

# P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

RYSZARD UKIELSKI, MARTA PIĄTEK

Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów  
Laboratorium Technologii Elastomerów i Włókien Chemicznych  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
e-mail: marp@ps.pl

## Otrzymywanie i niektóre właściwości multiblokowych kopoli(amido-*b*-amidów)<sup>\*)</sup>

**Streszczenie** — Praca dotyczy polimerów zbudowanych z oligoamidowych bloków sztywnych i oligoamidowych bloków giętkich. Określono wpływ wzajemnego masowego stosunku tych bloków na właściwości użytkowe oraz na wartości temperatury przemian fazowych produktów.

**Słowa kluczowe:** multiblokowe elastomery termoplastyczne, poliamidowe bloki sztywne i giętkie, właściwości użytkowe, przemiany fazowe.

### PREPARATION AND SOME PROPERTIES OF MULTIBLOCK COPOLY(AMIDE-*b*-AMIDE)S

**Summary** — The paper concerns the polymers built of oligoamide hard blocks and oligoamide soft blocks (KPAA, formula I). Oligo(lauro lactam) (PA12) was used as hard block and the product of reaction of dimerized fatty acid and hexamethylene diamine (PA6,36) was used as a soft one. Effects of molar ratio of these blocks on the following properties of KPAA have been investigated: limiting viscosity number ( $[\eta]$ ), degrees of swelling in water and benzene ( $Q_{H_2O}$ ,  $Q_{benz}$ , respectively), tensile properties and values of phase transition temperatures (Table 1, Fig. 1). It was found that fulfilling of various requirements concerning functional properties was possible when KPAA composition was properly chosen.

**Key words:** multiblock thermoplastic elastomers, hard and soft polyamide blocks, functional properties, phase transitions.

Cechą charakterystyczną multiblokowych materiałów polimerowych o właściwościach termoelastoplastycznych jest zdolność do separacji mikrofazowej jednostek strukturalnych — bloków lub segmentów łańcucha [1, 2]. W wyniku tego zjawiska wyodrębniają się dwie fazy: ciągła i rozproszona, różniące się wartościami temperatury zeszklenia i/lub topnienia. Elastomery termoplastyczne (TPE) w temperaturze pokojowej odzna-

czają się dużym wydłużeniem względnym przy zerwaniu i dobrym powrotem poodkształceniowym (odbojnością) [3—6].

Właściwości TPE można kształtować w pożądanym kierunku wpływając na budowę chemiczną bloków (określanych jako giętkie i sztywne) oraz ich względny udział masowy, a także w procesie dodatkowej obróbki termicznej.

Kopoli(amido-*b*-amidy) (KPAA) zalicza się do grupy multiblokowych TPE. Kopolimery takie są zbudowane z oligoamidowych bloków sztywnych i oligoamido-

<sup>\*)</sup> Artykuł zawiera treść wystąpienia na konferencji „Materiały polimerowe, Pomerania-Plast 2004”, Międzyzdroje, 2—4 czerwca 2004 r.

wych bloków giętkich. Blok sztywny w tych polimerach pochodzi z  $\alpha,\omega$ -dikarboksylo(oligo)laurynolaktamu (PA12) otrzymywanego w wyniku hydrolitycznej polimeryzacji polikondensacyjnej z laktamu kwasu aminokarboksylowego oraz kwasu sebacynowego [7—9]. Natomiast substrat bloku giętkiego stanowi  $\alpha,\omega$ -dikarboksylooligoamid (PA 6.36) uzyskiwany z dimeryzowanego kwasu tłuszczowego (DFA) i heksametylenodiaminy (HMDA) [10—12].

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- $\alpha,\omega$ -Dikarboksylooligoamid (PA12) otrzymywany w Zakładzie Technologii Elastomerów i Włókien Chemicznych Politechniki Szczecińskiej;
- 1,4-butanodiol czysty firmy BASF, Niemcy
- heksametylenodiamina (HMDA) czysta firmy Aldrich Chemie;
- dimeryzowany kwas tłuszczowy (DFA) — nazwa handlowa „Pripol 1009”, ciężar cząsteczkowy ok. 570 g/mol, firmy Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia;
- katalizator: wodoroheksabutoksy-*o*-tytanian magnezowy, ciężar cząsteczkowy 339 g/mol, otrzymywany w Zakładzie Technologii Elastomerów i Włókien Chemicznych Politechniki Szczecińskiej.

### Otrzymywanie kopolimerów (amido-*b*-amidów) — (PA12-*b* — PA 6.36)

Poli(amido-*b*-amidy) (KPAA) otrzymuje się w wyniku polikondensacji w fazie stopionej. Pierwszy etap syntezy polega na otrzymaniu zakończonego grupami karboksylowymi oligoamidowego bloku sztywnego (PA12) w wyniku wspomnianej hydrolitycznej polikondensacji laurynolaktamu. Na drugim etapie wytwarzania KPAA powstaje oligoamidowy blok giętki (PA6.36) zakończony grupami karboksylowymi w zaszyfrowanej już w części wstępnej reakcji przedłużania łańcucha dimeryzowanego kwasu tłuszczowego 1,6-heksametylenodiaminą. Po zakończeniu drugiego etapu, w temp. 240 °C, wprowadza się do reaktora syntezy PA 6.36  $\alpha,\omega$ -dikarboksylooligoamid PA12, katalizator tytanowo-magnezowy oraz 1,4-butanodiol w nadmiarze w stosunku do obliczonej ilości stechiometrycznej; stanowi on łącznik między blokiem giętkim (PA 6.36) i sztywnym (PA12).

Ciągle mieszając, obniża się ciśnienie w reaktorze do 0,4 hPa, jednocześnie podnosząc temperaturę do 257—265 °C. W trakcie tej polikondensacji następuje zwiększenie lepkości masy reakcyjnej, czemu towarzyszy odprowadzanie nadmiaru 1,4-butanodiolu. Polikondensację przerywa się po ok. 2,5 h, w chwili gdy nie następuje już dalszy wzrost lepkości masy reakcyjnej. Otrzymany produkt chłodzi się i pod ciśnieniem ok. 0,4 MPa wytłacza polimer w postaci żyłki.

### Metody oceny produktów

Do pomiarów temperatury topnienia ( $T_m$ ) tzw. metodą optyczną posłużył mikroskop Boetiusa firmy Fraz Kunster Nacht KG typ HMK. Stolik grzejny ogrzewano z szybkością 4 deg/min. Określano wartości  $T_m^p$  (rozmycie ostrych konturów próbki) oraz  $T_m^k$  (próbka przybiera kształt kropli).

— Graniczną liczbę lepkościową  $[\eta]$  oznaczano w temp. 30 °C za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a (kapilara I) w mieszaninie fenol:trichloroetylen = 50:50 % obj.; za wartość  $[\eta]$  przyjmowano wyniki badania rozтворów o stężeniu 0,5 g/100 ml.

— Pęcznienie równowagowe w benzenie ( $Q_{benz}$ ) i wodzie ( $Q_{H_2O}$ ) badano według PN-66/C-08932.

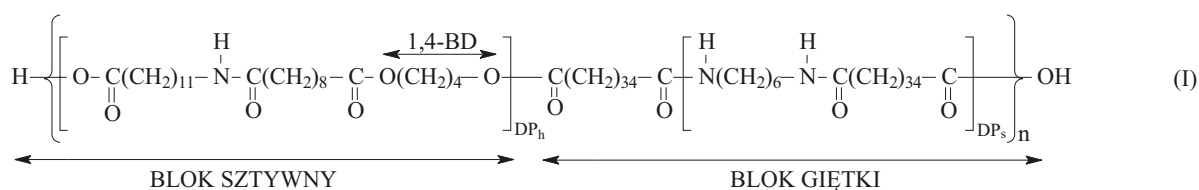
— Pomiar twardości ( $H$ ) wykonywano aparatem „Shore D” firmy Zwick/Material Testing 3100 wg PN-80/C-04238.

— Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu (wytrzymałości na rozciąganie —  $T_{sb}$  i wydłużenia względnego przy zerwaniu —  $E_b$ ) wykorzystywano maszynę wytrzymałościową „Instron TMM”. Pomiar naprężenia i wydłużenia przy rozciąganiu prowadzono stosując prędkości rozciągania próbki 20 cm/min.

— W pomiarach metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) posłużono się urządzeniem „TA Instruments (DSC-910)”; szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła 10 deg/min, a badanie prowadzono w przedziale temperatury od -100 °C do 250 °C.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W opisany powyżej sposób otrzymaliśmy serię próbek KPAA, których skład i niektóre właściwości są zebrane w tabeli 1. Budowę chemiczną makrocząstek ilustruje wzór (I). Zachowując stały ciężar cząsteczkowy



$DP_s$  — stopień polimeryzacji bloku giętkiego

$DP_h$  — stopień polimeryzacji bloku sztywnego

Tabela 1. Skład i charakterystyka<sup>a)</sup> kopoli(amido-*b*-amidów) -(PA12-*b*-PA6.36)<sub>n</sub>-  
 Table 1. Composition and characteristics of copoly(amide-*b*-amide)s -(PA12-*b*-PA6,36)<sub>n</sub>-

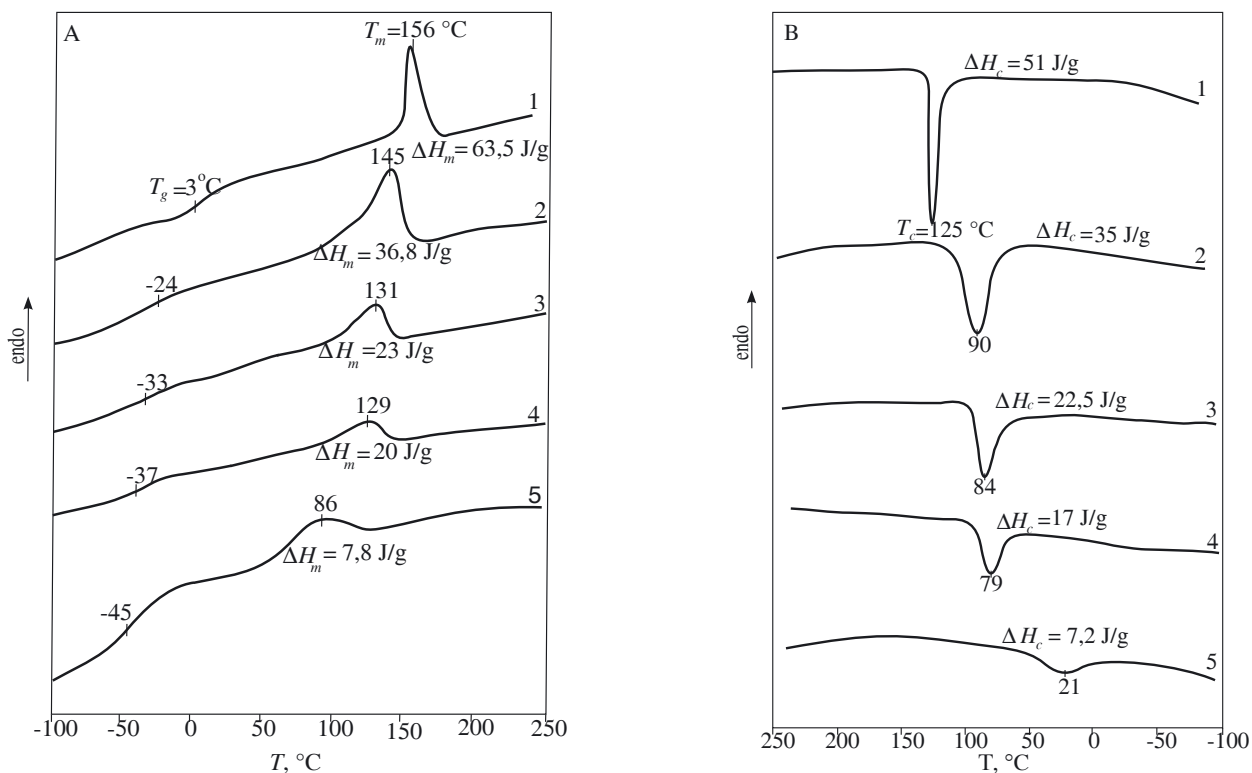
Nr próbki	Skład KPAA		[η] dl/g	H ShD	TS <sub>b</sub> MPa	F <sub>b</sub> %	Q <sub>H<sub>2</sub>O</sub> %	Q <sub>benz</sub> %	T <sub>m</sub> <sup>p</sup> °C	T <sub>m</sub> <sup>k</sup> °C
	W <sub>h</sub> , %	W <sub>s</sub> , %								
1	80	20	1,2	67	24,8	179,5	1,0	6,0	152	168
2	60	40	1,1	54	22,5	183,5	1,0	29,4	134	152
3	50	50	1,2	48	11,7	423,0	1,7	45,7	128	149
4	40	60	0,8	47	11,4	363,2	0,9	62,0	125	144
5	20	80	0,4	30	—	—	4,7	140,0	82	99

<sup>a)</sup> T<sub>m</sub><sup>p</sup> i T<sub>m</sub><sup>k</sup> — odpowiednio, początkowa i końcowa temperatura topnienia, znaczenia pozostałych symboli — por. tekst.

oligoamidowego bloku giętkiego PA 6.36 (1224 g/mol) oraz stały ciężar cząsteczkowy oligoamidowego bloku sztywnego PA12 (2000 g/mol), w kolejnych syntezach zmienialiśmy względny udział masowy takich bloków. Próbki tej serii charakteryzują się bardzo szerokim zakresem twardości i wydłużenia względnego przy zerwaniu w zależności od stosunku masowego PA 6.36 (W<sub>s</sub>):PA12 (W<sub>h</sub>). Otrzymaliśmy zatem polimery od konstrukcyjnych poprzez elastomery do plastomerów. Wartości granicznej liczby lepkościowej polimerów maleją wprawdzie wraz ze wzrastającym udziałem masowym

oligoamidowego bloku giętkiego, jednak niemal cała seria próbek przedstawionych w tabeli 1 charakteryzuje się zadawalającą pod względem właściwości użytkowych wartością [η], która powinna mieścić się w przedziale 0,7—1,4.

Zsyntetyzowane przez nas polimery cechują się również bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi. Na przykład, próbki 3 i 4 (tabela 1) można zaliczyć do grupy elastomerów termoplastycznych o bardzo dobrych właściwościach elastycznych ze względu na dużą wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu.



Rys. 1. Termogramy DSC ogrzewania (A) i chłodzenia (B) kopoli(amido-*b*-amidów)-(PA12-*b*-PA6.36)<sub>n</sub>-: T<sub>g</sub> — temperatura zeszklenia bloku giętkiego; T<sub>m</sub> — temperatura topnienia bloku sztywnego; ΔH<sub>m</sub> — ciepło topnienia; T<sub>c</sub> — temperatura krystalizacji bloku sztywnego; ΔH<sub>c</sub> — ciepło krystalizacji; W<sub>s</sub> — udział masowy bloków giętkich. Numery krzywych odpowiadają numerom próbek z Tabeli 1

Fig. 1. DSC thermograms of heating (A) and cooling (B) of copoly(amide-*b*-amide)s-(PA12-*b*-PA6,36)<sub>n</sub>-: T<sub>g</sub> — glass transition temperature of soft block, T<sub>m</sub> — melting temperature of hard block, ΔH<sub>m</sub> — heat of fusion, T<sub>c</sub> — crystallization temperature of hard block, ΔH<sub>c</sub> — heat of crystallization, W<sub>s</sub> — weight part of soft blocks. Numbers of curves correspond to the numbers of samples in Table 1

Wartość pęcznienia KPAA w benzenie rośnie wraz ze zwiększaniem udziału bloku giętkiego, albowiem zmniejszający się wówczas udział fazy krystalicznej w polimerach powoduje rozluźnienie struktury i oddalenie się makrocząsteczek od siebie, a przez to łatwiejsze wnikiwanie rozpuszczalnika w ich głąb. W przypadku pęcznienia KPAA w wodzie trudno natomiast dopatrzeć się jakiegokolwiek regularnej zależności od budowy chemicznej.

Metodą DSC określiliśmy następujące parametry związane z przemianami fazowymi: temperaturę topnienia ( $T_m$ ), ciepło topnienia ( $\Delta H_m$ ), temperaturę krystalizacji ( $T_c$ ) i ciepło krystalizacji ( $\Delta H_c$ ) fazy krystalicznej bloków sztywnych oraz temperaturę zeszczenia ( $T_g$ ) fazy amorficznej bloków giętkich.

Rysunek 1 przedstawia termogramy ogrzewania (A) i chłodzenia (B) badanych polimerów. Tak więc, kopoliamido-*b*-amidy — (PA12-*b*-PA6.36) charakteryzują się przypisywaną amorficznej fazie bloków giętkich przemianą zeszczenia w przedziale wartości  $T_g$  od  $-45$  °C do  $-3$  °C (rys. 1A). Faza ta jest dobrze wykształcona, gdy zawartość bloków giętkich  $W_s$  przekracza 50 % mas., a ciężar cząsteczkowy bloku PA12 = 2000 g/mol (nr 3 rys. 1). W przedziale temp.  $86$ — $156$  °C na termogramach tych polimerów pojawiają się krzywe przemian endotermicznych związane z topnieniem bloków sztywnych; wyznaczają one wartość  $T_m$  bloków PA12. Ekstremum krzywych wyznaczające entalpię topnienia fazy krystalicznej bloków sztywnych maleje i „spłaszcza” się ze wzrostem udziału masowego bloku giętkiego.

Krystalizacja bloków sztywnych występuje we wszystkich otrzymanych polimerach (wartości  $T_{c1}$  rys. 1B). Na termogramach KPAA nie obserwujemy jednak efektów cieplnych związanych z topnieniem bloków giętkich, zatem faza utworzona z tych bloków (PA 6.36) nie krystalizuje w obecności bloków PA12. Oligoamidowy blok sztywny w tym układzie spełnia rolę plastyfikatora fazy amorficznej. Prawdopodobnie bloki sztywne i giętkie (frakcje małych cząsteczkowe) po części rozpuszczają się w sobie, co powoduje obniżenie  $T_m$  fazy sztywnej w miarę zwiększania zawartości fazy giętkiej.

## PODSUMOWANIE

Przedstawione w Tabeli 1 wyniki świadczą o tym, że odpowiednio dobierając skład KPAA można spełnić różnorodne wymagania stawiane przez użytkowników. W związku z tym produkty takie mogą być stosowane jako zamienniki znanych termoplastycznych elastomerów uretanowych i poliesterowych.

Autorzy dziękują firmie Uniqema BV, Holandia za udostępnienie DFA („Pripol 1009”).

## LITERATURA

1. Ukielski R., Piątek M.: *Polimery* 2003, **48**, 690.
2. Ukielski R., Kozłowska A.: *Polimery* 2003, **48**, 809.
3. Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” w „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), CRC Press, Nowy Jork 1996, tom 11, str. 8343—8353.
4. Holden G., Legge N. R., Quirk R., Schoeder H. E.: „Thermoplastic Elastomers”, Hanser Pub., Monachium 1996.
5. Folkes M. J.: „Processing, Structure and Properties of Block Copolymers”, Elsevier Appl. Sci. Pub., Londyn 1985.
6. Bhowmick Anil K., Stephens Howard L.: „Handbook of Elastomers”, II wyd., Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 2001.
7. Ukielski R.: „Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-*b*-etero-*b*-amidy): synteza, struktura właściwości”, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej 2000, Nr 556, str. 1—150.
8. Ukielski R.: *Polimery* 1996, **41**, 286.
9. Pawlaczyk K., Ukielski R.: *Polimery* 1997, **42**, 680.
10. Kozłowska A.: „Wpływ budowy oligoamidowych segmentów giętkich na wybrane właściwości kopolimerów multiblokowych”, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2000 (rozprawa doktorska).
11. El Fray M., Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 1997, **1**, nr 3, 12.
12. Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 2000, **4**, nr 23, 21.