

RYSZARD UKIELSKI, AGNIESZKA KOZŁOWSKA

Politechnika Szczecińska

Instytut Polimerów

Zakład Technologii Elastomerów i Włókien Chemicznych

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

e-mail: Ryszard.Ukielski@ps.pl

Odwracalna przemiana endotermiczna obserwowana w termoplastycznych elastomerach multiblokowych w przedziale średniej temperatury pomiaru metodą DSC

REVERSIBLE ENDOTHERMIC PROCESS OBSERVED BY DSC IN THERMOPLASTIC MULTIBLOCK ELASTOMERS AT MIDDLE TEMPERATURE RANGE

Summary — Endothermic process, so called “annealing endotherm”, at temperature range 40—80°C was investigated in the following polymers: terpolymer [poly(tetramethylene terephthalate)-*block*-polyoxytetramethylene-*block*-polylauro lactam]_n with a symbol -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n, copolymer [poly(tetramethylene terephthalate)-*block*-(hexamethylene amide of dimerized fatty acid)]_n with a symbol -(PBT-*b*-(DFA-HMDA-DFA))_n and copolymer [poly(tetramethylene terephthalate)-*block*-(piperazine amide of dimerized fatty acid)]_n with a symbol -(PBT-*b*-(DFA-PIP-DFA))_n. Effect of conditioning time at temperature 20 °C or annealing temperature (up to 60°C) on this process was analyzed. It was found, on the basis of DSC thermograms (Figs. 1—4), that conditioning or annealing of -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n terpolymer led to stabilization of multiphase structure. It was observed that amorphous phase became homogeneous with simultaneous creation of structural elements of „quasimelting” point much lower than melting point of crystalline phase. It was assumed that these elements, as intermediates between amorphous state and crystalline one, are mesomorphic aggregates. Analysis of thermal properties of -(PBT-*b*-(DFA-HMDA-DFA))_n copolymer (Fig. 5) suggests that not only dispersion forces but also hydrogen bonds can be responsible for creation and stabilization of mesomorphic aggregates. If the flexible block of thermoplastic multiblock elastomer (TPE) is able to create hydrogen bonds, the discussed middle-temperature endothermic process appears immediately after cooling of elastomer. Mesomorphic aggregates are additional points of crystal lattice of a block elastomer and they improve its elastic and high-elastic properties but only in case if the blocks of have chosen compositions and molecular weights.

Key words: thermoplastic multiblock elastomers, thermal properties, structure stabilization, mesomorphic aggregates.

Polimer, który po dużym odkształceniu wykazuje w temperaturze pokojowej zdolność do prawie natychmiastowego powrotu do postaci pierwotnej i który może być przetwarzalny takimi samymi metodami jak tworzywa termoplastyczne, nazywamy termoplastycznym elastomerem (termoelastoplastem, TPE).

W ciągu ostatniego ćwierćwiecza nastąpił bardzo intensywny rozwój technologii wytwarzania różnych typów elastomerów niewymagających wulkanizacji i dają-

cych się w sposób korzystny pod względem ekonomicznym formować metodą wtryskiwania, prasowania, wytłaczania lub wytłaczania z rozdmuchiowaniem. Wyeliminowanie procesu wulkanizacji i możliwość powtórnego przerobu stały się, obok interesujących właściwości, powodem szybkiego wzrostu produkcji TPE; ich właściwości powiązane ze specyficzną budową chemiczną i morfologią makrocząsteczki. Szczegółowe badania morfologii TPE, prowadzone w latach osiemdzie-

siątych i dziewięćdziesiątych, umożliwiły uzyskanie polimerów o z góry zaplanowanych właściwościach [1—5].

CHARAKTERYSTYKA MORFOLOGII MULTIBLOKOWYCH TPE

Do grupy termoplastycznych elastomerów zalicza się część polimerów multiblokowych typu $-(A_xB_y)_n-$, $-(A_xB_yC_z)_n-$. Multiblokowe TPE są niejednorodnymi układami fazowymi o płynnej płaszczyźnie rozdziału, których struktura wynika z różnorodnych oddziaływań międzycząsteczkowych, międzysegmentowych i międzyfazowych. Aby polimer multiblokowy był termoplastem musi spełniać kryteria określone w pracach [1—9].

Makrocząsteczka blokowych elastomerów składa się z rozmieszczonych przemiennie bloków (segmentów) giętkich i sztywnych, które różnią się zasadniczo właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Bloki giętkie tworzą ciągłą matrycę (zwaną zwykle fazą miękką), a bloki sztywne, na skutek agregacji — domeny będące rozproszoną w matrycy tzw. fazą twardą. Obie te fazy stanowią układ mikrofazowy, w którym domeny to węzły przestrziennej sieci polimeru.

Aby polimery blokowe wykazywały dobrą elastyczność, ich struktura heterofazowa (minimum dwufazowa) powinna charakteryzować się następującymi właściwościami (w dalszym tekście liczby 1 i 2 w dolnych indeksach odnoszą się, odpowiednio, do fazy miękkiej i fazy twardej):

— Faza miękka (odpowiedzialna za właściwości elastyczne) musi mieć stosunkowo mały moduł Younga (E), oraz niską temperaturę zeszklenia (T_{g1}) i małą gęstość. Taka budowa chemiczna bloków zapewnia słabe oddziaływanie międzycząsteczkowe oraz dużą zdolność do ruchu i rotacji krótkich fragmentów łańcucha.

— Faza twarda (odpowiedzialna za właściwości wytrzymałościowe i przetwórcze) powinna odznaczać się względnie dużym modułem sprężystości, wysoką temperaturą zeszklenia (T_{g2}) i/lub topnienia (T_{m2}) oraz względnie dużą gęstością. Bloki tworzące tę fazę muszą wykazywać tendencję do agregacji z tym samym rodzajem segmentów, co powoduje wzajemne przyciąganie bloków i tzw. termicznie odwracalne „pseudosiecieniowanie”. Silna kohezja tych bloków stabilizuje strukturę fazową całego układu polimerowego [2—5].

W ostatnich latach badano morfologię multiblokowych TPE metodami kalorymetrii różnicowej, analizy dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), mikroskopii optycznej i elektronowej oraz wąsko- i szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich. W wyniku tych badań zaproponowano modele struktur różnych multiblokowych TPE, w których fazę miękką traktuje się jako fazę bezpostaciową, a fazę twardą, jako zeszkloną (polistyren-*b*-polibutadien-*b*-polistyren), pseudokrystaliczną [kopoli(etero-*b*-uretany)] lub krystaliczną [kopoli(estro-*b*-etry), kopoli(etero-*b*-amidy)] [2—4, 7].

Morfologia fazy twardej w większości rodzajów multiblokowych TPE została dość dokładnie poznana, natomiast niewielkie dotychczas zainteresowanie strukturą fazy miękkiej wynika z trudności związanych z ich obserwacją. Na przykład, dopiero niedawno w polimerach amorficznych poddanych odpowiedniej obróbce termicznej zaobserwowano występowanie elementów ziarnistych, tzw. struktur nodularnych, które wygrzewane powyżej temperatury zeszklenia agregują z utworzeniem struktur krystalicznych [10].

UZASADNIENIE CELU PRACY

Na krzywych DSC multiblokowych TPE w obszarze temperaturowym przekraczającym temperaturę pokojową występują dwa endotermiczne ekstrema: pierwsze wiąże się z stabilizacją struktury nadcząsteczkowej i jest nazywane w literaturze anglojęzycznej „*annealing endotherm*” (stanowi bowiem następstwo historii termicznej próbki), drugie zaś charakteryzuje proces topnienia (*melting endotherm*).

Obserwowane procesy endotermiczne pociągają za sobą odpowiednie przemiany fizyczne (zmiany stanu energetycznego) charakteryzowane dotychczas nienazwaną temperaturą T^*_{m2} i temperaturą topnienia fazy krystalicznej T_{m2} [11—13]. Pik wynikający ze stabilizacji struktury multiblokowych TPE występuje w przedziale średniej temperatury pomiaru (40—80 °C). Drugi pik związany z procesem topnienia krystalicznej fazy bloku sztywnego nie będzie przedmiotem rozważań w tym artykule.

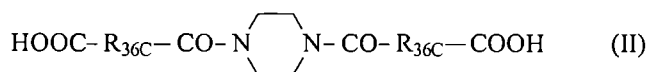
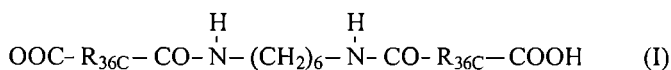
Przemiana endotermiczna przebiegająca w T^*_{m2} występuje w większości termoplastów i TPE podczas ich pierwszego ogrzewania, a tylko w nielicznych — podczas natychmiastowego drugiego ogrzewania. W multiblokowych TPE efekt cieplny odpowiadający tej przemianie z reguły nakłada się na związaną z procesem zeszklenia zmianą ciepła właściwego amorficznej fazy bloków twardych (T_{g2}). Po szybkim schłodzeniu (20 K/min) interesująca nas przemiana w T^*_{m2} pojawia się ponownie dopiero po ok. 1 h od chwili stopienia i zestalenia próbki. W przypadku termoplastów krystalizowanych z fazy stopionej przyjmuje się, że efekt ten wiąże się z procesem topnienia elastomerów mikrokrystalicznych między granicznymi warstwami dużych krystalitów. Natomiast w przypadku kopolimerów multiblokowych — z krystalizującym blokiem sztywnym — uważa się, że omawiany efekt cieplny wynika z topnienia krótkich rozgałęzień krystalicznych lub krystalicznych tworów submikroskopowych występujących między większymi elementami strukturalnymi [11, 13].

W większości publikacji dotyczących multiblokowych TPE ta przemiana endotermiczna przebiegająca w T^*_{m2} nie jest omawiana. Dlatego też postanowiliśmy przybliżyć jej sens fizyczny i w tym celu badaniom pod-

daliśmy dwa specyficzne morfologicznie układy polimerowe (złożone z faz pozostających ze sobą w równowadze).

Pierwszy z nich stanowił [poli(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(polioksytetrametylen)-*blok*-(polilaurynolak-tam)]_n, w którym występują dwa bloki sztywne — PBT i PA12 (oligoestrowy i oligoamidowy) — oraz giętki — PTMO (oligoeterowy). Stwierdzono, że blok PBT może rozpuszczać się całkowicie lub częściowo (frakcje małowielkocząstkowe) w fazach amorficznych dwóch pozostałych bloków nierozpuszczających się w sobie [12—15]. Możliwe jest również występowanie w tym elastomerze trzech różnych faz amorficznych PTMO, PBT i PA12 (o temperaturze zeszczenia odpowiednio -90 °C, 50—70 °C i 10—40 °C [5, 16]) i jednej krystalicznej. W terpolimerach o $M_{PBT} \leq 2000$ g/mol zaobserwowaaliśmy jedynie obszary krystaliczne związane z obecnością bloków amidowych PA12 [14, 15]. Terpolimer -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n- jest zatem układem multifazowym.

We wcześniejszych pracach zauważyliśmy, że na termogramach DSC niektórych elastomerów, np. w kopolimery (estro-*b*-uretanach) podczas drugiego ogrzewania ekstremum związane ze stabilizacją struktury pojawia się prawie natychmiast. W tych elastomerach atomy wodoru z ugrupowań uretanowych mogą tworzyć wiązania wodorowe z estrowymi grupami bloków giętkich. Uznaliśmy, że bloki giętkie w pewnych warunkach mogą oddziaływać z blokami sztywnymi, wpływając na strukturę elastomeru. Chcąc potwierdzić tę tezę do badań wytypowaliśmy tworzące drugi typ układów kopolimery blokowe [poli(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(heksametylenowy amid dimeryzowanego kwasu tłuszczowego)]_n i [poli(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(amid piperazyny i dimeryzowanego kwasu tłuszczowego)]_n będące układami dwufazowymi (fazy miękka amorficzna i twarda krystaliczna). Mają one bloki giętkie zawierające dwa drugorzędowe lub dwa trzeciorzędowe ugrupowania amidowe [odpowiednio wzory (I) i (II)] [17—19]. Jedynie drugorzędowe ugrupowania ami-



dowe mogą tworzyć wiązania wodorowe, a pozostałe fragmenty omawianych bloków nie mają grup zdolnych do silniejszych oddziaływań międzycząstkowych.

Uznaliśmy, że stanowiąca cel naszej obecnej pracy analiza przemiany endotermicznej odpowiadającej stabilizacji struktury w obu przedstawionych specyficznych układach polimerowych umożliwi poszerzenie wiedzy o zmianach zachodzących pod wpływem temperatury w fazie amorficznej bloków sztywnych. Jak już

wspomnieliśmy, przemiana zachodzi w przedziale temperatury 40—80 °C i może być wywołana np. długotrwałą operacją słoneczną. Pod wpływem promieniowania słonecznego niektóre elementy wnętrza samochodu (np. miękkie i elastyczne deski rozdzielcze wykonywane w samochodach wyższej klasy z elastomerów) mogą rozgrzewać się chwilowo aż do temp. 80 °C. Zachodzące w nich w takich warunkach zmiany strukturalne wpływają na właściwości elastyczne elastomerów. Zatem, znajomość charakteru tych zmian jest ważna m.in. z punktu widzenia bezpieczeństwa pasażerów podczas kolizji.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Układ I

Terpoli(estro-*b*-etero-*b*-amid) [poli(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(polioksytetrametylen)-*blok*-(polilaurynolak-tam)]_n o symbolu -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n- z blokami odpowiednio o ciężarach cząsteczkowych 1000, 1000 i 2000.

Układ II

Kopoli(estro-*b*-amidy):

a) [poli(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(heksametylenowy amid dimeryzowanego kwasu tłuszczowego)]_n o symbolu -(PBT-*b*-(DFA-HMDA-DFA))_n;

b) [poli(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(amid piperazyny i dimeryzowanego kwasu tłuszczowego)]_n o symbolu -(PBT-*b*-(DFA-PIP-DFA))_n.

Ciężar cząsteczkowy PBT w obu typach układu II wynosi 1000. W literaturze podano szczegółowe opisy syntezy (I) [20—22] oraz układów (IIa) i (IIb) [17—19].

Metodyka badań

Właściwości termiczne badanych układów oceniano metodą DSC posługując się kalorymetrem Perkin-Elmer (DSC-2 i DSC-7).

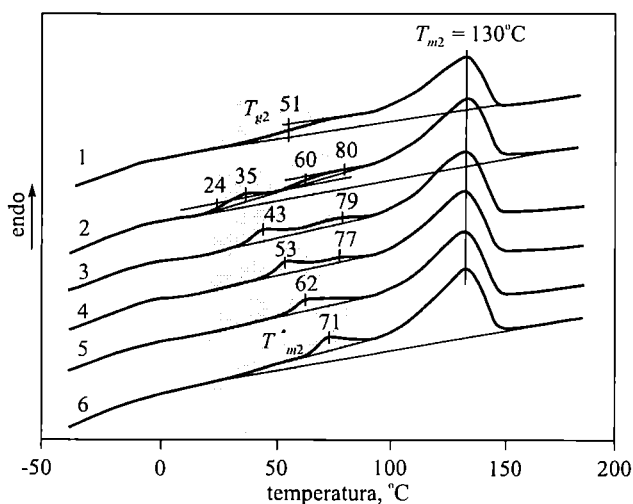
Próbki terpolimeru -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n- ogrzewano w warunkach izotermicznych w różnej temperaturze (wygrzewanie, kondycjonowanie cieplne) i w różnych przedziałach czasowych (kondycjonowanie czasowe). Procedura oceny właściwości termicznych tego elastomeru była następująca: próbkę ogrzewano z szybkością 10 deg/min do temp. 200 °C i utrzymywano w tej temperaturze ok. 5 min, następnie stopioną próbkę chłodzono z prędkością 10 deg/min, kondycjonowano w zadanej temperaturze i/lub czasie i wreszcie ponownie ogrzewano. Przyjęta w badaniach kalorymetrycznych szybkość ogrzewania 10 deg/min (masa próbki ok. 20 mg) wynika z wcześniejszej optymalizacji zastosowanej procedury badawczej.

Stosując szybkość ogrzewania 5 K/min i 10 K/min uzyskaliśmy wyniki, które można było uznać za pochodzące z tej samej populacji (weryfikacja na 99-proc. po-

ziomie istotności). Natomiast próbki ogrzewane z większą szybkością dały już wyniki weryfikowalne na znacznie niższym poziomie (na termogramach ekstremum wyznaczające T_{m2}^* przesunęło się w kierunku wyższej temperatury). Ponadto, dzięki przeprowadzonej analizie procedury badawczej stwierdziliśmy, że przejścia szkliste fazy miękkiej elastomerów multiblokowych najlepiej jest badać stosując szybkość ogrzewania 5 K/min; dlatego też tę właśnie szybkość przyjęliśmy w niniejszej pracy.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W rezultacie drugiego wygrzewania w różnej temperaturze próbek układu I natychmiast po schłodzeniu otrzymuje się termogramy DSC (rys. 1), na których nie występują samodzielne pikki związane z T_{m2}^* (nakładają



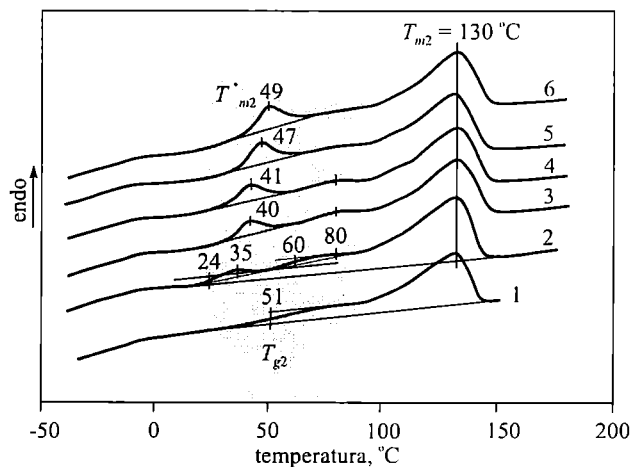
Rys. 1. Wpływ temperatury wygrzewania w ciągu 1 h terpolimeru $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ podczas drugiego wygrzewania na temperaturę T_{m2}^* (czas wygrzewania w danej temperaturze 1 h, stosunek molowy PTMO/PA12 = 2); temperatura wygrzewania: 1 — 20 °C (bez wygrzewania), 2 — 20 °C, 3 — 30 °C, 4 — 40 °C, 5 — 50 °C, 6 — 60 °C

Fig. 1. Effect of temperature of second annealing (for 1 h) of $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ terpolymer on T_{m2}^* temperature (heating time at given temperature — 1 h, molar ratio PTMO/PA12 = 2). Annealing temperature: 1 — 20 °C (without annealing), 2 — 20 °C, 3 — 30 °C, 4 — 40 °C, 5 — 50 °C, 6 — 60 °C

się one na ekstrema przemiany zeszklenia T_{g2}) natomiast w szerokim obszarze średnotemperaturowym 30—70 °C widoczne są ekstrema charakterystyczne dla przemiany zeszklenia. Tak szeroki przedział temperatury sugeruje, że mamy do czynienia z nałożeniem się co najmniej dwóch różnych przemian zeszklenia, np. pochodzących od fazy amorficznej bloków PA12 lub PBT. Hipotetycznie mogą to być również efekty związane z ob-

szarami roztworów PTMO w PA12 lub w PBT (występowanie tych obszarów jest mało prawdopodobne ze względu na dużą różnicę parametrów rozpuszczalności Hildebranda tych bloków: $\delta_{PTMO} = 17,0-18,6 \text{ MPa}^{0,5}$, $\delta_{PA12} = 22,1 \text{ MPa}^{0,5}$, $\delta_{PBT} = 21,6-23,5 \text{ MPa}^{0,5}$) [5, 6, 16] oraz PBT w PA12 (występowanie tego obszaru jest natomiast prawdopodobne ponieważ wartości parametrów Hildebranda tych bloków są prawie jednakowe). Po jednej godzinie kondycjonowania w temp. 20 °C na termogramie obserwuje się powstawanie dwóch słabo wykształconych pików endotermicznych nakładających się na dwie wartości temperatury zeszklenia $T_{g2} = 24 \text{ °C}$ i $T_{g2} = 60 \text{ °C}$. Wartości te odpowiadają temperaturze zeszklenia amorficznych faz bloków odpowiednio PA12 i PBT. Wygrzewanie próbek w coraz wyższej temperaturze prowadzi do zbliżania się do siebie i lepszego wykształcenia się obu pików, aż do chwili uzyskania jednego ekstremum w próbkach kondycjonowanych w temp. 50—60 °C.

Z kolei kondycjonowanie terpolimeru $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ w temperaturze pokojowej powoduje pojawienie się jednego dobrze wykształconego ekstremum, wyznaczającego temperaturę T_{m2}^* już po 6 h (rys. 2).



Rys. 2. Wpływ czasu kondycjonowania w temp. 20 °C terpolimeru $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ podczas drugiego ogrzewania na temperaturę T_{m2}^* (stosunek molowy PTMO/PA12 = 2); czas: 1 — 0 h (bez kondycjonowania), 2 — 1 h, 3 — 6,5 h, 4 — 24 h, 5 — 138 h, 6 — 480 h

Fig. 2. Effect of conditioning time, at temperature 20 °C, of $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ terpolymer on T_{m2}^* temperature during the second annealing (molar ratio PTMO/PA12 = 2). Time: 1 — 0 h (without conditioning), 2 — 1 h, 3 — 6,5 h, 4 — 24 h, 5 — 138 h, 6 — 480 h

Wartość T_{m2}^* rośnie z czasem kondycjonowania niemal osiągając wartość T_{m2}^* próbki o przypadkowej historii termicznej (leżakowanej w ciągu wielu dni). Endotermiczny efekt cieplny tej przemiany po 24 h ma war-

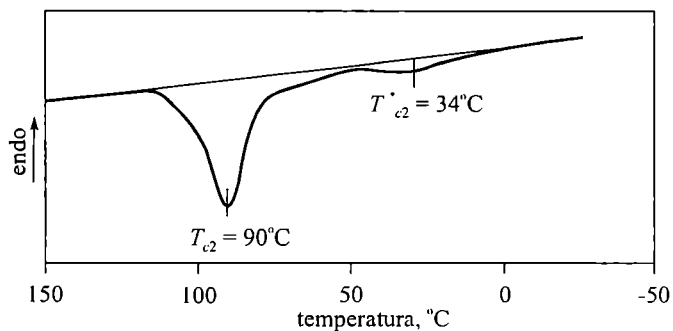
tość ok. 4,5 J/g, zbliżoną do wartości 4,85 J/g charakteryzującej próbkę o przypadkowej, długiej historii termicznej.

Zjawisko występowania jednego pików (T_{m2}^*) nakładającego się na przemianę zeszklenia w wyniku wygrzewania w wyższej temperaturze (rys. 1) lub w warunkach dłuższego kondycjonowania w temperaturze pokojowej (rys. 2) można wytłumaczyć w następujący sposób. Podczas chłodzenia przejście w stan lepkosprężysty i szklisty fazy bloków PBT następuje szybciej (w wyższej temperaturze) niż fazy bloków PA12. Ruchy translacyjne i konformacyjne łańcuchów PBT zostają więc ograniczone wcześniej niż ruchy łańcuchów PA12, co utrudnia mieszalność tych bloków. Zatem obszar amorficzny układu bloków sztywnych PBT i PA12 natychmiast po schłodzeniu jest układem niejednorodnym i metastabilnym. Ponieważ bloki PBT i PA12 spełniają kryterium rozpuszczalności ($\Delta\delta^2 \leq 1$ MPa), to pod wpływem wygrzewania lub kondycjonowania czasowego mogą tworzyć roztwór rzeczywisty. Powstaje wtedy jednorodna amorficzna faza bloków PBT/PA12. Wynikające z niejednorodności układu (dwie fazy) procesy cieplne nakładają się na siebie. Przypuszczamy, że obserwowany po kondycjonowaniu pojedynczy pik jest związany z energią potrzebną do rozproszenia skupisk materii (agregatów) utworzonych z niektórych fragmentów makrocząsteczek znajdujących się w amorficznej fazie bloków sztywnych. Agregaty te są prawdopodobnie w stanie skupienia między fazą amorficzną a krystaliczną, można więc przyjąć, że są to agregaty mezomorficzne. O tym, że nie są to małe formacje krystaliczne świadczy ich nieduża trwałość cieplna (energia rozpraszania tych skupisk wynosi $\Delta H_{max} \approx 5$ J/g) oraz niska w stosunku do temperatury topnienia krystalitów temperatura ich zaniku $T_{m2}^* \sim 60$ °C (temperatura, w której zachodzi proces nazywany dalej „pseudotopnieniem”). Temperatura „pseudotopnienia” odpowiada rozpadowi agregatów, co oznacza, że skupione w nich fragmenty makrocząsteczek ulegają rozproszeniu [14, 15].

Można sądzić, że tworzenie się agregatów mezomorficznych ułatwia powstanie roztworu rzeczywistego z tych fragmentów makrocząsteczek, które nie biorą udziału w tworzeniu opisanych skupisk oraz w kształtowaniu się fazy miękkiej i twardej. Zatem ułatwione jest powstawanie jednorodnej fazy amorficznej PBT/PA12 o tylko jednej temperaturze zeszklenia [14] (zjawisko podobne do wytrącania się kryształów soli z metastabilnego roztworu przesyconego).

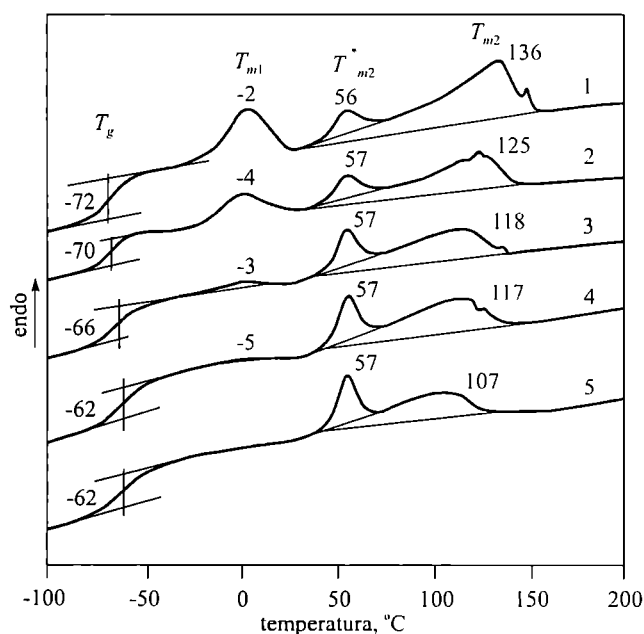
Występujące podczas chłodzenia wielu przebadanych próbek małe piki wyznaczające temperaturę agregacji (T_{c2}^*) (rys. 3) są dodatkowym potwierdzeniem tworzenia się agregatów mezomorficznych (parakrystalicznych).

Temperatura agregacji wynosi tu 34 °C (307 K) i dobrze koresponduje z temperaturą „pseudotopnienia” agregatów 45 °C (318 K) $< T_{m2}^* < 70$ °C (343 K) [T_{c2}^*/T_{m2}^* (liczone w K) $\approx 0,9$].



Rys. 3. Termogramy DSC podczas chłodzenia terpolimeru $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ (stosunek molowy PTMO/PA12 = 2); T_{c2} — główna temperatura krystalizacji

Fig. 3. DSC thermograms during $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ terpolymer cooling (molar ratio PTMO/PA12 = 2). T_{c2} — main crystallization temperature



Rys. 4. Termogramy DSC podczas pierwszego ogrzewania terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ o zmiennym stopniu polimerizacji PBT i stałym ciężarze cząsteczkowym bloków (PA12 = 2250 g/mol, PTMO 1000 g/mol) oraz stosunku molowym PTMO/PA12 = 3; T_{m1} — temperatura topnienia fazy bloków PTMO [15]); DP_{PBT} : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3,5, 4 — 4,5, 5 — 5,5

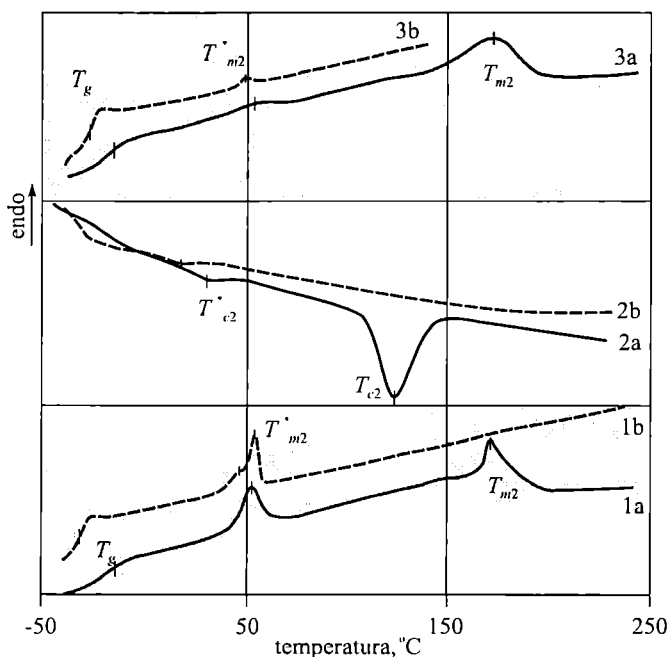
Fig. 4. DSC thermograms during the first annealing of $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ terpolymers of changing polymerization degree of PBT (DP_{PBT}) and constant molecular weights of the blocks (PA12 = 2250 g/mol and PTMO = 1000 g/mol and molar ratio PTMO/PA12 = 3). T_{m1} — temperature of PTMO blocks phase melting [15]). DP_{PBT} : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3.5, 4 — 4.5, 5 — 5.5

Na podstawie analizy termogramów DSC przedstawionych na rys. 4 i w publikacjach [15, 23] stwierdziliśmy, że w miarę zmniejszania się piku topnienia krystalicznej fazy twardej (T_{m2}) coraz wyraźniejsze stają się piki związane z temperaturą T_{m2}^* .

Zjawisko to potwierdza fakt, że wraz z pogarszającą się segregacją fazy twardej zwiększa się w układzie I udział struktur pośrednich — agregatów mezomorficznych.

W pracy [14] przedstawiliśmy badania metodą DMTA i DSC układu I. Stwierdziliśmy tam, że na krzywych $E'' = f(T)$ występuje nagle zmniejszenie się modułu stratności w punkcie wyznaczającym na termogramie DSC temperaturę „pseudotopnienia” lub zeszklenia fazy bloków twardych. Ponieważ jest to zmniejszenie się wartości E'' , a nie jego maksimum, to zarejestrowane przejście relaksacyjne stanowi najprawdopodobniej proces rozpraszania agregatów.

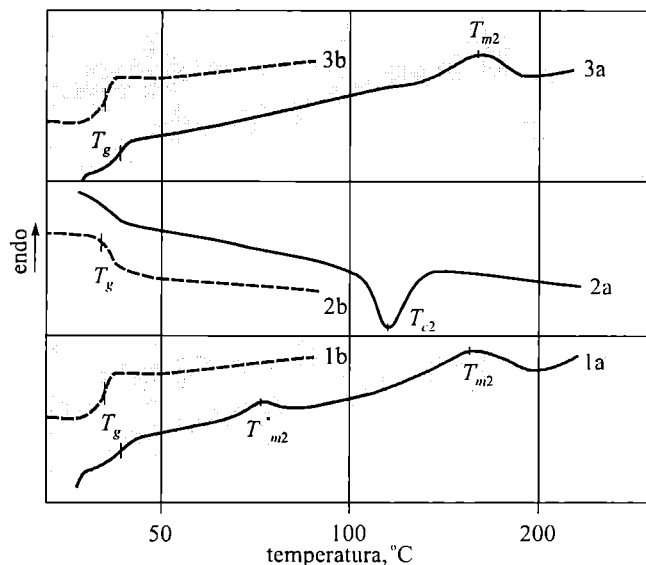
Z termogramu układu IIa widać, że zarówno w tym elastomerze, jak i w jego giętkim bloku [wzór (I)] pik odpowiadający stabilizacji struktury pojawia się natychmiast po schłodzeniu próbki (rys. 5) [24]. Entalpia tej pojawiającej się natychmiast przemiany wynosi $\Delta H^* = 1,7$ J/g, co stanowi ok. 33% maksymalnej wartości entalpii stabilizacji struktury elastomeru długo kondycjonowanego.



Rys. 5. Termogramy DSC kopolimeru $-[PBT-b-(DFA-HMDA-DFA)]_n-$ (a) i giętkiego bloku o wzorze (I) (b) podczas pierwszego (krzywe 1) i drugiego (krzywe 3) ogrzewania oraz chłodzenia (krzywe 2)

Fig. 5. DSC thermograms of $-[PBT-b-(DFA-HMDA-DFA)]_n-$ copolymer (a) and flexible block of formula (I) (b) during the first (curves 1) and second annealing (curves 3) as well as cooling (curves 2)

W szybko ochłodzonym giętkim bloku układu IIa [wzór (II)] oraz w tym kopolimerze w trakcie natychmiastowego drugiego ogrzewania średnotemperaturo-



Rys. 6. Termogramy DSC kopolimeru $-[PBT-b-(DFA-PIP-DFA)]_n-$ (a) i giętkiego bloku o wzorze (II) (b) podczas pierwszego (krzywe 1) i drugiego (krzywe 3) ogrzewania oraz chłodzenia (krzywe 2)

Fig. 6. DSC thermograms of $-[PBT-b-(DFA-PIP-DFA)]_n-$ copolymer (a) and flexible block of formula (II) (b) during the first (curves 1) and second annealing (curves 3) as well as cooling (curves 2)

wa przemiana endotermiczna nie występuje (rys. 6). Wynika z tego, że w układach II przemiana stabilizacji struktury ma ścisły związek ze zdolnością do tworzenia przez amidowe bloki giętkie wiązań wodorowych, tak jak ma to miejsce w układzie IIa. Wiązania te mogą tworzyć się między ugrupowaniami amidowymi bloków giętkich, bloków giętkich i sztywnych lub między ugrupowaniami amidowymi bloków giętkich i sztywnych a ugrupowaniami estrowymi bloków sztywnych.

WNIOSKI

Analiza termiczna terpolimeru $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ dowodzi, że podczas kondycjonowania lub wygrzewania wielofazowa struktura elastomerów multiblokowych stabilizuje się. Obszar amorficzny, pochodzący od bloków sztywnych PBT i PA12, ulega ujednorodnieniu z jednoczesnym powstaniem elementów strukturalnych (agregatów) o temperaturze „pseudotopnienia” znacznie niższej od temperatury topnienia krystalicznej fazy twardej. Obserwowany po kondycjonowaniu w średnim zakresie temperaturowym pomiaru (40–80 °C) endotermiczny proces cieplny wiąże się z energią potrzebną do rozproszenia agregatów utworzonych z fragmentów makrocząstek znajdujących się w amorficznej fazie bloków sztywnych. Agregaty te, będące elementami struktury nadcząsteczkowej, są prawdopodobnie formą pośrednią między stanem amorficznym a krystalicznym (agregaty mezomorficzne). Zatem słuszna wydaje się teza, że tworzenie agre-

gatów mezomorficznych ułatwia ujednorodnienie się amorficznej fazy bloków sztywnych.

Stwierdzono, że w skład agregatów mezomorficznych w multiblokowych elastomerach mogą wchodzić ugrupowania chemiczne bloków giętkich zawierające atomy wodoru (charakteryzujące się dużą energią kohezji) i/lub skupiska takich ugrupowań zdolne do tworzenia wiązań wodorowych. W fazie amorficznej tych elastomerów pojawiają się agregaty odnawiające się natychmiast po zestaleniu stopionego polimeru. Zatem przypuszcza się, że za utworzenie i stabilizację tych agregatów mezomorficznych mogą odpowiadać (oprócz sił dyspersyjnych) wiązania wodorowe. Ponadto zaobserwowano, że jeżeli giętki blok multiblokowych TPE ma zdolność do tworzenia takich wiązań, to średniotemperaturowa przemiana endotermiczna pojawia się natychmiast po schłodzeniu elastomeru.

Stwierdzono, że agregaty mezomorficzne stanowią dodatkowe węzły przestrzennej sieci elastomeru poprawiające jego właściwości sprężyste i wysokoelastyczne, lecz tylko w przypadku bloków o określonym składzie i ciężarze cząsteczkowym [20, 25, 26—28]. W praktyce oznacza to poprawę zdolności do powrotu elastomeru do postaci pierwotnej po odkształceniu.

Prace badawcze zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego nr 7 T09B 004 21.

LITERATURA

1. Meier D. J.: „Block Copolymers — Morphological and Physical Properties”, *NATO ASI Ser. E* 1985, **89**, str. 173—194.
2. Bhowmick A. K., Stephens H. L.: „Handbook of Elastomers”, wyd. II, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 2001.
3. Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” w „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), CRC Press, Nowy Jork 1996, t. 11, str. 8343—8353.
4. Holden G., Legge N. R., Schoeder H. E.: „Thermoplastic Elastomers”, Hanser Publ., Monachium 1996.
5. Rosłaniec Z.: „Układy polimerowe o właściwościach termoplastycznych”, Wyd. Politechniki Szczecińskiej 1993, nr 503, str. 1—182.
6. Xie M., Camberlin Y.: *Macromol. Chem.* 1986, **187**, 383.
7. Bates F. S., Fredrickson G. H.: *Physic Today* luty 1999, 32.
8. Folkes M. J.: „Processing, Structure and Properties of Block Copolymers”, Elsevier Appl. Sci. Pub., Londyn 1985.
9. Ukielski R., Piątek M.: *Polimery* 2003, **48**, nr 10.
10. Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.
11. Castles J. L., Vallance M. A., Mc Kenna J. M., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1985, **23**, 2119.
12. Stevenson J. C., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1988, **21**, 309.
13. Vallance M. A., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1984, **17**, 1208.
14. Ukielski R.: *Polymer* 2000, **41**, 1893.
15. Ukielski R.: „Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-*b*-etero-*b*-amidy): synteza, struktura, właściwości”, Wyd. Politechniki Szczecińskiej 2000, nr 556, str. 1—140.
16. Van Krevelen D. W.: „Properties of Polymers, their Estimation and Correlation with Chemical Structure”, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam 1996.
17. Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 2000, **4**, 80.
18. Kozłowska A., Słonecki J.: *Elastomery* 1998, **2**, 3.
19. Kozłowska A., Słonecki J.: *Polimery* 1998, **43**, 188.
20. Ukielski R.: *Polimery* 1995, **40**, 160.
21. Ukielski R.: *Polimery* 1996, **41**, 286.
22. Pawlaczyk K., Ukielski R.: *Polimery* 1997, **42**, 680.
23. Ukielski R., Pietkiewicz D.: *J. Macromol. Sci., Phys.* 1998, **B37**, 255.
24. Kozłowska A.: *Polimery* 2002, **47**, 649.
25. Ukielski R.: „New Multiblock Terpoly(ester-etheramide) with Various Chemically Constitutive Amide Blocks” w „Block Copolymers: Properties Processing and Applications” (red. Balta Celleja F. J., Rosłaniec Z.), Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 2000, str. 65—91.
26. Ukielski R., Lembicz F., Majszczyk J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1999, **271**, 53.
27. Ukielski R.: *Polimery* 2001, **46**, 149.
28. Ukielski R.: *Polimery* 2002, **47**, 404.

Otrzymano 9 XII 2002 r.