikost kristalitov (L_{110}) s pomo-jo Scherrerjeve formule¹² (po korekciji instrumentalne raz{iritve profila z 111 refleksom germanija), orientacijska parametra A_{110} in C pa s formulami, ki so jih predlagali Trotignon et al.¹³ in Zipper et al.¹⁴.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

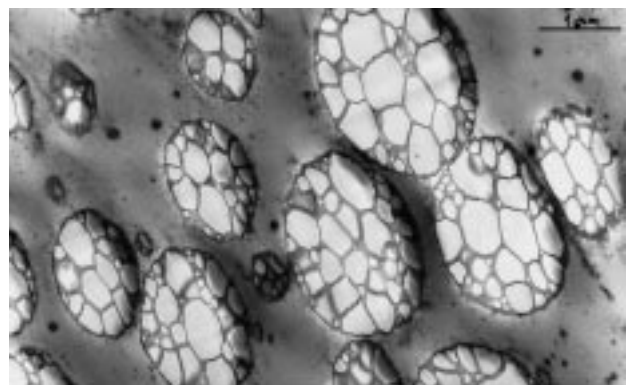
V predhodnih raziskavah je bilo ugotovljeno, da so binarne me[{]anice PP/PS z masnim razmerjem 70/30 neme{ljivi dvofazni sistemi z dispergiranimi delci PS v matici PP in {ibko medfazno adhezijo⁸. Dodatek 5 masnih dele' ev v odstotkih SBS je velikost dispergiranih delcev bistveno zmanj{al in izbolj{al adhezijo med fazama.

Slika 1 prikazuje morfologijo me[{]anico PP/PS z masnim razmerjem 70/30 ob dodatku 10-ih odstotkov SBS, posneto s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM). Polibutadienski (PB) segmenti SBS se med pripravo vzorca zaradi reakcije z OsO₄ obarvajo -rno oziroma temno sivo, medtem ko polistirenski segmenti in -isti PS ostanejo svetlej{i. TEM-analiza potrjuje, da SBS

ni lociran le na fazni meji med PP in PS, kjer zmanj{uje medfazno napetost in pove-a adhezijo med fazama, ampak tvori skupaj s PS dispergirane delce s kompleksno strukturo. Hkrati so na posnetkih vidni majhni -rni delci znotraj matice PP, ki so verjetno preostali SBS. Tak{ni dispergirani delci SBS lahko dodatno pove{ajo zarezno udarno 'ilavost kompatibiliziranih me[{]anic PP/PS, saj je znano, da so termoplasti-ni kav-uki zelo u-inkoviti modifikatorji 'ilavosti¹⁵.

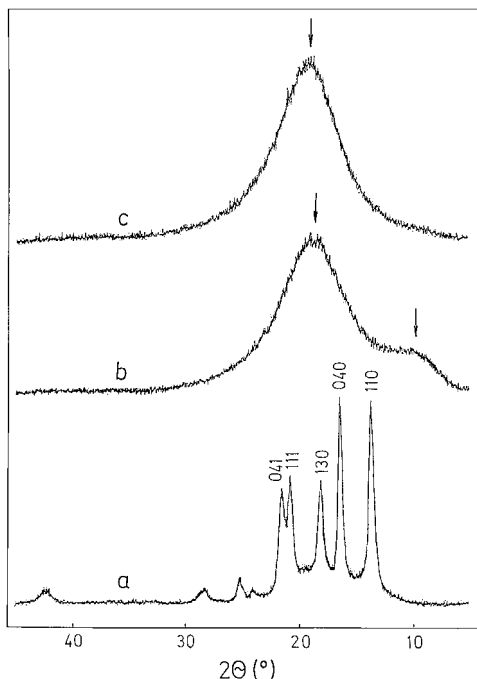
S **slike 1** je tudi razvidno, da so dispergirani delci v mati-ni fazi PP agregati delcev PS, ki jih obdaja in medsebojno povezuje SBS. Le-ta je pri sobni temperaturi fazno separiran linearni termoplasti-ni kav-uk, sestavljen iz 29 odstotkov blokov PS, ki tvorijo domene razli-nih oblik (odvisno od njegove vsebnosti) in 71 odstotkov blokov PB¹⁶. Slednji deloma difundirajo v mati-no fazo PP, bloki PS pa se v agregiranih dispergiranih delcih nahajajo bodisi kot fazno separirane sferi-ne domene ali pa kot lamele, ki povezujejo ve-je delce PS v agregate. Fazna meja med PP in medfaznim slojem SBS, ki obdaja dispergirane delce, ni ostra, ampak difuzna, kar dokazuje, da prihaja do prepleta med PP bloki in bloki PB SBS in s tem do izbolj{ane medfazne adhezije.

Dodatek PS in medfazno delovanje SBS imata za posledico spremembo v kristalni strukturi PP. Na **sliki 2** so prikazani difraktogrami osnovnih sestavin: homopolimera iPP (ostri vrhi kristalini-nega polimera, superponirani z difuznim maksimumom amorfne faze) in amorfne PS z dvema poudarjenima difuznima maksimumoma ter SBS z enim poudarjenim difuznim maksimumom. Difraktogram na **sliki 2a** prikazuje, da je PP sestavljen samo iz stabilne monoklinske kristalne faze oziroma α -modifikacije. Ob dodatku PS in SBS k PP (v binarnih in ternarnih me[{]anicah) prav tako niso vidni vrhi, zna-ilni za metastabilni β - in γ -modifikaciji (**slika 3**). Zaradi raz{iritve amorfne maksimuma PP ob dodatku amorfne PS in SBS, smo stopnjo kristalini-nosti (w_c) izra-unali s Hermans-Weidingerjevo metodo¹¹ v

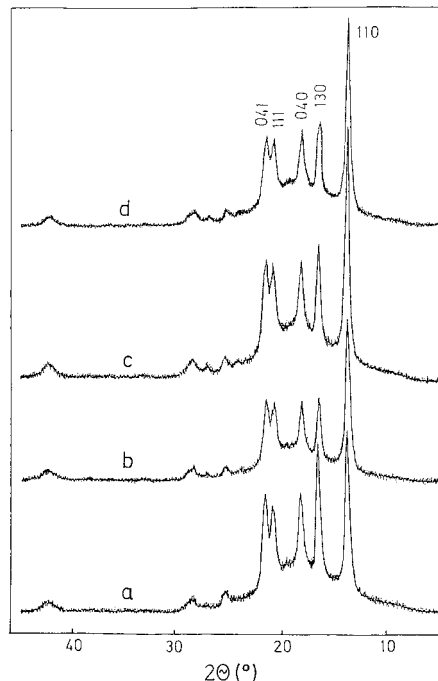


Slika 1: TEM-posnetek morfologije me[{]anice PP/PS z masnim razmerjem 70/30, kompatibilizirane z 10 masnimi dele' i v odstotkih SBS in obarvane z OsO₄ in RuO₄ (-rta ozna-uje 1 μ m)

Figure 1: TEM micrograph of PP/PS blend with weight ratio 70/30 compatibilized with 10 wt.% of SBS and stained with OsO₄ and RuO₄ (scale line represents 1 μ m)



Slika 2: Difraktogrami preu-evanih osnovnih sestavin: (a) iPP, (b) PS, (c) SBS
Figure 2: Diffraction patterns of studied pure components: (a) iPP, (b) PS, (c) SBS



Slika 3: Difraktogrami nekompatibilizirane in kompatibilizirane mešanice z masnim razmerjem PP/PS 70/30: (a) brez SBS, (b) 2,5 m.% SBS, (c) 5 m.% SBS, (d) 10 m.% SBS
Figure 3: Diffraction patterns of noncompatibilized and compatibilized blends with PP/PS weight ratio 70/30: (a) without SBS, (b) 2,5 wt.% SBS, (c) 5 wt.% SBS, (d) 10 wt.% SBS

kotnem področju $2\theta = 6-34^\circ$, namesto običajnem $2\theta = 10-30^\circ$. Stopnja kristalinitosti binarnih mešanic PP/PS in PP/SBS se ne razlikuje bistveno od aditivnih vrednosti, dobljenimi z linearno kombinacijo odgovarjajočih sestavin. Prav tako se velikost kristalitov (L_{110}) v binarnih mešanicah ne razlikuje bistveno od vrednosti L_{110} za homopolimer PP (tabela 1). [ele v ternarnih mešanicah je stopnja kristalinitosti večja od aditivne vrednosti za 3-4,7%. Podobno je velikost kristalitov v ternarnih mešanicah PP/PS/SBS v 110 ravnini večja za 4-7,2 nm v primerjavi s kristaliti v homopolimeru PP. Povečanje stopnje kristalinitosti in velikosti kristalitov je relativno nizko, vendar sistematično raste z dodatkom SBS.

Tabela 1: Masni odstotek (m.%), stopnja kristalinitosti (w_c), velikost kristalitov (L_{110}) in orientacijska parametra A_{110} ter C za homopolimer PP, binarne mešanice PP/PS in PP/SBS ter za ternarne mešanice PP/PS/SBS

Table 1: Weight percent (m.%), degree of crystallinity (w_c), crystallite size (L_{110}), and orientation A_{110} and C parameters for homopolymer PP, binary PP/PS and PP/SBS blends, and ternary PP/PS/SBS blends

Masno razmerje PP/PS	SBS (m.%)	w_c (%)	L_{110} (nm)	A_{110}	C
100/0	0	59,5	44,2	0,481	0,385
100/0	2,5	61,0	43,0	0,604	0,268
100/0	5	57,8	43,0	0,578	0,257
100/0	10	53,2	44,2	0,557	0,261
70/30	0	42,9	46,8	0,497	0,356
70/30	2,5	44,3	48,2	0,563	0,223
70/30	5	42,6	50,6	0,604	0,226
70/30	10	42,3	51,4	0,612	0,224

Iz primejave difraktograma iPP (slika 2a) z difraktogrami mešanice na sliki 3 je razvidno, da je sprememba 110 refleksa PP poudarjena le ob dodatku SBS. Medtem ko se intenziteta 110 refleksa PP v mešanici PP/PS bistveno ne spreminja (slika 3a), pa je njegovo povečanje izrazito v mešanicah z dodanim SBS (slike 3b-d). To natančno potrjuje primerjava vrednosti parametrov A_{110} in C, t.j. meritev za orientacijo odgovarjajočih ravnin (110) in (040) (tabela 1). Vrednosti parametra A_{110} sistematično naraščajo, istočasno pa se vrednosti parametra C zmanjšujejo ob dodatku SBS. Iz rezultatov lahko sklepamo na povečanje c-osne orientacije vseh mešanice, ki vsebujejo SBS. Takšno povečanje, kakor tudi povečanje stopnje kristalinitosti ternarnih mešanice, lahko prispeva k nekaterim izboljšanim mehanskim lastnostim matične faze PP¹⁷.

4 SKLEPI

Blokkopolimer SBS deluje v nemešljivi mešanici PP/PS kot u-inkoviti medfazni modifikator (kompatibilizator). TEM analiza je pokazala, da SBS v nemešljivi mešanici PP/PS zmanjšuje medfazno napetost in izboljša adhezijo med fazama, hkrati pa tvori skupaj s -istim PS dispergirane delce kompleksne strukture. Pri kompatibilizaciji nemešljivih mešanice PP/PS se morfologija spremeni po eni strani zaradi zmanjševanja medfazne napetosti, preprečitve koalescence dispergirane faze in

pove-ovanja medfazne adhezije, po drugi strani pa prihaja v matici PP do intenzivnih sprememb nadmolekulske strukture. Takšna morfologija kompleksnih dispergiranih delcev, kot tudi spremembe nadmolekulske strukture PP v kompatibiliziranih me[^]anicah PP/PS/SBS (pove-ovanje stopnje kristalinitosti, velikosti kristalitov in orientacijskega parametra A_{110}), pogojujejo izboljšanje nekaterih mehanskih lastnosti.

5 LITERATURA

- ¹ L. A. Utracki, M. M. Dumoulin, v *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol.2, ed. J. Karger-Kocsis, Chapman and Hall, London etc. 1995, pogl. 3
- ² E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski, *Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties*, Plenum Press, New York, London 1980
- ³ L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, Munich etc. 1989
- ⁴ S. Datta, D. J. Lohse, *Polymeric Compatibilizers, Uses and Benefits in Polymer Blends*, Hanser Publishers, Munich etc. 1996
- ⁵ D. R. Paul, v *Polymer Blends, Vol.2*, ed. D. R. Paul, S. Newman, Academic Press, New York etc. 1978, pogl. 12
- ⁶ G. Radonji⁻, V. Musil, *Kovine zlitine tehnologije*, 30 (1996) 75
- ⁷ G. Radonji⁻, V. Musil, M. Makarovi⁻, *European Symposium on Polymer Blends*, Extended Abstracts, Maastricht, May 1996, 187
- ⁸ G. Radonji⁻, V. Musil, M. Makarovi⁻, *Kovine zlitine tehnologije*, 31 (1997) 97
- ⁹ A. J. Lovinger, M. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25 (1980) 1703
- ¹⁰ F. Coppola, R. Greco, E. Martuscelli, H. W. Kammer, C. Kummerlowe, *Polymer*, 28 (1987) 47
- ¹¹ P. H. Hermans, A. Weidinger, *Makromol. Chem.*, 50 (1961) 98
- ¹² L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, John Wiley, New York 1969
- ¹³ J. P. Trotignon, J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34 (1987) 1
- ¹⁴ P. Zipper, A. Janosi, E. Wrentschur, *J. Physique. IV, Suppl. J. Phys. I*, 3 (1993) 33
- ¹⁵ C. B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London 1977
- ¹⁶ S. L. Aggarwal, v *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*, ed. M. J. Folkes, Elsevier Applied Science, London 1985, pogl. 1
- ¹⁷ G. Kalay, M. J. Bevis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 35 (1997) 265