

Vpliv koncentracije kompatibilizatorja na mehanske lastnosti PP/PS mešanic

Influence of Compatibilizer Concentration on Mechanical Properties of PP/PS Blends

G.Radonjič¹, V.Musil, Inštitut za tehnologijo, EPF, Univerza v Mariboru
M. Makarovič, Zavod za gradbeništvo, Laboratorij za polimere, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Preučevali smo kompatibilizacijske učinke poli(stiren-b-butadien-b-stirena) (SBS) na morfologijo in mehanske lastnosti nemešljive mešanice polipropilena (PP) in polistirena (PS) v različnih masnih razmerjih. Za nekompatibilizirane in kompatibilizirane PP/PS mešanice smo določili vrednosti zarezne udarne žilavosti, meje plastičnosti, raztezka na meji plastičnosti in Youngovega modula v odvisnosti od masnega razmerja PP in PS ter količine dodanega SBS. Eksperimentalno določene vrednosti meje plastičnosti binarnih PP/PS mešanic smo primerjali z vrednostmi, dobljenimi iz teoretičnih modelov.

Ključne besede: polimerne mešanice, kompatibilizacija, polipropilen, polistiren, mehanske lastnosti

Compatibilization effects of poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) (SBS) on morphology and mechanical properties of immiscible blends of polypropylene (PP) and polystyrene (PS) with different weight ratios were studied. Notched impact strength, yield stress, elongation at yield and Young's modulus in dependence on PP and PS weight ratio as well as SBS concentration were measured. Experimental yield stress data were compared with the values calculated by different theoretical models.

Key words: polymer blends, compatibilization, polypropylene, polystyrene, mechanical properties

1 Uvod

Polimerne mešanice in zlitine imajo med polimernimi materiali najvišjo stopnjo letne rasti. Zato ne presenečajo intenzivne raziskave na tem področju razvoja novih materialov¹. Polimerne mešanice pomenijo (ob polimernih kompozitih) prednostne materiale zaradi možnosti doseganja izboljšanih lastnosti glede na osnovne sestavine, kakor tudi nižjih stroškov raziskav.

Večina polimernih parov je med seboj nemešljivih, kar se kaže v njihovih slabih mehanskih lastnostih. Mehanske lastnosti polimernih mešanic niso odvisne le od lastnosti posameznih sestavin, ampak nanje bistveno vplivajo tudi morfologija in interakcije med sestavinami. Zato s kontrolo morfologije vplivamo na lastnosti polimernih mešanic. Parametri, ki imajo ključni pomen pri doseganju končne morfologije, so masno razmerje sestavin, interakcije med sestavinami in medfazna napetost^{2,3}, viskoznostno razmerje sestavin⁴ ter procesne spremenljivke (temperatura, strižna hitrost, čas mešanja)^{5,6}.

Uporaba blokkopolimerov v tehnologiji priprave polimernih zlitin z izboljšanimi lastnostmi je široka in pridobiva na pomenu. Z dodatkom majhnih količin primerno izbranega blokkopolimera lahko dobimo polimerne zlitine s stabilno morfologijo in povečano medfazno adhezijo, kar vodi do izboljšanja nekaterih mehanskih lastnosti tudi glede na osnovne sestavine. Način delovanja blokkopolimerov kot kompatibilizatorjev in

vrste kompatibilizacijskih metod smo opisali že v nekaterih prejšnjih objavah^{7,8}.

Polipropilen (PP) je visokotonažni polimer, ki se uporablja za različne namene (embalaža, avtomobilska industrija, vlakna). Zaradi ugodnega razmerja cena/lastnosti potekajo različne raziskave polimernih materialov na osnovi PP (in s tem možnostjo širitve njegove uporabe) tudi z mešanjem PP z drugimi polimeri⁹⁻¹¹.

V prispevku predstavljamo raziskave morfologije in mehanskih lastnosti polimernih mešanic PP s polistirenom (PS). K nemešljivi PP/PS mešanici smo dodajali stirenski blokkopolimer poli(stiren-b-butadien-b-stiren) (SBS) in preučevali vpliv količine dodanega SBS na morfologijo in mehanske lastnosti PP/PS mešanice. Preverili smo ustreznost nekaterih enačb za ocenitev meje plastičnosti binarnih mešanic na primeru PP/PS mešanice. Z določitvijo osnovnih modelnih parametrov smo sklepali na učinkovitost prenosa napetosti skozi material.

2 Eksperimentalni del

2.1 Uporabljeni materiali

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

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

¹ Mag. Gregor RADONJIČ, dipl.ing.kem.tehn.
Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor
2000 Maribor, Razlagova 14

2.2 Priprava vzorcev

Binarne PP/PS mešanice različnih masnih razmerij (90/10, 70/30, 50/50) in ternarne PP/PS/SBS mešanice z 2,5, 5 in 10 masnimi odstotki kompatibilizatorja (masna razmerja med PP in PS so bila enaka kot pri binarnih mešanicah) smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku pri temperaturi 200°C in vrtilni frekvenci rotorja 50 obr/min. Vzorce smo gnetli 6 min. Talino smo nato stisnili v 1 in 4 mm plošče z laboratorijsko stiskalnico. Temperatura grelnih plošč je bila 220°C, tlak 100 bar, čas stiskanja 10 min. Nato smo plošče hladili na zraku do sobne temperature.

3.3 Metode preiskav

Mehanske lastnosti

Meritve zarezne udarne žilavosti smo opravili po Charpyjevi metodi na aparatu Frank z udarnim kladivom 0,5 J pri temperaturi 23°C (DIN 53453). Natezne lastnosti smo določevali na dinamometru Frank 81105 pri 21°C in s hitrostjo pomika prižem 1 mm/min (DIN 53455).

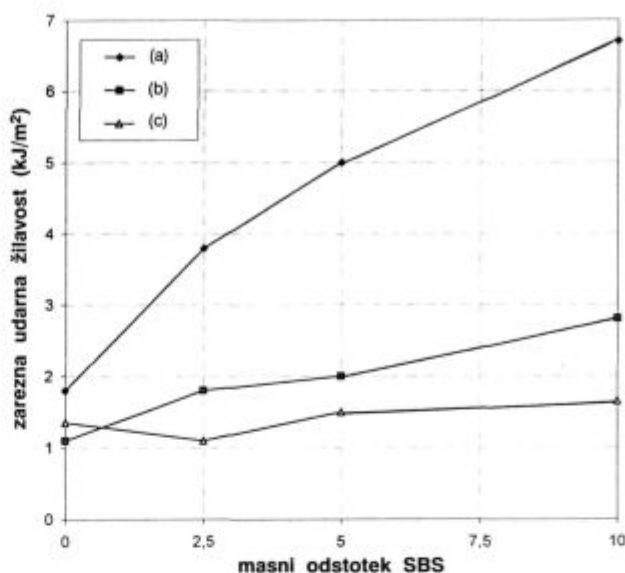
Morfološke preiskave

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

3 Rezultati in diskusija

Binarne PP/PS mešanice so zelo krhke. Vpliv količine dodanega kompatibilizatorja SBS na zarezno udarno žilavost je prikazan na **sliki 1**. Učinek SBS je najbolj očiten pri mešanici PP/PS 90/10, kjer že 2,5 m.% SBS poviša vrednost zarezne udarne žilavosti za več kot 100% glede na nekompatibilizirano PP/PS mešanico. Ta vrednost pa je višja tudi glede na čisti PP, katerega zarezna udarna žilavost je 3 kJ/m². Zanimivo je, da je v primeru uporabe bolj žilavega tipa PP in enakega tipa PS ob dodatku SBS sicer prišlo do povečanja zarezne udarne žilavosti glede na binarno PP/PS mešanico, ne pa tudi glede na čisti, bolj žilavi PP^{7,12}. To kaže na velik vpliv matične (kontinuirne) faze na končne lastnosti mešanic oziroma na kompatibilizacijske učinke dodanih blokkopolimerov. S povečevanjem koncentracije SBS se žilavost še povečuje. Nekoliko manj je ta pojav očiten pri mešanici PP/PS 70/30, pri mešanici PP/PS 50/50 pa ni opaziti delovanja SBS kot kompatibilizatorja. To je posledica večje količine PS in drugačne morfologije glede na ostale sestave. Pri sestavi 50/50 se zaradi podobnih viskoznosti uporabljenih polimerov pojavi kokontinuirna morfologija, kar lahko opišemo z enačbo (1)¹³.

$$\frac{\eta_{PP}}{\eta_{PS}} \cdot \frac{\Phi_{I,PS}}{\Phi_{I,PP}} \approx 1 \quad (1)$$



Slika 1: Zarezna udarna žilavost v odvisnosti od količine dodanega SBS in masnega razmerja PP ter PS: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50

Figure 1: Notched impact strength as a function of the amount of added SBS and PP/PS weight ratio: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50

Pri tem pomeni η viskoznost in Φ_i prostorninski delež posamezne sestavine v področju fazne inverzije. Fazna površina v mešanicah s takšno sestavo je prevelika za uspešno delovanje uporabljene količine kompatibilizatorja.

Natezne lastnosti nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic so prikazane v **tabeli 1**. Meja plastičnosti (σ_y) in raztezek na meji plastičnosti (ϵ_y) nekompatibiliziranih PP/PS mešanic padata s povečevanjem deleža PS, Youngov modul (E) pa se povišuje. Med dispergiranimi PS delci in PP matico zaradi nemešljivi-

Tabela 1: Natezne lastnosti homopolimerov, nekompatibiliziranih in kompatibiliziranih PP/PS mešanic

Table 1: Tensile properties of homopolymers, noncompatibilized and compatibilized PP/PS blends

masno razmerje PP/PS	m.% SBS	σ_y (N/mm ²)	ϵ_y (%)	E (N/mm ²)
90/10	0	27,5	5,5	1917
	2,5	27,1	7,1	1708
	5	25,3	7,4	1406
	10	22,1	7,5	1355
70/30	0	19,9	1,7	1976
	2,5	19,9	5,0	1462
	5	18,2	5,0	1232
	10	16,5	5,9	971
50/50	0	13,1	0,8*	2045
	2,5	15,6	2,2*	1536
	5	14,2	3,5*	1290
	10	12,3	4,8*	900

* sočasno pretržni raztezek

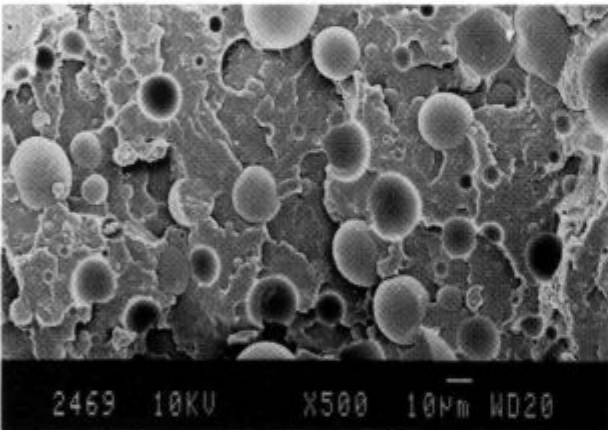
vosti ni dobre adhezije, zato PS delci delujejo kot praznine in zmanjšujejo površino prečnega prereza pravokotno na delovanje sile. Poviševanje Youngovega modula je najverjetneje posledica različnih koeficientov toplotne razteznosti PP in PS¹⁴. Pri ohlajanju taline se namreč PP matica bolj krči kot PS delci. Ti so na ta način trdno obdani s PP fazo (slika 2a).

Ob dodatku blokkopolimera SBS se zmanjša prečni premer delcev dispergirane faze in izboljša medfazna adhezija (slika 2b), kar se kaže v višjih razteznih na meji plastičnosti. Zaradi elastomerne narave SBS pride do znižanja Youngovih modulov, nekoliko pa se zniža tudi meja plastičnosti.

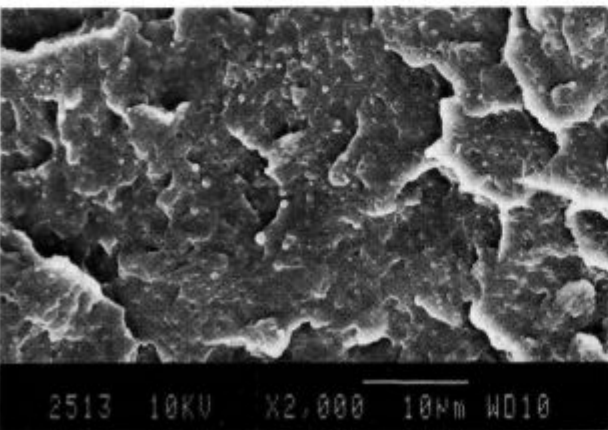
V literaturi obstaja več teorij o odvisnosti meje plastičnosti večfaznih polimernih sistemov od sestave. Znale so korelacije, ki so jih predlagali Leidner¹⁵, Gupta¹⁶, Nielsen¹⁷ ter Nicolais in Narkis¹⁸ in so zapisane kot enačbe (2)–(5):

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - \phi_d) \quad (2)$$

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - \phi_d) \cdot K \quad (3)$$



a



b

Slika 2: SEM posnetki morfologij polimernih mešanic; (a) PP/PS 70/30 brez kompatibilizatorja, (b) PP/PS 70/30 s 5m.% SBS

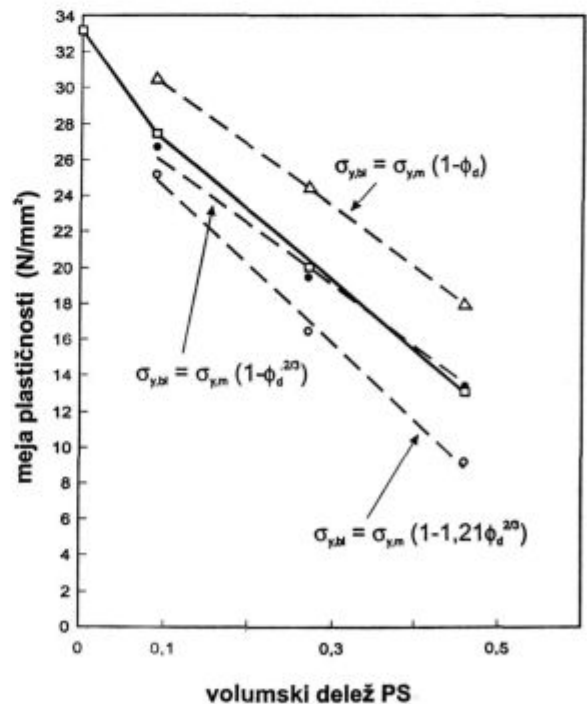
Figure 2: SEM micrographs of polymer blends; (a) PP/PS 70/30 without compatibilizer, (b) PP/PS 70/30 with 5wt.% SBS

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - \phi_d^{2/3}) \cdot K' \quad (4)$$

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1 - 1,21\phi_d^{2/3}) \quad (5)$$

Pri tem sta $\sigma_{y,bl}$ in $\sigma_{y,m}$ meji plastičnosti polimerne mešanice in matice, ϕ_d pa je prostorninski delež dispergirane faze. Parametra K in K' v enačbah (3) in (4) vključujeta učinke, ki se v materialu pojavljajo zaradi koncentracije napetosti na faznih mejah večfaznih polimernih sistemov. Parametra K in K' zavzamejo vrednost ena v primeru dobre adhezije med fazama, kar omogoča kontinuiran prenos napetosti skozi material. Čim nižja je vrednost K oziroma K' , tem večji je učinek koncentracije napetosti in slabše so mehanske lastnosti. Na sliki 3 je prikazana odvisnost meje plastičnosti od sestave binarne PP/PS mešanice. Vidimo, da se vrednost meje plastičnosti linearno zmanjšuje v območju 10-50 vol.% dodanega PS. Vrednosti meje plastičnosti, izračunane z enačbo (2) so previsoke, tiste, izračunane z enačbo (5) pa prenizke v primerjavi z eksperimentalnimi vrednostmi. Dobro ujemanje dobimo v primeru uporabe enačbe (4) za vrednost parametra $K' = 1$. Ker je v primeru nemešljive polimerne mešanice realno pričakovati učinke koncentracije napetosti na faznih mejah in s tem poslabšanje mehanskih lastnosti, smo za analizo prenosa napetosti raje uporabili enačbo (3).

Primerjava med eksperimentalnimi vrednostmi meje plastičnosti binarnih PP/PS mešanic z izračunanimi z enačbo (3) za različne vrednosti parametra K je prikazana na sliki 4. Za primer, ko je K enak ena (dobra adhezija), so teoretično izračunane vrednosti po pričako-



Slika 3: Meja plastičnosti PP/PS mešanic v odvisnosti od sestave in primerjava eksperimentalnih vrednosti s teoretičnimi

Figure 3: Yield stress of PP/PS blends as a function of the composition and comparison of experimental data with theoretical predictions

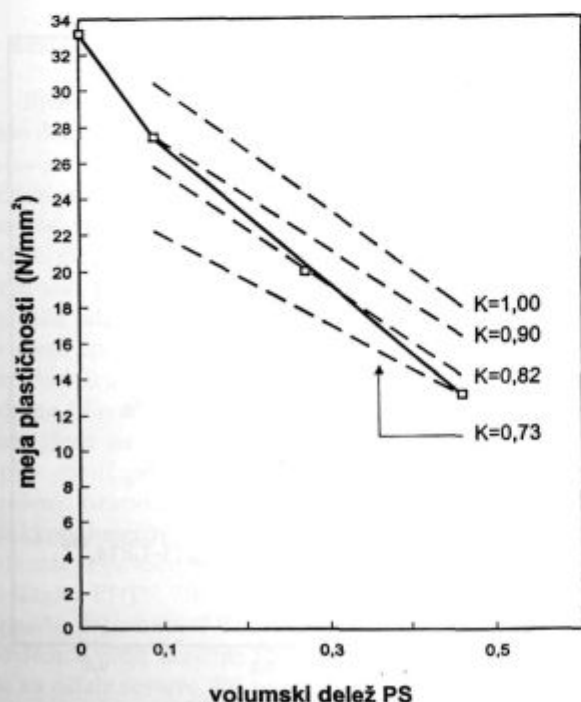
vanju previsoke. S **slike 4** je razvidno, da vsaki eksperimentalni vrednosti meje plastičnosti ustreza druga vrednost parametra K . Čim večji je delež PS v mešanici, tem nižja je vrednost K . Večji delci PS in bolj groba morfologija učinkujejo na povečevanje koncentracije napetosti v materialu.

S **slike 3** je razvidno, da se premice, dobljene z enačbami (2)-(5), ne razlikujejo bistveno po naklonu. Zato je skladnost med eksperimentalnimi vrednostmi in izračunanimi teoretičnimi vrednostmi možno doseči z vpeljavo koeficientov v našete enačbe. Tako lahko zapišemo:

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (A - B\phi_d^{2/3}) \quad (6)$$

Pri tem sta parametra A in B odvisna od lastnosti posameznih sestavin, količine in oblike dispergirane faze ter medfaznih interakcij. Parameter A se nanaša na oslabitev matice zaradi učinka koncentracije napetosti na faznih mejah, lahko pa nakazuje tudi na možne interakcije med fazama. Čim nižji je A , tem večja je oslabitev. Parameter B vključuje vpliv prostorninskega deleža dispergirane faze. Če je B večji od ena, pomeni, da se pojavlja diskontinuiteta v prenosu napetosti skozi material zaradi prisotnosti dispergirane faze. Čim višja je vrednost B , tem škodljivejši je vpliv oziroma prisotnost dispergirane faze. Za obravnavano binarno PP/PS mešanico dobimo z izbiro ustreznih parametrov naslednjo enačbo:

$$\sigma_{y,bl} = \sigma_{y,m} (1,06 - 1,12\phi_d^{2/3}) \quad (7)$$



Slika 4: Primerjava eksperimentalnih vrednosti meje plastičnosti PP/PS mešanic s teoretičnimi za različne vrednosti parametra K
Figure 4: Comparison of the experimental data for yield stress of PP/PS blends with theoretical predictions for different values of parameter K

Tako se teoretična krivulja dobro ujema z eksperimentalno.

4 Sklepi

Binarne PP/PS mešanice so nemešljive in kažejo poslabšanje zarezne udarne žilavosti, meje plastičnosti in raztezka na meji plastičnosti glede na čisti PP. Te lastnosti se slabšajo z višanjem vsebnosti PS v PP matici. Nekoliko se izboljša le Youngov modul. Če PP/PS mešanico kompatibiliziramo z blokkopolimerom SBS, se zarezna udarna žilavost in raztezek na meji plastičnosti povečata, hkrati pa se znižata Youngov modul ter meja plastičnosti. To je posledica spremenjene morfologije in boljše adhezije med PP in PS fazo, ki jo povzroči dodatek SBS. Takšni učinki so opaznejši pri višjih koncentracijah SBS v mešanicah. Pričakovati je, da bi bili pri uporabi drugih stirenskih blokkopolimerov, na primer poli(stiren-*b*-etilen-co-propilena), zaradi boljše kompatibilnosti elastomernih blokov s PP ti učinki še izrazitejši in lastnosti še izboljšane^{7,12}.

Primerjava eksperimentalnih vrednosti meje plastičnosti binarnih PP/PS mešanic s teoretičnimi je pokazala dobro ujemanje v primeru uporabe Nielsenove enačbe. Z enačbami (2)-(6) sta možni dve vrsti analiz eksperimentalnih podatkov. Prva je z določitvijo parametra K v enačbi (3), druga pa z ovrednotenjem parametrov A in B v enačbi (6). Slednja lahko delno nakaže tudi možne interaktivne učinke med obema fazama. Uporabljene enačbe so primerne za analizo vrednotenja vpliva dispergirane faze na spremembo vrednosti meje plastičnosti (učinki koncentracije napetosti, interakcije). Niso pa primerne za napovedovanje teh lastnosti. V ta namen je bolje uporabiti nekatere druge korelacije¹⁹.

5 Literatura

- L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1995, 2
- R. Fayt, J. Jerome, Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 19, 1981, 79
- C. C. Chen, J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 1993, 923
- B. D. Favis, J. P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1987, 1591
- C. E. Scott, C. W. Macosko, *Int. Polym. Proc.*, 10, 1995, 36
- B. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 1990, 285
- G. Radonjič, V. Musil, *Kovine zlitine tehnologije*, 30, 1996, 75
- V. Musil, G. Radonjič, *Kovine zlitine tehnologije*, 28, 1994, 493
- J. Karger-Kocsis, *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 2, Chapman and Hall, London etc. 1995
- R. Mülhaupt, J. Rösch, *Kunststoffe*, 84, 1994, 1153
- V. Musil, G. Radonjič, *Polimerne mešanice na podlagi polipropilena, Zbornik referatov s posvetovanja PLAGKEM'95*, Maribor, april, 1995, II-5/1
- G. Radonjič, V. Musil, M. Makarovič, *European Symposium on Polymer Blends*, Extended Abstracts, Maastricht, May, 1996
- G. M. Jordhamo, J. A. Manson, L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1986, 517
- H. Saechtling, *International Plastics Handbook*, 2nd Ed., Hanser Publishers, Munich etc. 1987
- M. R. Piggot, J. Leidner, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1974, 1619
- A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1984, 3513
- L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1966, 97
- L. Nicolais, M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, 11, 1971, 194
- J. Kolarik, *Polymer*, 35, 1994, 3631