

RYSZARD UKIELSKI¹⁾, FRANCISZEK LEMBICZ²⁾

Wpływ chemicznej modyfikacji poli(tereftalanu butylenu) na właściwości elastyczne

EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) ON FLEXIBLE PROPERTIES

Summary — Poly(butylene terephthalate) (PBT) modification consisted in preparing the copolymers in which dimethyl isophthalate (DMI) and/or oligo(oxytetramethylene)diol (PTMOG) of molecular weight 1000 g/mol (Table 1) were used as modifying comonomers. DMI, disturbing the chain structure regularity, decreased the crystallinity degree of PBT, while PTMOG increased the chain flexibility. Mechanical properties (static and dynamic ones) as well as thermal properties of modified PBT were tested (Table 2). The effect of polycondensation duration on limiting viscosity number (Fig. 1) and the effect of modified PBT composition on its melting point (Fig. 2) and yield point (Fig. 3) were presented. Glass transition temperature, melting point and enthalpy of melting (Fig. 4) were determined using DSC method. The effect of a temperature on dynamic properties of modified PBT (Figs. 5 and 6) was described. It was found that using of cheap and easily available comonomers let improve PBT flexibility (including impact strength). Their optimal parts in the products of modifications have been found (either 6 wt. % of DMI or a system: 6 wt. % of DMI + 6 wt. % of PTMOG or 20 wt. % of PTMOG).

Key words: poly(butylene terephthalate), chemical modification, dimethyl isophthalate, oligo(oxytetramethylene)diol, flexibility.

Światowy rozwój techniki wymaga stosowania materiałów konstrukcyjnych o małym ciężarze właściwym, odpornych chemicznie i termicznie oraz wykazujących dobre właściwości mechaniczne, izolacyjne i elektroizolacyjne, a także charakteryzujących się łatwym, ekonomicznym i proekologicznym sposobem otrzymywania i przetwarzania.

Wymienione powyżej cechy łączy w sobie termoplastyczny poli(tereftalan butylenu) (PBT) wprowadzony na rynek światowy w roku 1970. Wychodząc naprzeciw rozwijającym się potrzebom techniki krajowej, w Zakładzie Technologii Elastomerów i Włókien Chemicznych Politechniki Szczecińskiej opracowano i opatentowano technologię wytwarzania PBT, która została wdrożona w Zakładach Chemicznych Jelchem w Jeleniej Górze [1—3]. W roku 1990, pod handlową nazwą „Eldur[®]”, uruchomiono produkcję czterech gatunków PBT, mianowicie: czystego (bez domieszek), wzmocnionego włóknem szklanym, uniepalnionego oraz z dodatkami mineralnymi.

PBT ze względu na wspomniane już doskonale właściwości użytkowe, walory estetyczne (gładkość powierzchni, przyjemny ciepły dotyk) oraz zalety przetwórcze (względnie mała lepkość w stanie stopionym) i ekologiczne (czyste, bezodpadowe wytwarzanie i przetwarzanie) znalazł wszechstronne zastosowanie [4—6]. Polimer ten wykorzystuje się m.in. w następujących dziedzinach:

— w elektrotechnice (wtyczki, gniazda, złącza, łączniki, rozdzielacze, regulatory, elementy klawiatury, telefonów i obudowy komputerów, korpusy cewek);

— w motoryzacji (złącza elektryczne, regulatory napięcia, kopułki rozdzielaczy, osłony świec zapłonowych, elementy konstrukcyjne i napędu wycieraczek, reflektory przednie, ramki świateł, klamki, oprawy lusterek, elementy konsoli, popielniczki);

— do wytwarzania sprzętu sportowego (elementy wiązań narciarskich, obudowy skuterów śnieżnych);

— w produkcji sprzętu RTV (głównie jako tworzywo elementów napędowych);

— w gospodarstwie domowym (obudowy sprzętu, artykuły oświetleniowe, uchwyty, pokrętła kuchenek gazowych, elementy programatorów pralek);

— na elementy maszyn i urządzeń (programatory, koła zębate, przekładnie, zawory stożkowe, przeguby,

¹⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Technologii Elastomerów i Włókien Chemicznych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, e-mail: rukips@mailbox.tuniv.szczecin.pl

²⁾ Politechnika Szczecińska, Instytut Fizyki, ul. Piastów 17, 70-310 Szczecin

przełączniki ciśnieniowe, wentylatory silników, podstawy obudowy maszyn, uchwyty narzędzi).

Oprócz wymienionych wcześniej zalet PBT, szczególną uwagę należy zwrócić na ich następujące cechy [4—9]:

- dużą sztywność i twardość, a także doskonałą stabilność wymiarów w obecności wody, chemikaliów i w zmiennej temperaturze;

- bardzo małą chłonność wilgoci;

- dużą odporność na ścieranie;

- bardzo dobre właściwości elektryczne (odporność na łuk elektryczny, dużą stabilność właściwości elektrycznych, odporność na prądy pełzające);

- znakomitą wytrzymałość cieplną (temperatura pracy ciągłej do 120 °C oraz chwilowej do 180 °C);

- doskonałą odporność na czynniki atmosferyczne;

- bardzo łatwe przetwórstwo i brak tendencji do pęknięć powtryskowych.

PBT przetwarza się przeważnie metodą wtryskiwania za pomocą tradycyjnych wtryskarek ślimakowych lub tłokowych; gatunki PBT o dużym ciężarze cząsteczkowym wytłacza się. Polimer ten odznacza się wyjątkową podatnością na formowanie, albowiem mała lepkość w stanie stopionym umożliwia łatwe wypełnienie formy w warunkach niewielkiego ciśnienia. Należy przy tym podkreślić, że PBT charakteryzuje się stosunkowo niską temperaturą topnienia (225 °C), wysokim stopniem krystaliczności (do 50%) oraz dużą szybkością krystalizacji [10, 11]. Wymienione właściwości, w połączeniu z możliwością wtryskiwania do form o temp. 25 °C lub niższej powodują, że całkowity cykl przetwórczy PBT jest najkrótszy spośród cykli przetwórczych wszelkich dostępnych konstrukcyjnych tworzyw polimerowych [12].

W ostatnich latach modyfikacja fizyczna i chemiczna znanych termoplastów jest główną, szybką i taną metodą zwiększającą liczbę nowych materiałów polimerowych do specyficznych zastosowań oraz polepszającą właściwości znanych materiałów. Właściwości termoplastów, w tym i PBT, można modyfikować zmieniając np. ich stopień polimeryzacji, stosując mieszanie z innymi polimerami, wprowadzając napelniacze oraz dodatki antyelektrostatyczne i zmniejszające palność, a także zmieniając częściowo strukturę chemiczną makrocząsteczki (kopolimeryzacja, szczepienie). W wyniku modyfikacji można np. zwiększyć lepkość polimeru w stanie stopionym, polepszyć jego sztywność, udarność, stabilność kształtu lub zmniejszyć elektrostatyczne ładowanie tworzywa bądź je uniepalnić. Dzięki modyfikacji dostosowuje się też właściwości polimerów do często bardzo specyficznych wymogów odbiorców.

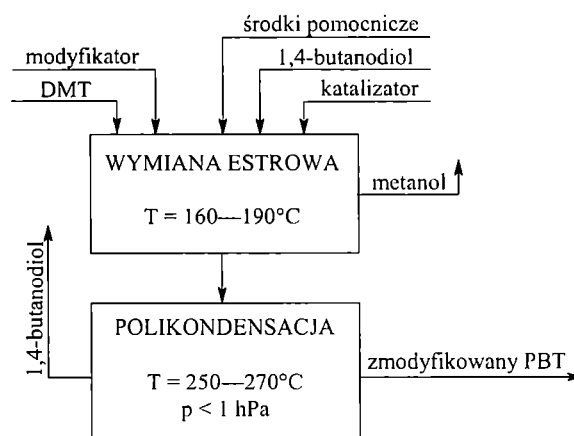
Celem naszej pracy była taka modyfikacja poli(tereftalanu butylenu), by uzyskać polimer o dobrych właściwościach elastycznych i dobrej udarności. Materiału o takiej charakterystyce na obudowy sprzętu poszukuje obecnie przemysł gospodarstwa domowego. Cel ten zrealizowaliśmy wprowadzając do łańcucha PBT sekwencje zmniejszające

energję kohezji między łańcuchami polimeru i zaburzające regularność struktury makrocząsteczki.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Modyfikację poli(tereftalanu butylenu) otrzymywanego wg [3] przeprowadzano w trakcie jego syntezy polegającej na wymianie estrowej z udziałem tereftalanu dimetylowego (DMT) i 1,4-butanodiolu (BD) (schemat A). W charakterze modyfikatorów (komonomerów) stosowano izoftalan dimetylowy (DMI, firmy Elana SA, Toruń) oraz oligo(1,4-oksytetrametyleno)diol (PTMOG, $M = 1000$ g/mol, produkcji DuPont, USA).



Schemat A. Synteza PBT [3]

Scheme A. PBT synthesis [3]

Modyfikacja

Do reaktora wymiany estrowej dozuje się stopione i odmierzone ilości podstawowych substratów (DMT i BD), komonomery modyfikujące (DMI, PTMOG), katalizator (organiczne pochodne tytanu) oraz środki pomocnicze. W wyniku wymiany estrowej wydziela się produkt uboczny o składzie: metanol — 95%, 1,4-butanodiol — 0,6%, tetrahydrofuran — 3,3%, woda — 1% i DMT — 0,1%. Produkt ten, stanowiący zanieczyszczony metanol, jest odprowadzany z układu, stabilizowany hydrochinonem i wykorzystywany do chłodzenia wiertel głębinowych. Po uzyskaniu konwersji $\alpha = 95\%$ (mierzonej ilości wydzielonego metanolu) dodaje się ponownie katalizator, przetłacza mieszaninę reakcyjną do reaktora polikondensacji, obniża ciśnienie i odprowadza nadmiar 1,4-butanodiolu. Osiągnięcie ciśnienia ok. 5 hPa oznacza, że nadmiar butanodiolu został już usunięty i rozpoczyna się proces właściwej polikondensacji. Polikondensację prowadzi się do chwili, gdy moc potrzebna do napędu mieszadła reaktora przestaje rosnąć. Gotowy zmodyfikowany PBT jest wytłaczany z reaktora za pomocą azotu pod ciśnieniem 0,5 MPa, chłodzony wodą, ciętą, suszony i paczkowany [3, 13].

Metodyka badań

Temperaturę topnienia określaną tzw. metodą optyczną ($T_{m, opt.}$) mierzono za pomocą mikroskopu Boetiusa firmy Franz Kunster Nacht KG typ HMK. Stolik z próbką polimeru ogrzewano z szybkością 4 deg/min.

Graniczną liczbę lepkościową ($[\eta]$) oznaczano w temp. 30 °C w lepkościomierzu Ubbelohdego, stosując roztwór PBT w mieszaninie (1:1 masowo) fenolu w trichloroetylenie.

Do określania właściwości mechanicznych podczas rozciągania (naprężenie zrywające — σ_r , wydłużenie przy zerwaniu — ϵ_r) wykorzystano maszynę wytrzymałościową Instron 4206—006.

Udarność (U) polimerów oznaczano metodą Charpy'ego wg normy PN-81/C89029.

Twardość (H) Shore'a w skali D mierzono twardościomierzem firmy Zwick, typ 3100 wg norm DIN 5305, ISO 868, PN-80/C-04238.

Pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono za pomocą kalorymetru firmy Perkin-Elmer (DSC-2) (szybkość ogrzewania i chłodzenia 10 deg/min, zakres temperatury od -150 °C do +250 °C). Badano tu próbki o jednakowej historii termicznej stosując procedurę ogrzewanie—ochłodzenie—ogrzewanie. Wyznaczono temperaturę zeszklenia (T_g, DSC), temperaturę topnienia (T_m, DSC) oraz entalpię topnienia (ΔH_m).

Temperaturę zeszklenia oznaczano też metodą DMTA za pomocą aparatu firmy Polymer Lab. MK-II (zakres temperatur od -100 °C do temperatury topnienia polimeru, szybkość ogrzewania — 1 °C/min., częstotliwość 1 Hz). Wyznaczono punkty maksimów w przebiegach funkcji $E'' = f(T)$ i $\text{tg}(\delta) = f(T)$ odpowiadające temperaturom T_g, E'' i $T_g, (\text{tg}\delta)$, a także temperaturę mięknięcia $T_{m, E'}$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

DMI, reagując podobnie jak DMT, tworzy z 1,4-butanodiolem w łańcuchu polimeru sekwencje izoftalanu tetrametylenowego (TMI) — komery. Sekwencje TMI,

zaburzając regularność struktury łańcucha PBT (składającego się z regularnych sekwencji tereftalanu tetrametylenowego, TMT), powinny zmniejszyć stopień krystaliczności polimeru. Z kolei wprowadzenie do łańcucha polimeru bloku PTMOG miało na celu zwiększenie giętkości łańcucha PBT.

Składy próbek modyfikowanego PBT zawiera tabela 1. Polimery nr 1, 3, 7 i 8 wytworzono także w skali technicznej. Stwierdzono, że zmierzone wartości właściwości polimerów otrzymanych w skali laboratoryjnej i technicznej należą do tej samej populacji. Wyniki weryfikowano na poziomie istotności wynoszącym 95%.

T a b e l a 1. Udziały poszczególnych sekwencji zmodyfikowanych PBT

T a b l e 1. Parts of particular sequences in modified PBT

Nr polimeru	Udział, % mas.		
	TMT	TMI	PTMOG
1	100	—	—
2	97	3	—
3	94	6	—
4	88	12	—
5	50	50	—
6	0	100	—
7	88	6	6
8	80	—	20

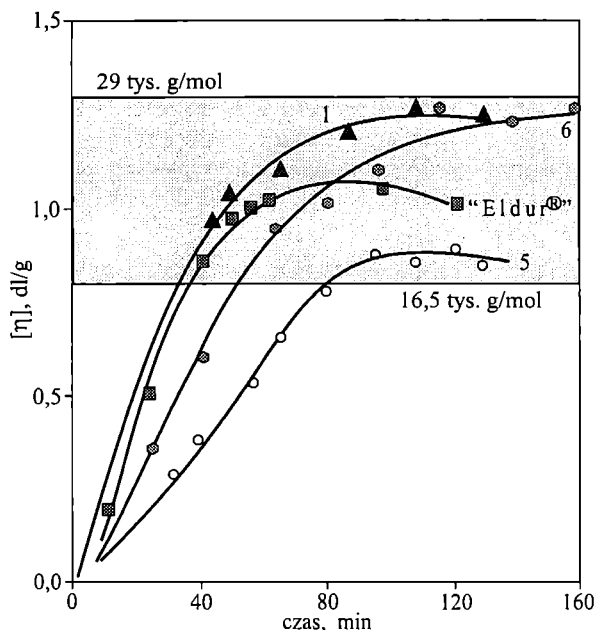
Podstawowe właściwości badanych polimerów zawiera tabela 2.

Przyrost granicznej liczby lepkościowej w trakcie polikondensacji maleje w kierunku PBT laboratoryjny (polimer 1) < „Eldur®” (PBT handlowy, do ok. 80 minuty) < (izoftalan tetrametylenowy) czyli PBI (polimer 6) < poli(tereftalan-co-izoftalan tetrametylenowy) (polimer 5), co ilustruje rys. 2. W obszarze zaznaczonym na rysunku szarą barwą wymienione produkty uzyskują zadowalające właściwości mechaniczne i odpowiadający polimerom przetwarzanym metodą wtryskiwania ciężar cząsteczkowy. Wszystkie badane polimery osiągnęły wartości $[\eta] > 0,8$ dl/g (ciężar cząsteczkowy > 16,5 tys. g/mol, $[\eta] = 1,17 \cdot 10^{-4} M_n^{0,87}$ [14]).

T a b e l a 2. Podstawowe właściwości chemicznie zmodyfikowanych PBT (numery próbek odpowiadają polimerom w tabeli 1)

T a b l e 2. Basic properties of chemically modified PBT (numbers of the samples correspond with the numbers of polymers in Table 1)

Nr próbki	$[\eta]$ dl/g	H, Shore skala D	U kJ/m ²	σ_r , MPa	ϵ_r , %	T_g, DSC °C	T_g, E'' °C	$T_g, (\text{tg}\delta)$ °C	T_m, DSC °C	T_m, E' °C	ΔH_m J/g	$T_m, opt.$ °C
1	1,258	78	45	55,0	227	58	57	64	224	216	44,5	227—229
2	1,171	78	51	54,0	289	56	55,5	64	223	217	42,3	223—225
3	1,201	77	65	54,7	299	55	56,5	66	220	213	41,6	220—222
4	1,344	75	>100	50,1	302	53	51,5	60	205	199	39,8	209—212
5	0,882	67	>100	32,6	645	30—50	33,5	40	120	100	6,2	136—140
6	1,334	69	>100	26,6	681	25	32,0	38	132, 143	131	4,9	147—151
7	1,329	71	>100	37,4	282	48	38,5	51	210	203	39,3	216—220
8	1,343	64	>100	36,6	304	45	19,0	40	216	214	35,4	223—226



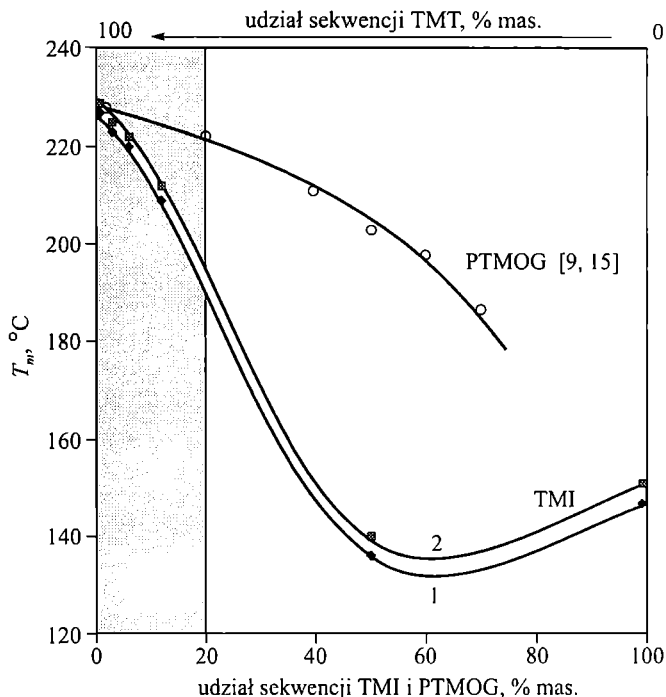
Rys. 1. Wpływ czasu polikondensacji na graniczną liczbę lepkościową ($[\eta]_{lim}$) badanych polimerów (numery krzywych odpowiadają numerom polimerów w tabeli 1); szary obszar obejmuje ciężary cząsteczkowe 16,5—29,0 tys. g/mol

Fig. 1. Effect of polycondensation duration on limiting viscosity number of the polymers investigated (denotations of curves correspond with the numbers of polymers in Table 1, grey area covers molecular weights in the range of 16 500—29 000 g/mol)

Na podstawie porównania przedstawionych na rys. 1 zmian $[\eta]$ polimerów 1, 6 i 5 z tabeli 1 oraz „Elduru®” z danymi zawartymi w pracach [10, 11, 14—16] założyliśmy, że stosunkowo duże ciężary cząsteczkowe uzyskanych polimerów nie wpływają już na ich właściwości. Należy zaznaczyć, że polimery 5 i 6, w odróżnieniu od pozostałych, przepuszczają promieniowanie świetlne, są zatem produktami o małym stopniu krystaliczności i mają prawdopodobnie strukturę drobnokrystaliczną.

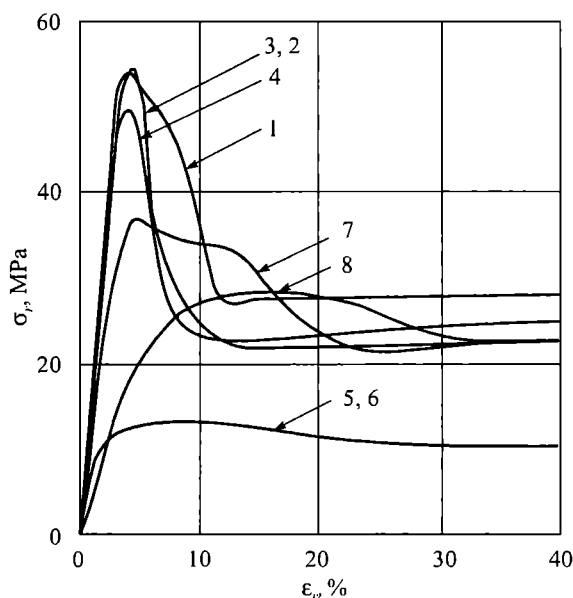
Modyfikacja PBT izoftalanem dimetylowym powoduje wyraźne obniżenie temperatury mięknienia, co ilustruje rys. 2, gdzie szary obszar określa graniczny udział TMI. Świadczy to o zaburzeniach perfekcyjnej struktury krystalicznej polimeru wraz ze wzrostem zawartości komeru TMI, czyli o wpływie TMI na regularność łańcucha PBT. Wprowadzony do łańcucha polimeru giętki blok oligoeterowy (PTMOG) w stężeniu, w którym może być traktowany jako modyfikator, wpływa tylko nieznacznie na temperaturę topnienia PBT [9, 15].

Właściwości wytrzymałościowe zmodyfikowanego chemicznie PBT ulegają nieznacznemu pogorszeniu wraz ze wzrostem udziału komeru TMI lub bloku PTMOG w makrocząsteczce; nawet w przypadku dość znacznego udziału modyfikatora właściwości te utrzymują się wciąż jeszcze na wysokim, zadowalającym poziomie (tabela 2).



Rys. 2. Wpływ masowego udziału sekwencji TMI i PTMOG na temperaturę topnienia PBT (T_m); krzywa 1 odpowiada początkowi procesu topnienia, krzywa 2 — końcowi tego procesu (dalsze objaśnienia w tekście)

Fig. 2. Effects of weight parts of TMI and PTMOG sequences on PBT melting point (T_m). Curve 1 corresponds with the beginning of melting process, curve 2 — with its end (further explanations in the text)

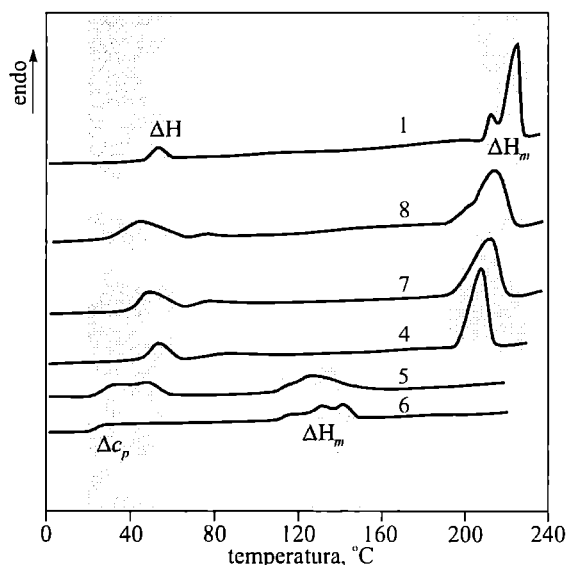


Rys. 3. Wpływ modyfikacji na granicę plastyczności PBT; numery krzywych odpowiadają numerom polimerów w tabeli 1

Fig. 3. Effect of modification on PBT yield point (denotations of curves correspond with the numbers of polymers in Table 1)

Rysunek 3 ilustruje wpływ udziału komeru TMI i bloku PTMOG na granicę plastyczności PBT.

Wartości modułu Younga E i naprężenia na granicy plastyczności σ_{pl} homopolimeru PBT są bardzo zbliżone do odpowiednich wartości E i σ_{pl} polimerów modyfikowanych komonomerem DMI w ilości do 12% mas. (polimery 2, 3 i 4). Zatem taka modyfikacja łańcucha polimeru nie wpływa na właściwości sprężyste homopolimeru. Wprowadzenie do łańcucha PBT bloku PTMOG (polimery 7 i 8) powoduje natomiast spłaszczenie i znaczne rozszerzenie maksimum wyznaczającego granicę plastyczności, zatem poprawia właściwości wysokoelastyczne kosztem modułu Younga. Polimery 5 i 6 charakteryzują się dużymi wartościami wydłużenia przy zerwaniu i świetną odpornością na uderzenie, jednak ich temperatura topnienia jest niska (duże obniżenie T_m w stosunku do T_m homopolimeru PBT — tabela 2) i z tego względu nie znalazły one zastosowania w praktyce.



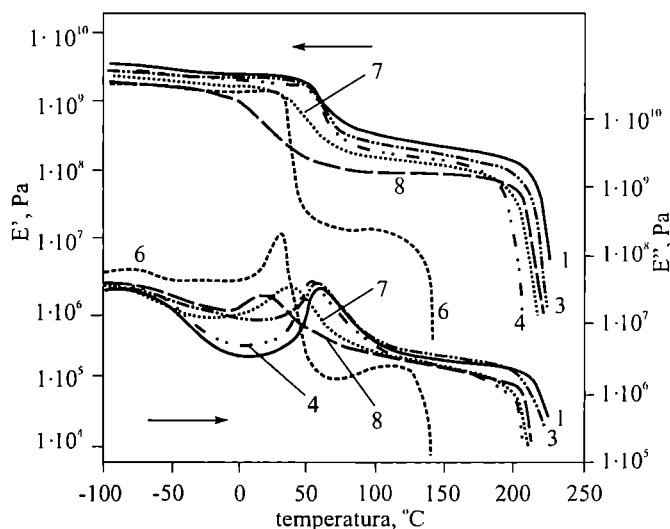
Rys. 4. Krzywe DSC zmodyfikowanych PBT; oznaczenia krzywych jak na rys. 3 (dalsze objaśnienia w tekście)
Fig. 4. DSC curves of modified PBT (denotations of curves as in Fig. 3, further explanations in the text)

Temperatura zeszklenia badanych próbek (rys. 4) mieści się w przedziale temperatury 20–60 °C. Polimery 5 i 6, a więc polimery o małym stopniu krystaliczności (ΔH_m odpowiednio 6,2 i 4,9 J/g), mają wyraźnie zaznaczoną przemianę zeszklenia. Na termogramach próbek 5 i 6 widoczna jest skokowa zmiana pojemności cieplnej charakteryzująca przemianę zeszklenia. W próbkach o dużym stopniu krystaliczności w miejscu przemiany szkliste (szare pole po lewej stronie rysunku) obserwujemy małe endotermie związane ze stabilizacją struktury polimeru [16, 17]. Endotermie te maskują proces zmiany pojemności cieplnej, utrudniając tym samym wyznaczenie T_g polimeru.

Drugi proces cieplny obserwowany w wyższej temperaturze to efekt endotermiczny odpowiadający prze-

mianie związanej z topnieniem fazy krystalicznej (ΔH_m) i wyznaczający temperaturę topnienia tej fazy (pozostałe dwa szare obszary na rys. 4). Ciepło topnienia polimerów 2–4, 7 oraz 8 nieznacznie maleje w stosunku do ciepła topnienia homopolimeru PBT (próbka 1). Świadczy to o ich porównywalnych stopniach krystaliczności. Natomiast szerokość pików na krzywych DSC zwiększa się wraz z udziałem sekwencji modyfikujących łańcuch PBT, co sugeruje zaburzenie perfekcyjności struktury krystalicznej polimeru. Piki przemiany topnienia przesuwały się w kierunku niższej temperatury — od 225 °C odpowiadającej czystemu PBT do 195 °C w przypadku polimeru 4.

Cechą charakteryzującą materiały konstrukcyjne jest moduł sprężystości, natomiast termoplasty dobrze określa temperaturowe widmo tego modułu. Efekty relaksacyjne zachodzące w makrocząsteczce PBT są związane ze zmianami położenia skupisk makrocząsteczek, łańcuchów makrocząsteczek, ich fragmentów bądź też ugrupowań bocznych lub końców łańcucha [18].

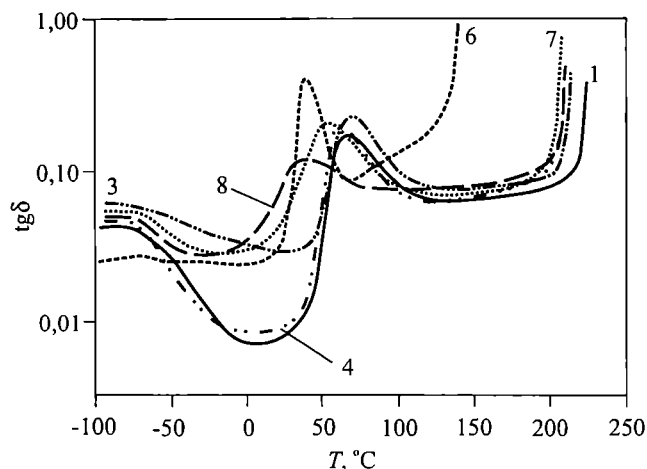


Rys. 5. Wpływ temperatury (T) na moduł zachowawczy (E') i stratności (E'') zmodyfikowanych PBT w zależności od rodzaju i ilości stosowanego modyfikatora; oznaczenia krzywych jak na rys. 3

Fig. 5. Effect of temperature (T) on storage modulus (E') and loss modulus (E'') of modified PBT dependently on the type and amount of modifier used (denotations of curves as in Fig. 3)

Przebiegi poszczególnych krzywych na rysunku 5 ilustrującym temperaturowe widma modułu zachowawczego E' i modułu stratności E'' bardzo różnią się między sobą. Moduł zachowawczy jest największy w przypadku homopolimeru PBT, a plateau elastyczności (przedział względnie małych, stałych wartości tego modułu) rozszerza się w przypadku polimerów modyfikowanych blokiem PTMOG (polimery 7 i 8).

Temperaturowy przebieg zmian E' polimerów 1—3 jest typowy dla tworzyw sztywnych charakteryzujących się dużym stopniem krystaliczności, polimeru 4 odpowiada polimerom o średnim stopniu krystaliczności, a polimeru 6 — polimerom o bardzo małym stopniu krystaliczności.



Rys. 6. Wpływ temperatury (T) na tangens kąta stratności ($\text{tg}\delta$) zmodyfikowanych PBT w zależności od rodzaju i ilości stosowanego modyfikatora (oznaczenia krzywych jak na rys. 3)

Fig. 6. Effect of temperature on loss tangent ($\text{tg}\delta$) of modified PBT dependently on the type and amount of modifier used (denotations of curves as in Fig. 3)

Maksima funkcji $E'' = f(T)$ (rys. 5) i $\text{tg}\delta = f(T)$ (rys. 6) odpowiadają poszczególnym procesom relaksacyjnym, przy czym główne ekstrema relaksacyjne — przemianie zeszklenia (T_g). Maksima wymienionych funkcji zmodyfikowanych polimerów są przesunięte w kierunku niższej temperatury w porównaniu z odpowiednimi wartościami dotyczącymi niemodyfikowanego PBT. Temperatura zeszklenia PBT maleje przy tym wraz ze wzrostem udziału modyfikatora. Również szerokość tych maksimów (temperaturowy przedział stanu lepkosprężystego) może być zmienna. Bardzo duża szerokość pików relaksacji α w temperaturowym przebiegu zmian E'' i $\text{tg}\delta$ polimeru 8 z udziałem bloku PTMOG potwierdza poszerzenie temperaturowego przedziału stanu lepkosprężystego i wysokoelastycznego tego polimeru, zwiększa się więc jego temperaturowy zakres stosowania.

Zatem, wprowadzenie sekwencji PTMOG i TMI do łańcucha PBT powoduje przesunięcie, spłaszczenie i rozszerzenie maksimów relaksacji α . Podobny efekt wywołuje dodatek plastyfikatorów do tego polimeru, dlatego też można przyjąć, że zastosowane komonomery działają uplastyczniająco na polimer. Przeglądając wszystkich krzywych w wysokiej temperaturze, zwią-

zane z gwałtownym spadkiem wartości modułu lub wzrostem tłumienia, odpowiadają temperaturze mięknięcia polimeru (przewaga cech lepkich nad sprężystymi).

PODSUMOWANIE

Przedstawione w niniejszym artykule badania pozwalają na stwierdzenie, iż chemiczne modyfikowanie łańcucha PBT w wyniku wprowadzenia tanich i łatwo dostępnych modyfikujących komonomerów — PTMOG i DMI — w celu poprawienia właściwości elastycznych i udarowości, przyniosło zamierzone rezultaty. Poprawę tych cech z jednoczesnym zachowaniem bardzo dobrych właściwości termicznych i wytrzymałościowych uzyskuje się w przypadku polimerów 3, 7 i 8, czyli PBT modyfikowanego samym DMI w ilości 6% mas., układem 6% mas. DMI + 6% mas. PTMOG bądź samym PTMOG w ilości 20% mas.

Polimery te najlepiej spełniają wymagania odbiorców, zwłaszcza producentów sprzętu gospodarstwa domowego.

LITERATURA

1. Pat. pol. 108 711 (1979).
2. Pat. pol. 162 487 (1991).
3. Ukielski R.: „Wdrożenie technologii wytwarzania tworzywa PBT — «Eldur®»”, w ZCh Jelchem w Jeleniej Górze, Szczecin 1990, str. 1—55.
4. Prospekt reklamowy ZCh Jelchem 1997.
5. Yeh J. T., Runt J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.* 1989, **27**, 1543.
6. Bertilsson H., Franzen B., Kubat J.: *Plast. Rubber Process. Appl.* 1988, **10**, nr 3, 137.
7. Perry B. C., Grasso R. P., Koenig J. L., Lando J. B.: *Macromolecules* 1989, **22**, 2014.
8. Stokes V. K., Nied H. F.: *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 1209.
9. Ukielski R., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1976, **21**, 293.
10. Gilbert M., Hybart F. J.: *Polymer* 1972, **13**, 327.
11. Castles J. L., Vallance M. A., McKenna J. M., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1985, **23**, 2119.
12. Pielichowski J., Puszyński A.: „Technologia tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 1992.
13. Szlezyngier W.: „Tworzywa sztuczne” tom I, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
14. Borman W. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, **22**, 2119.
15. Hoeschele G. K., Witsiepe W. K.: *Angew. Makromol. Chem.* 1973, **29/30**, 267.
16. Stevenson J. C., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1309.
17. Ukielski R., Kozłowska A.: *Polimery* 2003, **48**, 809.
18. Lembicz F., Ukielski R.: *Polimery* 2003, **48**, 296.