

EWA WIERZBICKA^{*)}, IZABELLA LEGOCKA

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Elastomeryczny kopolimer blokowy styren-izopren-styren (SIS) modyfikowany pochodną borową (9-BBN) jako kompatybilizator mieszanin PE-LD/PS i PP/PS

Streszczenie — Kopolimer blokowy styren-izopren-styren (SIS) zmieszano z 9-borabicyklo[3.3.1]nonanem (9-BBN) otrzymując kompatybilizator, który następnie dodano do mieszanin termodynamicznie niemieszalnych polimerów PE-LD/PS i PP/PS oraz zbadano jego wpływ na strukturę sporządzonych z jego udziałem (2 lub 6 cz. mas.) kompozycji. Analiza SEM wybranych kruchych przełomów wytworzonych produktów wykazała relatywnie lepszą adhezję międzyfazową kompatybilizowanych mieszanin, a analiza termiczna TGA i DSC potwierdziła zakłócenia krystalicznej struktury poliolefin (PE-LD i PP) oraz wzrost odporności termicznej kompozycji. Zastosowanie modyfikatora SIS/9-BBN w istotny sposób polepsza adhezję międzyfazową w badanych układach polimerowych wpływając korzystnie na wartości ich parametrów mechanicznych.

Słowa kluczowe: kompatybilizacja, mieszaniny poliolefinowe, pochodne borowe, recykling materiałów polimerowych.

ELASTOMERIC STYRENE-ISOPRENE-STYRENE (SIS) BLOCK COPOLYMER MODIFIED WITH A BORONE DERIVATIVE AS COMPATIBILIZER FOR PE-LD/PS AN PP/PS MIXTURES

Summary — The synthesis of a novel compatibilizer from a styrene-isoprene-styrene block copolymer and 9-borabicyclo [3,3,1]-nonane (9-BBN) and its application in compatibilizing thermodynamically immiscible PE-LD/PS and PP/PS mixtures (Figs. 2, 3) has been presented. The influence of the compatibilizer (2 or 6 wt. %) on the structure of the obtained composites was evaluated. SEM micrographs of the fractured surfaces of the products indicated a relatively better interphase adhesion of the compatibilized compositions (Figs. 4 and 5). TG and DSC thermal analysis (Figs. 6 and 7; Table 1) confirmed an interaction of the crystalline structure of the studied polyolefins as well as an increased thermal resistance of the compatibilized mixtures. The application of the synthesized SIS/9-BBN modifier enhances the interface adhesion of the studied polymeric systems in a crucial manner and enhances their mechanical parameters.

Keywords: compatibilization, polyolefin mixtures, boron derivatives, recycling polymeric materials.

KOMPATYBILIZACJA MIESZANIN POLISTYREN/POLIOLEFINY

W polskim systemie zagospodarowywania odpadów użytkowych największą, a zarazem najbardziej problematyczną grupę odpadów stanowią materiały polimerowe. Wynika to z bardzo dużej różnorodności produkowanych tworzyw oraz ich powszechnego zastosowania. Podstawową metodą ich utylizacji, ze względu na niewielki koszt, jest nadal składowanie. Inne sposoby postępowania z odpadami polimerowymi, prowadzące do ich wykorzystania wiążą się ze znacznymi nakładami finansowymi, co nie sprzyja ich upowszechnianiu [1]. Nowe

regulacje prawne, wprowadzające tzw. opłaty produktowe nakładane na producentów, mają z założenia uruchomić środki pozwalające na sfinansowanie rozwoju innych metod zagospodarowania odpadów polimerowych, przede wszystkim zaś recyklingu materiałowego. Obejmuje on trzy podstawowe etapy: selektywną zbiórkę, wstępne czyszczenie i granulację oraz mieszanie. Etap selektywnej zbiórki ogranicza się zazwyczaj do podziału na materiały polimerowe, makulaturę i szkło. Segregacja odpadów polimerowych na poszczególne rodzaje polimerów jest procesem kosztownym, pracochłonnym i nie zawsze efektywnym. Większość polimerów użytkowych, takich jak: polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS) jest jednak wzajemnie termodynamicznie niemieszalna i mechaniczne zdyspergowanie

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ewa.wierzbicka@ichp.pl

jednego polimeru w drugim nie wystarcza do uzyskania dobrego jakościowo, nowego produktu. Mieszaniny poliolenin z polimerami amorficznymi charakteryzują się wysokim napięciem powierzchniowym, wykazują słabą adhezję, niekorzystne wartości parametrów mechanicznych oraz zdolność do makroskopowej separacji faz. Jeśli na granicy obecnych w takim układzie faz wytworzą się, stabilizujące dyspersję na poziomie mikrofazowym, oddziaływania typu chemicznego lub fizycznego to kompozycję taką może cechować akceptowalny poziom właściwości użytkowych. Stan taki można osiągnąć dzięki wprowadzeniu do mieszaniny dodatkowego składnika zwanego kompatybilizatorem [2–4]. Nie tylko zmniejsza on napięcie powierzchniowe, ale również, wpływając na poprawę adhezji międzyfazowej, poprawia właściwości mechaniczne. Za najbardziej efektywne modyfikatory mieszalności uważano dotychczas blokowe lub szczepione kopolimery o składzie jakościowym identycznym ze składem mieszaniny, w której miałyby być stosowane. Ze względu jednak na zbyt kosztowny proces ich wytwarzania tylko kilka z nich jest dostępnych w handlu [5].

Kompatybilizacja mieszanin PE-LD/PS była obiektem wielu prac badawczych, obydwa wymienione polimery produkuje się bowiem na ogromną skalę, a produkty z nich wytwarzane są powszechnie stosowane. Odrębnie, każdy z nich charakteryzuje się bardzo cennymi zaletami, PS ma bardzo dobre właściwości dielektryczne i dużą chłonność wody, a PE-LD — znaczną wytrzymałość mechaniczną i sprężystość. Wymieszanie tych dwóch polimerów w stanie stopionym daje jednak w efekcie produkt o wyraźnie gorszych właściwościach mechanicznych niż właściwości wyjściowych składników, ze względu na brak stabilizacji struktury powstałego układu (po ustaniu działania sił ścinających wytworzonych w czasie mieszania, dochodzi do makroskopowej separacji faz). Jedną z powszechnie wykorzystywanych metod kompatybilizacji mieszaniny PE-LD/PS jest dodanie do niej kopolimeru typu blokowego (PE-*b*-PS) lub też szczepionego (PE-*g*-PS). Pomimo bardzo dobrych efektów kompatybilizacji mieszaniny, metoda ta jest ekonomicznie nieopłacalna, ze względu na zbyt duży koszt wytwarzania takich kompatybilizatorów. Wang i wspólr. [6] opisali proces kompatybilizacji mieszaniny PE-LD/PS podczas dwuetapowego sieciowania. Na pierwszym etapie PE-LD ulegał częściowo usieciowaniu w toku mieszania w podwyższonej temperaturze, w obecności niewielkiej ilości nadtlenu dikumylu, następnie polimer mieszano metodą w stopie z PS i kopolimerem blokowym typu SBS (styren-butadien-styren). We wspomnianym procesie wytworzony na łańcuchu PE-LD wolny rodnik reagował z wiązaniem nienasyconym obecnym w kopolimerze blokowym, co prowadziło do lepszego oddziaływania międzyfazowego, wpływając tym samym korzystnie na międzyfazową adhezję. W efekcie następowała poprawa charakterystyki mechanicznej wytworzonego produktu.

Simmons [7] otrzymał funkcjonalizowany PE-LD w wyniku częściowego zaszczepienia na łańcuchu polietylenowym metakrylanu etylo-1-dimetyloaminy [DMAEMA, wzór (I)] w obecności różnych inicjatorów. Na kolejnym etapie sporządził mieszaninę PS z tak sfunkcjonalizowanym PE-LD i zbadał jej morfologię oraz podstawowe właściwości mechaniczne, stwierdzając relatywnie lepszą międzyfazową adhezję wytworzonych kompozycji. Zastosowanie kompatybilizatora w postaci PE-LD szczepionego bezwodnikiem maleinowym w kompozycji z PE-LD/PS również prowadziło do poprawy wzajemnej mieszalności PE i PS, co opisał Liu [8]. W obydwu wspomnianych przypadkach nie zarejestrowano jednak znaczącej poprawy wartości parametrów mechanicznych.

Równie obszernie badania dotyczyły kompatybilizacji mieszanin PP/PS [9–11], w których jedną fazę stanowi polimer amorficzny, drugą zaś polimer krystaliczny. Zazwyczaj, w wyniku wprowadzenia kompatybilizatora, następowało polepszenie kompatybilności i wzrost wartości parametrów mechanicznych otrzymanych układów. Radonjic [12] badał kompatybilizujący wpływ kopolimerów blokowych: SBS (styren-butadien-styren), SEPS (produkt uwodornienia kopolimeru SIS) oraz dwóch typów SEBS (produkt uwodornienia kopolimeru SBS) na morfologię i właściwości mechaniczne mieszanin PP/PS. Efekt zależał w dużej mierze od chemicznej struktury termoplastycznego elastomeru blokowego, ciężaru cząsteczkowego poszczególnych bloków obecnych w elastomerze oraz ich udziału w całym kopolimerze. Halimatudahlia i wspólr. [13] zajmowali się kompatybilizacją mieszaniny PP/PS stosując cztery typy kompatybilizatorów: kopolimer blokowy SEBS, cynkową sól kopolimeru etylen-kwas akrylowy (Surlyn 1857), kopolimer etylen-octan winylu (EVA — 38–40 % mas. związanego octanu winylu) oraz uwodnioną sól sodową kwasu 4-styrenosulfonowego. Stwierdzili, że wszystkie użyte związki korzystnie wpłynęły na kompatybilizację składników mieszaniny, co przejawiało się poprawą wartości podstawowych parametrów mechanicznych.



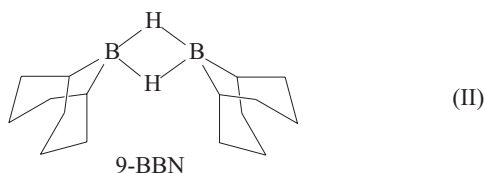
Z literatury przedmiotu wiadomo, że dodatek kompatybilizatora w postaci niemodyfikowanego elastomerycznego kopolimeru blokowego styren-izopren-styren do mieszanin polimerowych PE-LD/PS lub PP/PS skutkuje wytworzeniem niestabilnej struktury heterofazowej. Przyczyną tego zjawiska jest częściowa tylko mieszalność takiego kompatybilizatora z wymienionymi polimerami (poprzez bloki styrenowe). W rezultacie uzyskuje się poprawę udarności, z jednoczesnym zmniejszeniem wartości pozostałych ważnych parametrów wytrzymałościowych.

Wprowadzone do termoplastycznego elastomeru blokowego grupy borowe powinny wpływać na poprawę

procesu kompatybilizacji, prowadząc do utworzenia, w wyniku procesów mechanochemicznych, międzyfazy w układach polimerowych.

W syntezie organicznej związki borowe są znane powszechnie jako reagenty w procesach funkcjonalizacji związków organicznych [14, 15]. Stosuje się je jako bardzo aktywny czynnik w rodnikowej reakcji przeniesienia łańcucha (*chain transfer agent*) zachodzącej podczas polimeryzacji. Wiadomo, że polimeryzacja koordynacyjna, prowadzona w obecności katalizatorów Zieglera-Natty, jest standardową metodą otrzymywania poliolefin, jednak bezpośrednia polimeryzacja funkcjonalizowanych monomerów przy użyciu tej metody jest bardzo trudna, gdyż obecność grup funkcyjnych (np. -OH, -NH₂, -COOH) hamuje jej przebieg. Chung i Lu [16] badali możliwości wykorzystania pochodnej borowej 9-BBN (9-borabicyklo[3.3.1]nonanu) jako czynnika przeniesienia łańcucha w reakcji polimeryzacji olefin w obecności katalizatorów metalocenowych. Przyłączali oni 9-BBN do etylenu, a następnie prowadzili polimeryzację w obecności katalizatorów Zieglera-Natty. Na dalszym etapie procesu funkcjonalizacji następowało selektywne utlenianie poliolefiny do rodnika alkoksylowego (RO*), który dzięki swej reaktywności inicjował kopolimeryzację z monomerami takimi jak: metakrylan metylu, bezwodnik maleinowy, itp. Proces ten jest efektywny, jednak kosztowny i czasochłonny.

Celem poznawczym pracy było wytworzenie nowego kompatybilizatora o ściśle określonej budowie, zawierającego w swojej cząsteczce pochodną borową 9-borabicyklo[3.3.1]nonanu [wzór (II)] przyłączoną do wiązania nienasyconego obecnego w kopolimerze blokowym typu



SIS. Bor w cząsteczce 9-BBN wykazuje silnie elektrofilowy charakter, a ponadto ma deficyt elektronów, dlatego też założony mechanizm otrzymywania kompatybilizatora opierał się na reakcji addycji.

Cel użytkowy sprowadzał się do oceny możliwości wykorzystania uzyskanego kompatybilizatora jako promotora adhezji w procesie wytwarzania mieszanin polimerów termodynamicznie wzajemnie niemieszalnych. Założono, iż w trakcie procesu przetwórczego, realizowanego w temp. 190 °C, nastąpi rozpad a następnie odłączenie się związku borowego od termoplastycznego elastomeru blokowego typu SIS. Utworzony makrorodnik będzie rekombinował z makrorodnikami poliolefinowymi powstającymi w układzie podczas mieszania, w wyniku znanych procesów mechanochemicznych.

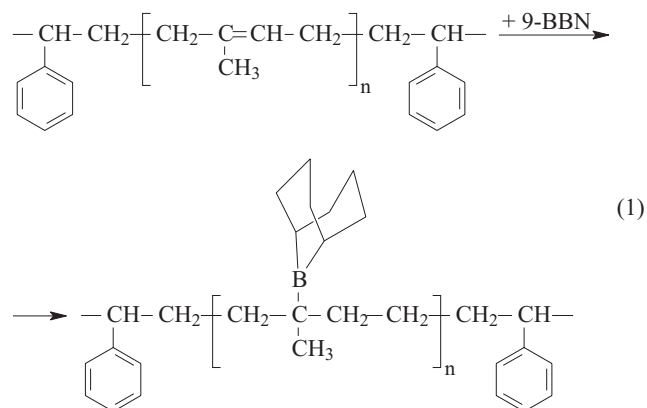
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Termoplastyczny elastomer blokowy typu styren-izopren-styren (SIS, KRATON D 1107J) – granulaty o barwie mlecznej, zawierający 15 % mas. związanego styrenu (prod. KRATON Polymers);
- olej mineralny (Edelex 956), prod. Shell Chemicals;
- 9-borabicyklo[3.3.1]nonan (9-BBN) – dimer w postaci krystalicznego ciała stałego o czystości 98 % (prod. Aldrich);
- polistyren niskoudarowy (Owispol 525) – przezroczysty granulaty, masowy wskaźnik szybkości płynięcia $MFR_{200\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ kg}} = 11\text{ g}/10\text{ min}$ (prod. Synthos Dwory Sp. z o.o.);
- polietylen małej gęstości (PE-LD, Malen E, typ FGMX,23-D022), granulaty o barwie naturalnej, $MFR_{190\text{ }^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}} = 1,6\text{--}2,5\text{ g}/10\text{ min}$ (prod. Basell Orlen Polyolefins);
- polipropylen izotaktyczny (PP, Malen P, typ J-400), granulaty o barwie naturalnej, $MFR_{230\text{ }^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}} = 2,5\text{--}3,5\text{ g}/10\text{ min}$ (prod. Basell Orlen Polyolefins);
- wodoronadtlenek *tert*-butylu (NTB, prod. Merck).

Otrzymywanie kompatybilizatora

Kopolimer blokowy typu SIS, w postaci granulatu poddanego uprzednio pęcznieniu w oleju mineralnym, zmieszano z 9-borabicyklo[3.3.1]nonanem oraz inicjato-



rem, w podwyższonej temperaturze, według procedury zgodnej z [17]. Założono, że proces przebiegał wg równania (1).

Sporządzanie mieszanin polimerowych

Kompozycje polimerowe z udziałem kompatybilizatora wytwarzano w mieszalniku typu Plasti-Corder firmy Brabender, w temperaturze z zakresu 180–210 °C. Operację mieszania kontynuowano aż do ustabilizowania się poboru mocy (10–15 min). Sporządzono kompozycje o składzie PE-LD/PS (50/50 cz. mas.) i PP/PS (50/50

cz. mas.) zawierające 2 lub 6 % mas. kompatybilizatora w stosunku do masy mieszaniny polimerów. W celach porównawczych sporządzono również identyczne mieszaniny polimerowe bez kompatybilizatora.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz do badań mikroskopowych sporządzano metodą prasowania, przy użyciu prasy hydraulicznej firmy LABTECH Engineering Co. LDT model LP-S-20-STD. Proces przebiegał w temperaturze z zakresu 190–200 °C, w cyklu 30-minutowym, obejmującym: wstępne ogrzewanie – 10 min, docisk – 5 min, właściwe prasowanie – 5 min i chłodzenie 10 min. Otrzymano płytki o grubości 1 lub 4 mm, z których następnie za pomocą elektrycznej gilotyny wycinano beleczki i wiosełka o znormalizowanych wymiarach.

Metody badań

Budowę otrzymanych kompatybilizatorów oceniano spektrofotometrycznie.

– Widma FT-IR rejestrowano stosując aparat Perkin-Elmer FT-IR Spectrum.

– Widma ^{11}B NMR wykonano w deuterowanym rozpuszczalniku CDCl_3 , wobec tetrametylosilanu jako wzorca wewnętrznego, wykorzystując spektrometr NMR Varian Unity Plus (częstotliwość 200 MHz).

Mieszaniny polimerowe oceniano w zakresie:

– Struktury powierzchni analizowanej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) typu JSM-6490LV firmy JEOL. Badano morfologie kształtek złamanych w stanie kruchym, w atmosferze ciekłego azotu (przełomy kruche). Powierzchnie przełomów napylano złotem.

– Odporności cieplnej oznaczanej metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) z zastosowaniem termowagi typu TGA Q50 V20.8 Bulid 34 oraz metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przy użyciu aparatu Perkin-Elmer (DSC-7).

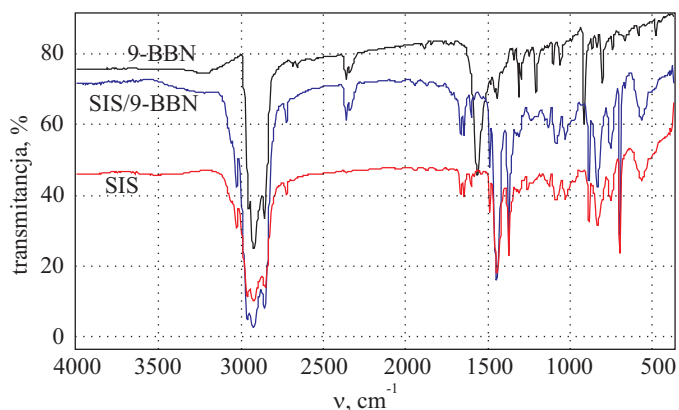
– Właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu oraz zginaniu 3-punktowym określanych z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron 5566, odpowiednio, wg norm: PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:2006. Szybkość przesuwu szczęk wynosiła 10 mm/min.

– Udarności wg Charpy'ego ocenianej zgodnie z normą: PN-EN ISO 179-2:2001 i z zastosowaniem aparatu firmy Zwick.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Struktura kompatybilizatora

Na podstawie analizy widm FT-IR otrzymanego kompatybilizatora oraz zastosowanych surowców (rys. 1)



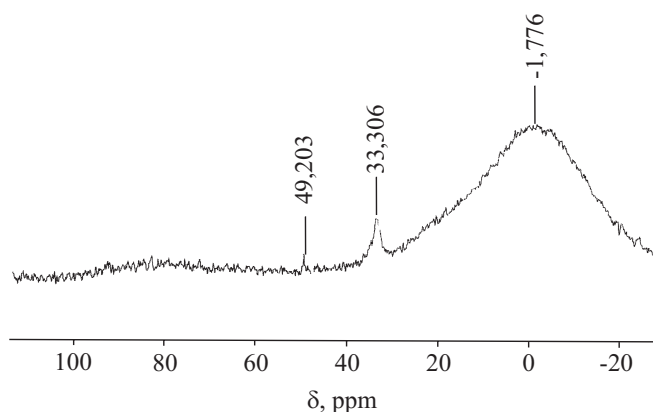
Rys. 1. Widmo FT-IR 9-BBN, elastomeru SIS, kompatybilizatora SIS/9-BBN

Fig. 1. FT-IR spectra of 9-BBN, SIS and compatibilizer SIS/9-BBN

można stwierdzić wyraźny zanik, w widmie produktu, pasma przy $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$, charakterystycznego dla drgań wiązania B-H obecnego w cząsteczce 9-BBN. Świadczy to o rozpadzie związku borowego i zachodzącej reakcji.

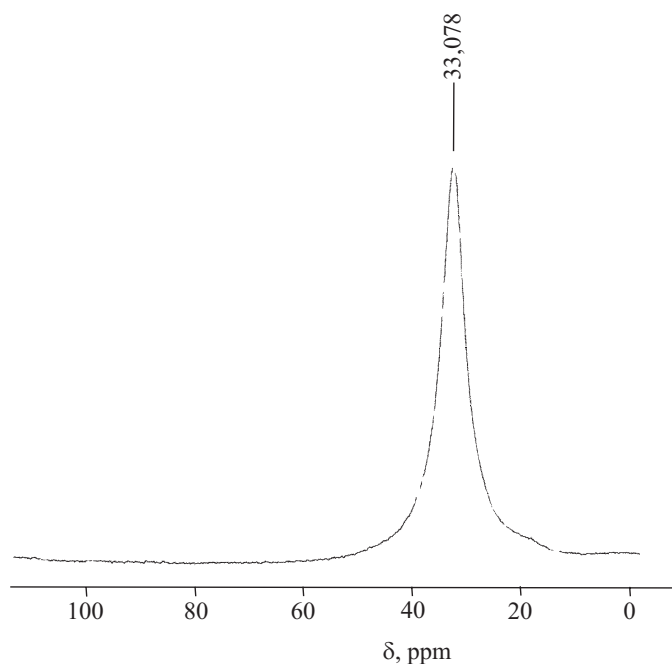
Prawdopodobnie, ze względu na małą czułość metody oraz niewielką zawartość 9-BBN w kompatybilizatorze, analiza spektroskopowa nie dowiodła występowania oddziaływań typu chemicznego pomiędzy blokami dienowymi elastomeru a 9-BBN. Zaobserwowano bowiem brak zmian w zakresie częstości charakterystycznym dla wiązania nienasyconego [700–900 cm^{-1} – zakres charakterystyczny dla wiązania nienasyconego o konfiguracji *cis* oraz 1350–1450 cm^{-1} – zakres charakterystyczny dla drgań wiązania nienasyconego].

Analiza zarejestrowanych widm ^{11}B NMR kompatybilizatora oraz pierwotnego 9-BBN potwierdziła natomiast przyłączenie się związku modyfikującego do wiązania nienasyconego obecnego w bloku dienowym kopolimeru SIS (rys. 2, 3). W widmie ^{11}B NMR 9-BBN obserwuje się tylko jeden sygnał przy $\delta = 33,078 \text{ ppm}$, pochodzący od boru z ugrupowania -C-B-. W widmie



Rys. 2. Widmo ^{11}B NMR SIS/9-BBN

Fig. 2. ^{11}B -NMR spectrum of SIS/9-BBN

Rys. 3. Widmo ^{11}B NMR 9-BBNFig. 3. ^{11}B -NMR spectrum of 9-BBN

^{11}B NMR kompozybilizatora intensywność tego sygnału maleje i pojawia się nowy, $\delta = 49,203$ ppm odpowiadający atomowi boru związanemu z trzema atomami węgla. Świadczy to o przebiegu reakcji między kopolimerem blokowym a 9-BBN.

Struktura morfologiczna kompozycji

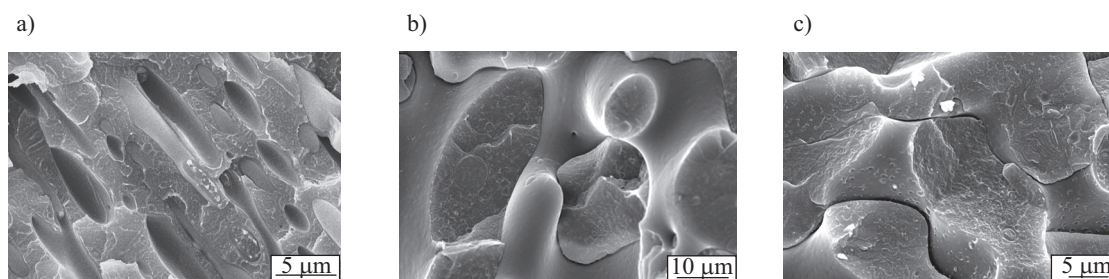
Efekt procesu kompozybilizacji oceniano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Przykłady wpływu kompozybilizatora SIS/9-BBN na zmianę struktury badanych układów polimerowych przedstawiają mikrografie SEM przełomów kruchych mieszanin PE-LD/PS i PP/PS bez udziału i z udziałem 2 % mas. kompozybilizatora (rys. 4 i 5).

Mieszanki niezawierające kompozybilizatora (rys. 4a i 5a) charakteryzują się strukturą heterofazową, typową dla polimerów niemieszalnych, gdzie można wyróżnić osnowę i fazę dyspersoidu. Natomiast, na podstawie struktury fazowej takich układów, nawet z niewielkim (2 % mas.) dodatkiem kompozybilizatora, można przypuszczać, że fazy znacznie lepiej między sobą oddziałują. Mikrografia przełomu obrazuje w polu widzenia dużą ilość fazy zdyspergowanej dobrze osadzonej w matrycy.

Właściwości termiczne kompozycji

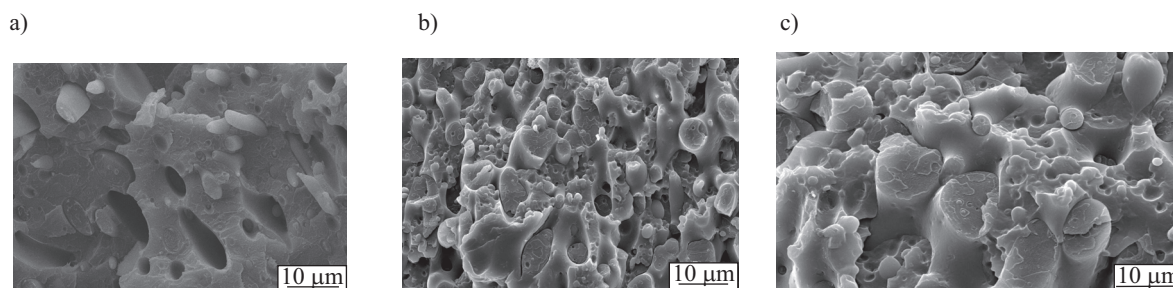
Różnicowa kolorymetria skaningowa (DSC)

Analiza krzywych termicznych badanych kompozycji (kompozybilizowanych i niekompozybilizowanych) pod względem zmian temperatury topnienia polimeru krystalicznego (PE-LD i PP) oraz temperatury zeszklenia polimeru amorficznego (PS) pozwoliła na określenie



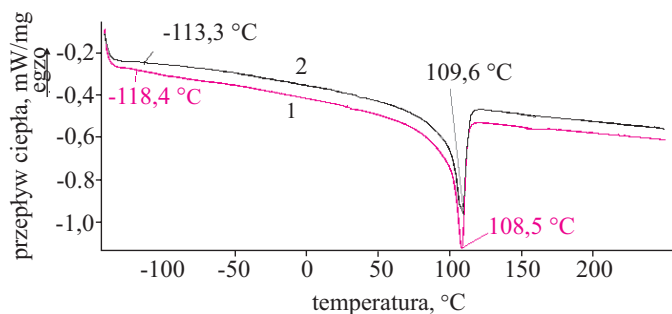
Rys. 4. Fotografia SEM kompozycji PE-LD/PS (50/50 cz. mas.): a) bez kompozybilizatora, b) i c) 2 % mas. kompozybilizatora

Fig. 4. SEM micrographs of PE-LD/PS (50/50 wt. %) blends: a) — without compatibilizer, b) and c) — with 2 wt.% of compatibilizer



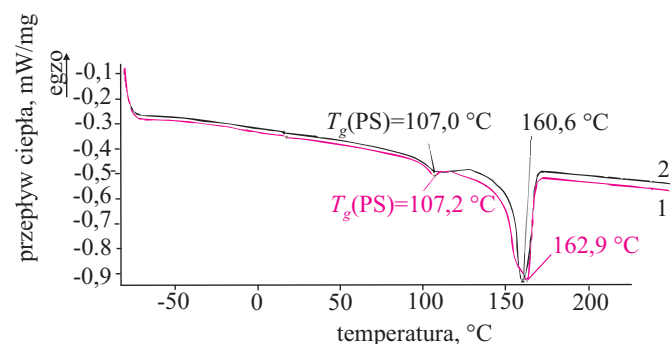
Rys. 5. Fotografia SEM kompozycji PP/PS (50/50 cz. mas.): a) bez kompozybilizatora, b) i c) 2 % mas. kompozybilizatora

Fig. 5. SEM micrographs of PP/PS (50/50 wt. %) blends: a) — without compatibilizer, b) and c) — with 2 wt.% of compatibilizer



Rys. 6. Termogramy DSC kompozycji PE-LD/PS bez dodatku kompatybilizatora (1) i z dodatkiem 2 % mas. kompatybilizatora (2)

Fig. 6. DSC profiles of PE-LD/PS (50/50 wt. %) blends: (1) — without compatibilizer and (2) — with 2 wt. % of compatibilizer



Rys. 7. Termogramy DSC kompozycji PP/PS bez dodatku kompatybilizatora (1) i z dodatkiem 2 % mas. kompatybilizatora (2)

Fig. 7. DSC profiles of PP/PS (50/50 wt. %) blends: (1) — without compatibilizer and (2) — with 2 wt. % of compatibilizer

94–96 °C sugeruje usztywnienie się struktury amorficznej i w następstwie przesunięcie temperatury przemiany termicznej PS do wyższego zakresu.

Na termogramach mieszanin PP/PS pojawiają się dwa piki w zakresach temperatury charakterystycznych przemian fazowych składowych polimerów. Zarejestrowano obniżenie temperatury topnienia fazy krystalicznej polipropyleny (160,6 °C), nie tylko w stosunku do układu niekompatybilizowanego (162,9 °C), ale również w odniesieniu do pierwotnego polimeru (165 °C). Sugeruje to zmniejszenie stopnia krystaliczności PP. Temperatura zeszklenia fazy polistyrenu przesunęła się do wyższego zakresu temperatury.

Termogravimetria

Na podstawie badań termogravimetrycznych, do których wytypowano kompozycje PE-LD/PS i PP/PS, zawierające 6 % mas. kompatybilizatora SIS/9-BBN stwierdzono, że badane układy charakteryzują się dużo większą odpornością cieplną niż mieszaniny niekompatybilizowane. Obserwujemy znaczny wzrost temperatury początku rozkładu oraz temperatury maksymalnej szybkości rozkładu, obecnych w układach, składowych polimerów (tabela 1).

Właściwości mechaniczne

Skutkiem polepszonej kompatybilizacji jest stabilizacja struktury fazowej mieszanin prowadząca do korzystniejszych parametrów mechanicznych końcowych produktów niż mieszanin niekompatybilizowanych (tabela 2).

T a b e l a 1. Właściwości termiczne kompozycji PE-LD/PS i PP/PS kompatybilizowanych za pomocą 6 % mas. SIS/9-BBN

T a b l e 1. Thermal properties of PE-LD/PS and PP/PS blends compatibilized with 6 wt. % of SIS/9-BBN modifier

Symbol kompozycji	Temperatura początku rozkładu, °C	Temperatura odpowiadająca 10-proc. ubytkowi masy, °C	Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu termicznego, °C		
			PE	PP	PS
PE-LD/PS	375	390	455	—	414
PE-LD/PS/SIS/9-BBN	383	394	463	—	417
PP/PS	355	375	—	438	410
PP/PS/SIS/9-BBN	361	382	—	451	417

wpływu dodatku kompatybilizatora na strukturę badanych układów (rys. 6, 7).

W przypadku mieszanin PE-LD/PS, na termogramach zarejestrowano tylko jeden pik przemiany termicznej pochodzący od fazy polietyleny. Temperatura topnienia PE-LD w kompozycji obniżyła się o kilka stopni (109 °C) w stosunku do temperatury wyjściowego polimeru (114 °C), co świadczy o zakłóceniu jego struktury krystalicznej. Brak piku świadczącego o przemianie termicznej fazy polistyreny w zakresie temperatury

W kompatybilizowanym układzie PE-LD/PS nastąpiła znaczna poprawa wszystkich badanych właściwości mechanicznych. Efektem uplastyczniającego wpływu zastosowanego kompatybilizatora jest wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu oraz duża odporność na uderzenie, zależna od procentowej zawartości dodatku.

W układzie PP/PS udział kompatybilizatora nie wpływa w sposób istotny na wartości wytrzymałości na rozciąganie, można zaobserwować jedynie niewielkie

T a b e l a 2. Właściwości mechaniczne kompatybilizowanych za pomocą SIS/9-BBN kompozycji PE-LD/PS i PP/PS

T a b l e 2. Mechanical properties of PE-LD/PS and PP/PS blends compatibilized of SIS/9-BBN modifier

Symbol kompozycji	Zawartość SIS/9-BBN, % mas.	Udarność wg Charpy'ego, kJ/m ²	Wytrzymałość przy rozciąganiu		Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa
			napężenie, MPa	wydłużenie, %	
PE-LD/PS	—	5	6,5	1,5	170
PE-LD/PS/SIS/9-BBN	2	7	8,5	4,6	170
PE-LD/PS/SIS/9-BBN	6	9,5	10,5	7,0	185
PP/PS	—	4	12,0	1,5	790
PP/PS/SIS/9-BBN	2	8	11,5	2,2	300
PP/PS/SIS/9-BBN	6	11	11,2	3,0	330

zmniejszenie wartości tego parametru. Następuje natomiast wzrost sprężystości i odporności na uderzenie.

WNIOSKI

Stwierdzono, że jest możliwe wykorzystanie związków boru do modyfikacji związków wielkocząsteczkowych, co pozwala na uniknięcie konieczności prowadzenia czasochłonnych i drogich syntez w celu funkcjonalizacji polimerów. Zastosowany jako kompatybilizator kopolimer blokowy z grupy styren-izopren-styren z przyłączonym 9-borabicyklo[3.3.1]nonanem wpływa na poprawę kompatybilizacji badanych, wzajemnie termodynamicznie niemieszalnych polimerów a w efekcie stabilizacji struktury otrzymanych mieszanin następuje korzystna zmiana podstawowych parametrów mechanicznych i właściwości termicznych kompozycji. Uzyskane wyniki świadczą o możliwości wykorzystania SIS/9-BBN w procesie recyklingu materiałowego polimerów.

LITERATURA

1. Urbaniak W.: *Tworzywa sztuczne i Chemia* 2009, **47**, nr 4, 14.
2. Wu S.: „Polymer interfaces and adhesion”, Marcel Dekker, New York, 1982, str. 128–130.
3. Milner S., Xi H.: *J. Rheol.* 1996, **40**, 663.
4. Favis B. D. w: „Polymer blends” (red. Paul D. R., Bucknall C. B.), Wiley Interscience, New York 2000, vol. 1, str. 501–506.
5. Nwabunma D., Kyu T.: „Polyolefin blends”, Wiley Interscience, New Jersey, 2008, str. 45–50.
6. Wang Z., Chan Ch., Zhu S. H., Shen J.: *Polymer* 1998, **39**, 6801.
7. Simmons A., Baker W.: *Polym. Eng. Sci.* 1989, **29**, 1117.
8. Liu N., Baker W., Russell K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **41**, 2285.
9. Plochocki A. P., Dagli S. S., Andrews R. D.: *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 741.
10. D’Orazio L., Guarino R., Mancarella C., Martuscelli E., Cecchin G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **65**, 1539.
11. Ainsworth S.: *Chem. Eng. News* 1990, **15**, 9.
12. Radonjic G., Gubeljak N.: *Macromol. Mater. Eng.* 2002, **287**, 122.
13. Halimatudahliana I., Ismail H., Nasir M.: *Polym. Test.* 2002, **21**, 163.
14. Chung T. C.: *Macromolecules* 1988, **21**, 865.
15. Chung T. C.: *Chem. Tech.* 1991, **21**, 496.
16. Chung T. C., Lu H. L.: *J. Molecular Catal. A: Chemical* 1997, **115**, 115.
17. Zgłosz. Pat. P-388 949 (2009).

Otrzymano 22 II 2010 r.