

MARIOLA JASTRZĘBSKA¹⁾, MARIA RUTKOWSKA¹⁾, HELENA JANIK²⁾

Wpływ poliuretanu szczepionego na kopolimerze styren/kwas styrenosulfonowy na morfologię różnych typów mieszanin polimerowych

THE EFFECT OF POLYURETHANE GRAFTED ONTO STYRENE/STYRENE-SULFONIC ACID COPOLYMER ON THE MORPHOLOGY OF VARIOUS POLYMER BLENDS

Summary — Polyurethane grafted onto styrene/styrenesulfonic acid copolymer has been used as a compatibilizer in the following systems: polystyrene-thermoplastic polyurethane (PS/TPUR), terpolymer acrylonitrile/butadiene/styrene-thermoplastic polyurethane (ABS/TPUR) and polyamide 6-ABS (PA6/ABS). On the basis of the results of transmission electron microscopy as well as differential scanning calorimetry investigations the effect of compatibilizer on the blends' morphologies has been determined (Figs. 1—6). When the compatibilizer is present in PS/TPUR system, an additional morphology element in the form of microspheres consisted of PS and TPUR appears. In ABS/TPUR system the compatibilizer presence causes the dispersed phase (TPUR) size decreasing while in the case of PA6/ABS system it changes the adhesion degree between dispersed phase and a matrix.

Key words: compatibilizer, polyurethane grafted onto styrene/styrenesulfonic acid copolymer, polymer blends, components miscibility, morphology.

Mieszaniny polimerów są obecnie uważane za najważniejsze źródło nowych materiałów polimerowych o regulowanych właściwościach. Na ogół polimery tworzą układy niemieszalne (tj. złożone z fazy zdyspergowanej i fazy dyspersyjnej, czyli matrycy), zatem uzyskanie materiału o odpowiednich właściwościach użytkowych wymaga wprowadzenia dodatkowych substancji zwanych promotorami mieszalności lub kompatybilizatorami. Substancje te wpływają na wzajemne oddziaływanie składników mieszaniny polimerów i przyczyniają się do poprawy ich mieszalności [1]. Aby kompatybilizatory spełniały swoją funkcję muszą być zbudowane z dwóch różnych pod względem chemicznym bloków, z których każdy powinien mieszać się z innym składnikiem układu i być do niego podobnym pod względem budowy chemicznej. Jak z tego wynika, kompatybilizatory są obecne na granicy faz układu. Kompatybilizatorami są najczęściej kopolimery blokowe lub szczepione [2].

Dodanie kompatybilizatora pozwala na kontrolowanie właściwości mieszanin poprzez sterowanie wymiarami fazy rozproszonej i adhezją na granicy faz. O mor-

fologii polimerów oprócz udziału objętościowego składników decydują także dwie zależności, mianowicie stosunek lepkości fazy zdyspergowanej do lepkości matrycy oraz stosunek napięcia międzyfazowego do naprężenia ścinającego działającego na powierzchni fazy zdyspergowanej. Efektywny kompatybilizator, zlokalizowany na powierzchni międzyfazowej zmniejsza napięcie międzyfazowe; wówczas wymiary cząstek fazy zdyspergowanej są wypadkową oddziaływań niszczących wzrost tej fazy i dążących do zwiększenia wymiarów jej cząstek [3—7].

Nasze wcześniejsze prace [8—10] dotyczyły syntezy i badania właściwości nowego układu, mianowicie poliuretanu (PUR) szczepionego jonowo na kopolimerze styren/kwas styrenosulfonowy (S/SSA). Takie układy charakteryzują się strukturą dwufazową w postaci domen wzbogaconych w kopolimer S/SSA rozproszonych w matrycy wzbogaconej w PUR [9, 10]. Budowa chemiczna tych produktów szczepienia sugeruje ich przydatność jako promotorów mieszalności następujących mieszanin polimerowych: polistyren-termoplastyczny poliuretan (PS/TPUR), terpolimer akrylonitryl/butadien/styren-termoplastyczny poliuretan (ABS/TPUR) oraz poliamid 6-terpolimer akrylonitryl/butadien/styren (PA6/ABS). Są one niemieszalne z punktu widzenia termodynamiki i wskazane jest dodanie promotorów mieszalności podczas ich otrzymywania [11]. Majumdar

¹⁾ Akademia Morska, Katedra Chemii, ul. Morska 83, 81-225 Gdynia.

²⁾ Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk.

[12] badał wpływ innego kompatybilizatora — kopolimeru styren/bezwodnik maleinowy — na mieszalność składników (50:50) w ostatniej z trzech wymienionych mieszanin stwierdzając pozytywne efekty. Znany jest też na rynku produkt „Triax™” firmy Monsanto, stanowiący mieszaninę PA6/ABS (50/50) z dodatkiem kompatybilizatora będącego terpolimerem styren/akrylonitryl/bezwodnik maleinowy [1]. Układy tego typu stanowią przedmiot zainteresowania przemysłu, który wciąż poszukuje materiałów o polepszonych właściwościach. W przypadku polistyrenu wskazane jest np. polepszenie udurowienia, wytrzymałości cieplnej i odporności chemicznej, a w przypadku poliamidu — wyeliminowanie lub ograniczenie takich niekorzystnych cech, jak kruchość, duża absorpcja wody oraz słaba stabilność wymiarów [1, 11].

Niniejszy artykuł zawiera wyniki badań rozpoznawczych (ocena morfologii) nad wykorzystaniem PUR szczepionego na kopolimerze S/SSA jako kompatybilizatora w wybranych typach mieszanin polimerowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań były mieszaniny pilotowe wykonane w Zakładach Włókien Chemicznych Stilon SA (wg standardowej procedury) z następujących składników:

- polistyren (PS) — „Vestryron” firmy Hüls (W. Brytania),
- termoplastyczny poliuretan (TPUR) — „Jeltur 87AS” firmy Jelchem SA,
- terpolimer akrylonitryl/butadien/styren (ABS) — „Lustran ABS 440” firmy Monsanto,
- poliamid 6 (PA6) — „Stilamid S-27” firmy Stilon SA,
- kompatybilizator — PUR szczepiony na kopolimerze S/SSA otrzymany w Katedrze Chemii Akademii Morskiej w Gdyni i oznaczony w dalszym tekście symbolem K (zawartość merów SSA w kopolimerze — 4% mas., udział PUR w kompatybilizatorze 37,5% mas. [8—10]).

Przygotowanie mieszanin

Tabela 1. Skład mieszanin polimerowych
Table 1. Polymer blends compositions

Składniki	Udział procentowy, % mas.
PS/TPUR	90/10
PS/TPUR/K	89,8/10/0,2
ABS/TPUR	90/10
ABS/TPUR/K	89,8/10/0,2
PA6/ABS	80/20
PA6/ABS/K	79,9/20/0,1

Tabela 2. Warunki procesu otrzymywania mieszanin
Table 2. Parameters of the blends preparation processes

Rodzaj mieszaniny	Temperatura stref, °C				Temp. formy °C	Czas chłodzenia, s
	I	II	III	IV		
PS/TPUR	190	210	200	190	20	15
ABS/TPUR	200	220	210	200	20	15
PA6/ABS	220	235	230	220	50	8

Składniki mieszanin (tabela 1) w postaci granulatów mieszano mechanicznie w ciągu 5—10 min do uzyskania jednorodności, po czym dozowano je do wtryskarki „Anker 8A25”; warunki wtryskiwania zawiera tabela 2. Czas uplastyczniania mieszanin we wtryskarce ślimakowej wynosił 6 s, a całkowity czas ich przebywania — 1 min.

Metodyka badań

Mikroskopia elektronowa

Morfologię mieszanin oceniono za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego typu „TESLA BS 500” o napięciu przyspieszającym 60 kV. Stosowano technikę replik dwustopniowych z powierzchni kruchejgo przelomu wykonanego w ciekłym azocie [13]. Mieszaniny badano po upływie miesiąca od ich sporządzenia.

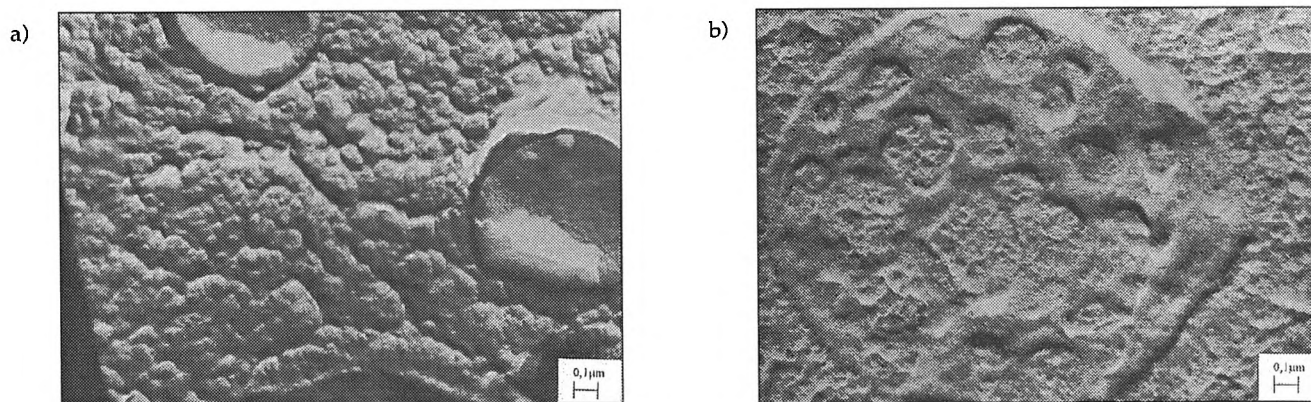
Analiza termiczna

Do analizy termicznej metodą różnicowej kalymetrii skaningowej (DSC) wykorzystywano aparat DSC-7 firmy Perkin-Elmer, również po upływie miesiąca od sporządzenia układu. Badania układów PS/TPUR i PS/TPUR/K, ABS/TPUR i ABS/TPUR/K oraz PA6/ABS i PA6/ABS/K prowadzono w zakresie temperatury odpowiednio od -80°C do 160°C, od -90°C do 230°C i od -100°C do 260°C. Szybkość ogrzewania próbek wynosiła zawsze 10°C/min, a naważka ok. 10 mg.

WYNIKI BADAŃ

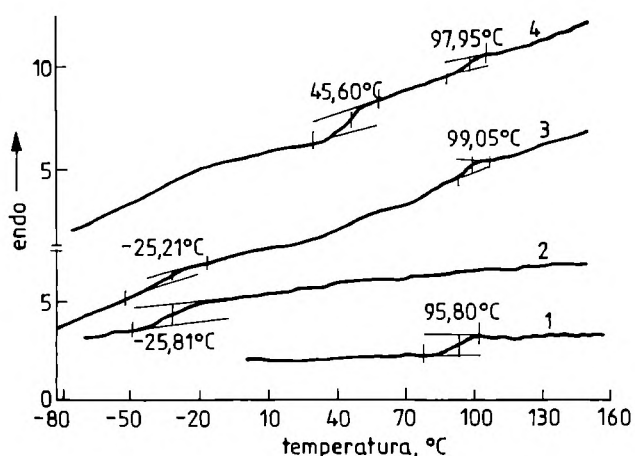
Mieszaniny PS/TPUR

Na zdjęciu mikroskopowym mieszaniny PS/TPUR bez kompatybilizatora jest widoczna mikrostruktura dwufazowa z wyraźną granicą między matrycą PS a fazą rozproszoną TPUR występującą w postaci mikrosfer średnicy 0,41—1,11 μm, przeciętnie 0,65 μm (rys. 1a). Na termogramie DSC tej próbki (rys. 2, krzywa 3) występują dwie wartości T_g . Pierwszej odpowiada słabe przegięcie w temp. ok. -25°C, co oznacza temperaturę zeszklenia fazy TPUR, natomiast wyraźne przegięcie w temp. 99°C, to T_g fazy PS. Zarówno występowanie dwóch wartości T_g , jak i wspomniane dwie fazy na obrazach mikroskopowych świadczą o słabej mieszalności składników mieszaniny.



Rys. 1. Obraz mikroskopowy mieszaniny PS/TPUR bez (a) i z dodatkiem kompatybilizatora (b)

Fig. 1. Microscopic image of PS/TPUR blend without (a) and with compatibilizer (b)



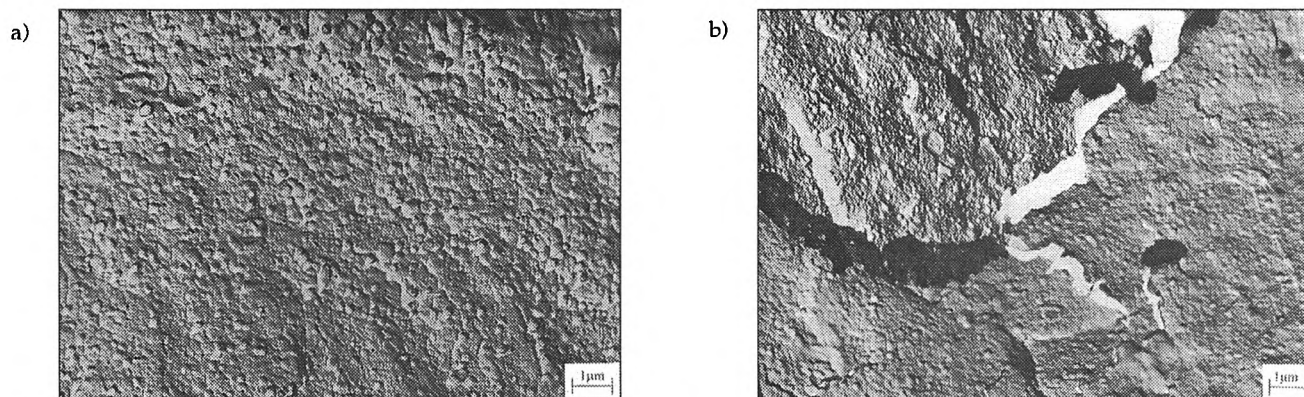
Rys. 2. Termogramy DSC: 1 — PS, 2 — TPUR, 3 — PS/TPUR, 4 — PS/TPUR/K; wartości liczbowe dotyczą temperatury zeszklenia

Fig. 2. DSC thermograms: 1 — PS, 2 — TPUR, 3 — PS/TPUR, 4 — PS/TPUR/K; numerical values relate to glass transition temperature

Dodatek kompatybilizatora do mieszaniny PS/TPUR (mieszanina PS/TPUR/K) powoduje wyraź-

ną zmianę charakteru morfologii z dwufazowego na wielofazowy (rys. 1b). Oprócz mikrosfer TPUR pojawia się dodatkowa faza także w postaci mikrosfer średnicy 0,41—1,67 μm (przeciętnie 0,74 μm), obejmujących łącznie PS i TPUR. Struktury te są większe od mikrosfer TPUR obserwowanych w mieszaninie bez kompatybilizatora. W obu przypadkach mikrosfery czystego TPUR są raczej słabo związane z matrycą PS, a na przelomie można zauważyć ślady po ich wyrwaniu z matrycy. Mikrosfery zawierające jednocześnie PS i TPUR charakteryzują się wyraźnie lepszą adhezją do matrycy PS. Pękanie takich mikrosfer przebiega we wnętrzu, a nie na granicy z matrycą materiału.

Po dodaniu kompatybilizatora na termogramie DSC (rys. 2, krzywa 4,) obserwuje się dodatkowy pik (ok. 45°C) odpowiadający temperaturze zeszklenia, która jest niewątpliwie związana z pojawieniem się fazy PS-TPUR w układach z kompatybilizatorem. Temperatura zeszklenia odpowiadająca fazie PS nieznacznie się tu obniża (o ok. 2°C, krzywe 3 i 4 na rys. 2), co świadczy o wpływie kompatybilizatora na właściwości matrycy. Dodatek kompatybilizatora poprawia adhezję fazy rozproszonej, wówczas gdy w mikrosferach TPUR pojawia się PS.

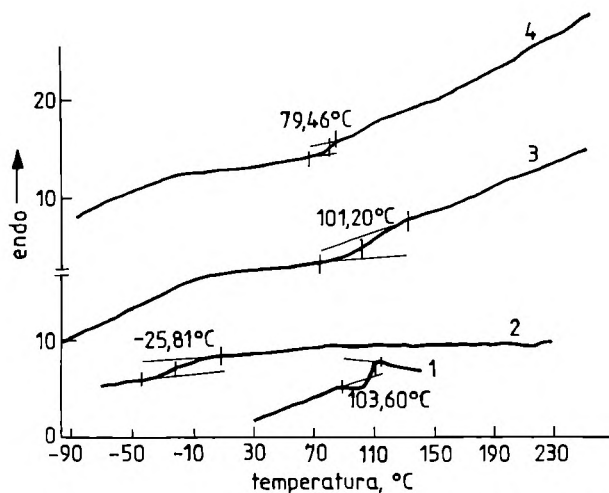


Rys. 3. Obraz mikroskopowy mieszaniny ABS/TPUR bez (a) i z dodatkiem kompatybilizatora (b)

Fig. 3. Microscopic image of ABS/TPUR blend without (a) and with compatibilizer (b)

Mieszanki ABS/TPUR

Mieszanki ABS/TPUR zarówno bez dodatku kompatybilizatora, jak i z nim, wykazują strukturę dwufazową (rys. 3). W obu próbkach faza rozproszona TPUR ma postać mikrosfer różniących się jednak wymiarami. W przypadku układu ABS/TPUR średnice mikrosfer wynoszą 0,2–0,3 μm (rys. 3a), a dodatek kompatybilizatora powoduje zmniejszenie ich do ok. 0,1 μm (rys. 3b).



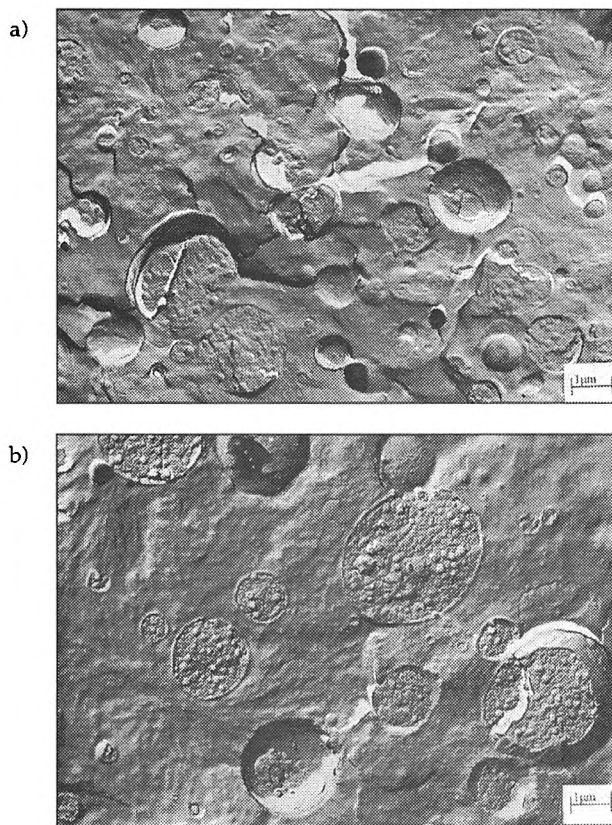
Rys. 4. Termogramy DSC: 1 — ABS, 2 — TPUR, 3 — ABS/TPUR, 4 — ABS/TPUR/K; wartości liczbowe dotyczą temperatury zeszklenia

Fig. 4. DSC thermograms: 1 — ABS, 2 — TPUR, 3 — ABS/TPUR, 4 — ABS/TPUR/K; numerical values relate to glass transition temperature

Z porównania termogramów DSC mieszanki ABS/TPUR (rys. 4, krzywa 3) i układu ABS/TPUR/K (rys. 4, krzywa 4) wynika, że temperatura zeszklenia matrycy ABS po dodaniu kompatybilizatora uległa obniżeniu ze 101°C do 79°C. Zatem pod wpływem kompatybilizatora następuje częściowe wymieszanie matrycy ABS z fazą rozproszoną TPUR. Potwierdza to wnioski wysnute na podstawie obrazów mikroskopowych.

Mieszanki PA6/ABS

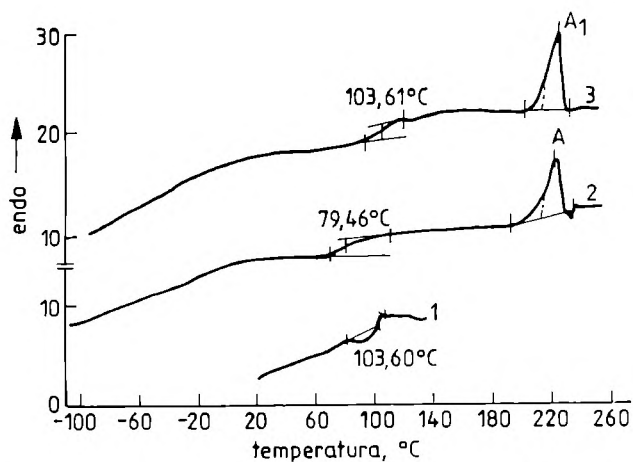
Wyniki badań mikroskopii elektronowej wykazują, że mieszanina PA6/ABS bez kompatybilizatora jest układem heterofazowym, w którym faza rozproszona ABS składa się z mikrosfer o średnicach mieszczących się w przedziale od 0,5 μm do 1 μm (rys. 5a). Na zdjęciach występują zarówno pęknięte mikrosfery ABS, jak i puste miejsca po ich wyrwaniu z matrycy PA6. Po dodaniu kompatybilizatora wyraźnie zwiększają się wymiary mikrosfer fazy rozproszonej (rys. 5b). Pęknięcie na powierzchni kruchej przelomu przebiega tu najczęściej poprzez mikrosfery ABS, a liczba pustych miejsc



Rys. 5. Obraz mikroskopowy mieszanki PA6/ABS bez (a) i z dodatkiem kompatybilizatora (b)

Fig. 5. Microscopic image of PA6/ABS blend without (a) and with compatibilizer (b)

po wyrwanych mikrosferach nieznacznie maleje, co wskazuje na nieco większą w tym przypadku adhezję między nimi i matrycą PA6.



Rys. 6. Termogramy DSC: 1 — ABS, 2 — PA6/ABS, 3 — PA6/ABS/K; wartości liczbowe dotyczą temperatury zeszklenia, piki A oraz A₁ odpowiadają temperaturze topnienia PA6

Fig. 6. DSC thermograms: 1 — ABS, 2 — PA6/ABS, 3 — PA6/ABS/K; numerical values relate to glass transition temperature, A and A₁ peaks relate to PA6 melting point

Na termogramie DSC (rys. 6, krzywa 2) mieszaniny PA6/ABS w temp. ok. 220°C widoczny jest pik odpowiadający temperaturze topnienia PA6 oraz pik związany z jedną temperaturą zeszklenia (ok. 80°C). Temperatura zeszklenia matrycy ABS wynosi 103,6°C (krzywa 1). Wiedząc, że temperatura zeszklenia PA6 wynosi ok. 53°C [14] oraz biorąc pod uwagę jego krystaliczność, pik w temp. 80°C należy interpretować jako temperaturę zeszklenia fazy PA6 + ABS o większej zawartości ABS; mogłoby to świadczyć (wbrew obserwacjom mikroskopowym) o częściowej mieszalności układu przed dodaniem kompatybilizatora. Natomiast wprowadzenie kompatybilizatora powoduje przesunięcie także jedynej temperatury zeszklenia do wartości identycznej z T_g ABS (krzywa 1 i 3), co z kolei wskazywałoby na ograniczenie mieszalności układu PA6/ABS. Opisane zmiany struktury fazowej mieszanin PA6/ABS w nieobecności i w obecności kompatybilizatora wymagają jeszcze dalszych badań w celu wyjaśnienia ich przyczyny.

PODSUMOWANIE

Dodanie poliuretanu szczepionego na kopolimerze styren/kwas styrenosulfonowy jako kompatybilizatora do rozmaitych mieszanin polimerowych wpływa na morfologię tych układów w różny sposób. Zastosowanie kompatybilizatora w mieszaninie PS/TPUR powoduje pojawienie się dodatkowego elementu morfologicznego w postaci mikrosfer złożonych z PS i TPUR, natomiast w układzie ABS/TPUR — zmniejsza wymiary fazy rozproszonej, a w przypadku mieszaniny PA6/ABS — wpływa na stopień adhezji między fazą rozproszoną a matrycą. Zaobserwowane zmiany morfologii mieszanin po dodaniu kompatybilizatora skłaniają do podjęcia badań w szerokim zakresie składu w celu otrzymania materiałów o korzystnych właściwościach użytkowych.

Autorzy dziękują pracownikom Zakładów Włókien Chemicznych Stilon SA w Gorzowie Wielkopolskim za przygotowanie próbek mieszanin polimerowych do badań.

LITERATURA

1. Utracki L. A.: „Polymer Alloys and Blends”, Hanser Pub., Monachium 1989, str. 124.
2. Datta S., Lohse D. J.: „Polymeric Compatibilizer”, Hanser Pub., Monachium 1996, str. 4.
3. Grace H. P.: *Chem. Eng. Commun.* 1982, **14**, 225.
4. Noolandi J., Hong K. M.: *Macromolecules* 1982, **15**, 482.
5. Willis J. M., Coldas V., Favis B. D.: *J. Mater. Sci.* 1991, **26**, 4742.
6. Mirabella F. M., Barley J. S.: *J. Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys. Ed.* 1994, **32**, 2187.
7. Jannasch P., Hassander H., Wesslen B.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1996, **34**, 1289.
8. Rutkowska M., Jastrzębska M., Kim J.-S., Eisenberg A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 521.
9. Jastrzębska M., Rutkowska M.: III Ogólnopolska Konferencja „Kompozyty i kompozycje polimerowe”, Szczecin-Świnoujście, 15—18 czerwca 1997 r., Materiały, str. 231.
10. Rutkowska M., Jastrzębska M., Janik H., Kim J.-S.: *Compos. Sci. Technol.* 1997, **57**, 1155.
11. Paul D. R.: „Polymer Blends”, Academic Press, Nowy Jork 1978, str. 77.
12. Majumdar B., Keskkula H., Paul D. R.: *Polymer* 1994, **35**, 3164.
13. Foks J., Janik H.: *Polym. Eng. Sci.* 1989, **29**, 113.
14. Gruin I., Ryszkowska J., Markiewicz B.: „Materiały polimerowe”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996, str. 65.

Otrzymano 2 XI 2001 r.