

Monika Dobrzyńska-Mizera

Struktura i właściwości izotaktycznego polipropylenu modyfikowanego żywicą siloksanowo-silseskwioksanową i pochodnymi sorbitoli

Streszczenie

Izotaktyczny polipropylen (iPP) jest semikrystalicznym i polimorficznym polimerem termoplastycznym o maksymalnym stopniu krystaliczności równym 60-70%. iPP może krystalizować pod postacią różnych struktur krystalicznych, dlatego różnicując warunki chłodzenia i/lub wprowadzając do osnowy polimerowej środki nukleujące możliwe jest wytworzenie różnych morfologii w osnowie polimerowej. W rezultacie, iPP może formować struktury zwane α , β , γ , δ (w obecności komonomerów) oraz ϵ , jak i nieuporządkowaną mezofazę. Dzięki podwyższonej transparentności oraz wyższemu modułowi elastyczności i wytrzymałości na rozciąganie, w porównaniu z pozostałymi formami krystalicznymi, faza α jest jedną z najczęściej wykorzystywanych.

Najczęściej wykorzystywanymi i najbardziej wydajnymi środkami nukleującymi fazę α w izotaktycznym polipropylenie są pochodne sorbitoli. Mimo, że ich koszt jest dość wysoki wykazują one unikalny wpływ na właściwości optyczne. Stąd są często stosowane jako środki zwiększające transparentność (claryfing agents), a żadne tańsze odpowiedniki zdolne do podobnej modyfikacji polimeru nie zostały jak dotąd opracowane. Dodatek sorbitoli skutkuje również podwyższoną temperaturą krystalizacji oraz tworzeniem struktury drobno sferolitycznej. Pochodne sorbitoli ulegają rozpuszczeniu w stopionym polipropylenie, co pozwala na ich skuteczne zdyspergowanie w matrycy polimerowej podczas przetwórstwa. Podczas chłodzenia polipropylenu ze stopu, rozpuszczony w osnowie polimerowej sorbitol przechodzi separację fazową formując sieć fibryli, która stanowi zarodki krystalizacji dla wzrastających sferolitów polipropylenu. Efekt ten ma istotne znaczenie z aplikacyjnego punktu widzenia, ponieważ początek wzrostu krystalitów w wyższej temperaturze prowadzi do szybszej krystalizacji, co pozwala na skrócenie cyklu przetwórczego, a tym samym do redukcji kosztów produkcji np. w procesie wtryskiwania. Niemniej, zbyt duży wzrost temperatury krystalizacji, a więc temperatury zestalania polimeru może być wadą w przypadku wytwarzania wyrobów wytłaczanych takich jak, folie czy włókna, ponieważ formowanie zorientowanej struktury następuje przed rozpoczęciem procesu krystalizacji. W konsekwencji, przyspieszony proces krystalizacji może ograniczać możliwość produkcji wysoce zorientowanych wyrobów w trakcie ich chłodzenia.

W wyniku szerokich studiów literaturowych oraz wstępnych badań własnych sformułowano następującą hipotezę realizowanej rozprawy doktorskiej. „W wyniku oddziaływania grup fenylowych występujących w żywicy silanowo-silseskwioksanowej z grupami hydroksylowymi w pochodnych sorbitoli powstają addukty, które mogą wpływać na strukturę polimeru, a w konsekwencji na kinetykę krystalizacji oraz właściwości reologiczne i fizyczne izotaktycznego polipropylenu.”

W ostatnich latach uwaga wielu naukowców skupiała się na tworzeniu hybrydowych materiałów, które następnie aplikowano do matrycy polipropylenowej. Takie materiały, nazywane modyfikowanymi silseskwioksanami (POSS), są połączeniem organicznych komponentów z

siloksanowym lub krzemowym szkieletem. Ta klasa hybrydowych materiałów posiada unikatowe możliwości, które łączą właściwości organicznych ugrupowań z zaletami krzemowej matrycy. Co więcej, obecność organicznych grup wpływa na zwiększenie hydrofobowości powierzchni cząstki, skutkując potencjalną poprawą kompatybilności między napełniaczem, a matrycą polimerową. Jednak, na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że te organiczno-nieorganiczne materiały nie są w pełni kompatybilne z iPP. Stąd wypracowano alternatywne podejście polegające na połączeniu komercyjnie stosowanych nukleantów z silseskwioksanami. Wykazano, że cząsteczki silseskwioksanów modyfikowanych grupami fenyłowymi, w połączeniu z sorbitolami mają możliwość formowania złożonych adduktów poprzez wiązania wodorowe. Formowanie struktur molekularnych zapobiega tworzeniu się sieci fibryli pochodnej sorbitolu, co ogranicza efektywność nukleacji i pomaga kontrolować proces krystalizacji polipropylenu. Niestety, wysoki koszt syntezy POSS ograniczył możliwość jego aplikacji, stąd nadal istnieje potrzeba poszukiwania tańszych modyfikatorów.

Nowatorskim pomysłem jest wytworzenie modyfikatora posiadającego w swojej budowie zarówno organiczne jak i nieorganiczne elementy, które mogą reagować z pochodnymi sorbitolu oraz matrycą polimerową; ich synteza jest prostsza w porównaniu z wcześniej aplikowanymi POSS, przez co tańsza w zastosowaniu. Dlatego podjęto starania mające na celu wytworzenie nowego związku, tj. żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej modyfikowanej grupami fenyłowymi (SiOPh). Zastosowanie takiej żywicy w połączeniu z izotaktycznym polipropylem nukleowanym sorbitolem nie zostało dotąd opisane w literaturze. Żywica zawierająca grupy fenyłowe może oddziaływać z grupami funkcyjnymi sorbitolu, jak również z alkilowymi grupami bocznymi, co może wspomóc kompatybilizację z osnową polimerową.

Celem poznawczym pracy jest określenie wpływu jednoczesnego oddziaływania pochodnych sorbitoli oraz żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej na strukturę i właściwości izotaktycznego polipropylenu. Do opisu interakcji występujących między modyfikatorami zastosowano dwa rodzaje środków nukleujących, mianowicie 1,2,3-tridesoxy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylphenyl)methylene]nonitol sorbitol (NX8000) oraz 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol (DMDBS). Związki te zawierają w swojej budowie aktywne grupy funkcyjne, które potencjalnie mogą oddziaływać z grupami bocznymi żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej. Jednak ze względu na zróżnicowane rozłożenie przestrzenne grup hydroksylowych możliwe jest tworzenie przez te związki zawał przestrzennych, które z kolei będą wpływały na ich reaktywność. Stąd analiza mechanizmu tworzenia indywiduów chemicznych między zastosowanymi w pracy modyfikatorami oraz ich wpływ na właściwości polipropylenu wymagają wprowadzenia do osnowy polimerowej nukleantów o różnej budowie chemicznej.

Plan badań zakłada ocenę wpływu wymienionych addytywów na krystalizację i morfologię, jak również na właściwości termiczne i mechaniczne izotaktycznego polipropylenu. W tym celu wytworzono mieszaniny polipropylenu z dodatkiem 0,25% wag. czynnika nukleującego oraz zawartości żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej w zakresie od 0,1 do 3% wag. i mieszano wstępnie w mieszadle mechanicznym. Tak przygotowane składniki poddano następnie ujednorodnianiu w procesie wytłaczania. Celem jest opracowanie składu matrycy polipropylenowej, tak aby możliwa była kontrola procesu krystalizacji polipropylenu podczas formowania wyrobów na drodze wytłaczania w stanie stopionym, a także optymalizacja właściwości materiału z uwzględnieniem kosztów modyfikatorów.

Analiza wstępnych wyników badań potwierdziła, że jednoczesne wprowadzenie do izotaktycznego polipropylenu pochodnej sorbitolu DMDBS oraz żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej skutkuje możliwością regulowania procesu porządkowania struktury krystalicznej

osnowy polimerowej. W konsekwencji zmianie ulegają właściwości mechaniczne izotaktycznego polipropylenu. Możliwe jest zatem stwierdzenie, że modyfikacja polipropylenu żywicą oraz DMDBS, poprzez oddziaływanie między addytywami, wpływa na efektywność nukleacji fazy α polipropylenu. Natomiast, badania optyczne wytworzonych mieszanin potwierdziły, że dodatek SiOPh nie wpływa na pogorszenie transparentności osnowy polimerowej. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wyrobów o zwiększonej transparentności i właściwościach wytrzymałościowych. Powyższe zostało potwierdzone poprzez wykonanie badań statycznej próby rozciągania, gdzie na podstawie analizy jej wyników stwierdzono wzrost wartości modułu sprężystości modyfikowanych próbek.

Nieco odmienne rezultaty uzyskano dla próbek modyfikowanych NX8000 oraz SiOPh. Wprowadzenie NX8000 inicjuje proces porządkowania struktury w wyższych temperaturach, podobnie jak w przypadku DMDBS, jednak na skutek braku oddziaływań między nukleantem a żywicą siloksanowo-silsekwioksanową, nie zaobserwowano efektu „kontrolowanej krystalizacji”, tj. nie odnotowano możliwości sterowania szybkością procesu porządkowania struktury na skutek tworzenia wiązań między modyfikatorami. Stąd w oparciu o wyniki wstępnych badań własnych opracowano system addytywów, który oprócz NX8000 oraz SiOPh zawiera kompatybilizator w postaci polipropylenu szczepionego z bezwodnikiem maleinowym. Stwierdzono, że takie podejście stwarza możliwość regulowania procesu tworzenia się struktury krystalograficznej, co jednoznacznie przekłada się na właściwości użytkowe wytwarzanych wyrobów.

W oparciu o szerokie studia literaturowe oraz wyniki badań własnych stwierdzono, że zaplanowane pomiary oraz wybór mierzonych wielkości, takich jak: stopień krystaliczności, szybkość krystalizacji i lepkość, ocena transparentności oraz właściwości wytrzymałościowych, a także zastosowanie technik analitycznych (pomiary kalorymetryczne i reologiczne) pozwoliły na opisanie zależności wyżej wymienionych wielkości od stosowanych systemów modyfikujących i szybkości chłodzenia polimeru. Badania naukowe w ramach realizowanej pracy doktorskiej prowadzone były w celu:

- charakterystyki żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej;
- oceny wpływu wymienionych addytywów na krystalizację i morfologię;
- zdefiniowania struktury krystalicznej modyfikowanego polipropylenu;
- analizowania właściwości optycznych i mechanicznych matrycy polimerowej modyfikowanej sorbitolami, w funkcji zawartości środków nukleujących i żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej;
- oceny właściwości reologicznych wytworzonych mieszanin polimerowych.

Określenie struktury chemicznej żywicy siloksanowo-silsekwioksanowej wykonano za pomocą badań metodą spektroskopii fourierowskiej, wykorzystując spektrometr FTIR Bruker Tensor 27 pracujący w trybie ATR (Attenuated total reflectance). Natomiast, wielkość ziaren proszku żywicy SiOPh zmierzono przy użyciu mikroskopu skaningowego FEI Quanta 200 FEG. Ocena wpływu zastosowanych addytywów na kinetykę krystalizacji oraz morfologię polipropylenu była możliwa dzięki zastosowaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz mikroskopii optycznej (MPO). Wyznaczone przy pomocy skaningowego kalorymetru różnicowego firmy Mettler Toledo, model DSC 822 krzywe egzo oraz endotermiczne były podstawą opisu procesów topienia oraz krystalizacji osnowy polimerowej. Ponadto, fotografie struktury oraz pomiar szybkości wzrostu sferolitów wykonane za pomocą mikroskopu optycznego firmy Zeiss wyposażonego w stolik grzewczy Linkam TMHS 600, stanowiły uzupełnienie opisu procesów topienia i krystalizacji modyfikowanej osnowy polimerowej. Natomiast, fotografie SEM wykonane przy pomocy wyżej opisanego mikroskopu skaningowego wraz z mapami rozkładu krzemu pozwoliły na jednoznaczne określenie stopnia

zdyspergowania modyfikatorów w osnowie polimerowej. Polimorficzną strukturę izotaktycznego polipropylenu, a więc występowanie poszczególnych form krystalograficznych scharakteryzowano za pomocą pomiarów prowadzonych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy Philips, model Analytical X-Ray PW 1830. Powyższe badanie pozwoliło zweryfikować wpływ zastosowanych nukleantów na strukturę modyfikowanej osnowy polimerowej. W celu oszacowania właściwości optycznych uzyskanych materiałów wykonano pomiary zamglenia za pomocą urządzenia firmy Murakami Color Research Laboratory, model HM-150. To badanie umożliwiło ocenę stopnia transparentności badanego tworzywa, a tym samym określić jego przydatność pod kątem konkretnego zastosowania. Ponadto, wykonano badania statycznej próby rozciągania z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron, model 4505. Taki sposób prowadzenia badań pozwolił na określenie podstawowych właściwości wytrzymałościowych uzyskanych kompozycji, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu czy moduł Young'a. Wykonano serię pomiarów reologicznych podczas chłodzenia polimeru ze stopu, mających na celu określenie wpływu modyfikatorów na temperaturę, w której następuje wzrost lepkości stopu, co związane jest z początkiem procesu krystalizacji. Przeprowadzono również analizę oddziaływań między addytywami oraz wpływ ich tworzenia na strukturę matrycy polimerowej. Podstawą analizy były badania spektroskopii fourierowskiej mieszanin sorbitolu i żywicy w stosunku 1:1, które pozwoliły na opisanie interakcji zachodzących między nimi. Zmiana intensywności piku pochodzącego od wiązań hydroksylowych jednoznacznie świadczy o zachodzącej między addytywami reakcji chemicznej. Przeprowadzenie wyżej opisanego toku badań pozwoliło na weryfikację stwierdzenia stanowiącego, że jednoczesne stosowanie pochodnych sorbitoli oraz żywicy siloksanowo-silseskwioksanowej modyfikowanej aktywnymi grupami fenyłowymi przyczynia się do wytwarzania wyrobów charakteryzujących się zwiększoną orientacją makrocząsteczkową, co przekłada się na zwiększenie właściwości wytrzymałościowych wytwarzanej matrycy polimerowej.