

MORFOLOGIJA MEŠANIC PP/PS, KOMPATIBILIZIRANIH Z BLOKKOPOLIMEROM SBS

MORPHOLOGY OF PP/PS BLENDS COMPATIBILIZED WITH SBS BLOCK COPOLYMER

GREGOR RADONJI¹, V. MUSIL¹, I. MIT²

¹Univerza v Mariboru, EPF Maribor, Institut 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

Nemehljivi polimerni mešanici polipropilena (PP) in polistirena (PS) smo dodajali blokkopolimer poli(stiren-b-butadien-b-stiren) (SBS) kot kompatibilizator. S presežno elektronsko mikroskopijo (TEM) in širokokotno rentgensko difrakcijo (WAXD) smo preu-evali morfolgijo binarnih mešanic PP/PS in PP/SBS ter ternarnih mešanic PP/PS/SBS. TEM-analiza je pokazala, da so v matini fazi PP dispergirani agregirani delci PS, ki jih obdaja SBS. SBS isto-asno povezuje matino in dispergirano fazo. Z WAXD analizo je bilo ugotovljeno, da poleg tega dodatek SBS k homopolimeru PP in mešanicam PP/PS sistemati-no spreminja stopnjo kristalini-nosti in velikost ter orientacijo kristalitov PP, kar kaže na nedvomni vpliv SBS na kristalizacijo PP.

Ključne besede: kompatibilizacija, morfolgija, 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 izotakti-nega polipropilena (iPP) predstavljajo intenzivno podro-je raziskav novih polimernih materialov^{1,2}. Ker je PP nemehljiv z veliko ve-ino drugih polimerov, lahko proizvedemo mešanice PP z izboljšanimi lastnostmi najve-krat le z modifikacijo medfaznih površin nemehljivih polimerov. To pomeni, da s kontrolo morfolgije vplivamo na lastnosti takšnih polimernih mešanic. Stabilizacijo morfolgije nemehljive polimerne mešanice z različnimi fizikalnimi ali kemijskimi metodami definiramo kot kompatibilizacijo³. Blokkopolimeri so se pokazali kot učinkoviti medfazni modifikatorji in stabilizatorji nemehljivih polimernih mešanic³⁻⁵. Osnovne vidike medfaznega delovanja blokkopolimerov in vrste kompatibilizacijskih metod smo opisali v prejšnjih prispevkih⁶.

V predhodnih raziskavah^{7,8} smo preu-evali kompatibilizacijske učinke poli(stiren-b-butadien-b-stirena) (SBS) na mehanske lastnosti nemehljive mešanice PP in polistirena (PS) v različnih masnih razmerjih. Ugotovili smo, da se pri binarnih mešanicah PP/PS z ve-anjem vsebnosti PS v matici PP zni-uje zarezna udarna ilavost, meja plasti-nosti in raztezek na meji plasti-nosti. Če nemehljivo mešanico PP/PS kompatibiliziramo s SBS, se zarezna udarna ilavost in raztezek na meji plasti-nosti pove-ata, hkrati pa se zni-ata Youngov modul in meja plasti-nosti. Spremembe mehanskih lastnosti so posledica spremenjene morfolgije in boljše ad-

hezije med fazama PP in PS, kar omogo-a kontinuirani prenos napetosti v materialu.

Če sestavlja mešanico polimerov tudi delno kristalini-ni 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, termi-ne predzgodovine in pogojev kristalizacije (hitrosti ohlajevanja taline, vrste dodanega nukleacijskega sredstva).

Namen prispevka je preu-iti medfazno delovanje SBS v nemehljivi 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 mešanico PP/PS z masnim razmerjem 70/30, binarne mešanice PP/SBS z masnim razmerjem 97,5/2,5; 95/5; 90/10 in ternarne mešanice PP/PS/SBS z 2,5, 5 ter 10 masnimi delci 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 ploče debeline 1 mm z laboratorijsko hidravlično stiskalnico. Temperatura grelnih ploč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja 10 min. Ploče smo hladili na zraku do sobne temperature.

2.3 Metode preiskav

Presevna elektronska mikroskopija (TEM)

Vzorci debeline približno 70 nm smo pripravili iz oblikovanih ploč z mikrotomiranjem pri sobni temperaturi. Pred mikrotomiranjem smo jih najprej kontrastno obarvali z izpostavljanjem param OsO₄. Pri tem so se polibutadienski segmenti SBS obarvali rdečo zaradi reakcije z OsO₄. Nato smo vzorce izpostavili še param raztopine RuO₄ zaradi dodatnega kontrastiranja in utrditve. Presevno elektronsko mikroskopijo (TEM) smo opravili z mikroskopom Phillips 3000 pri pospeševalni hitrosti 80 kV.

Širokokotna rentgenska difrakcija (WAXD)

Vzorci smo posneli z refleksijsko difraktometrijsko tehniko v difrakcijskem kotnem področju $2\theta = 4-50^\circ$ na Phillipsovi napravi PW1050 z monokromatiziranim CuK_α sevanjem ob rotaciji vzorca (zaradi preprečitve efekta preferirane orientacije). Stopnjo kristalinitve (w_c) smo izračunali s pomočjo Hermans-Weidingerjeve metode¹¹, velikost kristalitov (L_{110}) s pomočjo Scherrerjeve formule¹² (po korekciji instrumentalne razširitve profila z 111 refleksom germanija), orientacijska parameter A_{110} in C pa s formulami, ki so jih predlagali Trotignon et al.¹³ in Zipper et al.¹⁴.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

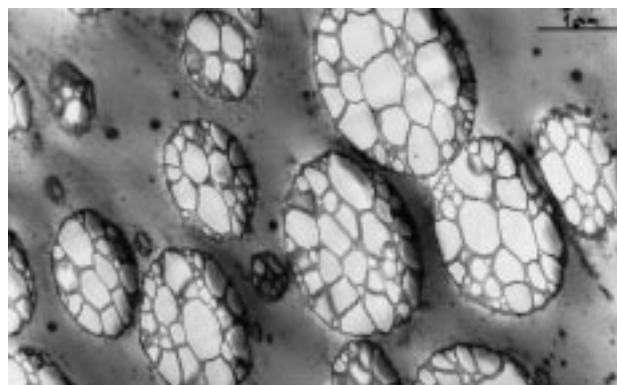
V predhodnih raziskavah je bilo ugotovljeno, da so binarne mešanice PP/PS z masnim razmerjem 70/30 nemešljivi dvofazni sistemi z dispergiranimi delci PS v matici PP in šibko medfazno adhezijo⁸. Dodatek 5 masnih delcev v odstotkih SBS je velikost dispergiranih delcev bistveno zmanjšal in izboljšal adhezijo med fazama.

Slika 1 prikazuje morfologijo mešanice 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 rdečo oziroma temno sivo, medtem ko polistirenski segmenti in isti PS ostanejo svetlejši. TEM-analiza potrjuje, da SBS

ni lociran le na fazni meji med PP in PS, kjer zmanjšuje medfazno napetost in poveča adhezijo med fazama, ampak tvori skupaj s PS dispergirane delce s kompleksno strukturo. Hkrati so na posnetkih vidni majhni rdeči delci znotraj matice PP, ki so verjetno preostali SBS. Takšni dispergirani delci SBS lahko dodatno povečajo zarezno udarno žilavost kompatibiliziranih mešanic PP/PS, saj je znano, da so termoplastični kavčki zelo učinkoviti modifikatorji žilavosti¹⁵.

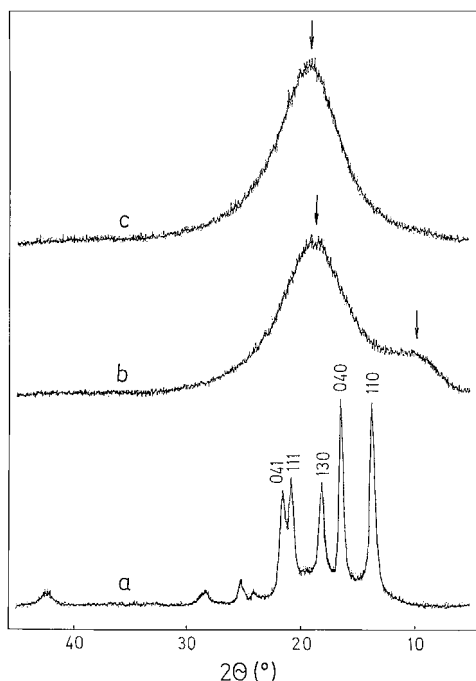
Slika 1 je tudi razvidno, da so dispergirani delci v matici fazi PP agregati delcev PS, ki jih obdaja in medsebojno povezuje SBS. Le-ta je pri sobni temperaturi fazno separiran linearni termoplastični kavček, sestavljen iz 29 odstotkov blokov PS, ki tvorijo domene različnih oblik (odvisno od njegove vsebnosti) in 71 odstotkov blokov PB¹⁶. Slednji deloma difundirajo v matico fazo PP, bloki PS pa se v agregiranih dispergiranih delcih nahajajo bodisi kot fazno separirane sferične domene ali pa kot lamele, ki povezujejo večje 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 izboljšane 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 kristaliničnega 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 mešanicah) prav tako niso vidni vrhi, značilni za metastabilni β- in γ-modifikaciji (slika 3). Zaradi razširitve amorfne maksimuma PP ob dodatku amorfne PS in SBS, smo stopnjo kristalinitve (w_c) izračunali s Hermans-Weidingerjevo metodo¹¹ v



Slika 1: TEM-posnetek morfologije mešanice PP/PS z masnim razmerjem 70/30, kompatibilizirane z 10 masnimi delci v odstotkih SBS in obarvane z OsO₄ in RuO₄ (rdeča označuje 1 μm)

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 μm)



Slika 2: Difraktogrami preu-evanih osnovnih sestavin: (a) iPP, (b) PS, (c) SBS

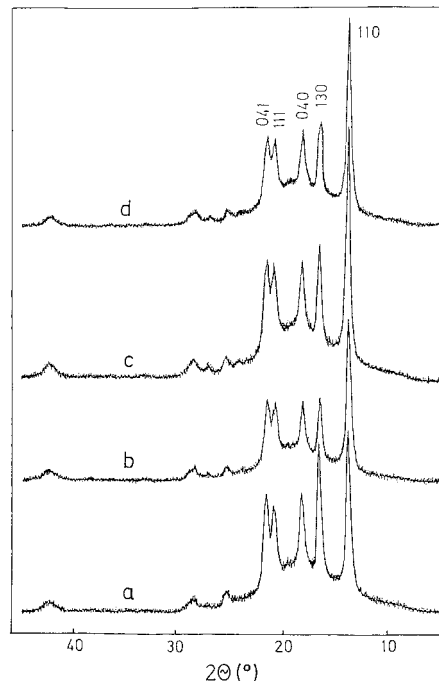
Figure 2: Diffractograms of studied pure components: (a) iPP, (b) PS, (c) SBS

kotnem podro-ju $2\theta = 6-34^\circ$, namesto obi-ajnem $2\theta = 10-30^\circ$. Stopnja kristalini-nosti binarnih mešanic PP/PS in PP/SBS se ne razlikuje bistveno od aditivnih vrednosti, dobljenimi z linearno kombinacijo odgovarjajo-ih 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 kristalini-nosti ve-ja od aditivne vrednosti za 3-4,7%. Podobno je velikost kristalitov v ternarnih mešanicah PP/PS/SBS v 110 ravnini ve-ja za 4-7,2 nm v primerjavi s kristaliti v homopolimeru PP. Pove-anje stopnje kristalini-nosti in velikosti kristalitov je relativno nizko, vendar sistemati-no raste z dodatkom SBS.

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



Slika 3: Difraktogrami nekompatibilizirane in kompatibilizirane mešanic 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: Diffractograms 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

Iz primejave difratograma iPP (**slika 2a**) z difrakto-grami mešanic na **sliki 3** je razvidno, da je sprememba 110 refleksa PP poudarjena le ob dodatku SBS. Medtem ko se intenziteta 110 refleksa PP v mešanci PP/PS bistveno ne spreminja (**slika 3a**), pa je njegovo pove-anje izrazito v mešanicah z dodanim SBS (**slike 3b-d**). To natan-no potrjuje primerjava vrednosti parametrov A_{110} in C, t.j. meritev za orientacijo odgovarjajo-ih ravnin (110) in (040) (**tabela 1**). Vrednosti parametra A_{110} sistemati-no nara-ajo, isto-asno pa se vrednosti parametra C zmanj-ujejo ob dodatku SBS. Iz rezultatov lahko sklepamo na pove-evanje c-osne orientacije vseh mešanic, ki vsebujejo SBS. Takšno pove-evanje, kakor tudi povi{evanje stopnje kristalini-nosti ternarnih mešanic, lahko prispeva k nekaterim izboljšanim mehan-skim lastnostim mati-ne faze PP¹⁷.

4 SKLEPI

Blokkopolimer SBS deluje v neme{ljivi mešanici PP/PS kot u-inkovit medfazni modifikator (kompatibilizator). TEM analiza je pokazala, da SBS v neme{ljivi mešanici PP/PS zmanj-uje medfazno napetost in izboljša adhezijo med fazama, hkrati pa tvori skupaj s -istim PS dispergirane delce kompleksne strukture. Pri kompatibilizaciji neme{ljivih mešanic PP/PS se morfologija spremeni po eni strani zaradi zmanj{evanja medfazne napetosti, prepre-itve koalescence dispergirane faze in

pove-ovanja medfazne adhezije, po drugi strani pa prihaja v matici PP do intenzivnih sprememb nadmolekulske strukture. Tak{na morfologija kompleksnih dispergiranih delcev, kot tudi spremembe nadmolekulske strukture PP v kompatibiliziranih me{anicah PP/PS/SBS (pove-ovanje stopnje kristalini-nosti, 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