

Struktura, właściwości termiczne i mechaniczne mieszaniny poli(tlenku fenylenu) z polistyrenem wysokoudarowym

Regina Jeziórska^{1), *}, Zbigniew Wielgosz¹⁾, Agnieszka Szadkowska¹⁾, Maciej Studziński¹⁾, Robert Komornicki¹⁾, Janusz Stasiński¹⁾, Anna Kania-Szarek¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.710](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.710)

Streszczenie: Zbadano strukturę oraz właściwości termiczne i mechaniczne mieszanin poli(tlenku fenylenu) (PPO) z wysokoudarowym polistyrenem (HIPS). Stosowano dwa rodzaje PPO: handlowy (PPO-h) oraz otrzymany w Instytucie Chemii Przemysłowej (IChP) w skali wielkolaboratoryjnej, w procesie polikondensacji utleniającej 2,6-dimetylofenolu, w obecności kompleksu bromku miedzi(II) z morfoliną jako katalizatorem (PPO-IChP). Wykazano, że mieszaniny PPO/HIPS, niezależnie od rodzaju PPO, są mieszalne w stanie amorficznym, o czym świadczy wystąpienie tylko jednej wartości temperatury zeszklenia oznaczonej metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMTA). Homogeniczność mieszanin potwierdzono również metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Mieszanina PPO-IChP/HIPS charakteryzowała się znacznie większą udarnością jak i większym wydłużeniem względnym przy zerwaniu niż mieszanina PPO-h/HIPS. Rodzaj zastosowanego PPO nie wpływał znacząco na wartość temperatury ugięcia pod obciążeniem (*HDT*) oraz wytrzymałość na rozciąganie i zginanie badanych mieszanin. PPO otrzymany w IChP oraz jego mieszanina z HIPS w porównaniu z PPO-h i PPO-h/HIPS charakteryzowały się nieznacznie większą odpornością termiczną.

Słowa kluczowe: poli(tlenek fenylenu), wysokoudarowy polistyren, mieszaniny.

Structure, thermal characterization and mechanical properties of poly(phenylene oxide) and high impact polystyrene blend

Abstract: The structures and thermal and mechanical properties of poly(phenylene oxide) (PPO) blends with high impact polystyrene (HIPS) were investigated. Two types of PPO were used: commercial one and the other prepared in Industrial Chemistry Research Institute (ICRI) in large laboratory scale process of oxidative polycondensation of 2,6-dimethylphenol, in the presence of complex of copper(II) bromide with morpholine as a catalyst (PPO-IChP). It has been proved that PPO/HIPS blends are miscible in amorphous state, independently on PPO type, because they show the single glass transition temperature, determined by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). Homogeneity of the blends was confirmed by scanning electron microscope (SEM) method. The PPO-IChP/HIPS blend showed significantly higher impact strength and relative elongation at break than PPO-h/HIPS one. The type of PPO used did not influence a lot heat distortion heat deflection temperature (*HDT*) as well as tensile or flexural strength of the blends investigated. PPO-IChP and PPO-IChP/HIPS blend showed a slightly better thermal stability than PPO-h and PPO-h/HIPS blend.

Keywords: poly(phenylene oxide), high impact polystyrene, blends.

Poli(tlenek 2,6-dimetylo-1,4-fenylenu), zwany również poli(tlenkiem fenylenu), polieterem fenylenowym lub polioksyfenylenem (PPO lub PPE) jest termoplastycz-

nym tworzywem konstrukcyjnym otrzymanym w latach 50. XX wieku w procesie stopniowej polimeryzacji utleniającej 2,6-ksylenolu i wprowadzonym na rynek w 1965 roku przez General Electric (USA) [1–7].

PPO dzięki obecności w łańcuchu głównym pierścieni aromatycznych charakteryzuje się małą polarnością i dużą odpornością cieplną [8, 9]. Temperatura zeszkle-

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*}Autor do korespondencji; e-mail: regina.jeziorska-dn@ichp.pl

nia polimeru wynosi 210–235 °C [10]. Jest on odporny na działanie słabych kwasów i zasad, detergentów oraz rozpuszczalników, takich jak alkohole i aceton. Rozpuszcza się natomiast w toluenie i chloroformie. Ze względu na wysoką temperaturę przetwórstwa (280–300 °C) PPO jest stosowany jako składnik mieszanin polimerowych, zwłaszcza z polistyrenem syndiotaktycznym [11–14] i poliamidami [15–18], dając szeroki asortyment tworzyw konstrukcyjnych o doskonałych właściwościach mechanicznych, dielektrycznych i chemicznych, takich jak: temperatura ciągłej pracy 120–125 °C, wytrzymałość na krótkotrwałe ogrzewanie do 170–175 °C, odporność na gorącą wodę i parę wodną, właściwości dielektryczne stałe w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości oraz duża odporność na pęcznienie pod obciążeniem w podwyższonej temperaturze.

Zgodnie z doniesieniami literaturowymi najlepsze właściwości wykazują mieszaniny PPO z wysokoudarowym (HIPS) lub syndiotaktycznym polistyrenem (SPS). Wyniki badań wskazują, że mieszaniny z dużą zawartością polistyrenu ulegają deformacji głównie w wyniku pęknięcia, natomiast przy średniej (ok. 50 % mas.) lub dużej zawartości (> 80 % mas.) PPO ulegają odkształceniom plastycznym [19]. Mieszaniny te mają większy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) w porównaniu z czystym PPO. Wykazują małą chłonność wilgoci (tak samo jak czysty PPO) oraz są homogeniczne. Charakteryzują się również bardzo dobrą stabilnością wymiarów i lepszymi właściwościami mechanicznymi (większa wytrzymałość na rozciąganie, zginanie, udarność) niż czysty PPO [19, 20–22].

Modyfikowany PPO znajduje zastosowanie m.in. w elementach urządzeń elektrotechnicznych, sterylizowanych termicznie narzędziach chirurgicznych, pompach, licznikach, elementach mechaniki pojazdowej i urządzeniach gospodarstwa domowego, zwłaszcza pracujących w wysokiej temperaturze i mających kontakt z gorącą wodą.

W latach 2009–2015, w ramach realizowanego w Instytucie Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie (IChP) projektu rozwojowego „Kompleksowa technologia wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)” Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, dokonano gruntownej modernizacji opracowanej w latach 70. i 80. XX wieku technologii wytwarzania PPO. Zastosowano nowe układy katalityczne i rozwiązania aparaturowe w węzłach syntezy monomeru (2,6-dimetylofenolu) oraz wytwarzania PPO, a także opracowano nowy asortyment produktów modyfikowanych. Dla każdego z etapów technologii zostały opracowane założenia technologiczne do projektu procesowego wytwórni pilotażowej o zdolności produkcyjnej wynoszącej około 600 ton/rok modyfikowanego PPO.

W artykule wykazano, że otrzymany wg opracowanej w IChP technologii [23–25] poli(tlenek fenylenu) (PPO-IChP) spełnia wymaganie stawiane gatunkom handlo-

wym PPO. Ocenie poddano strukturę oraz właściwości termiczne i mechaniczne polimeru oraz jego mieszanin z polistyrenem wysokoudarowym (HIPS). Ze względu na właściwości mechaniczne, zwłaszcza wysoką udarność, do badań wytypowano mieszaninę o stosunku masowym PPO/HIPS 60/40. W pracy przedstawiono również właściwości handlowego PPO (PPO-h) i mieszaniny PPO-h/HIPS. Obecnie nie ma możliwości zakupu czystego PPO, dostępne są jedynie mieszaniny PPO, głównie z polistyrenem (PS), a ich skład objęty jest tajemnicą handlową. W związku z powyższym, do porównania właściwości wytypowano PPO modyfikowany PS o najbliższej wartości *MFR* w stosunku do PPO-IChP.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

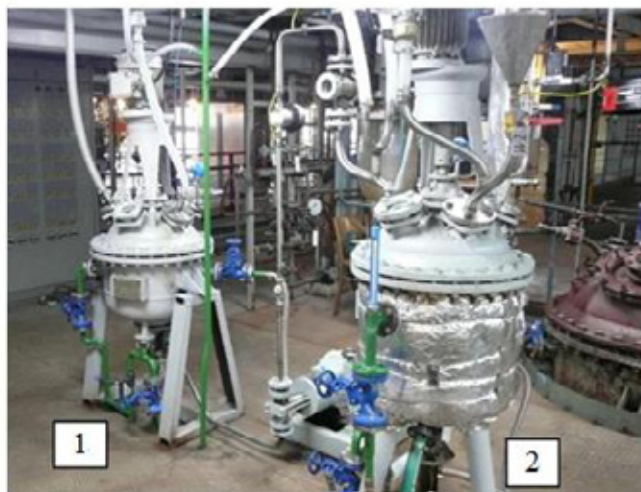
W badaniach wykorzystano:

- 2,6-dimetylofenol o czystości 99 %, Sigma-Aldrich;
- morfolinę o czystości 99 %, Sigma-Aldrich;
- tlenek miedzi(II) (CuO) o czystości 99 %, Sigma-Aldrich;
- toluen cz.d.a., czystość min. 99,5 %, POCh;
- alkohol metylowy cz.d.a., 99,8 %, POCh;
- kwas bromowodorowy, zaw. 48 %, Fluka;
- kwas octowy, zaw. 99 %, Chempur;
- poli(tlenek fenylenu) (PPO-h, Noryl V0150B), granulaty o masowym wskaźniku szybkości płynięcia *MFR* = 6,9 g/10 min (300 °C/10 kg), Sabic;
- poli(tlenek fenylenu) (PPO-IChP), granulaty o masowym wskaźniku szybkości płynięcia *MFR* = 3,0 g/10 min (300 °C/10 kg), otrzymany metodą opracowaną w IChP [19–21];
- polistyren wysokoudarowy (HIPS, Polystyrol 495F), granulaty o masowym wskaźniku szybkości płynięcia *MFR* = 8,5 g/10 min (200 °C/5 kg), BASF;
- polietylen o małej gęstości (PE-LD, SABIC® LDPE Powder 1922P5), proszek o masowym wskaźniku szybkości płynięcia *MFR* = 22 g/10 min (190 °C/2,16 kg), Sabic;
- Irgafos 126 (stabilizator), BASF;
- Tytanpol® R-001 (TiO₂), Zakłady Chemiczne „Police” SA, Grupa Azoty;
- wosk półtwardy (PP-0), Grupa Azoty JRCh sp. z o.o.

Wytwarzanie poli(tlenku fenylenu)

Na rys. 1 przedstawiono instalację wielkolaboratoryjną w IChP do wytwarzania PPO z wydajnością 10 kg na szarzę.

Instalacja składa się z reaktora emaliowanego o pojemności 50 dm³ (Lampart, Węgry) wyposażonego w bełkotkę do wprowadzania tlenu, płaszcz grzejno-chłodzący i mieszadło szybkoobrotowe turbinowe (Fapo, Polska), mieszalnika monomeru o pojemności 30 dm³ z mieszadłem kotwicowym (Lampart, Węgry) oraz pompy dozującej tłokowej PIM K 30A/S/1.1 (Hauke, Austria)

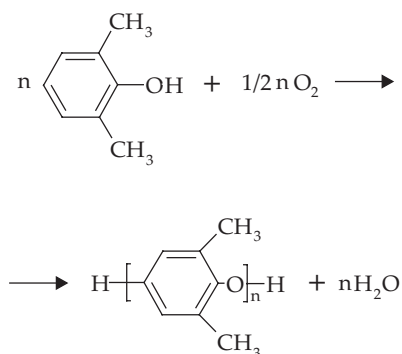


Rys. 1. Instalacja wielkolaboratoryjna do wytwarzania PPO: 1 – mieszalnik monomeru, 2 – reaktor polimeryzacji

Fig. 1. Large laboratory scale system for PPO manufacturing: 1 – mixer for monomer, 2 – polymerization reactor

o wydajności 25 dm³/h. Ilość wprowadzanego tlenu kontrolowano za pomocą regulatora przepływu masowego MC-10SLPM-D-X/5M (Alicat Scientific, USA). Do przetwarzania niezbędnych ilości rozpuszczalników stosowano szklane zbiorniki (Simax, Czechy), usytuowane powyżej poziomu reaktora i mieszalnika. Polymer odbierano na nuczę znajdującą się poniżej reaktora, odsączano i przemywano, a następnie suszono w suszarce z cyrkulacją powietrza w temp. 80 °C w ciągu 10 h.

Proces polikondensacji utleniającej 2,6-dimetylofenolu tlenem barbotującym przez roztwór monomeru w mieszaninie toluenu i alkoholu metylowego prowadzono w obecności kompleksu bromku miedzi(II) z morfoliną jako katalizatorem z nadmiarem jonów bromkowych. Proces przebiegał zgodnie z reakcją przedstawioną na schemacie A.



Schemat A

Do reaktora zawierającego roztwór katalizatora w mieszaninie toluenu z alkoholem metylowym dozowano roztwór 2,6-dimetylofenolu w mieszaninie tych samych rozpuszczalników, doprowadzając jednocześnie stechiometryczną ilość tlenu. Zawartość reaktora intensywnie mieszano i utrzymywano w temperaturze 25–30 °C. Po stwierdzeniu zaniku pochłaniania tlenu i zakończeniu procesu polikondensacji do zawiesiny polimeru dodawa-

no roztwór kwasu octowego w celu dezaktywacji układu katalitycznego. Po odsączeniu polimer przemywano metanolem, a następnie suszono. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę PPO otrzymanego w postaci proszku.

T a b e l a 1. Charakterystyka proszku PPO-IChP

T a b l e 1. Properties of PPO-IChP powder

Właściwość	Polimer PPO-IChP
Graniczna liczba lepkościowa (<i>GLL</i>), dL/g	0,47
Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (<i>MFR</i>), g/10 min	0,38
Zawartość 3,3',5,5'-tetrametylo-4,4'-difenochinonu (DPQ), % mas.	0,009
Zawartość Cu, % mas.	0,0015

Otrzymywanie mieszanin PPO/HIPS

Mieszaniny PPO/HIPS wytwarzano metodą wytlaczania przy użyciu wytlaczarki dwuślimakowej współbieżnej ($D = 25 \text{ mm}$, $L = 51 D$) firmy Krauss Maffei Berstorff, z segmentowym układem uplastyczniającym, wyposażonej w intensywnie mieszająco-ścinającą konfigurację ślimaków. W celu poprawy właściwości przetwórczych poli(tlenku fenylenu) do proszku PPO dodawano PE-LD, biel tytanową, stabilizator i wosk półtwardy w odpowiednich proporcjach. PPO z dodatkami oraz HIPS dozowano za pomocą dozowników wagowych do leja zasypowego wytlaczarki. W czasie wytlaczania odprowadzano części lotne, utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytlaczarskiej (280 °C) oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytlaczarki (235–260 °C). Szybkość obrotowa ślimaka była stała i wynosiła 200 obr/min. Stopiony produkt opuszczał wytlaczarkę przez głowicę dwużyłową. Po ochłodzeniu (w wannie chłodzącej) był granulowany, a następnie suszony w temperaturze 80 °C w ciągu 6 h.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych otrzymywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420M typ Allrounder 1000-250. Proces prowadzono w temperaturze 250–280 °C, temperatura formy wtryskowej wynosiła 75 °C. Otrzymane kształtki kondycjonowano w następujących warunkach: temperatura $T = 23 \text{ °C}$, wilgotność względna $RH = 50 \%$, czas $t = 24 \text{ h}$.

Metody badań

– Graniczną liczbę lepkościową (*GLL*) poli(tlenku fenylenu) oznaczano za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a nr L/211, model 1C (wg ISO 3105) w temperaturze 25 °C. Wartość *GLL* wyznaczono przez ekstrapolację pomiarów lepkości trzech roztworów poli(tlenku fenylenu) o stęże-

niach: 0,250; 0,375 oraz 0,500 g/100 cm³ chloroformu. Pomiar polegał na porównaniu czasu opadania w kapilarze wiskozymetru słupa cieczy rozpuszczalnika i roztworu polimeru. Każdy pomiar przeprowadzano trzykrotnie. Za wynik ostateczny przyjęto średnią arytmetyczną z tych pomiarów. Sporządzono wykres zależności $\eta_{zred} = f(c)$ i po ekstrapolacji do $c = 0$ odczytywano wartość GLL .

– Zawartość 3,3',5,5'-tetrametylo-4,4'-difenochinonu (DPQ) w polimerze określano metodą spektrofotometrii w zakresie nadfioletu i promieniowania widzialnego UV-Vis. Absorbancję próbki polimeru rozpuszczonego w chloroformie rejestrowano za pomocą spektrofotometru UV-Vis Jasco V-630 i oznaczano zawartość DPQ na podstawie uprzednio wykonanej krzywej wzorcowej.

– Zawartość miedzi (Cu) w polimerze oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z zastosowaniem atomizacji w płomieniu (FAAS) za pomocą spektrometrów absorpcji atomowej AAnalyst 800 lub AAnalyst 300 firmy Perkin-Elmer. Oznaczenie przeprowadzano po mineralizacji próbek przy użyciu mineralizatora mikrofalowego UltraWAVE firmy Milestone (z zastosowaniem

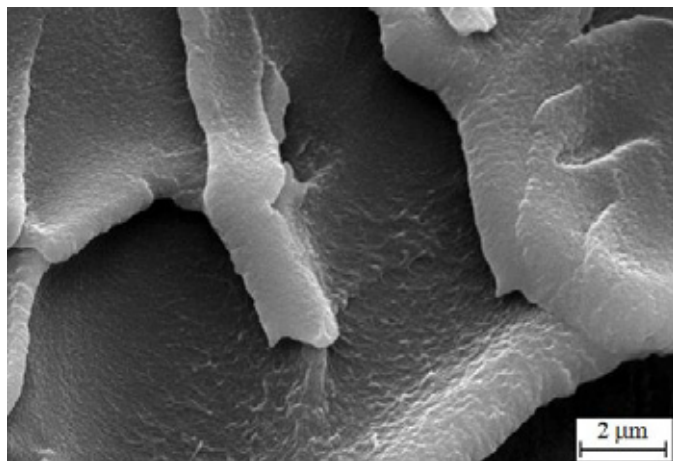
kwasu azotowego jako rozpuszczalnika) i roztworzeniu otrzymanego popiołu w kwasie solnym.

– Strukturę mieszanin PPO/HIPS charakteryzowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6100 firmy JOEL. Badano przełomy próbek wykonane metodą udarową po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów preparowano złotem.

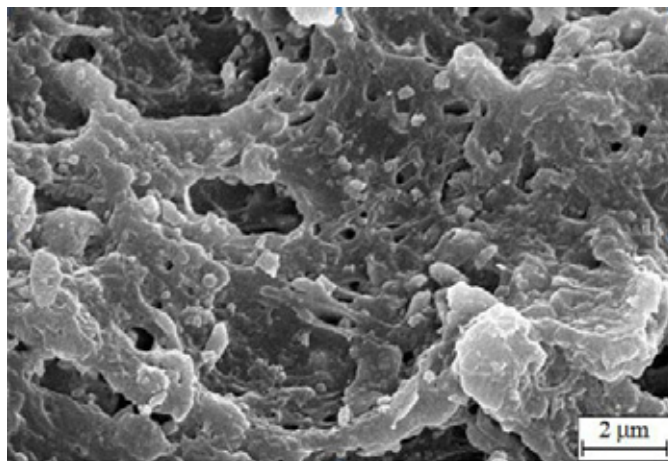
– Odporność cieplną oznaczano metodą analizy termogravimetrycznej (TGA) przy użyciu aparatu TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo. Próbki ogrzewano z szybkością 10 °C/min w atmosferze azotu, w zakresie temperatury 25–700 °C.

– Analizę termiczną, metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wykonano za pomocą aparatu DSC 822 firmy Mettler Toledo. Próbki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w przedziale temperatury od 30 do 300 °C. Temperaturę zeszklenia (T_g) odczytywano z termogramów w punkcie odpowiadającym połowie wartości zmiany ciepła właściwego (ΔC_p). Za wartość temperatury topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) przyjmowano wartość

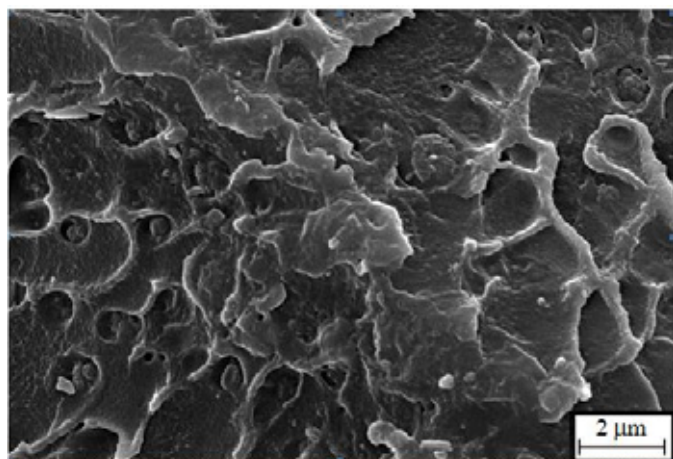
a)



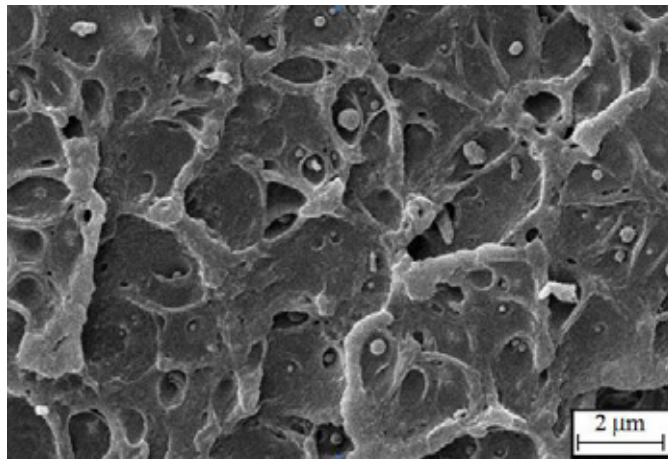
b)



c)



d)



Rys.2. Mikrofotografie SEM: a) PPO-h, b) PPO-ICHp, c) PPO-h/HIPS (60/40 m/m), d) PPO-ICHp/HIPS (60/40 m/m)

Fig. 2. SEM micrographs of: a) PPO commercial grade, b) PPO-ICHp, c) PPO-h/HIPS (60/40 wt/wt) blend, d) PPO-ICHp/HIPS (60/40 wt/wt) blend

temperatury w maksimum pików odpowiadającego danej przemianie.

– Dynamiczno-mechaniczną analizę termiczną (DMTA) przeprowadzono za pomocą aparatu RDS II firmy Rheometrics, w zakresie temperatury od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+220\text{ }^{\circ}\text{C}$, częstotliwość drgań wynosiła 1 Hz , odkształcenie skręcające $0,1\%$, a szybkość ogrzewania $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Badaniom poddano zamocowane pionowo kształtki prostokątne o wymiarach $63 \times 11 \times 2\text{ mm}$. Wyznaczano moduł zachowawczy (G'), moduł stratności (G'') i tangens kąta stratności ($\tan \delta$).

– Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu i zginaniu oznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 5500R, odpowiednio, wg norm PN-EN ISO 527-2:2012 i PN-EN ISO 178:2011. Pomiary naprężenia i wydłużenia względnego przy zerwaniu prowadzono stosując szybkość przesuwu szczęk $5\text{ mm}/\text{min}$.

– Temperaturę ugięcia pod obciążeniem (HDT) oznaczano zgodnie z ISO 75:2004 przy użyciu aparatu Vicat/HDT (Ceast, Włochy); szybkość grzania wynosiła $120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$, a obciążenie $1,8\text{ MPa}$.

– Udarność badano za pomocą aparatu firmy Zwick zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010.

– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano zgodnie z PN-EN ISO 1133-1:2011 z zastosowaniem plastometru typu Modular Melt Flow (Ceast, Włochy).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Struktura mieszanin PPO/HIPS

Na rysunku 2 przedstawiono mikrofotografie PPO handlowego i PPO otrzymanego wg technologii opracowanej w IChP [23–25] oraz ich mieszanin z HIPS (stosunek masowy 60/40).

Struktura PPO-h jest typowa dla polimerów amorficznych, natomiast struktura PPO-IChP – typowa dla polimerów częściowo krystalicznych. Mieszaniny charakteryzują się strukturą homogeniczną.

Przedstawione w tabeli 2 i na rysunku 3 wyniki badań DSC potwierdzają, że mieszaniny PPO/HIPS (60/40) są mieszalne w stanie amorficznym, o czym świadczy wystąpienie tylko jednej wartości temperatury zeszklenia (T_g), pośredniej między wartościami T_g PPO i T_g HIPS [26].

Temperatura zeszklenia PPO-h jest o $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ wyższa od T_g PPO-IChP, a T_g mieszaniny PPO-h/HIPS jest wyższa

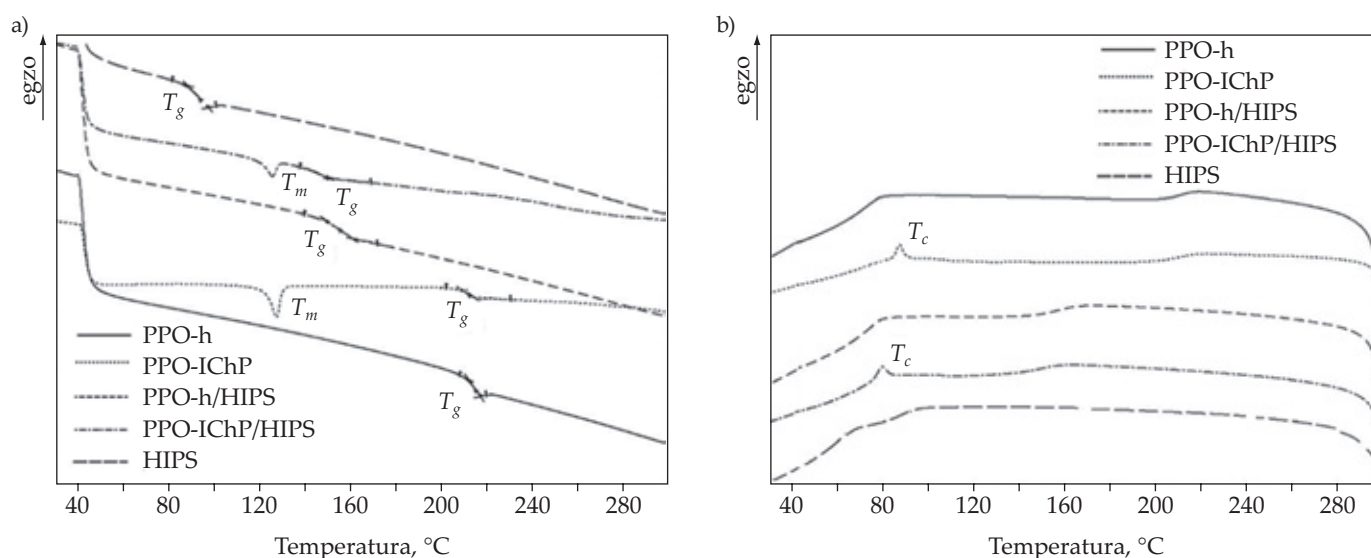
T a b e l a 2. Właściwości cieplne mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m) oznaczone metodą DSC

T a b l e 2. Thermal properties of PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends determined by DSC analysis

Polimer	$T_g, ^{\circ}\text{C}$	$T_m, ^{\circ}\text{C}$	$T_c, ^{\circ}\text{C}$	$S_k, \%$
PPO-h	215	–	–	–
PPO-IChP	212	128	79	5,95
PPO-h/HIPS	156	–	–	–
PPO-IChP/HIPS	152	126	71	4,55
HIPS	94	–	–	–

T_g – temperatura zeszklenia, T_m – temperatura topnienia, T_c – temperatura krystalizacji, S_k – stopień krystaliczności (ciepło topnienia PPO całkowicie krystalicznego $\Delta H_{\text{PPO}} = 50\text{ J/g}$).

T_g – glass transition temperature, T_m – melting temperature, T_c – crystallization temperature, S_k – degree of crystallinity (heat of fusion completely crystalline PPO $\Delta H_{\text{PPO}} = 50\text{ J/g}$).



Rys. 3. Krzywe DSC: PPO, HIPS oraz mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m); a) ogrzewania, b) chłodzenia

Fig. 3. DSC curves of: PPO, HIPS and PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends; a) heating, b) cooling

o 4 °C w porównaniu z T_g mieszaniny PPO-IChP/HIPS. HIPS oraz PPO są polimerami całkowicie amorficznymi, a PPO-IChP polimerem częściowo krystalicznym, na co wskazuje występowanie na termogramie pików topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c). Stopień krystaliczności PPO-IChP wynosi ok. 6 %. Dodatek do PPO-IChP polistyrenu powoduje obniżenie temperatury topnienia o 2 °C i temperatury krystalizacji o 8 °C. Zaobserwowano również zmniejszenie stopnia krystaliczności mieszaniny PPO-IChP/HIPS w porównaniu z PPO-IChP o 1,4 %. Świadczy to o mniejszej zdolności mieszaniny PPO-IChP/HIPS do krystalizacji i może skutkować jej większą udurowieniem, co potwierdziły opisane w dalszej części artykułu wyniki badań mechanicznych.

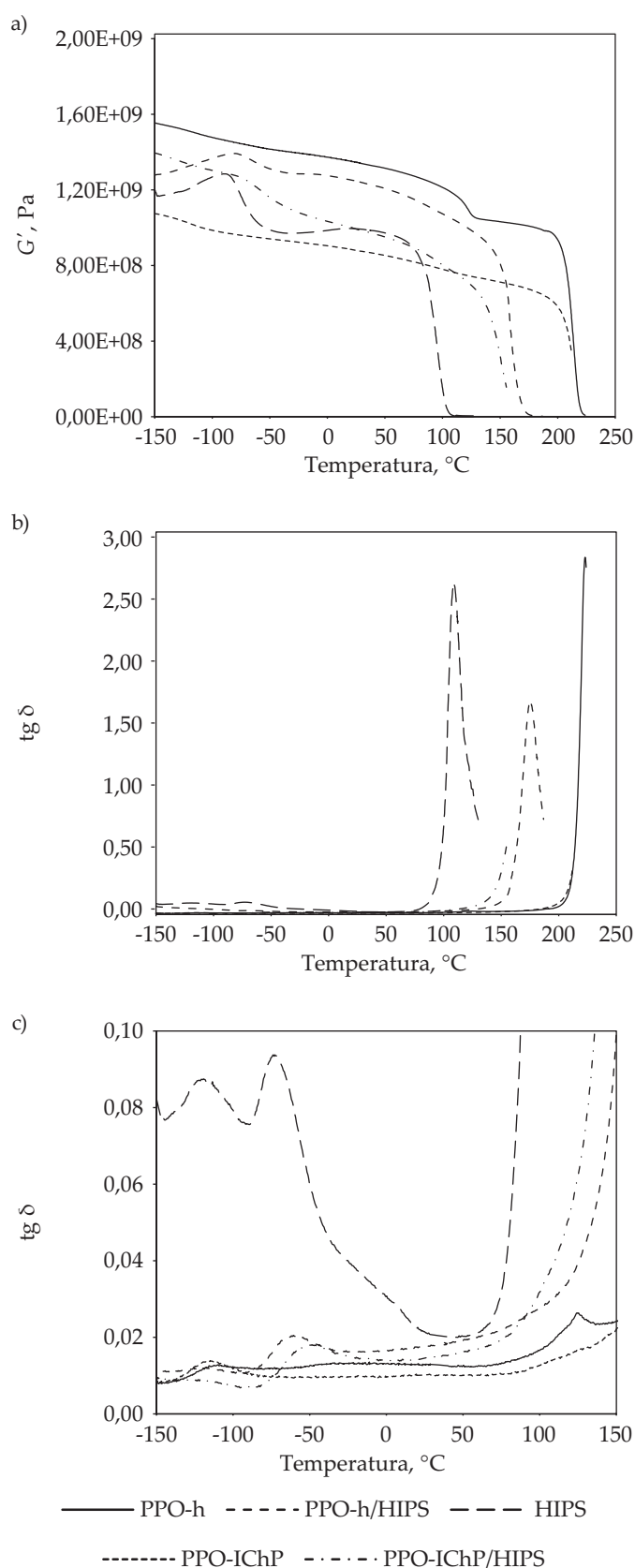
Na rys. 4 przedstawiono zmianę modułu zachowawczego (G') oraz tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) mieszanin PPO/HIPS (dla obu rodzajów PPO) w funkcji temperatury.

Na krzywej zależności modułu zachowawczego od temperatury można zaobserwować dwa wyraźne spadki wartości G' (rys. 4a). Pierwszy odpowiada procesom relaksacyjnym α fazy polibutadienowej (PB), drugi natomiast jest związany z procesem relaksacji α regionów amorficznych PPO i polistyrenu (PS) [27]. Powyżej wartości z przedziału temperatury zeszklenia T_g , odpowiadających przejściu ze stanu szklistego w stan wysoko-elastyczny można wyróżnić strefę płaskiego przebiegu krzywych (*plateau* stanu wysoko-elastycznego). Z analizy wartości modułu zachowawczego (tabela 3) wynika, że PPO-h charakteryzuje się znacznie większą sztywnością niż PPO-IChP, o czym świadczy większa wartość modułu zachowawczego w całym badanym zakresie temperatury.

Dodatek HIPS do PPO-h powoduje zmniejszenie wartości G' , natomiast do PPO-IChP – wzrost wartości G' w temperaturze 23 °C. Sztywność mieszaniny PPO-IChP/HIPS w temperaturze pokojowej jest jednak znacznie mniejsza niż mieszaniny otrzymanej z udziałem handlowego PPO. Wyznaczono również wartości modułu zachowawczego w temperaturze -120 °C, odpowiadającej procesowi relaksacji γ regionów amorficznych PPO oraz fazy polibutadienowej HIPS. W tym przypadku, mieszaniny PPO/HIPS, niezależnie od rodzaju PPO, charakteryzują się podobną wartością G' .

Na rys. 4b oraz 4c przedstawiono zależność tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) od temperatury mieszanin PPO/HIPS dla obu rodzajów PPO. Na wykresach zaobserwowano występowanie przejść relaksacyjnych α oraz γ . Wartość temperatury tych przejść zestawiono w tabeli 3.

Najbardziej wyraźne piki relaksacji α można przypisać przemianie ze stanu szklistego w stan lepkosprężysty, tj. temperaturze zeszklenia (T_g) fazy PPO (212–223 °C), polistyrenowej (108 °C) oraz polibutadienowej (-75 °C) [27]. Relaksacja α jest związana z ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym. Stwierdzono, że HIPS, niezależnie od rodzaju PPO, powoduje znaczne obniżenie jego temperatury zeszklenia. Wystąpienie tylko jednej wartości temperatury zeszklenia fazy PPO



Rys. 4. Zależność: a) modułu zachowawczego (G'), b), c) – tangensa kąta stratności ($\text{tg } \delta$) od temperatury dla polimerów PPO, HIPS oraz mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m)

Fig. 4. Temperature dependence of: a) storage modulus (G'), b), c) loss tangent ($\text{tg } \delta$) for PPO, HIPS and PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends

T a b e l a 3. Moduł zachowawczy (G') i temperatura przejść relaksacyjnych: PPO, HIPS oraz mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m)
T a b l e 3. Storage modulus (G') and relaxation temperature of PPO, HIPS and PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends

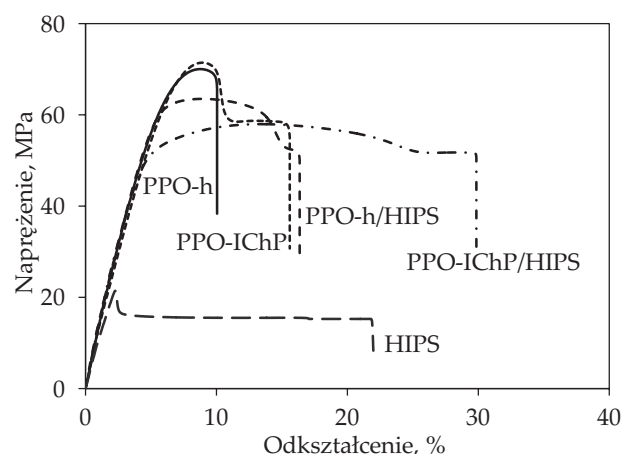
Polimer	G' , MPa		Temperatura przejść relaksacyjnych, °C		
	23 °C	-120 °C	α_1 (PPO/PS)	α_2 (PB)	γ
PPO-h	1350	1510	223	–	-117
PPO-IChP	886	1020	212	–	-120
PPO-h/HIPS	1250	1330	175	-67	-123
PPO-IChP/HIPS	1010	1340	155	-63	-119
HIPS	995	1210	108	-75	-124

i PS mieszanin PPO/HIPS wskazuje, że oba polimery są mieszalne w stanie amorficznym. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku mieszanin syndiotaktycznego polistyrenu z PPO [13]. Natomiast temperatura zeszklenia fazy PB mieszanin w porównaniu z HIPS jest wyższa o ok. 8–12 °C, co świadczy o mniejszej ruchliwości łańcuchów PB.

Obecność pików charakterystycznych dla przejścia relaksacyjnego γ – w przypadku obu rodzajów PPO oraz mieszanin PPO z HIPS – może wskazywać na ruchy grup metylenowych przyłączonych do łańcucha głównego PPO. Natomiast w przypadku HIPS pik relaksacji γ może wskazywać na ruchy korbkowe liniowych fragmentów łańcucha głównego polistyrenu. Temperatura przejścia relaksacyjnego γ (T_γ) mieszanin jest niższa o ok. 6 °C od T_γ PPO i wyższa o ok. 5 °C od T_γ HIPS.

Właściwości mechaniczne

Na rysunku 5 zestawiono krzywe zależności naprężenia od odkształcenia polimerów PPO-h, PPO-IChP, HIPS oraz mieszanin PPO z HIPS. Zaobserwowano, że zarówno PPO, jak i mieszaniny PPO/HIPS (niezależnie od rodzaju polioksyfenylenu) mają wyraźną, charakterystyczną dla PPO, granicę plastyczności. Mieszaniny w porównaniu z oboma rodzajami PPO, wykazują znacznie większą wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu, przy czym



Rys. 5. Krzywe zależności naprężenia od odkształcenia polimerów PPO, HIPS i mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m)

Fig. 5. Stress–strain curves for PPO and HIPS polymers and PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends

wydłużenie mieszaniny PPO-IChP/HIPS jest ok. 2 razy większe niż mieszaniny PPO-h/HIPS.

Z danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że PPO-IChP charakteryzuje się znacznie lepszymi właściwościami użytkowymi niż PPO handlowy. Świadczy o tym większe wydłużenie względne przy zerwaniu, większa wytrzymałość na zginanie i większa udarność oraz wyższa temperatura ugięcia pod obciążeniem.

T a b e l a 4. Właściwości PPO, HIPS oraz mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m)

T a b l e 4. Properties of PPO, HIPS and PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends

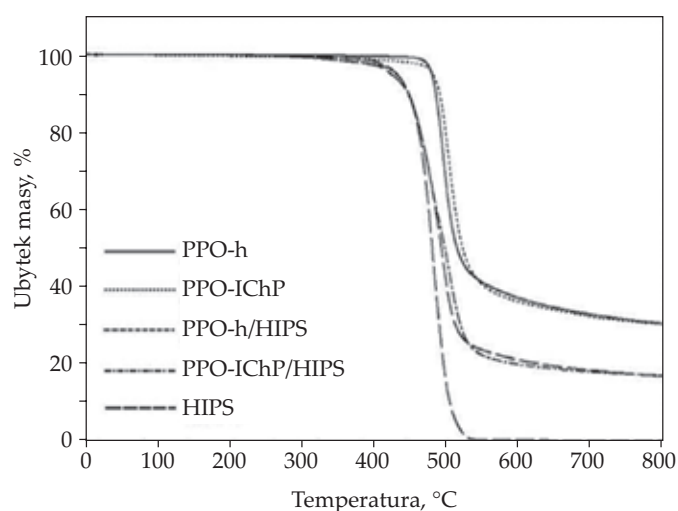
Właściwość	PPO-h	PPO-IChP	PPO-h/HIPS	PPO-IChP/HIPS	HIPS
MFR, g/10 min (300 °C, 10 kg)	6,9	3,0	8,5	6,0	–
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	71 ± 0,4	72 ± 0,3	61 ± 1,0	57 ± 0,9	20 ± 0,2
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	10,0 ± 2,8	15,9 ± 2,4	16,0 ± 1,5	29,6 ± 1,8	21,9 ± 0,4
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2644 ± 35	2670 ± 96	2712 ± 28	2731 ± 43	1962 ± 19
Wytrzymałość na zginanie, MPa	96 ± 0,4	102 ± 0,8	96 ± 0,4	94 ± 1,2	38 ± 0,4
Udarność z karbem wg Charpy'ego kJ/m ²	4,0 ± 0,7	12,1 ± 1,2	9,6 ± 0,8	20,0 ± 1,7	8,8 ± 0,6
HDT, °C	162 ± 2	177 ± 2	131 ± 3	127 ± 3	71 ± 2

W tabeli 4 zestawiono również właściwości mechaniczne mieszanin PPO/HIPS dla obu rodzajów PPO. Udarność mieszaniny PPO-IChP/HIPS jest ponad 2-krotnie większa niż mieszaniny PPO/HIPS i 5-krotnie niż handlowego PPO. Warto również zauważyć, że udarność mieszaniny PPO-IChP/HIPS jest ponad 2-krotnie większa od udarności polistyrenu wysokoudarowego, przy jednocześnie znacznie większej wytrzymałości na rozciąganie i zginanie. Większa jest również sztywność, o czym świadczy znacznie większa wartość modułu sprężystości przy rozciąganiu. Zaobserwowano także prawie dwukrotny wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu w porównaniu z mieszaniną PPO-h/HIPS i 3-krotny w porównaniu z PPO. Rodzaj zastosowanego PPO nie wpływa znacząco na temperaturę *HDT* oraz wytrzymałość na rozciąganie i zginanie mieszanin.

Stabilność termiczna

W tabeli 5 i na rys. 6 przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej (TGA) badanych polimerów i ich mieszanin.

Stwierdzono, że zarówno PPO, jak i mieszaniny z HIPS są bardzo stabilne termicznie. PPO otrzymany w skali wielkolaboratoryjnej (PPO-IChP) charakteryzuje się podobną stabilnością termiczną jak PPO handlowy. W przypadku



Rys. 6. Krzywe termogravimetryczne PPO, HIPS oraz mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m)

Fig. 6. TGA plots for PPO, HIPS and PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends

PPO-IChP zaobserwowano nieznacznie wyższą temperaturę początku rozkładu T_{on} (o 5 °C), temperaturę 10-proc. ubytku masy T_{10} (o 5 °C), temperaturę 50-proc. ubytku masy T_{50} (o 7 °C) oraz temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu T_{maks} (o 9 °C) w porównaniu z PPO-h. Mieszaniny PPO/HIPS mają większą stabilność termiczną niż HIPS, mimo że początek ich rozkładu zachodzi w temperaturze niższej niż HIPS (w przypadku PPO-IChP/HIPS jest to 10 °C różnicy). Rodzaj zastosowanego PPO nie ma wpływu na przebieg krzywej termogravimetrycznej oraz całkowity ubytek masy próbki. Podobne wyniki badań termicznych uzyskali Stack i współpr. [28]. Autorzy ci zaproponowali mechanizm degradacji mieszaniny PPO/PS. Ubytek masy PPO następuje powyżej temperatury 450–550 °C i jest spowodowany wydzielaniem się 2,6-ksylenolu, 3,5-ksylenolu oraz różnych cząsteczek wielkości monomeru i dimeru. Stwierdzono, że zmiany w rozkładzie produktów reakcji, zachodzące ze wzrostem temperatury degradacji, mogą być wytłumaczone reorganizacją łańcucha polimerowego – po rozerwaniu wiązań eterowych następuje ponowne łączenie łańcucha poprzez mostki metylenowe. Reakcja ma charakter rodnikowy i rozpoczyna się oderwaniem atomu wodoru od bocznej grupy metylowej.

PODSUMOWANIE

Zbadano strukturę, właściwości termiczne i mechaniczne mieszanin poli(tlenku fenylenu) z wysokoudarowym polistyrenem. PPO otrzymywano w skali wielkolaboratoryjnej sposobem opracowanym przez autorów artykułu w ramach realizowanego w Instytucie Chemii Przemysłowej projektu rozwojowego „Kompleksowa technologia wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)” Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Właściwości mieszaniny PPO-IChP/HIPS porównano z właściwościami mieszaniny otrzymanej z udziałem handlowego PPO. Wykazano, że mieszaniny PPO/HIPS są mieszalne w stanie amorficznym, o czym świadczy wystąpienie tylko jednej wartości temperatury zeszklenia oznaczonej metodą DSC oraz DMTA. Homogeniczność mieszanin potwierdzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Mieszanina otrzymana z udziałem PPO-IChP charakteryzuje się znacznie większą udarnością niż mieszanina PPO-h/HIPS. Udarność mieszaniny PPO-IChP/HIPS jest 5-krotnie większa niż handlowego PPO oraz ponad 2-krotnie większa niż HIPS. Zaobserwowano również prawie 2-krotny wzrost wydłu-

T a b e l a 5. Właściwości termiczne PPO, HIPS i mieszanin PPO/HIPS (60/40 m/m)

T a b l e 5. Thermal properties of PPO, HIPS and PPO/HIPS (60/40 wt/wt) blends

Polimer	T_{on} , °C	T_{10} , °C	T_{50} , °C	T_{maks} , °C	Całkowity ubytek masy, %
PPO-h	431	434	458	441	69,5
PPO-IChP	436	439	465	450	69,6
PPO-h/HIPS	408	403	440	441	82,9
PPO-IChP/HIPS	400	403	445	451	82,9
HIPS	410	402	428	429	99,8

zenia względnego przy zerwaniu tej mieszaniny w porównaniu z mieszaniną PPO-h/HIPS i 3-krotny w porównaniu z PPO-h. Rodzaj zastosowanego PPO nie wpływał znacząco na temperaturę HDT oraz wytrzymałość na rozciąganie i zginanie mieszanin. Stwierdzono, że zarówno PPO, jak i mieszaniny z HIPS są bardzo stabilne termicznie. PPO otrzymany w IChP charakteryzuje się podobną stabilnością termiczną jak produkt handlowy. Mieszanina PPO-IChP/HIPS ma nieco większą stabilność termiczną niż mieszanina PPO-h/HIPS, przy jednakowym całkowitym ubytku masy.

Praca zrealizowana w ramach projektu rozwojowego „Kompleksowa technologia wytwarzania polimerów konstrukcyjnych na bazie poli(tlenku fenylenu)” Nr POIG.01.03.01-14-058/09 dofinansowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy dziękują dr Anecie Łukomskiej za wykonanie badań struktury próbek metodą skaningowej mikroskopii elektronowej.

LITERATURA

- [1] Pat. US 3 972 851 (1976).
- [2] Pat. US 4 471 068 (1984).
- [3] Shono T.: *Makromolekulare Chemie* **1967**, 105, 277.
- [4] Biały J.: *Polimery* **1969**, 14, 211.
- [5] Biały J.: *Polimery* **1969**, 14, 481.
- [6] Biały J.: *Polimery* **1969**, 14, 535.
- [7] Lichota D., Biały J., Penczek I.: *Polimery* **1970**, 15, 5.
- [8] Saetchling H.: „Tworzywa sztuczne. Poradnik”, WNT, Warszawa 2000.
- [9] Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000.
- [10] Hay A.S.: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36, 505.
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199803\)36:4<505::AID-POLA1>3.0.CO;2-O](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199803)36:4<505::AID-POLA1>3.0.CO;2-O)
- [11] Wu F.S., Woo E.M.: *Polymer Engineering and Science* **1999**, 39, 825. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11470>
- [12] Dikshit A.K., Kaito A.: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, 41, 1665.
<http://dx.doi.org/10.1002/polb.10520>
- [13] Dutt G., Kit K.M.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, 1975. <http://dx.doi.org/10.1002/app.11622>
- [14] Dutt G., Kit K.M.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, 1984. <http://dx.doi.org/10.1002/app.11387>
- [15] Weber M.: *Macromolecular Symposia* **2001**, 163, 235.
[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900\(200101\)163:1<235::AID-MASY235>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900(200101)163:1<235::AID-MASY235>3.0.CO;2-3)
- [16] Wu D., Wang X., Jin R.: *European Polymer Journal* **2004**, 40, 1223.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.01.004>
- [17] Chiang C.R., Chang F.C.: *Polymer* **1997**, 38, 4807.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00015-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00015-8)
- [18] *Zgłosz. pat. PL* 407 971 (2014).
- [19] Creton C., Halary J-L., Monnerie L.: *Polymer* **1998**, 40, 199. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00206-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00206-7)
- [20] Lin J.-S., Chung M.-H., Chen Ch.-M., Liu M.O.: *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, 355, 1698.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.038>
- [21] Hwang S.-H., Kim Y.-S., Cha H.-C., Jung J.-C.: *Polymer* **1999**, 40, 5957.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00115-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00115-9)
- [22] Duff S., Tsuyama S., Iwamoto T. i in.: *Polymer* **2001**, 42, 991. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00440-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00440-7)
- [23] *Zgłosz. pat. PL* 411 642 (2015).
- [24] *Zgłosz. pat. PL* 411 645 (2015).
- [25] *Zgłosz. pat. PL* 411 646 (2015).
- [26] Jin K., Torkelson J.M.: *Polymer* **2015**, 65, 233.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.016>
- [27] Saron C., Felisberti M.I.: *Materials Science and Engineering: A* **2004**, 370, 293.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.01.001>
- [28] Stack S., O'Donoghue O., Birkinshaw C.: *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 79, 36.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00235-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00235-5)