

RYSZARD UKIELSKI, MARTA PIĄTEK

Politechnika Szczecińska

Instytut Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

e-mail: ryszard.ukielski@ps.pl, marp@ps.pl

Wpływ długości bloków poliamidowych (PA12) i poliestrowych (PBT) na strukturę oraz właściwości multiblokowych terpoli(amido-*blok-estro-blok-amidów*) (TPAEA)

Streszczenie — Otrzymano trójskładnikowy układ multiblokowy terpoli(amido-*blok-estro-blok-amid*) (TPAEA) o następującej budowie chemicznej: poli[(oligoamid 6.36)-*blok*-(tereftalan tetrametylenu)-*blok*-(laurynolaktam)] o symbolu $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$, w którym trzeci składnik o odpowiednim ciężarze cząsteczkowym (w tym przypadku jest to blok PBT) rozpuszcza się w fazie bloków PA12 (twardej) i częściowo rozpuszcza się w fazie bloków PA6.36 (miękkiej). Zbadano wpływ wymiarów bloków PA12 i PBT na właściwości TPAEA. Metodami DSC, DMTA i WAXS oceniono jakościowo strukturę i rozdział fazowy takich układów. Stwierdzono, że skład terpolimerów i udział poszczególnych bloków determinuje wiele cech TPAEA, a przede wszystkim decyduje o ich właściwościach wysokeoelastycznych typowych dla termoplastycznych elastomerów. Udowodniono, że wprowadzony do układu dwuskładnikowego (kopolimeru multiblokowego) trzeci składnik — PBT, w określonych warunkach stabilizuje strukturę jako kompatybilizator na granicy domena–matryca.

Słowa kluczowe: terpoli(amido-*b-estro-b-amid*), elastomer termoplastyczny, budowa chemiczna, przemiany fazowe, wzajemna mieszalność bloków, dynamiczne właściwości mechaniczne.

THE EFFECT OF POLYAMIDE PA12 AND POLYESTER PBT BLOCKS' LENGTHS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTIBLOCK TERPOLY(AMIDE-BLOCK-ESTER-BLOCK-AMIDE) (TPAEA)

Summary — The ternary multiblock system terpoly(amide-*b-ester-b-amide*) (TPAEA) of the chemical structure: poly[(oligoamide-6.36)-*block*-(tetramethylene terephthalate)-*block*-lauriolactam] $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ has been obtained (Table 1). In this system the third component (PBT block here), characterized with the proper molecular weight, is dissolved in hard phase of PA12 blocks and partially dissolved in soft phase of PA6.36. The effects of PA12 and PBT blocks' lengths on TPAEA properties were investigated. The structure and phase separation were qualitatively estimated on the basis of DSC, DMTA and WAXS results (Fig. 1—3). It was found that the composition of terpolymer and parts of the blocks determines many TPAEA features and first of all determines its high flexible properties, typical for thermoplastic elastomers (Table 2). It has been proved that PBT as a third component introduced into binary system (multiblock copolymer) in some conditions stabilized the structure acting as a compatibilizer at the domain — matrix border.

Key words: terpoly(amide-*b-ester-b-amide*), thermoplastic elastomer, chemical structure, phase transitions, mutual miscibility of the blocks, dynamic mechanical properties.

Przedmiotem poszukiwań i badań naukowych licznych jednostek badawczych na świecie są nowe materiały polimerowe o właściwościach gumy dodatkowo cechujące się, podobnie jak termoplasty łatwością przerozu. Taką grupę tworzyw stanowią elastomery termoplastyczne łączące w sobie typową dla gumy elastyczność — zarówno w niskiej, jak i podwyższonej temperaturze — z właściwą dla tworzyw termoplastycznych dobrą przetwarzalnością. Wynika to z ich specyficznej — fizycznej (wielofazowej) i chemicznej (blokowej) — struktury [1—6].

Na skutek wzajemnej niemieszalności bloków sztywnych i giętkich następuje separacja fazowa, która prowadzi do kształtowania się mikrodomen twardych zdyspergowanych w ciągłej fazie miękkiej (elastycznej). Tworzą one rodzaj fizycznych węzłów przestrzennej sieci i są odpowiedzialne za dużą wytrzymałość mechaniczną materiału oraz zdolność do przetwórstwa. Udział natomiast amorficznej fazy miękkiej wpływa na elastyczność [niska temperatura zeszklenia (T_g) tej fazy] i duże odkształcenie względne charakterystyczne dla elastomerów. Zależność właściwości fizycznych kopolimerów

blokowych od ich budowy chemicznej i struktury fazowej stanowi nadal przedmiot wielu projektów badawczych.

Kierując się dotychczasową wiedzą i doświadczeniem zespołu badawczego Politechniki Szczecińskiej podjęliśmy próbę syntezy dotychczas nieopisanych w literaturze przedmiotu elastomerów, mianowicie grupy termoplastycznych multiblokowych terpoli(amido-*blok-estro-blok*-amidów) (TPAEA). Przewidując występowanie korzystnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w układzie trójskładnikowym, założyliśmy możliwość uzyskania nowego typu elastomerów termoplastycznych o specyficznych cechach na drodze reakcji α,ω -dikarboksyloligoaurynolaktamu (PA12) [7, 8] z α,ω -dikarboksyloligoamidem (PA6.36) [9—11] oraz z tereftalanem dimetylowym i 1,4-butanodiolom [tworzącymi blok poli(tereftalanu tetrametylenowego — PBT)]. Syntezę TPAEA w postaci poli(oligoamid 6.36)-*blok*-(tereftalan tetrametylenu)-*blok*-(laurynolaktamu) prowadzono metodą blokowej polimeryzacji kondensacyjnej w fazie stopionej. Taki układ trzech bloków w TPAEA stwarzał większe możliwości regulowania oczekiwanych właściwości w wyniku zmiany składu ilościowego i ciężaru cząsteczkowego poszczególnych bloków.

Można uznać, że otrzymane przez nas TPAEA-(PA6.36-*b*-PBT-*b*-PA12)_n- są kopoliami(amido-*b*-amidami)-(PA12-*b*-PA6.36)_n- modyfikowanymi poliestrowymi blokami PBT [12—14]. Ocena tych terpolimerów da odpowiedź na pytanie, jak na mikrostrukturę i właściwości układu dwuskładnikowego typu kopoliamidu wpływa dodanie trzeciego składnika (poliestru) [14, 16].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— α,ω -dikarboksyloligoaurynolaktam (PA12) otrzymano w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej [6—8];

— 1,4-butanodiol, czysty, produkt firmy BASF, Niemcy;

— tereftalan dimetylowy (DMT), czysty, produkt firmy Elana, Toruń;

— heksametylenodiamina (HMDA), czysta, produkt firmy Aldrich Chemie;

— dimer kwasu dilinoleinowego (DLA) — nazwa handlowa „Pripol 1009”, średni ciężar cząsteczkowy ok. 570, produkt firmy Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia;

— katalizator: wodoroheksabutoksy-*o*-tytanian magnezu, masa molowa 339 g/mol, otrzymany w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej.

Synteza TPAEA

Jak już wspomniano, TPAEA otrzymywano metodą polikondensacji blokowej w fazie stopionej. Pierwszy

etap polega na uzyskaniu zakończonego grupami karboksylowymi oligoamidowego bloku sztywnego (PA12) w wyniku hydrolitycznej polikondensacji laurynolaktamu [7, 8, 14, 17]. Na drugim etapie wytwarzania TPAEA syntetyzuje się jednocześnie (w różnych reaktorach) oligoamidowy blok giętki (PA6.36) na drodze reakcji dimeru kwasu dilinoleinowego z heksametylenodiaminą [9—11] oraz tereftalan bis(β -hydroksyetyleny) w procesie transestryfikacji tereftalanu dimetylowego 1,4-butanodiolom. Ostatni, trzeci etap stanowi właściwa polimeryzacja kondensacyjna zmieszanych produktów pośrednich wytworzonych na pierwszym i drugim etapie. Powstaje blok poli(tereftalanu tetrametyleny) łączący bloki poliamidowe. Proces prowadzi się w temp. 257—265 °C, pod ciśnieniem <1 hPa, z udziałem katalizatora tytanowo-magnezowego, odprowadzając w sposób ciągły nadmiar 1,4-butanodiolu. W chwili, gdy nie następuje już wzrost lepkości masy reakcyjnej — reakcję kończy się. Produkt chłodzi się i wytlacza w postaci żyłki pod ciśnieniem ok. 0,4 MPa [14, 15].

Metody badań

— Temperaturę topnienia (T_m) tzw. metodą optyczną mierzono za pomocą mikroskopu Boetiusa firmy Franz Kunster Nacht KG typ „HMK”. Stolik grzejny ogrzewano z szybkością 4 deg/min.

— Lepkość roztworów oznaczano w temp. 30 °C przy użyciu wiskozymetru Ubbelohde’a (kapilara I) w mieszaninie fenol:trichloroetylen = 50:50 % obj. Określano wartości lepkości zredukowanej (η_{zr}) odpowiadające stężeniu produktu w roztworze wynoszącemu 0,5 g/100 ml. Tak uzyskaną η_{zr} przyjmowano za wartość granicznej liczby lepkościowej [η].

— Pęcznienie równowagowe w benzenie (p_{benz}) oceniano wg PN-66/C-08932.

— Pomiar twardości (H) wykonywano aparatem „Shore D” firmy Zwick/Material Testing 3100 wg PN-80/C-04238.

— Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu badano w maszynie wytrzymałościowej „Instron TMM”. Pomiarów naprężenia (σ_r) i wydłużenia przy rozciąganiu (ϵ_r) dokonywano w warunkach prędkości rozciągania próbki 20 cm/min.

— Analizę termiczną metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) prowadzono stosując urządzenie „TA Instruments” (DSC-910), z szybkością ogrzewania i chłodzenia 10 deg/min w zakresie temp. od -100 °C do +250 °C.

— Dynamiczne badania mechaniczne DMTA wykonywano w przedziale temperaturowym od -100 °C do temperatury topnienia polimeru, z szybkością ogrzewania 1 °C/min, przy użyciu aparatu „DMTA Polymer Laboratories MK-II”, częstotliwość 35 Hz.

— Budowę krystaliczną terpolimerów oceniano metodą szerokokątowej spektroskopii rentgenowskiej WAXS za pomocą dyfraktometru „TUR M62” (Niemcy)

z horyzontalnym goniometrem szerokokątowym „HZG-4”. Zastosowano promieniowanie miedziowe $\text{CuK}\alpha$ (długość fali 1,54 Å) monochromatyzowane nikiem. Dyfrakcję rejestrowano w zakresie kątów 2θ 5—38° z szybkością goniometru 2°/min w temperaturze pokojowej.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymano trzy serie terpolimerów, których skład i wybrane właściwości zebrano w tabeli 1. Budowę chemiczną makrocząsteczek ilustruje wzór (I).

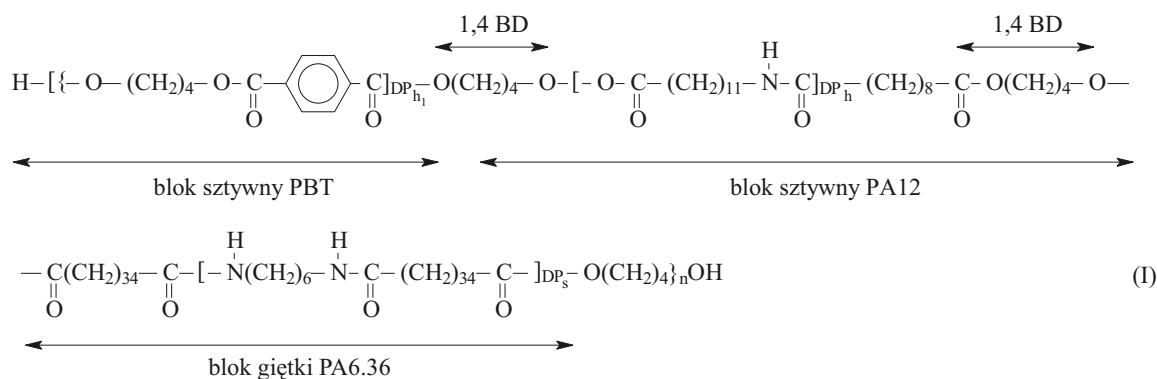
Zachowując stały ciężar cząsteczkowy oligoamidowego bloku giętkiego PA6.36 ($M_{\text{teoret.}} = 1224$, w tabeli 1 $M = 1200$) w kolejnych seriach zmieniano ciężar cząsteczkowy oligoamidowego bloku sztywnego PA12 ($M_n \approx 2000, 2500, 4000$). W celu określenia wpływu długości sztywnego bloku estrowego PBT na właściwości i struk-

turę terpolimerów regulowano stopień polimeryzacji tego bloku ($DP_{\text{PBT}} = 2; 4; 7; 11$ lub 14).

Umiejętne połączenie metod DSC, DMTA i WAXS stanowi sprawdzony i najczęściej stosowany sposób charakteryzowania udziału faz w heterofazowych elastomerach termoplastycznych.

Metodą DSC określano temperaturę zeszklenia T_g i zmianę ciepła właściwego Δc_p fazy miękkiej oraz temperaturę krystalizacji T_c , entalpię krystalizacji ΔH_c , entalpię topnienia ΔH_m i temperaturę topnienia T_m krystalicznej fazy twardej w uzyskanych terpolimerach. Termogramy przemian fazowych pokazano na przykładzie próbek z serii II (rys. 1) a wartości oznaczanych parametrów wszystkich serii terpolimerów zawiera tabela 2.

Terpolimery $-(\text{PA6.36-}b\text{-PBT-}b\text{-PA12})_n-$ charakteryzują się więc przemianą zeszklenia w przedziale temperatury od ok. -27 °C do -12 °C, przypisywaną amorficznej fazie bloków giętkich PA6.36. Temperatura zeszklenia tej

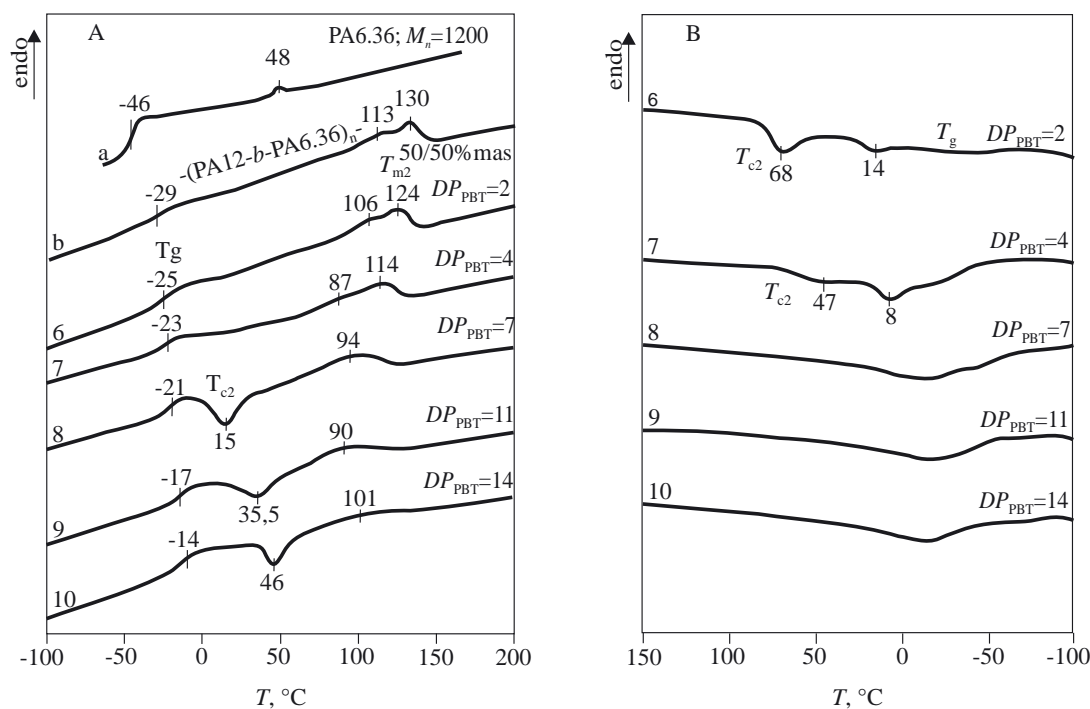


DP_{h1} — stopień polimeryzacji estrowego bloku sztywnego,
 DP_h — stopień polimeryzacji amidowego bloku sztywnego,
 DP_s — stopień polimeryzacji amidowego bloku giętkiego.

Tabela 1. Skład i wybrane właściwości terpolimerów $-(\text{PA6.36-}b\text{-PBT-}b\text{-PA12})_n-$ ^{*)}
Table 1. Compositions and selected properties of $-(\text{PA6.36-}b\text{-PBT-}b\text{-PA12})_n-$ terpolymers

Nr próbki	Seria	Skład							$[\eta]$ dl/g	H ShD	σ_r MPa	ϵ_r %	p_{benz} %	T_m^p °C	T_m^k °C
		M PA12	M PA6.36	M PBT	DP_{PBT}	w_{PA12}	$w_{\text{PA6.36}}$	w_{PBT}							
1	I	2000	1200	440	2	0,410	0,500	0,090	0,80	32	25,3	207	77	110	135
2	I	2000	1200	880	4	0,375	0,460	0,165	0,73	28	15,5	188	107	100	125
3	I	2000	1200	1540	7	0,334	0,409	0,257	0,52	26,5	8	180	114	88	126
4	I	2000	1200	2420	11	0,291	0,356	0,353	0,49	24	7	89	126	95	133
5	I	2000	1200	3080	14	0,266	0,325	0,409	0,45	23	5	67	129	105	135
6	II	2500	1200	440	2	0,464	0,454	0,082	0,89	45	13,7	244	53	123	136
7	II	2500	1200	880	4	0,429	0,420	0,151	0,71	41	11,4	395	74	108	125
8	II	2500	1200	1540	7	0,385	0,377	0,238	0,48	40	8,6	385	91	99	119
9	II	2500	1200	2420	11	0,339	0,332	0,329	0,36	38	7,9	185	109	87	108
10	II	2500	1200	3080	14	0,311	0,305	0,384	0,31	37	4,9	171	113	98	125
11	III	4000	1200	440	2	0,580	0,356	0,064	0,92	56	22	260	24	149	165
12	III	4000	1200	880	4	0,546	0,334	0,120	0,80	52	18,7	305	35	134	150
13	III	4000	1200	1540	7	0,500	0,307	0,193	0,94	51	14,3	268	40	121	144
14	III	4000	1200	2420	11	0,450	0,277	0,273	0,81	47	11,2	289	55	109	129
15	III	4000	1200	3080	14	0,420	0,257	0,323	0,64	45,5	9,3	316	61	104	123

^{*)} DP_{PBT} — stopień polimeryzacji bloku sztywnego PBT; $w_{\text{PA12}}, w_{\text{PA6.36}}, w_{\text{PBT}}$ — udział masowy bloków, odpowiednio, PA12, PA6.36 oraz PBT; pozostałe symbole — por. część doświadczalna.



Rys. 1. Krzywe DSC grzania (A) i chłodzenia (B) próbek 6—10 terpolimerów $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ serii II (por. tabela 1)
 Fig. 1. DSC heating (A) and cooling (B) curves for samples 6 — 10 of $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ (series II) terpolymers (see Table 1)

T a b e l a 2. Wyniki badań metodą DSC terpolimerów $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ serii I, II i III^{a)}

T a b l e 2. DSC results of investigations of $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ terpolymers (series I, II and III)

Nr próbki	Δc_p J/g °C	T_g °C	T_{m2} °C	ΔH_{m2} J/g	T_{c2o} °C	T_{c2ch} °C	ΔH_{c2o} J/g	ΔH_{c2ch} J/g
1	0,35	-27	112	22	38	—	—	15
2	0,31	-25	86	18	—	—	—	—
3	0,33	-23	81	14	—	—	—	—
4	0,21	-20	77	9	—	—	—	—
5	0,23	-17	103	6	—	—	—	—
6	0,28	-25	106;124	26,3	—	68; 14	—	15,8
7	0,23	-23	87;114	23,1	—	47; 8	—	11,6
8	0,32	-21	94	20,5	15	—	15,2	—
9	0,27	-17	90,4	14	35,5	—	13	—
10	0,28	-14	101	14,3	46	—	11	—
11	0,21	-23	153	43,5	—	109	—	37,3
12	0,23	-20	136	35	—	80	—	33
13	0,25	-16	134	34	—	78	—	32
14	0,29	-14	116	27	18,3	44; 10	6,3	22,4
15	0,26	-12	108	21	15,2	35; 2,5	9,3	11

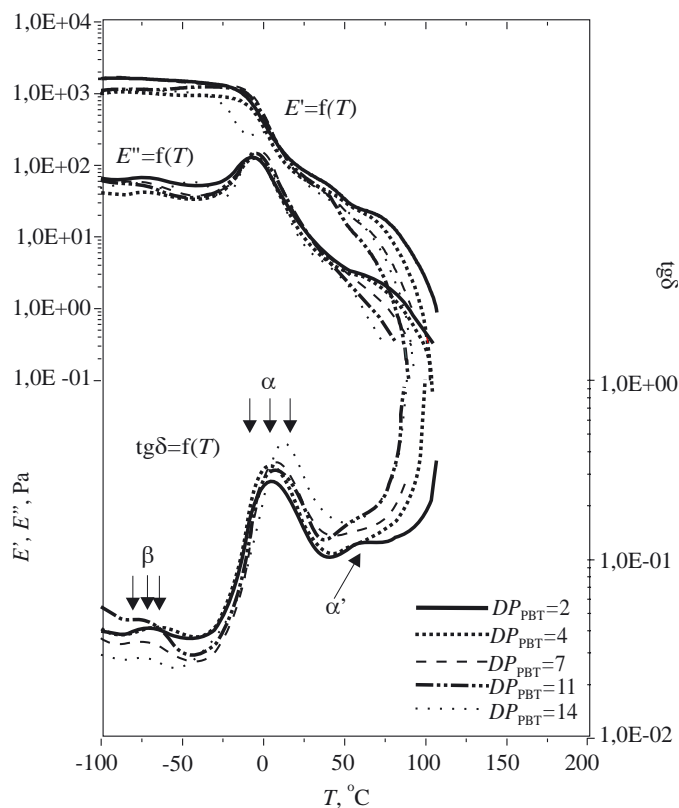
^{a)} Δc_p — zmiana pojemności cieplnej w T_g , T_g — temperatura zeszklenia, T_{m2} — temperatura topnienia oligoamidowego bloku sztywnego PA12, T_{c2o} , T_{c2ch} — temperatura krystalizacji oligoamidowego bloku sztywnego PA12 obserwowana, odpowiednio, podczas ogrzewania i chłodzenia, ΔH_{m2} — ciepło topnienia w T_{m2} , ΔH_{c2o} , ΔH_{c2ch} — ciepło krystalizacji, odpowiednio, w T_{c2o} , T_{c2ch} .

fazy w ocenianych terpolimerach jest znacznie wyższa od T_g bloku PA6.36 (rys. 1, krzywa a, $T_g = -46$ °C) i tylko nieco wyższa od T_g fazy amorficznej kopolimerów amidowo-amidowych $-(PA12-b-PA6.36)_n-$ (rys. 1, krzywa b,

$T_g = -29$ °C). Świadczy to o rozpuszczaniu się frakcji małowartościowych bloków PBT i PA12 w fazie bloków giętkich, wbudowanych w łańcuchach polimeru.

W obszarze wyższych wartości temperatury na termogramach terpolimerów pojawiają się piki endotermii związane z topnieniem bloków sztywnych (ΔH_m), wyznaczające temperaturę topnienia fazy krystalicznej (T_m) bloków PA12 lub PBT. Maksimum endotermii określające entalpię topnienia ΔH_m krystalicznej fazy twardej maleje i spłaszcza się ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego bloku oligoestrowego. Oznacza to zmniejszenie stopnia krystaliczności fazy bloków sztywnych. Natomiast zmniejszająca się temperatura topnienia jest skutkiem pogorszenia uporządkowania tej fazy. W TPAEA charakteryzowanym średnim M_n bloku PA12 = 2000 i 2500 (serie I i II) T_m maleje ze wzrostem stopnia polimerizacji PBT i osiąga minimum (90 °C), gdy $DP_{PBT} = 11$. Wzrost temperatury topnienia terpolimerów o $DP_{PBT} = 14$ (101 °C) może świadczyć o wykształceniu się fazy krystalicznej bloków PBT. W terpolimerach serii III, w których średni M_n bloku PA12 wynosi 4000 mamy do czynienia ze stałym spadkiem T_m wraz ze wzrostem DP_{PBT} . Zatem, dopiero gdy w odpowiednich blokach ciężar cząsteczkowy PBT staje się większy od ciężaru cząsteczkowego PA12 następuje zmiana bloku krystalizującego.

Wpływ długości bloku PBT na efekty relaksacyjne w TPAEA związane z ruchami skupisk makrocząstek, ich fragmentów bądź też ugrupowań bocznych lub końców łańcucha pokazano na przykładzie terpolimerów serii II (rys. 2).

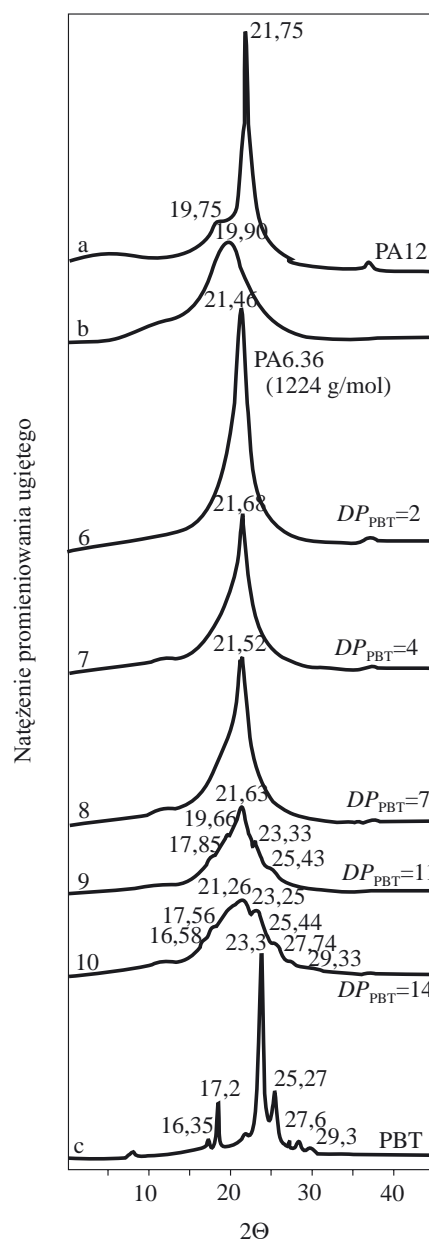


Rys. 2. Analiza DMTA terpolimerów $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ próbek 6—10 serii II (por. tabela 1); objaśnienia por. tekst

Fig. 2. DMTA analyses of samples 6 — 10 of $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ (series II) terpolymers (see Table 1; explanations in the text)

Przebiegi funkcji odnoszących się do badanych serii to typowe krzywe charakteryzujące elastomery termoplastyczne. W widmach modułu zachowawczego (E') można wyróżnić trzy przedziały temperaturowe, w których wartości E' różnią się w sposób bardzo istotny. Mianowicie, w przedziale temp. od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ funkcje $E' = f(T)$ mają płaski przebieg, wartość modułu nie zmienia się a TPAEA są całkowicie zeszkłone. W przedziale od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zmniejsza się wartość modułu i następują lepkosprężyste procesy relaksacyjne. Trzeci przedział temperaturowy to „plateau elastyczności” — wartość modułu jest tu stała, a szerokość przedziału zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału PBT. W zakresie temperatury $70\text{—}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ w ocenianych elastomerach widoczna jest przewaga cech lepkich nad sprężystymi i moduł E' gwałtownie maleje.

Na krzywych $E'' = f(T)$ i $\text{tg}\delta = f(T)$ występują maksima przesuujące się ze wzrostem DP_{PBT} w kierunku wyższych wartości temperatury i odpowiadające procesom zeszklenia oraz krystalizacji zaobserwowanym metodą DSC. Na krzywej $\text{tg}\delta = f(T)$ strzałkami zaznaczono efekty relaksacyjne występujące w badanych terpolimerach. Maksima relaksacyjne α mogą być przypisane rozтворowi PBT (rozpuszczone małowielkocząsteczkowe frakcje PBT) i PA12 w PA6.36. Przesuwają się one w kierunku



Rys. 3. Dyfraktogramy WAXS: PA12, PA6.36, PBT oraz $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ próbek serii II (por. tabela 1)

Fig. 3. WAXS diffraction patterns of PA12, PA6.36 ($M_n = 1224\text{ g/mol}$), PBT and samples 6 — 10 of $-(PA6.36-b-PBT-b-PA12)_n-$ (series II) terpolymers (see Table 1)

wyższej temperatury wraz ze wzrostem udziału bloku estrowego PBT. W przypadku terpolimerów o $DP_{\text{PBT}} = 2$ (we wszystkich seriach) można zaobserwować maksimum relaksacyjne α' związane z efektami relaksacyjnymi fazy PA12, które zanika wraz ze wzrostem stopnia polimerizacji PBT. Widoczne piki β pochodzą od bocznych łańcuchów dimeru kwasu dilynoleinowego.

Temperaturowe zakresy opisanych przemian relaksacyjnych przesuują się nieznacznie w kierunku wyższej temperatury wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego bloku sztywnego PA12 a także DP_{PBT} w poszczególnych seriach. Dodanie trzeciego bloku PBT do kopoli(amido-*b*-amidów) powoduje silne zaburzenie ich

struktury spowodowane rozpuszczaniem się tego składnika zarówno w PA6.36, jak i w PA12.

Porównując wyniki oceny właściwości termicznych TPAEA metodami DSC i DMTA należy podkreślić dużą zgodność wniosków wynikających z tych badań. Obie metody potwierdziły pogorszenie się separacji fazy miękkiej i twardej ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego PA12 i PBT. Analiza DSC wykazała przy tym tworzenie się — w warunkach określonego składu bloków dwóch odrębnych faz krystalicznych (PA12 i PBT), co potwierdziła również metoda DMTA.

Analizę DSC i DMTA uzupełniają badania rentgenograficzne WAXS terpolimerów TPAEA. Dyfraktogramy WAXS wykonane w temperaturze pokojowej pokazano i w tym przypadku na przykładzie TPAEA serii II o zmiennych wartościach DP_{PBT} oraz stałych ciężarach cząsteczkowych PA12 i PA6.36 (próbki 6—10 w tabeli 1). Dyfraktogramy terpolimerów porównano z dyfraktogramami odpowiednich homopolimerów — PBT, PA12 i PA6.36 (rys. 3). Na dyfraktogramie homopolimeru PBT (krzywa c) są widoczne trzy pary charakterystycznych punktów natężenia promieniowania rentgenowskiego o wartościach kątów odbłyску 2 θ : 16,35° i 17,2°; 23,3° i 25,27° oraz 27,6° i 29,3°. Pierwszą parę maksimum można uznać za odpowiadającą refleksom typu (010) kolejno odmian polimorficznych β i α struktury krystalicznej PBT, druga para odpowiada refleksom typu (100) odmian α i β , trzecia zaś jest odpowiednikiem refleksów typu (001) odmian β i α . Dyfraktogram homopolimeru PA12 (krzywa a) ma jedno dość szerokie podwójne maksimum dyfrakcyjne (2 θ = 19,75° i 21,75°), które można uznać za efekt nałożenia się refleksów pochodzących od odmian polimorficznych γ i α tego poliamidu.

Jakościowa ocena porównawcza dyfraktogramów próbek 6—10 terpolimerów serii II (rys. 3) pozwala na stwierdzenie, że za wytworzenie fazy krystalicznej odpowiada blok PA12. W dyfraktogramach tych występują bowiem tylko refleksy o kątach odbłyску 2 θ odpowiadające wartościom kątów na dyfraktogramie PA12. Ta prawidłowość obowiązuje, gdy $DP_{PBT} \leq 11$ (próbki 6—9). Na dyfraktogramach terpolimerów o $DP_{PBT} = 11$ i 14 (próbki 9 i 10) pojawiają się refleksy o kątach odbłyску 2 θ odpowiadające wartościom kątów na dyfraktogramie PBT, zatem w polimerach tych występują dwie fazy krystaliczne — PA12 i PBT; do takiego samego wniosku doprowadziły omówione wcześniej badania DSC. Brak w terpolimerach kąta odbłyску 2 θ charakterystycznego dla homopolimeru PA6.36 i wynoszącego 19,90° (krzywa b) jest potwierdzeniem badań metodą DSC i DMTA, które nie wykazały istnienia procesów cieplnych oraz relaksacyjnych świadczących o krystalizacji bloków giętkich PA6.36.

Wyniki analizy WAXS badanych serii terpolimerów są cennym źródłem informacji o ich strukturze, pozwalają na poszerzenie interpretacji przedstawionych już badań kalorymetrycznych (DSC) oraz oceny dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA).

Otrzymane przez nas terpolimery osiągają zadowalające z punktu widzenia przetwórstwa i właściwości mechanicznych wartości granicznej liczby lepkościowej $[\eta]$. Swoim wyglądem, barwą, ścieralnością, twardością oraz elastycznością przypominają termoplastyczne elastomery uretanowe o zróżnicowanej w sposób regulowany twardości, uzyskiwanej na drodze zmiany ciężaru cząsteczkowego wprowadzanego do makrocząsteczki terpolimerów bloku estrowego PBT.

PODSUMOWANIE

Terpoli(amido-*b*-estro-*b*-amidy) [-(PA6.36-*b*-PBT-*b*-PA12)_n-] można traktować jako — modyfikowane (w charakterze „komonomeru”) poliestrowymi blokami PBT — kopol(amido-*b*-amidy) -(PA12-*b*-PA6.36)_n. Zmianę ich właściwości obserwuje się w zależności od ilości (udziału masowego) wprowadzanego PBT oraz ciężaru cząsteczkowego pozostałych bloków (PA12 i PA6.36). Dodanie trzeciego bloku PBT do kopol(amido-*b*-amidów) powoduje silne zaburzenie ich struktury spowodowane częściowym rozpuszczaniem się tego składnika (jego frakcji małych cząsteczkowych) w fazie bloków zarówno PA6.36, jak i PA12. Wprowadzane do makrocząsteczki kopolimeru -(PA12-*b*-PA6.36)_n bloki PBT o małym stopniu polimeryzacji prawdopodobnie powiększają udział fazy pośredniej (interfazy) i spełniają rolę plastyfikatora polimeru oraz kompatybilizatora na granicy faz a zarazem stabilizatora struktury umożliwiającego płynne przejście fazy twardej w miękką.

Taki dodatkowy trzeci blok (PBT), w przypadku jego odpowiedniego udziału masowego i ciężaru cząsteczkowego, umożliwi uzyskanie typowych termoplastycznych elastomerów o bardzo dobrej charakterystyce wysokoelastycznej.

Praca finansowana przez MNiE (grant nr 3 T08E 029 28).

LITERATURA

1. Holden G.: w pracy zbiorowej „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), CRC Press, New York 1996, t. 11., str. 8343—8353.
2. Holden G., Legge N. R., Quirk R., Schoeder H. E.: „Thermoplastic Elastomers”, Hanser Pub., Munich 1996.
3. Bhowmick Anil K., Stephens Howard L.: „Handbook of Elastomers”, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York 2001.
4. Ukielski R.: „Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-*b*-etero-*b*-amidy): synteza, struktura, właściwości”, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej 2000, nr 556, str. 1—150.
5. Ukielski R.: w pracy zbiorowej „Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers” (red. Fakirov S.), Wiley-VCH, New York 2005, str. 117—140.

6. Ukielski R.: w pracy zbiorowej „Block Copolymers: Properties, Processing and Applications” (red. Batta Calleja F. J., Roslaniec Z.), Marcel Dekker, Inc., New York 2000, str. 65—91.
7. Ukielski R.: *Polimery* 1996, 41, 286.
8. Pawlaczyk K., Ukielski R.: *Polimery* 1997, 42, 680.
9. El Fray M., Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 1997, 1, nr 3, 12.
10. Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 2000, 4, nr 23, 21.
11. Kozłowska A., Ukielski R.: *Eur. Polym. J.* 2004, 40, 2767.
12. Kozłowska A., Piątek M., Ukielski R.: *Elastomery* 2005, 6, nr 55, 13.
13. Ukielski R., Piątek M.: *Polimery* 2005, 50, 793.
14. Piątek M.: „Termoplastyczne elastomery kopoli(amido-*b*-amidy, terpoli(estro-*b*-amido-*b*-amidy): synteza, struktura, właściwości”, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2006, (rozprawa doktorska).
15. Ukielski R.: *Polimery* 2001, 46, 149.
16. Szymczyk A., Roslaniec Z.: *Polimery* 2006, 51, 627.
17. Lewandowski G., Rytwińska E., Milchert E.: *Polimery* 2006, 51, 251.

Otrzymano 24 X 2006 r.

Najlepsze życzenia szczęśliwego

Nowego Roku 2008

Czytelnikom, Autorom

i Współpracownikom

składu

Redakcja

