

PP módosítása elasztomerekkel

A polipropilén sokoldalú műanyag, módosításával rendkívül változatos tulajdonságú alapanyagokat lehet előállítani. A PP-t gyakran keverik elasztomerekkel, hogy az eredetileg viszonylag merev polimert rugalmasabbá, lágyabbá tegyék. A következőkben két példát mutatunk be erre. Az egyikben a PP ütésállóságát akarták növelni, a másikban a jelenleg divatos, kellemes fogású, lágy felület kialakításához alkalmas TPE előállítása volt a cél.

Tárgyszavak: PP; SEBS; SBR, etilén-propilén kopolimer; elasztomer; keverék; ütésállóság; repedés; morfológia; tulajdonságok.

Polipropilén ütésállóságának növelése etilén-propilén kopolimerrel és SEBS elasztomerrel

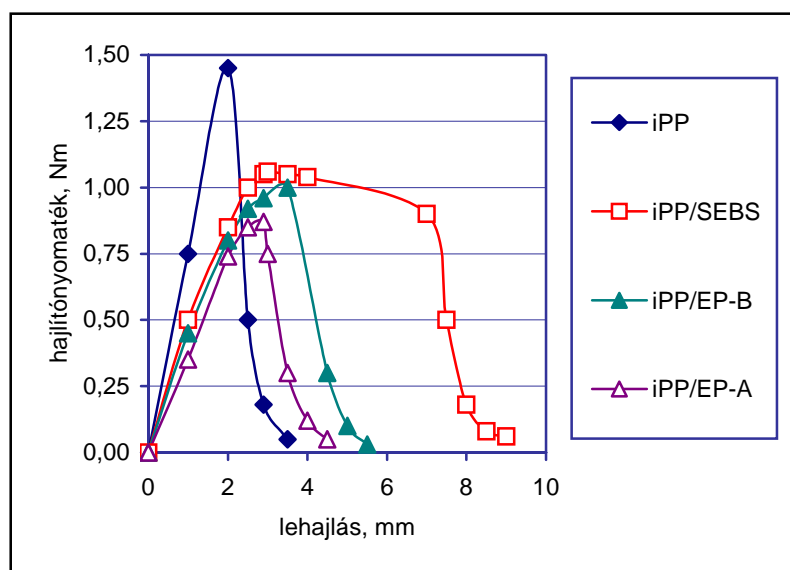
Ha egy hornyolt (megkarcolt) próbatestet mechanikusan terhelnek, a horony csúcsa körül plasztikus deformáció alakul ki. Ha a feszültség a horony csúcsában kisebb, mint az itt keletkező mikropedést áthidaló fibrillák szilárdsága (a „repedés szilárdsága”), a repedés nyúlással tágul, végül bekövetkezik a rugalmas törés. Ha ellenben a feszültség nagyobb a repedés szilárdságánál, a szálak elszakadnak, a próbatest ridegen törik. *A próbatest deformálódásának módja tehát a repedési szilárdság és a feszültségkoncentráció viszonyától függ.* A rideg törés megelőzhető a repedési szilárdság növelésével [pl. nagyobb molekulatömegű polimerrel, ill. az izotaktikus polipropilén (iPP) nagyobb izotakticitásával] vagy a feszültség koncentrálódásának megakadályozásával (pl. relaxáció révén). Az utóbbit legtöbbször a PP szívósságának növelésével, rugalmas polimerek hozzákeverésével próbálják elérni. Az eredmény, a polimerkeverék szívóssága attól függ, hogy kialakul-e egy kétfázisú rendszer (a polimerek nem, vagy csak korlátozottan összeférhetők), és hogy milyen méretűek és mennyire egyenletesen oszlanak el a diszperz fázis részecskéi az alappolimerben. A mechanikai igénybevétel nyomán kialakuló feszültség eloszlásában a következő mechanizmusok játszanak szerepet:

- az elasztomerrészecskék körül apró üregek képződnek,
- az üregek összenyomódása energiát nyel el.

Japán kutatók kétféle etilén/propilén kopolimert (EP-A, EP-B) és egy sztirol/etilén-butilén/sztirol (SEBS) kopolimert keverték iPP-hez, és vizsgálták a keverékek tulajdonságait. Valamennyi polimer japán gyártmány volt; néhány jellemző tulajdonságukat az 1. táblázat tartalmazza.

Az iPP keverékekben felhasznált polimerek néhány jellemzője

Polimer	Folyási szám g/10 min (230 °C, 21,18 N)	Húzószilárdság MPa	S/EB %	PP %	Keménység Shore A
EP-A	0,4	6,2	–	27	55
EP-B	0,7	2,1	–	28	57
SEBS	30	5,7	20/80	–	57
iPP	23	-	–	100	–



1. ábra

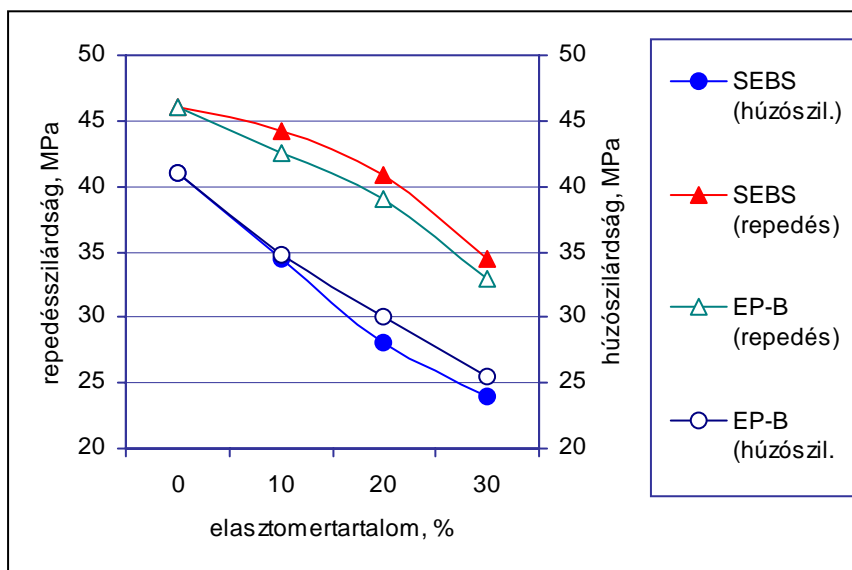
A tiszta iPP és elasztomerekkel készített keverékek hajlítónyomatéka a lehajlás függvényében (Az iPP/elasztomer aránya minden esetben 70/30)

A szívósságot a hajlítómodulussal jellemezték, amelyet U-alakú horonnyal ellátott, 40 mm-es szakaszon három pontos alátámasztással és 1 mm/min sebességgel hajlított próbatesten mértek -20 °C-on. Az eredményeket az 1. ábra mutatja. Látható, hogy a tiszta iPP ilyen körülmények között ridegen tört. Az elasztomerek hatására nőtt a töréshez szükséges lehajlás, és a törés ridegsége is mérséklődött. A legszívósabb a SEBS-sel készített keverék volt. Általában igaz, hogy a kisebb szilárdságú diszperz fázis hatásosabban növeli a szívósságot, ami annak a jele, hogy kevésbé összeférhető az alappolimerrel. Az EP-B hatásosabb volt az EP-A-nál, és valóban, az EP-B húzószilárdsága kisebb az EP-A-énál. A SEBS húzószilárdsága ezzel szemben megközelíti az EP-A-ét, és sokkal nagyobb az EP-B-énél, mégis ez az elasztomer adta az iPP-vel a legszívósabb keveréket. A további megfigyeléseket az iPP/EP-B és iPP/SEBS keverékekre korlátozták.

Megvizsgálták azt is, hogy hogyan hat a keverékek hőkezelése a szívósságra. A 143 °C-on 2 h-n át tartott próbatestek szívóssága javult, az 1. ábrán látható lehajlás-hajlítónyomaték görbék szélesebbek lettek, jobb oldali lehajló águk a nagyobb lehajlá-

sok felé tolódott el; az EP-B-tartalmú keverékeké erősebben, mint a SEBS-tartalmúaké.

A 2. ábra az iPP SEBS-sel és EP-B-vel készített keverékeinek húzószilárdságát és a repedés szilárdságát mutatja az elasztomertartalom függvényében. A repedés szilárdságát 0,4 mm/sebességű húzóvizsgálatban, a próbatest megnyújtott szakaszának („nyak”) szilárdsága alapján becsülték meg. Mindkét érték csökkent az elasztomertartalom növekedésével. SEBS-sel nagyobb repedésszilárdságokat, EP-B-vel nagyobb húzószilárdságokat mértek, az elasztomertartalomtól függetlenül. Ez is arra utal, hogy az SEBS adja a szívósabb keveréket.



2. ábra
Az iPP SEBS-sel és EP-B-vel készített keverékeinek repedés- és húzószilárdsága az elasztomertartalom függvényében

A húzóvizsgálatok során a próbatesteknek nem csak a hosszúság-, hanem a szélességváltozást is mérték, és ebből számították ki a térfogatváltozást, amelyet az üregképződés jellemzőjének tekintettek. Ez az SEBS-tartalmú keverékekben nagyobb volt, mint az EP-B-tartalmú keverékekben.

A hornyolt próbatestek meghajlított részéből metszeteket készítettek, amelyek szerkezetét optikai mikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálták. A felvételeken jól fel lehetett ismerni a hajlítás következtében keletkezett kis üregeket. Az EP-B és SEBS elasztomerrel készített keverékekben az üregek mérete hasonló volt. A elektronmikroszkópos felvételekből megbecsülték a diszpergált elasztomerrészecskék térfogatarányát. A 30% elasztomert tartalmazó keverékekben az EP-B-é 7,4%, a SEBS-é 11,8% volt. A folyékony nitrogén hőmérsékletén eltört próbatestek felületéről a minták átkristályosítása (felmelegítés és ezt követő ismételt lehűtés hatása) során felvett elektronmikroszkópos felvételekből következtetni tudtak a két polimer összeférhetőségére.

A japán kutatók arra a következtetésre jutottak, hogy *ömledékállapotban az EP-B és az iPP összeférhetőek, a SEBS és az iPP ezzel szemben csak korlátozottan fér össze.*

Az ömledékkeverékben az EP-B molekulái homogéne oszlanak el az iPP-ben, az ömledék hűtése során viszont az elasztomerfázis molekuláris diffúzió útján különválnak a keveréktől. Ha gyors a hűtés, az anyag megdermed, mielőtt beállna az egyensúlyi állapot, és az elasztomer egy része „befagy” a PP-be, a diszperz fázis térfogataránya csökken, emiatt kisebb lesz ennek az elasztomernek a szívósságot növelő hatása a SEBS-énél annak ellenére, hogy az EP-B szilárdsága kisebb a SEBS-énél.

Polipropilén és sztírol/butadién elasztomerből készített keverékek

Az USA-ban polipropilénhez különböző sztírol/butadién elasztomereket (SBR) kevertek abból a célból, hogy nagyon lágy, puha tapintású hőre lágyuló elasztomert (TPE) állítsanak elő. A kísérletek azt a célt is szolgálták, hogy felderítsék, milyen hatással van a termék tulajdonságaira a felhasznált elasztomerek molekuláris szerkezete. Ha a PP-ben elosztatott SBR részecskéket térhálósítják, ún. *termoplasztikus vulkanizátumokat (TPV)* kapnak, amelyeket hőre lágyuló műanyagként lehet feldolgozni (a feldolgozási tulajdonságokat elsősorban a PP mátrix határozza meg), a késztermék tulajdonságai azonban sok szempontból emlékeztetnek a hőre keményedő anyagokra. Ezekben a kísérletekben azonban nem térhálósították az elasztomerfázist, mert elsősorban a keverék morfológiája és a tulajdonságok közötti összefüggést akarták tisztázni.

A keverékekhez az **Atofina** cég 7823M típusú PP-jét, továbbá a **Goodyear** cég egy kereskedelmi forgalomban lévő, SX jelű SBR-jét, és ugyanezen cég molekulatömegében és láncszerkezetében eltérő, egyéb tulajdonságaiban hasonló négy kísérleti SBR-jét használták fel. A polimerek néhány jellemzőjét a 2. táblázat tartalmazza. A keverékeket 16 mm-es kétszigés extruderrel készítették el. Összetételük és néhány tulajdonságuk a 3. táblázatban található.

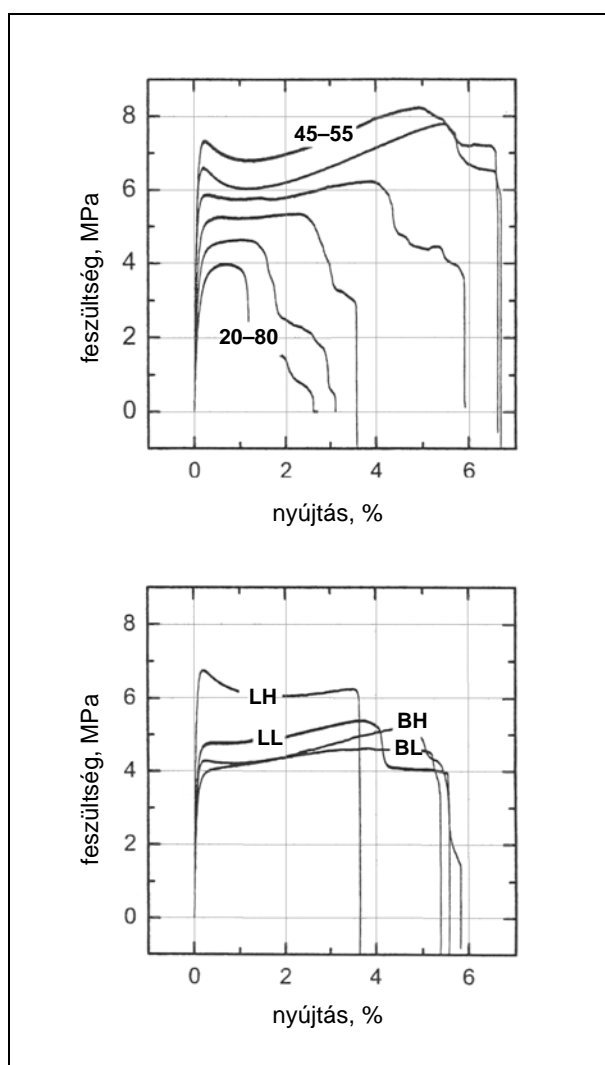
2. táblázat

A PP/SBR keverékekben felhasznált polimerek néhány tulajdonsága

Polimer jele	Jellege	Sztíroltartalom, %	M _w , g/mol	Mooney viszkozitás	T _g , °C
SBR:					
SX	lineáris, kis M _w	25	272 000	50	-50
LL	lineáris, kis M _w	23,7	202 200	34,3	-58,2
LH	lineáris, nagy M _w	23,8	370 500	115,5	-58,3
BL	elágazó, kis M _w	25,4	208 600	13,4	-59,1
BH	elágazó, nagy M _w	24,7	428 000	44,1	-61,6
PP	lineáris	–	~50 000	MFI = 30 g/min	T _m = 145 °C

A PP/SBR keverékek összetétele és néhány tulajdonsága

SBR jele	PP/SBR, % (m/m)	Ömledékvizko- zítás, η_{30} , Pa.s	Húzómodulus MPa	Feszültség a folyás- határon, MPa	Szakadási nyúlás, %
SX	20/80	1780	38	2,01	2,07
	25/75	1550	61	2,53	3,66
	30/70	1520	74	2,88	3,73
	35/65	1330	130	3,67	5,31
	40-60	1130	155	4,24	6,54
	45/55	1160	169	4,70	6,63
LL	35-65	1350	92	2,82	5,89
LH	35-65	1980	152	4,44	3,70
BL	35/65	970	75	2,69	5,50
BH	35/65	1710	70	2,42	6,16



3. ábra A PP/SBR keverékek feszültség-nyúlás görbéi

Mikroszkóp alatt vizsgálva valamennyi keverék mikroszerkezetében – a csak 20% PP-t tartalmazó keverékekben is – a PP volt a folyamatos, az SBR a diszperz fázis. Valamennyi keverék kapillárreométerben mért viszkozitása csökkent a nyírósebesség növekedésével; a teljes nyírósebesség-tartományban a tiszta PP-nek volt a legkisebb, a tiszta SBR-nek a legnagyobb viszkozitása. A húzóvizsgálatokban kb. 2%-os nyúlásig észleltek reverzibilis visszaalakulást, e felett a megnyújtott próbatestnek már volt maradó deformációja. A folyáshatár elérése után kb. 10–15%-os nyúlásig konstans térfogatcsökkenést tapasztaltak; ebben a tartományban a terhelés megszüntetése után 1–5%-os visszaalakulás következett be. Ha folytatták a nyújtást, a feszültség csökkent, majd a próbatest megkeményedése következtében ismét nőtt, és elérte a maximális értéket. A keverékek feszültség-nyúlás görbéi a 3. ábrán láthatók. A keverékek modulusa, a folyáshatáron mért húzófeszültség, a szakadáskor mért feszültség nőtt, a szakadási nyúlás csökkent a PP-tartalom növekedésével. A rugalmassági modulust és a folyáshatáron mért feszültséget kevésbé befolyásolta az SBR típusa, bár az LH SBR-rel készített keverékek kicsit magasabb értékeket adtak a többinél. A Vickers keménységmérő készülék alkalmazásakor az éles gyémánttű nyomán a próbatestek felületén plasztikus deformáció volt megfigyelhető.

Összeállította: Pál Károlyné

Yushi Matsuda; Masao Hara stb.: Effect of the compatibility on toughness of injection-molded polypropylene blended with EPR and SEBS. = Polymer Engineering and Science, 46. k. 1. sz. 2006. p. 29–38.

Cook, R. F.; Koester, K. J. stb.: Rheological and mechanical behavior of blends of styrene-butadiene rubber with polypropylene. = Polymer Engineering and Science, 45. k. 11. sz. 2007. p. 1487–1497.