

RYSZARD UKIELSKI

Politechnika Szczecińska
Instytut Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Wpływ długości bloków poliamidowego i poliestrowego na strukturę oraz właściwości trójblokowych terpolimerów poli[(tereftalan tetrametylenu)-*blok*-(oksytetrametylen)-*blok*-(ε-kaprolaktam)]

THE EFFECT OF POLYAMIDE AND POLYETHER BLOCK LENGTH ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY[(TETRAMETHYLENE TEREPHTHALATE)-*blok*-(OXYTETRAMETHYLENE)-*blok*-(ε-CAPROLAKTAM)] ELASTOMER

Summary — Title ternary multiblock terpolymers $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ constituting polymer systems in which one of the three blocks (PBT) does not dissolve in the PA6 block phase (hard phase) and, depending on its molecular weight, does not dissolve at all or only slightly in the PTMO block phase (soft phase) have been obtained. DSC and DMTA were applied to investigate the effect of PA6 and PBT block size on the structure, phase separation and thermal properties of such products. Separation degrees of soft, hard and intermediate phases have been calculated. Terpolymers were compared with the previously described by the author [4] $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n$ elastomers, where the rigid PBT block with appropriately chosen molecular weight dissolves in the hard PA12 phase blocks and partly dissolves in the soft phase, imparting typical properties of thermoplastic elastomers. Presence of an additional rigid block non-soluble or weakly soluble in the other blocks (*e.g.* in the $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ terpolymers) results in engineering plastics possessing features of reinforcing polymers.

Key words: terpoly(ester-*b*-ether-*b*-amides), multiblock terpolymers, phase structure, mutual solubility of soft and hard blocks, application properties.

Termoplastyczne elastomery multiblokowe (TEM) są niejednorodnymi układami o płynnej płaszczyźnie rozdziału. Aby kopolimer blokowy był dobrym elastotermoplastem musi spełnić kilka nierozłącznych wymogów [1–5], a więc musi charakteryzować się:

— ściśle określonymi różnicami w budowie chemicznej bloków, mianowicie takimi by spełniony był termodynamiczny warunek rozdziału faz oraz by temperaturowe widmo modułu Younga miało szerokie „plateau” elastyczności;

— odpowiednim składem fazowym układu, zależnym od rodzaju bloków i ich wymiarów, odpowiedzialnym za wysokoelastyczne cechy kopolimeru;

— odpowiednim rozproszeniem faz (mikroseparacją);

— właściwą gęstością połączeń międzyfazowych odpowiedzialną za stabilizację nanostruktury.

Spełnienie tego zespołu właściwości wymaga, aby makrocząsteczka blokowego elastomeru składała się z bloków giętkich i sztywnych [1–8], które zasadniczo

różnią się między sobą cechami fizycznymi i chemicznymi. Bloki giętkie są zdolne do utworzenia matrycy ciągłej; najczęściej jest to faza miękka. Bloki sztywne, na skutek agregacji, tworzą domeny stanowiące fazę twardą, z reguły rozproszoną w matrycy. Podział fazowy w kopolimerach multiblokowych jest ograniczony w przedziale od wymiarów bloku do wymiarów makrocząsteczki (wymiar koloidalny 10–500 nm), co wynika z połączenia ze sobą wiązaniami chemicznymi nierozpuszczalnych wzajemnie składników blokowych. Te wiązania uniemożliwiają całkowitą fizyczną separację, taką jaka ma miejsce w mieszaninie. Stąd też, zaczerpnięty ze struktury koloidów micelarnych, pogląd o płynnej płaszczyźnie rozdziału. Wyjątkowość takiego heterofazowego systemu polega na tym, że struktura rozproszonych domen jest termodynamicznie stabilna w stanie rozproszenia. TEM są zatem układami mikrofazowymi, w których domeny stanowią węzły przestrzennej sieci polimeru odpowiedzialne za właściwości elastyczne materiału.

Pomysł uzyskania nowej grupy elastomerów zrodził się pod wpływem znanych metod stabilizacji mieszanin polimerowych [9]. Układy polimerów o ograniczonej mieszalności w stanie stopionym wykazują silną tendencję do separacji fazowej, są zatem wrażliwe na kolejne etapy przetwarzania. Problemu tego zwanego „zjawiskiem odmieszania” nie udało się całkowicie rozwiązać.

Przyjmuje się, że istnieją cztery główne techniczne metody kompatybilizacji mieszanin [8], mianowicie w wyniku wprowadzenia następujących dodatków:

— składnika rozpuszczalnego w każdej z faz (w ilości 2%),

— trzeciego polimeru (do 30%),

— dużych ilości kopolimerów blokowych (układy „core-shell”),

— na drodze tworzenia międzyfazowych połączeń chemicznych.

Pierwsze trzy metody kompatybilizacji nasunęły pomysł wprowadzenia do łańcucha kopolimera (etero-*b*-amid) trzeciego bloku, częściowo rozpuszczalnego w fazie miękkiej. Przyjęto, że może on stworzyć stabilizującą warstwę wokół domeny i będzie działał podobnie jak peptyzator w procesie rozpuszczania koloidowego. Praca stanowiąca przedmiot niniejszego artykułu ma na celu:

— otrzymanie z łatwo dostępnych surowców nowego typu elastomerów multiblokowych charakteryzujących się dobrymi właściwościami mechanicznymi (m.in. wysokim poziomem elastyczności);

— poszerzenie wiedzy na temat terpolimerów multiblokowych o właściwościach elastotermoplastycznych, ze szczególnym uwzględnieniem korelacji między ich budową chemiczną a nanostrukturą fazową.

Cele pracy zrealizowano podejmując próby otrzymania i oceny dotychczas mało poznanych multiblokowych terpoli(estro-*b*-etero-*b*-amidów) — TPEEA [10—17]. Do badań wytypowaliśmy terpolimery: poli[(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(oksytetrametylen)-*blok*-(ε-kaprolaktam)] oznaczone symbolem -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA6)_n. Są to elastomery stanowiące układ polimerowy zbudowany z trzech składników, podobnie jak opisane w [3, 4] terpolimery -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n. Odmienność tych układów polega na różnicy w wartościach parametrów rozpuszczalności Hildebranda składnika (bloku) oligoamidowego. Zatem pytanie na które chcemy sobie odpowiedzieć brzmi: jaka jest różnica między układem trójskładnikowym -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n, w którym jeden ze składników jest przynajmniej częściowo rozpuszczalny w obu pozostałych [4], a układem -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA6)_n o składnikach, praktycznie biorąc, nierozpuszczających się w sobie?

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Metody badań

Do pomiarów wykonywanych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) stosowano urządzenie

„Perkin-Elmer” (DSC-2); szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła 10°C/min w zakresie temperatury od -120°C do temperatury o 50°C wyższej od temperatury topnienia fazy krystalicznej badanego TPEEA. Stosowano procedurę grzanie — chłodzenie — grzanie, analizując próbki o jednakowej historii termicznej.

Dynamiczną mechaniczną analizę termiczną (DMTA) prowadzono za pomocą aparatu „Viscoelastometr Rheovibron” model DDV-II-c (częstotliwość 35 Hz, przedział temperatury od -100°C do temperatury topnienia próbki, szybkość ogrzewania 10°C/min).

Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu, w tym również odkształcenia trwałego i histerezy naprężenie-odkształcenie, wykorzystywano maszynę wytrzymałościową „Instron TMM”. Pomiar naprężenia przy rozciąganiu (σ_r), wydłużenia przy zerwaniu (ϵ) i naprężenia na granicy plastyczności (σ_{pl}) prowadzono stosując szybkość wydłużenia 200 mm/min, a w pomiarach odkształcenia trwałego (Δl_{100}) i pętli histerezy szybkość odkształcania wynosiła 100 mm/min.

Pomiary twardości (H) w skali A i D Shore’a wykonywano aparatem firmy Zwick, typ 3100, wg DIN 5305, ISO 868, PN-80/C-04238.

Za wartość pęcznienia (p) przyjmowano względny procentowy przyrost masy próbki przebywającej w rozpuszczalniku w ciągu 72 h w temp. 20°C (PN-73/C-89067).

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) mierzono plastometrem „CEAST”, typ 6814, wg ASTM-D 1238-57-T.

Temperaturę „mięknienia” tzw. metodą optyczną mierzono na stoliku grzewczym mikroskopu Boethiusa typ HMK w warunkach szybkości ogrzewania 3°C/min. Za początkową temperaturę „mięknienia” (T_m^p) uznaje się tu rozmycie ostrości brzegów próbki, a za temperaturę końcową (T_m^k) — uzyskanie przez próbkę kształtu kropli.

Graniczną liczbę lepkościową (GLL) oznaczano w lepkościomierzu Ubbelohde’a [temp. 30°C, roztwór TPEEA w mieszaninie fenol:trichloroetylen 1:1 (masowo)] na podstawie pomiaru lepkości roztworu w jednym punkcie; posługiwano się przy tym równaniem Salomona-Ciuty: $GLL = 2\sqrt{\eta_{wl}} - \lg \eta_{wzgl} / c$.

Stężenie grup karboksylowych $COOH$ oznaczano miareczkując roztwory TPEEA w gorącym alkoholu benzylovym 0,2 N roztworem NaOH w metanolu, wobec fenoloftaleiny.

Otrzymywanie próbek do badań

Próbki folii do badań dynamicznych właściwości mechanicznych formowano metodą prasowania w temperaturze o ok. 25°C wyższej od temperatury mięknienia danego TPEEA zmierzonej metodą optyczną; ciśnienie prasowania wynosiło 25 MPa. Następnie próbkę przetrzymywano w zamkniętej formie w temperaturze prasowania w ciągu ok. 3 min, po czym schładzano ją

z szybkością ok. 15°C/min. Uzyskane w ten sposób próbki miały kształt krążka średnicy 80 mm i grubości 0,5 mm.

Próbki do oznaczania twardości i badań wytrzymałościowych przy rozciąganiu oraz do oceny odkształcenia trwałego i histerezy naprężenie-odkształcenie otrzymywano metodą wtryskiwania w temperaturze wyższej

więc terpolimery $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ ze względu na wzajemną rozpuszczalność bloków, a więc i swoją budową fazową, są przeciwieństwem elastomerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ opisanych w [3, 17—19].

Koncepcja niniejszej pracy zakłada otrzymanie i ocenę trzech przedstawionych w tabeli 1 serii polimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$.

Tabela 1. Skład badanych terpolimerów poli(estro-*b*-etero-*b*-amidowych)^{*)}
T a b l e 1. Composition of investigated poly(ester-*b*-ether-*b*-amide) terpolymers

| Nr próbki | M_{PTMO} g/mol | M_{PA6} g/mol | DP_{PBT} | m_{PTMO} mol | m_{PA6} , mol | m_{DMT} , mol | m_{GB} , mol | w_{PTMO} | w_{PBT} | w_{PA6} | seria |
|-----------|---------------------|--------------------|------------|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------|-----------|-----------|----------|
| 1 | 1000 | 2000 | 0,25 | 2 | 1 | 1,25 | 3 | 0,47 | 0,05 | 0,47 | I |
| 2 | 1000 | 2000 | 4,00 | 2 | 1 | 5 | 9 | 0,40 | 0,20 | 0,40 | I |
| 3 | 1000 | 2000 | 7,00 | 2 | 1 | 8 | 15 | 0,35 | 0,29 | 0,35 | I |
| 4 | 1000 | 2000 | 9,00 | 2 | 1 | 10 | 19 | 0,33 | 0,35 | 0,33 | I |
| 5 | 1000 | 1500 | ok. 5 | — | — | — | — | 0,4 | 0,4 | 0,2 | II (III) |
| 6 | 1000 | 2000 | ok. 5 | — | — | — | — | 0,4 | 0,4 | 0,2 | II |
| 7 | 1000 | 2500 | ok. 5 | — | — | — | — | 0,4 | 0,4 | 0,2 | II |
| 8 | 1000 | 3000 | ok. 5 | — | — | — | — | 0,4 | 0,4 | 0,2 | II |
| 9 | 1000 | 1500 | ok. 5 | — | — | — | — | 0,45 | 0,45 | 0,1 | III |
| 10 | 1000 | 1500 | ok. 5 | — | — | — | — | 0,425 | 0,425 | 0,15 | III |
| 11 | — | 2000 | 18 | — | — | — | — | — | 0,666 | 0,333 | |

^{*)} M_{PTMO} , M_{PA6} — ciężary cząsteczkowe bloków, odpowiednio, PTMO i PA6;

DP_{PBT} — stopień polimeryzacji bloku PBT;

m_{PTMO} , m_{PA6} , m_{DMT} , m_{GB} — wyjściowe udziały molowe odpowiednich składników w syntezie terpolimeru

(DMT = tereftalan dimetylowy, GB = 1,4-butanodiol);

w_{PTMO} , w_{PBT} , w_{PA6} — udziały masowe odpowiednich bloków w terpolimerze.

o 5—10°C od temperatury mięknięcia polimeru. Otrzymywano krążki średnicy 50 mm i grubości 6 mm oraz wioselka, których długość robocza wynosiła 50 mm a przekrój 12 mm².

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka badanych terpolimerów

Trój etapowa synteza terpoli(estro-*b*-etero-*b*-amidów) została dokładnie opisana przez autora w [3, 10—13, 16]. Otrzymywanie terpolimerów z blokiem amidowym PA6 nastęrcza jednak wiele trudności natury technicznej. Główną z nich było zatykanie ε-kaprolaktamem przewodów odprowadzających 1,4-butanodiol w początkowej fazie polikondensacji. Zatykający przewody kaprolaktam powstaje w wyniku odtwarzania się równowagi ε-kaprolaktam ⇌ oligokaprolaktam w warunkach procesu estryfikacji oligoeterodiolem oligokaproamidu z dwiema końcowymi grupami karboksylowymi (etap II syntezy TPEEA) [11].

Jak już stwierdzono i udokumentowano w [3, 16], terpolimer zbudowany z bloków PA6, PTMO i PBT jest układem, w którym tylko PBT może częściowo rozpuszczać się w PTMO, natomiast pozostałe bloki są w sobie prawie nierozpuszczalne. Stanowi on zatem układ niekompatybilny termodynamicznie, w którym należy spodziewać się dobrego rozgraniczenia faz PA6/PBT i PA6/PTMO oraz nieco gorszego PBT/PTMO [3, 4]. Tak

W I serii zmieniano więc stopień polimeryzacji bloku PBT, w II — ciężar cząsteczkowy bloku PA6, a w III — udział masowy bloku PA6; blok PTMO₁₀₀₀ był taki sam we wszystkich próbkach. W serii I ciężar cząsteczkowy bloku PA6 wynosił 2000 g/mol, a zmienny był skład terpolimeru i stopień polimeryzacji bloku DP_{PBT} (0,25; 4; 7 lub 9). Seria II charakteryzowała się stałym udziałem masowym wszystkich bloków (PTMO/PBT/PA6 = 0,4/0,4/0,2) i zmiennym ciężarem cząsteczkowym bloku PA6 (1500, 2000, 2500 lub 3000 g/mol). Serię III cechuje zmienna zawartość bloku PA6 (o stałym ciężarze cząsteczkowym 1500) w przedziale 10—20% mas. Dodatkowo, w celach porównawczych, otrzymano blokowy kopolimer estrowo-amidowy PBT-*b*-PA6 (próbka 11).

Właściwości cieplne

Ocenę separacji fazowej w terpolimerach $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ o zmieniającej się długości bloków PBT oraz PA6 i składach podanych w tabeli 1 rozpoczęto od dokładnej analizy ich właściwości cieplnych. Wyniki badań metodą DSC próbek wszystkich serii pomiarowych pokazują rys. 1 i 2 oraz tabela 2. Określano więc wartości temperatury zeszklenia (T_g), zmianę ciepła właściwego (ΔC_p), temperaturę krystalizacji (T_c), zmianę entalpii krystalizacji (ΔH_c) i entalpii topnienia (ΔH_m) oraz temperaturę mięknięcia (T_m) regionu nisko- i wysokotemperaturowego tych elastomerów. Metoda DMTA pozwala na przyporządkowanie lepkościowych efektów relaksa-

T a b e l a 2. Wyniki badań metodą DSC terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ ^{*)}T a b l e 2. DSC results for $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ terpolymers

| Nr próbki wg tabeli 1 | T_{g1} °C | ΔC_{p1} J/(g·°C) | T_{c1} °C | ΔH_{c1} J/g | T_{m1} °C | ΔH_{m1} J/g | T'_{m2} , T_{g2} , °C | ΔH_2 J/g | T_{c2}^* °C | T_{c2} °C | ΔH_{c2}^* J/g | ΔH_{c2} J/g | T_{m2}^* °C | T_{m2} °C | ΔH_{m2}^* J/g | ΔH_{m2} J/g |
|-----------------------|----------------|-----------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|------------------------------|---------------------|------------------|----------------|--------------------------|------------------------|------------------|----------------|--------------------------|------------------------|
| 1 | -72,5 | 0,259 | -30 | 9,1 | 4 | 16,7 | 46 | 3,4 | — | 113 | — | 6,6 | — | 205 | 0 | 25,4 |
| 2 | -70 | 0,228 | -30 | 2,3 | 2 | 12,9 | 45 | 2,0 | — | 116 | — | 19,1 | 133 | 205 | 4,8 | 23,1 |
| 3 | -71 | 0,205 | -40 | 2,7 | -5 | 4,7 | 49 | 1,9 | 146 | 136 | 13,4 | 20,4 | 176 | 202 | 11,6 | 22,7 |
| 4 | -69 | 0,132 | -36 | 0,7 | -15 | 2,2 | 48 | 2,6 | 163 | 136 | 20,8 | 22,7 | 196 | 205 | 26,8 | 22,5 |
| 5 | -66 | 0,309 | — | — | — | — | 43, 56 | 1,8 | 154 | 130 | 22,8 | 10,5 | 198 | 208 | 23,8 | 14,8 |
| 6 | -67 | 0,291 | — | — | -6 | 0,4 | 57 | 2,1 | 157 | 133 | 23,3 | 12,1 | 195 | 202 | 26,0 | 15,7 |
| 7 | -65 | 0,286 | — | — | -9 | 0,4 | 54 | 2,4 | 158 | 137 | 24,2 | 12,5 | 196 | 204 | 30,9 | 14,3 |
| 8 | -65 | 0,291 | — | — | -11 | 0,4 | 51 | 2,7 | 160 | 141 | 26,8 | 13,8 | 197 | 206 | 35,2 | 14,1 |
| 9 | -66 | 0,342 | — | — | — | — | 42, 56 | 1,7 | 155 | 129 | 23,4 | 9,8 | 196 | 207 | 28,1 | 13,9 |
| 10 | -66 | 0,303 | — | — | — | — | 42, 56 | 1,9 | 155 | 130 | 24,5 | 11,1 | 196 | 206 | 25,9 | 15,0 |

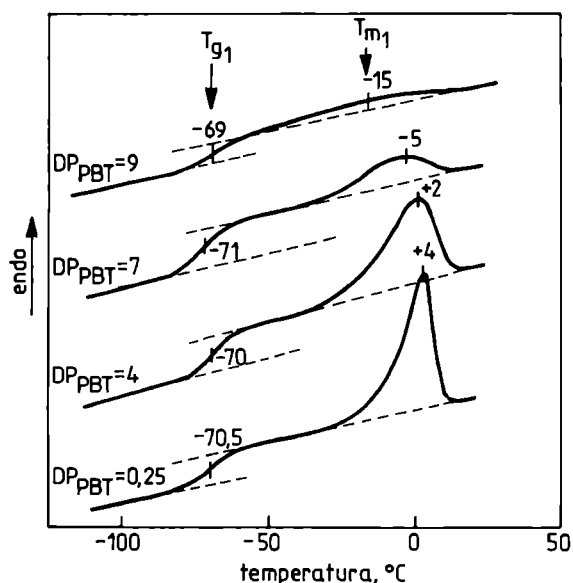
^{*)} T_{g1} , T_{c1} , T_{m1} — odpowiednio, wartości temperatury zeszczenia, krystalizacji i topnienia TPEEA występujące w niskotemperaturowym zakresie pomiaru;

ΔC_{p1} — zmiana ciepła właściwego w T_{g1} ; ΔH_{c1} — ciepło krystalizacji w T_{c1} ; ΔH_{m1} — ciepło topnienia w T_{m1} ;

T_{g2} , T_{c2} , T_{c2}^* , T'_{m2} , T_{m2} , T_{m2}^* — odpowiednio wartości temperatury zeszczenia i krystalizacji TPEEA występujące w wysokotemperaturowym zakresie pomiaru;

ΔH_{c2} , ΔH_{c2}^* — ciepło krystalizacji, odpowiednio, w T_{c2} , T_{c2}^* ; ΔH_2 — ciepło topnienia w T'_{m2} ; ΔH_{m2} — ciepło topnienia w T_{m2} .

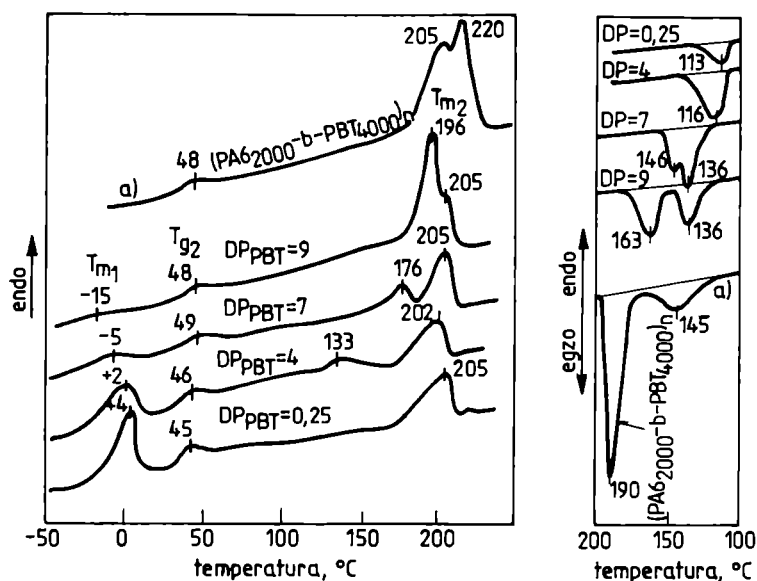
Gwiazdka oznacza wartości dotyczące obszarów złożonych z bloków PBT, symbole bez gwiazdki w obszarze wysokotemperaturowym odnoszą się do obszarów złożonych z bloków PA6.



Rys. 1. Krzywe DSC (niskotemperaturowy zakres pomiaru) terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ o zmiennych wartościach DP_{PBT} oraz stałych ciężarach cząsteczkowych PA6 = 2000 g/mol i PTMO = 1000 g/mol, poddanych procesowi ogrzewania (próbki 1—4 w tabeli 1)

Fig. 1. DSC thermograms (low temperature range) of $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ terpolymers with variable values of DP_{PBT} and constant molecular weights: PA6 = 2000 g/mol and PTMO = 1000 g/mol subjected to heating (samples 1—4 acc. to Table 1)

cyjnych: na poziomie cząsteczkowym różnym sekwencjom i grupom makrocząsteczki, natomiast na poziomie nadcząsteczkowym różnym częściom struktury. Przyj-



Rys. 2. Krzywe DSC (wysokotemperaturowy zakres pomiaru) terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ o składzie jak na rys. 1, poddanych procesowi ogrzewania i chłodzenia; krzywe (a) odpowiadają próbce 11 w tabeli 1

Fig. 2. DSC thermograms (high temperature range) of $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ terpolymers with composition as in Fig. 1, subjected to heating and cooling; curve (a) corresponds to sample 11 in Table 1

muje się, ale jest to jedynie wysoce prawdopodobna hipoteza, że moduł zachowawczy E' , moduł strat E'' i tangens kąta stratności $\tan \delta$ są miarami natężenia procesów relaksacyjnych.

Charakterystyczna dla terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n$ serii I jest stała i względnie niska wartość tem-

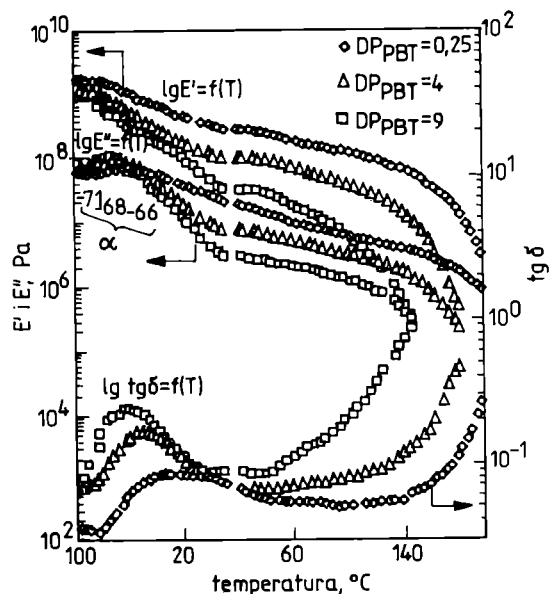
peratury zeszklenia T_{g1} , niezależna od stopnia polimeryzacji bloku PBT w przedziale $0,25 \leq DP_{PBT} \leq 9$ i od jego zawartości (rys. 1). Świadczy to o jednorodnej budowie fazy miękkiej, dobrym rozdziale fazy miękkiej od twardej oraz nieznacznym udziale bloków sztywnych w tej fazie.

Ciepło topnienia ΔH_{m1} w zakresie niskotemperaturowym maleje wraz ze wzrostem DP_{PBT} . Oznacza to obniżenie stopnia krystaliczności PTMO, a w powiązaniu ze wzrostem szerokości temperaturowego przedziału przejścia szklistego, świadczy o rozpuszczaniu się pewnej ilości bloków sztywnych w PTMO. Przypuszczenie, że jest to blok PBT wydaje się w pełni uzasadnione, ponieważ wraz ze zmniejszaniem się DP_{PBT} w terpolimerze zwiększa się stężenie krótkich sekwencji PBT zdolnych do mieszania się z PTMO. Zależność ta była już przedmiotem wcześniejszych rozważań [3, 4, 16, 17]. Dowodem nie wprost na częściowe rozpuszczanie się krótkich sekwencji PBT w fazie bloków PTMO jest stwierdzony [3, 16] brak rozpuszczalności w tej fazie bloków PA6.

Wartości ciepła topnienia i krystalizacji ΔH_{m2}^* oraz ΔH_{c2} i ΔH_{c2}^* jak również temperatury topnienia T_{m2}^* $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$, w wysokotemperaturowym zakresie pomiaru rosną wraz z DP_{PBT} (wzrost udziału PA6 + PBT). Charakterystyczną cechą tych terpolimerów jest występowanie w tym zakresie temperaturowym dwóch efektów endotermicznych związanych z topnieniem (dwa piki T_{m2}) i dwóch wartości T_{c2} w odniesieniu do próbek o $DP_{PBT} \geq 4$ (rys. 2, krzywe 2—4). Próbka 1 o $DP_{PBT} = 0,25$, charakteryzująca się małą zawartością krótkich sekwencji PBT, wykazuje tylko jeden główny efekt endotermiczny związany z topnieniem — występuje jedno maksimum wyznaczające $T_{m2} = 205^\circ\text{C}$. Zatem, maksimum to jest endotermą topnienia fazy krystalicznej PA6; występuje ono na wszystkich termogramach i odpowiada stałej wartości T_{m2} oraz prawie stałej powierzchni. Drugie maksimum ulega natomiast przesunięciu, a związana z nim temperatura rośnie wraz ze wzrostem udziału PBT. Jest to więc maksimum wyznaczające wartość T_m krystalicznej fazy PBT.

Kopoli(estro-amidy) typu $-(PBT-b-PA6)_n-$ charakteryzują się, niezależnie od udziału i ciężaru cząsteczkowego bloku PBT, dwoma maksimumami wyznaczającymi temperaturę topnienia. W [3] zostały pokazane endotermie DSC topnienia kopolimerów $-(PBT-b-PA6)_n-$ o zmiennym ciężarze cząsteczkowym bloku PBT. Kształt endoterm wskazuje na występowanie obok siebie dwóch faz krystalicznych oraz na nierozpuszczalność w sobie bloków PBT i PA6. Uwzględniając powyższe stwierdzenia można wywnioskować, że faza miękka w terpolimerach $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ jest zbudowana głównie z PTMO, a faza twarda prawdopodobnie składa się z dwóch różnych obszarów krystalicznych, w których dominuje bądź PA6, bądź PBT.

Krzywe $E'' = f(T)$ i tłumienia mechanicznego (rys. 3) mają maksima α — coraz wyższe i smuklejsze oraz prze-



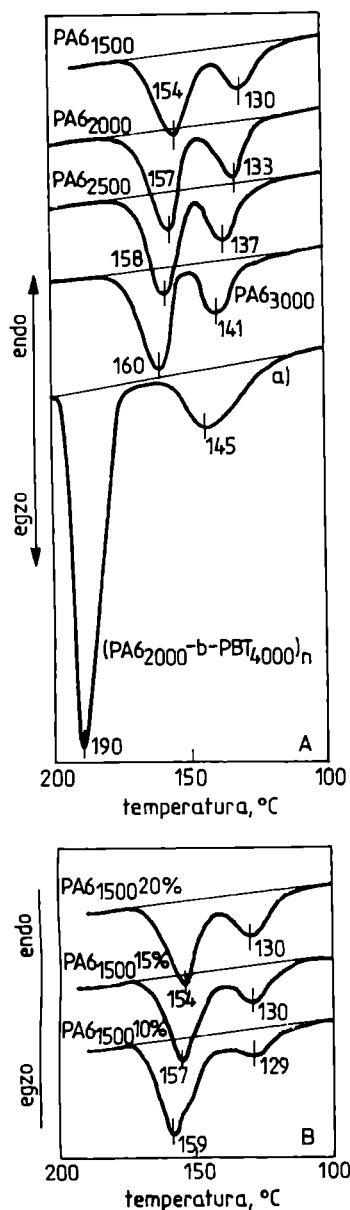
Rys. 3. Analiza DMTA terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ o zmiennym DP_{PBT} oraz stałych wartościach ciężarów cząsteczkowych PA6 = 2000 g/mol i PTMO = 1000 g/mol (próbki 1, 2 i 4 wg tabeli 1)

Fig. 3. DMTA thermograms of $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ terpolymers with variable values of DP_{PBT} and constant molecular weights: PA6 = 2000 g/mol and PTMO = 1000 g/mol (samples 1, 2 and 4 acc. to Table 1)

suwające się nieznacznie w kierunku niższej temperatury ze wzrostem DP_{PBT} — podobnie jak w elastomerach $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ [3, 4]. Maksima na krzywej próbki 1 o $DP_{PBT} = 0,25$ mają szerokie płaskie szczyty będące wynikiem nałożenia się procesu topnienia PTMO na relaksację związaną z zeszkleniem PTMO. Wraz z zanikiem fazy krystalicznej PTMO (wynikającym ze wzrostu udziału krótkich sekwencji PBT rozpuszczających się w PTMO) piki relaksacyjne są coraz węższe. Ich wysokość zależy od czystości fazy miękkiej, czyli od rozpuszczalności PBT w PTMO, a ta z kolei — od ciężaru cząsteczkowego PBT (DP_{PBT}).

Wyniki pomiarów metodą DSC serii II terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ o stałym udziale masowym składników oraz o stałej wartości M_{PTMO} i zmiennym ciężarze cząsteczkowym bloku PA6 (tabela 2, próbki 5—8) mało różnią się między sobą (można je ocenić jako pochodzące z tej samej populacji). Zatem ciężar cząsteczkowy bloku PA6 w przedziale od 1500 do 3000 g/mol wpływa tylko nieznacznie na właściwości termiczne terpolimerów o stosunku masowym bloków PTMO/PBT/PA6 = 4/2/2. Nie pokazujemy tu krzywych DSC z cyklu ogrzewania próbek tej serii, ponieważ są one bardzo podobne do siebie i do przebiegu krzywej DSC próbki o $DP_{PBT} = 9$ (krzywa 4 na rys. 2). Zamieszczono natomiast krzywe z cyklu chłodzenia (rys. 4) jako dowód na tworzenie się dwóch odrębnych

faz krystalicznych. Z rysunku 4 wynika, że pojawiające się w wyższej temperaturze piki związane z krystalizacją dotyczą krystalizacji fazy bloków PBT.



Rys. 4. Krzywe DSC (wysokotemperaturowy zakres pomiaru) terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ o zmiennym ciężarze cząsteczkowym PA6 i stałych udziałach masowych poszczególnych bloków [(A), próbki 5—8 wg tabeli 1] oraz o stałym ciężarze cząsteczkowym PA6 i zmiennym jego udziale [(B), próbki 5, 9 i 10 wg tabeli 1], poddanych procesowi chłodzenia; krzywa (a) na rys. 4A odpowiada próbce 11

Fig. 4. DSC thermograms (high temperature range) of $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ terpolymers with variable molecular weight of PA6 and constant mass content of individual blocks [(A), samples 5—8 acc. to Table 1] and constant molecular weight PA6 with its varying content [(B), samples 5, 9 and 10 acc. to Table 1], subjected to cooling; curve (a) corresponds to sample 11

Z wcześniejszych publikacji autora [3, 4, 16, 17] i powyższych jakościowych rozważań dotyczących terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ wynikają następujące wnioski:

- PBT w niewielkim stopniu rozpuszcza się w PTMO,
- PBT nie rozpuszcza się w PA6,
- PBT tworzy własną fazę krystaliczną obok fazy krystalicznej PA6.

Na tej podstawie uznałem, że do elastomerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ można zastosować procedurę stosowaną przeze mnie uprzednio do ilościowej oceny separacji w polimerach $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ [3, 4]. Jedy- na niezbędna zmiana w metodzie, to sposób obliczania udziału masowego bloku PBT w fazie pośredniej ($w_{fp,PBT}$). W przypadku elastomerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ od udziału PBT (w_{PBT}) należy dodatkowo odjąć wartość odpowiadającą stopniowi jego krystaliczności ($w_{c,PBT}$):

$$w_{fp,PBT} = w_{PBT} - (w_{x,PBT} + w_{c,PBT}) \quad (1)$$

gdzie: $w_{x,PBT}$ — masowy udział PBT rozpuszczonego w PTMO obliczony z równania Gordona—Taylora [3, 4].

Obliczone udziały i stopnie separacji zawiera tabela 3.

Rysunek 5 przedstawia stopnie rozdziału fazy pośredniej, miękkiej i twardej oraz udziały bloków PTMO, PBT i PA12 w fazie pośredniej w zależności od wartości DP_{PBT} .

Wszystkie zmienne pokazane na rys. 5 zostały zdefiniowane i scharakteryzowane przy okazji omawiania elastomerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ [4]. W terpolimerach $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ zmianie ulegają definicje stopnia rozdziału fazy bloku PBT (SR_{PBT}) i stopnia separacji fazy bloków sztywnych (SR_H). Przybierają one odpowiednio postać równań (2) i (3):

$$SR_{PBT} = (w_{c,PBT} + w_{x,PBT})/w_{PBT} \quad (2)$$

$$SR_H = (w_{c,PA6} + w_{c,PBT})/(w_{PA6} + w_{PBT}) \quad (3)$$

gdzie: $w_{c,PA6}$ — stopień krystalizacji PA6, w_{PA6} — masowy udział PA6 w terpolimerze.

Z przebiegu funkcji $w_{fp} = f(DP_{PBT})$ (rys. 5a—5c, linie pogrubione) wynika, że w terpolimerach $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ udział fazy pośredniej nieznacznie zwiększa się ze wzrostem DP_{PBT} . Rozdział bloków w fazie pośredniej (rys. 5b) jest odbiciem niedoskonałości separacji faz miękkiej i twardej. Ze zwiększaniem wartości DP_{PBT} udział bloków PTMO w fazie pośredniej (rys. 5c) rośnie, bloków PA6 maleje, a bloków PBT przechodzi przez maksimum. Odwrotnie, w fazach miękkiej i twardej, ze wzrostem DP_{PBT} stopień separacji bloków PTMO maleje, PA6 rośnie, a PBT przechodzi przez minimum (rys. 5d). Ze wzrostem DP_{PBT} zwiększa się również całkowity stopień separacji fazy bloków sztywnych (SR_w).

Oprócz wykresów fazowych, dane DSC terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ umożliwiły wykreślenie temperaturowego wykresu fazowego (rys. 6).

T a b e l a 3. Udziały masowe i stopnie separacji poszczególnych faz w TPEEA typu $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ (serie I i II wg tabeli 1)^{*)}
T a b e l e 3. Content by weight and separation degrees of individual phases in TPEEA of the $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ type (Series I and II according to Table 1)

| Nr próbki | $w_{n,POcor}$ | $w_{c,PO}$ | $w_{x,PBT}$ | $w_{c,PBT}$ | $w_{c,PA6}$ | $w_{fp,PO}$ | $w_{fp,PBT}$ | $w_{fp,PA6}$ | w_{fp} | SR_s | $SR_{s/T}$ | SR_H | W_{fc} | $w_{c,PBT} + w_{c,PA6}$ |
|-----------|---------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|----------|--------|------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | % mas./polim. | | | | | | | | | | % mas./ w_{POcor} | % mas./ /polim. | % mas./ $w_{PA} + w_{PBT}$ | % mas./ /polim. |
| 1 | 0,332 | 0,084 | 0,040 | 0,000 | 0,110 | 0,057 | 0,015 | 0,362 | 0,434 | 0,879 | 0,416 | 0,212 | 0,890 | 0,110 |
| 2 | 0,292 | 0,065 | 0,034 | 0,033 | 0,100 | 0,042 | 0,135 | 0,299 | 0,476 | 0,894 | 0,357 | 0,223 | 0,866 | 0,134 |
| 3 | 0,269 | 0,024 | 0,021 | 0,080 | 0,099 | 0,061 | 0,193 | 0,254 | 0,508 | 0,828 | 0,292 | 0,299 | 0,821 | 0,179 |
| 4 | 0,172 | 0,011 | 0,022 | 0,185 | 0,098 | 0,144 | 0,138 | 0,229 | 0,512 | 0,559 | 0,183 | 0,416 | 0,717 | 0,283 |
| 5 | 0,393 | 0,002 | 0,037 | 0,165 | 0,064 | 0,005 | 0,198 | 0,136 | 0,339 | 0,987 | 0,395 | 0,382 | 0,771 | 0,229 |
| 6 | 0,373 | 0,002 | 0,034 | 0,180 | 0,068 | 0,025 | 0,186 | 0,132 | 0,343 | 0,937 | 0,375 | 0,413 | 0,752 | 0,248 |
| 7 | 0,361 | 0,002 | 0,040 | 0,215 | 0,062 | 0,037 | 0,145 | 0,138 | 0,321 | 0,907 | 0,363 | 0,462 | 0,724 | 0,277 |
| 8 | 0,367 | 0,002 | 0,040 | 0,244 | 0,061 | 0,031 | 0,116 | 0,139 | 0,286 | 0,923 | 0,369 | 0,508 | 0,695 | 0,305 |
| 9 | 0,435 | 0,000 | 0,042 | 0,194 | 0,060 | 0,015 | 0,214 | 0,040 | 0,269 | 0,966 | 0,435 | 0,463 | 0,745 | 0,255 |
| 10 | 0,385 | 0,000 | 0,039 | 0,179 | 0,065 | 0,040 | 0,206 | 0,085 | 0,331 | 0,906 | 0,385 | 0,424 | 0,756 | 0,244 |

^{*)} $w_{n,POcor}$ — skorygowany udział masowy w terpolimerze amorficznych bloków giętkich PTMO tworzących fazę miękką: $w_{n,POcor} = (\Delta C_{p,azn} / \Delta C_{p,n}) / w_{POcor}$, gdzie w_{POcor} — skorygowany udział masowy bloków PTMO;

$w_{c,PO}$ — udział masowy w terpolimerze bloków giętkich PTMO tworzących fazę krystaliczną, $w_{c,PO} = (\Delta H_{m1} / \Delta H_{l,c}) / w_{PO}$;

$SR_{s/T}$ — stopień separacji bloku giętkiego w terpolimerze: $SR_{s/T} = w_{n,POcor} + w_{c,PO}$;

SR_s — stopień separacji fazy bloku giętkiego obliczony wg równania (5) w [4];

$w_{x,PBT}$ — udział masowy w terpolimerze sekwencji PBT rozpuszczonych w segmentach giętkich, obliczony z zależności (6) w [4];

$w_{c,PBT}$ — udział masowy w terpolimerze skryzalizowanych bloków PBT obliczony ze stopnia krystaliczności fazy bloków PBT;

$w_{c,PA6}$ — udział masowy w terpolimerze skryzalizowanych bloków PA6 obliczony ze stopnia krystaliczności fazy bloków PA6;

SR_H — stopień separacji fazy bloków sztywnych $(w_{c,PA6} + w_{c,PBT}) / (w_{PA6} + w_{PBT})$;

$w_{fp,PO}$ — udział masowy w terpolimerze bloków PTMO wchodzących w skład fazy pośredniej (międzyfazy): $w_{fp,PO} = w_{PO} - SR_s$;

$w_{fp,PBT}$ — udział masowy w terpolimerze bloków PBT wchodzących w skład międzyfazy: $w_{fp,PBT} = w_{PBT} - w_{c,PBT} - w_{x,PBT}$;

$w_{fp,PA6}$ — udział masowy w terpolimerze bloków PA6 wchodzących w skład fazy pośredniej: $w_{fp,PA6} = w_{PA6} - w_{c,PA6}$;

w_{fp} — udział masowy fazy pośredniej w terpolimerze: $w_{fp} = w_{fp,PO} + w_{fp,PBT} + w_{fp,PA6} = 1 - w_{c,PBT} - w_{c,PA6} - SR_s - w_{x,PBT}$ — w temperaturze pokojowej w terpolimerze $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ jest to amorficzny obszar zbudowany z mieszaniny bloków (nie stanowi on roztworu rzeczywistego) PTMO, PA6 i PBT usztywnionych między lamelami fazy twardej lub między fazą miękką i twardą.

Podstawiając do wyznaczonych i podanych na wykresie równań prostych wartości $w_{fc} = 0$ lub $w_{fc} = 1$ otrzymujemy: $T_{m2,PA6} = 209^\circ\text{C}$, $T_{g2} = 59^\circ\text{C}$, $T_{m1} = 12^\circ\text{C}$ i $T_{g1} = -76^\circ\text{C}$; są to wartości zbliżone do danych uzyskanych w wyniku badania metodą DSC czystych bloków lub odpowiednich koblocków [3, 16, 17]. Porównanie to zarówno weryfikuje uzyskane dane DSC, jak i potwierdza wiarygodność powyższego wykresu. Za fazę ciąglą

na tym wykresie przyjęto sumę faz miękkiej i pośredniej, zaś za fazę rozproszoną uznano fazę twardą (krystaliczną); symbol w_{fc} oznacza zawartość fazy ciąglej.

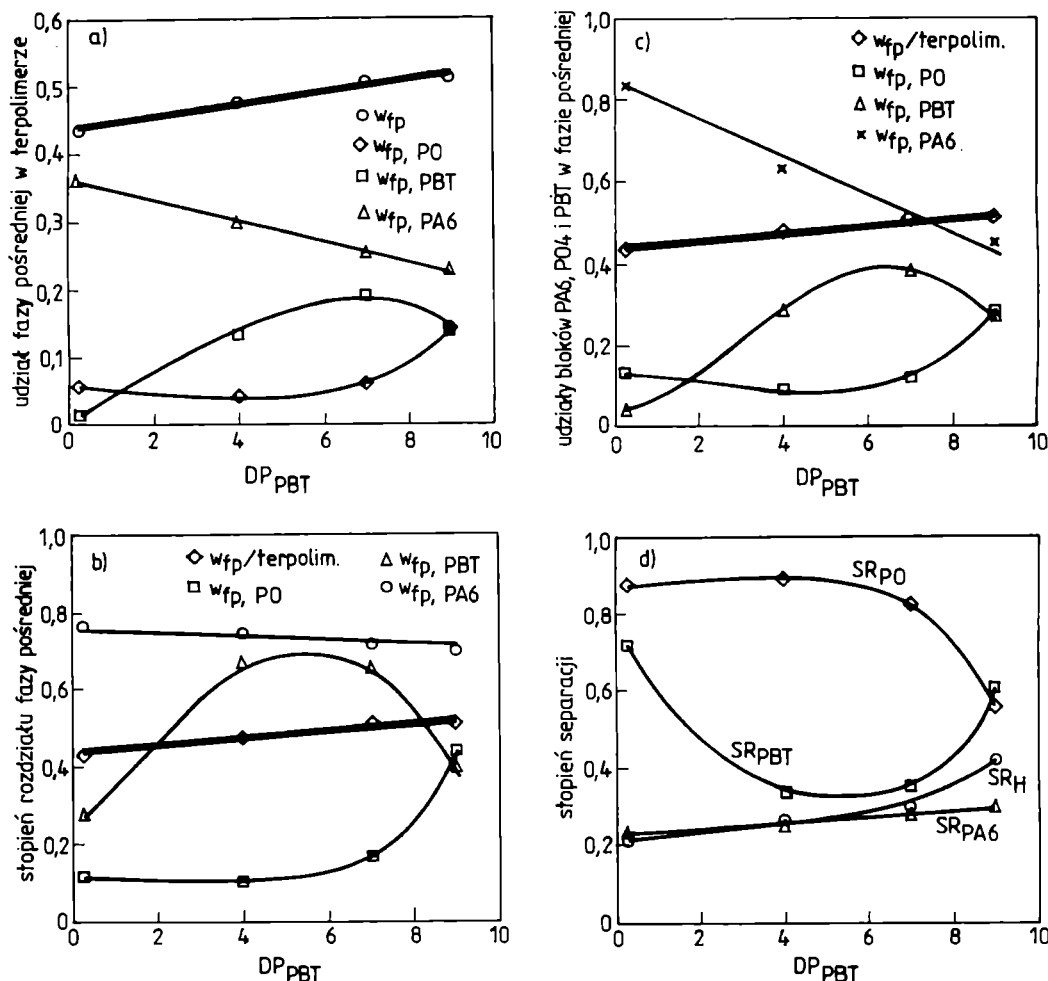
Właściwości fizykochemiczne i mechaniczne

Wybrane właściwości fizykochemiczne i mechaniczne terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ pierwszej

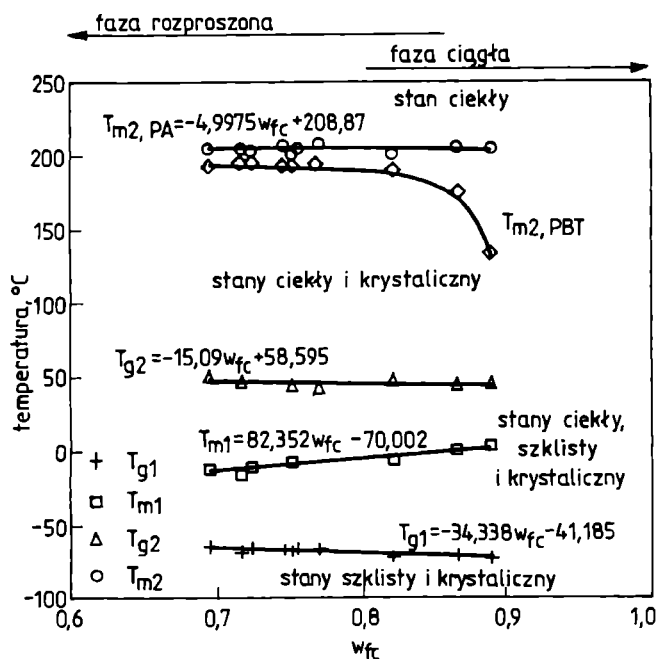
T a b e l a 4. Właściwości fizykochemiczne i mechaniczne terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ (numery próbek wg tabeli 1)^{*)}
T a b e l e 4. Physico-chemical and mechanical properties of the $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ terpolymers (Sample numbers according to Table 1)

| Nr próbki | GLL dl/g | c_{COOH} $\mu\text{val}/10^6 \text{ g}$ | MFI g/10 min | H Shore A | H Shore D | E MPa | p_{H_2O} % | $p_{benz.}$ % | σ_r MPa | ϵ % | $\epsilon_{ps,100}$ % | $T_m^p - T_m^k$ $^\circ\text{C}$ | T_m^* $^\circ\text{C}$ |
|-----------|-------------|--|-----------------|--------------|--------------|----------|-----------------|------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 1,84 | 59 | 2,3 | 82 | 19 | 25 | 4,2 | 56,5 | 9,8 | 300 | 22 | 136—160 | 205 |
| 2 | 1,70 | 46 | 2,8 | 92 | 29 | 23 | 3,5 | 52,4 | 12,2 | 275 | 29 | 150—175 | 133, 202 |
| 3 | 1,41 | 39 | 5,5 | — | 38 | 23 | 3,3 | 49,9 | 17,9 | 290 | 34 | 185—194 | 176, 205 |
| 4 | 1,28 | 36 | 2,4 | — | 47 | 23 | 2,6 | 35,1 | 22,1 | 225 | 41 | 200—209 | 196, 205 |
| 5 | 1,34 | 59,7 | 1,54 | — | 40 | 19 | 3,0 | 42,8 | 21,2 | 260 | 39 | 192—203 | 190, 201 |
| 6 | 1,33 | 52,3 | 1,17 | — | 44 | 20 | 2,8 | 38,9 | 25,1 | 280 | 42 | 193—207 | 193, 203 |
| 7 | 1,26 | 35,8 | 1,07 | — | 49 | 21 | 2,4 | 30,7 | 23,6 | 240 | 46 | 195—209 | 196, 206 |
| 8 | 1,24 | 29,5 | 1,01 | — | 50 | 22 | 2,3 | 25,1 | 26,1 | 235 | 44 | 197—211 | 197, 206 |
| 9 | 1,31 | 35,5 | 1,31 | — | 45 | 17 | 2,9 | 42,1 | 23,1 | 285 | 40 | 194—205 | 196, 207 |
| 10 | 1,31 | 45,7 | 1,41 | — | 44 | 18 | 2,7 | 40,3 | 23,4 | 290 | 40 | 193—205 | 195, 205 |

^{*)} GLL — graniczna liczba lepkościowa po 200 min polikondensacji; c_{COOH} — stężenie grup karboksylowych; MFI — masowy wskaźnik szybkości płynięcia; H — twardość; E — moduł Younga; p_{H_2O} i $p_{benz.}$ — pęcznienie, odpowiednio, w wodzie i benzenie; σ_r — naprężenie zrywające; ϵ — wydłużenie przy zerwaniu; $\epsilon_{ps,100}$ — odkształcenie trwałe po cyklu „wydłużenie 100% — powrót” mierzone po 5 min; T_m^p , T_m^k — odpowiednio, początek i koniec temperatury „mięknienia” badanej metodą optyczną; T_m^* — temperatura topnienia oznaczana metodą DSC.



Rys. 5. Stopnie rozdziału fazy pośredniej, miękkiej i twardej oraz udziały bloków PTMO, PBT i PA6 w fazie pośredniej w zależności od DP_{PBT}
 Fig. 5. Separation degrees of the intermediate, soft and hard phases and content of the PTMO, PBT and PA6 blocks in the intermediate phase, in relation to DP_{PBT}



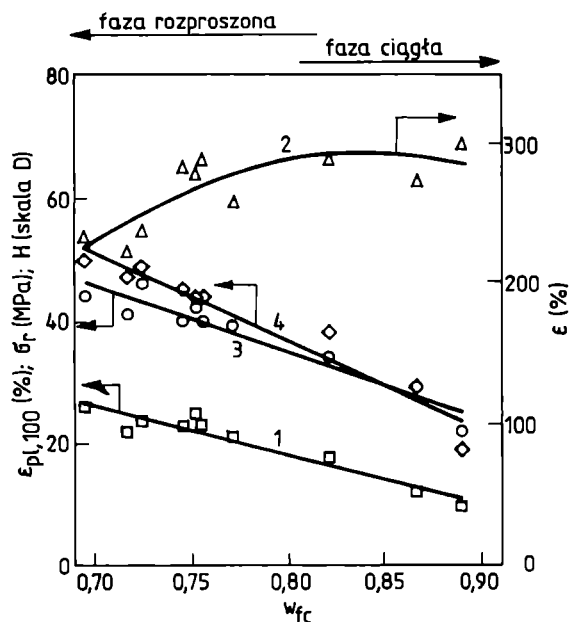
Rys. 6. Temperaturowy wykres fazowy terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$; T_{g1} — temperatura zeszklenia fazy miękkiej, T_{m1} — temperatura topnienia fazy miękkiej, T_{g2} — temperatura zeszklenia fazy pośredniej, T_{m2} — temperatura topnienia fazy twardej (PTMO₁₀₀₀, PA6₂₀₀₀); w_{fc} — zawartość fazy ciągłej

Fig. 6. Temperature phase diagram of the $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ terpolymers; T_{g1} — soft phase glass temperature, T_{m1} — soft phase melting temperature, T_{g2} — intermediate phase glass temperature, T_{m2} — hard phase melting temperature (PTMO₁₀₀₀, PA6₂₀₀₀); w_{fc} — continuous phase content

właściami terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ a udziałem fazy ciągłej. Przebiegi funkcji na rys. 7 i 8 są podobne do odpowiednich zależności charakteryzujących znane blokowe kopolimery o strukturze dwufazowej. Zatem, wytrzymałość, odkształcenie trwałe i twardość TPEEA maleją, a pęcznienie w benzenie i wodzie oraz wydłużenie rosną wraz ze zwiększaniem udziału fazy ciągłej. Za wytrzymałość i twardość (podobnie zresztą jak i za temperaturę topnienia — por. rys. 6) odpowiedzialna jest faza twarda. Jej udział maleje wraz ze wzrostem zawartości fazy ciągłej, uzyskane zależności są więc typowym następstwem zmniejszania się udziału

i drugiej serii pomiarowej zawiera tabela 4, rysunki 7 i 8 ilustrują zaś wpływ zawartości fazy ciągłej na te właściwości.

Zastosowanie modelu „faza ciągła — faza rozproszona” umożliwiła uzyskanie prostych zależności między



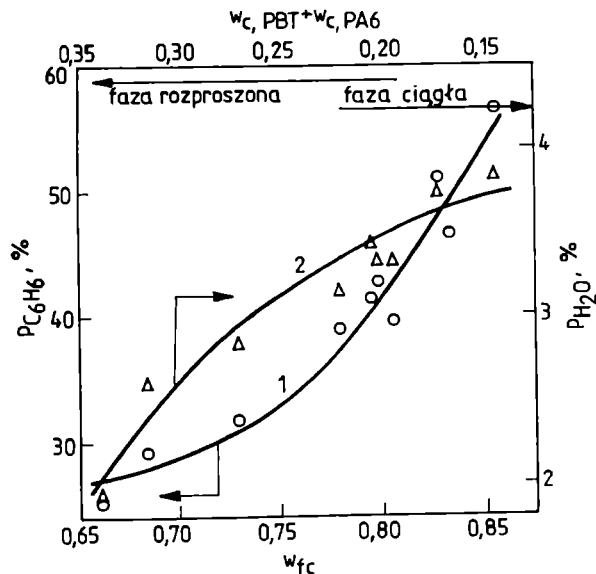
Rys. 7. Zależność naprężenia zrywającego (σ_r — krzywa 1), odkształcenia przy zerwaniu (ϵ — krzywa 2), odkształcenia trwałego ($\epsilon_{pl,1000}$ — krzywa 3) oraz twardości (H — krzywa 4) terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ od udziału fazy ciągłej (w_{fc})

Fig. 7. Breaking stress (σ_r — line 1), deformation on break (ϵ — line 2), permanent deformation ($\epsilon_{pl,1000}$ — line 3) and hardness (H — line 4) of $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ terpolymers in relation to continuous phase content (w_{fc})

tej fazy. Szczegółowe powiązanie cech wytrzymałościowych i twardości ze strukturą elastomerów opisano w [1–6].

Zdolność do pęcznienia tworzyw pod wpływem rozpuszczalników zależy od polarności rozpuszczalnika, struktury polimeru i budowy chemicznej makrocząsteczki. Ponieważ pęcznienie ma miejsce wyłącznie w obszarach amorficznych, jest zatem miarą jakości i zawartości fazy ciągłej. Jest to zjawisko fizyczne nieprowadzące do powstania roztworu; świadczy ono o usieciowaniu wewnętrznym polimeru i dlatego jest parametrem chętnie stosowanym do oceny termoplastycznych elastomerów. Zdolność do pęcznienia polimerów rośnie ze wzrostem ruchliwości (giętkości) makrocząsteczek i maleje ze zwiększaniem energii kohezji między nimi.

Wydłużenie sprężyste i wysokoelastyczne terpolimerów zależy od zawartości fazy pośredniej oraz od jej składu będącego funkcją wzajemnej rozpuszczalności składników, a tym samym od jej temperatury zeszklenia (teza dowiedziona w [3, 4]). Terpolimery $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ spełniają pierwszy warunek: zawartość w nich fazy pośredniej osiąga ok. 40% mas/terpolimer. Drugi warunek — ze względu na nierozpuszczalność bloków PBT w PA6 — nie jest spełniony. Zatem duże wartości odkształcenia trwałego, cechujące oceniane terpolimery w temperaturze pokojowej, są wynikiem wysokiej temperatury zeszklenia fazy pośredniej.



Rys. 8. Zależność pęcznienia w benzenie ($p_{C_6H_6}$ — krzywa 1) i w wodzie (p_{H_2O} — krzywa 2) terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ od udziału fazy ciągłej (w_{fc})

Fig. 8. Swelling in benzene ($p_{C_6H_6}$ — line 1) and water (p_{H_2O} — line 2) of $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ terpolymers in relation to continuous phase content (w_{fc})

Usztywnienie obszaru amorficznego wpływa na przebiegi zależności „naprężenie — odkształcenie” tych terpolimerów. Postacie krzywych „naprężenie — odkształcenie” terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ są podobne do postaci odpowiednich krzywych dotyczących elastomerów kopolii(estro-*b*-eterowych) lub polimerów plastyfikowanych [1, 2, 7].

Terpolimery $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ mają gorsze właściwości wysokoelastyczne od terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ [4, 16–19], podczas gdy pozostałe właściwości mechaniczne i termiczne są porównywalne lub nawet nieco lepsze. Pozytywną cechą jest zwłaszcza ich wyższa temperatura topnienia. Za różnice właściwości obu ocenianych trójskładnikowych polimerów multiblokowych odpowiada ich odmienna struktura i skład fazowy, czyli cechy wynikające ze wzajemnej rozpuszczalności i zdolności do segregacji poszczególnych bloków.

PODSUMOWANIE

Całokształt przedstawionych tu wyników pozwala na powiązanie struktury i właściwości terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA6)_n-$ z rozpuszczalnością jednego składnika w dwóch pozostałych składnikach układu. Rozważmy zatem dwa następujące przypadki wzajemnej rozpuszczalności z udziałem trzeciego bloku, będącego w układzie drugim blokiem sztywnym:

— Brak rozpuszczalności w dwóch pozostałych blokach (giętkim i sztywnym). Wówczas powstający układ trójskładnikowy tworzy w stosunku do dwuskładniko-

wego odmienną strukturę, w której występują dodatkowe fazy krystaliczne powiększające udział fazy twardej (rozproszonej), a terpolimery mają charakter tworzyw wzmocnionych o dobrych właściwościach wytrzymałościowych i termicznych. Przykładem są tu terpolimery PBT-*b*-PTMO₁₀₀₀-*b*-PA6₂₀₀₀, gdzie $DP_{PBT} > 4$ (próbki 2—4 wg tabeli 1). Ich właściwości są podobne do właściwości wysokoudarowych kopolimerów multiblokowych o analogicznym udziale masowym bloków sztywnych i giętkich.

— Częściowa rozpuszczalność w fazie bloku giętkiego i brak rozpuszczalności w fazie bloku sztywnego. Działa on wtedy plastyfikująco na układ, powiększa udział fazy pośredniej i kształtuje nową strukturę. Otrzymywane terpolimery, w zależności od masowego stosunku bloków PTMO/PA6, stanowią tworzywa wysokoudarowe lub elastomery, są odporne termicznie, ale mają gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu z układem dwuskładnikowym (PA6-*b*-PTMO). Ich przykładem są terpolimery PBT-*b*-PTMO₁₀₀₀-*b*-PA6₂₀₀₀ o $DP_{PBT} < 4$ (próbka 1 wg tabeli 1).

Po przeanalizowaniu właściwości fizycznych i chemicznych dwóch układów trójskładnikowych, a więc opisanego tu -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA6)_n- i ocenionego przez autora wcześniej [4] -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n-, można spróbować odpowiedzieć na postawione we wstępie pytanie: jaka jest różnica między układem trójskładnikowym, w którym jeden ze składników (PA12) jest przynajmniej częściowo rozpuszczalny w obu pozostałych, a układem, w którym składniki, praktycznie biorąc, nie rozpuszczają się w sobie (układ z PA6)? Otóż blok sztywny rozpuszczalny w dwóch pozostałych spełnia rolę plastyfikatora fazy pośredniej (obniżając jej T_g), kompatybilizatora składników układu i stabilizatora struktury. Powoduje to ujednorodnienie fazy pośredniej, a w efekcie „płynne” przejście fazy twardej w miękką i wytworzenie jakby elastycznej otoczki. Można dzięki temu otrzymywać typowe termoplastyczne elastomery o bardzo dobrej charakterystyce pod względem wysokiej elastyczności [3, 4, 17, 19]. Natomiast układ trzech wzajemnie nierozpuszczających się bloków (w tym dwóch sztywnych) ma ostre przejścia fazowe oraz zeszkloną w temperaturze pokojowej, niejednorodną, amorficzną fazę pośrednią. Jest to układ charakterystyczny dla konstrukcyjnych tworzyw wysokoudarowych lub wzmocnionych.

Prace badawcze zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu badawczego nr 7 T09B 004 21 pt.: „Wieloskładnikowe polimery multiblokowe — nowe tworzywa konstrukcyjne i elastomery”.

LITERATURA

1. Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” w „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), CRC Press, Nowy Jork 1996, t. 11., str. 8343—8353.
2. Holden G., Legge N. R., Quirk R., Schoeder H. E.: „Thermoplastic elastomers”, Hanser Pub., Monachium 1996.
3. Ukielski R.: „Elastomery multiblokowe, terpoli(ester-*b*-etero-*b*-amidy): synteza, struktura, właściwości”, Wyd. Politechniki Szczecińskiej 2000, Nr 556, str. 1—150.
4. Ukielski R.: *Polimery* 2001, 46, 149.
5. Roslaniec Z.: „Układy polimerowe o właściwościach elastotermoplastycznych”, Wyd. Politechniki Szczecińskiej 1993, Nr 503, str. 1—182.
6. Roslaniec Z.: *Polimery* 1999, 44, 481.
7. Folkes M. J.: „Processing, Structure and Properties of Block Copolymers”, Elsevier Appl. Sci. Pub., Londyn 1985.
8. Utracki L. A.: „Two-phase Polymer Systems”, Hanser Pub., Monachium 1991.
9. Rzymyski W. M., Radosch H.-J.: *Polimery* 2002, 47, 229.
10. Pawlaczek K., Ukielski R.: *Polimery* 1997, 42, 680.
11. Ukielski R.: *Polimery* 1995, 40, 160.
12. Ukielski R.: *Polimery* 1996, 41, 286.
13. *Pat. polski* 162 304 (1993).
14. Ukielski R., Pietkiewicz D.: *Polimery* 1998, 43, 39.
15. *Pat. polski* 165 712 (1995).
16. Ukielski R.: „New Multiblock Terpoly(ester-ether-amide) with Various Chemically Constitutive Amide Blocks” w „Block Copolymers: Properties Processing and Applications” (red. Balta Calleja F. J., Roslaniec Z.), Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 2000, str. 65—91.
17. Ukielski R.: *Polymer* 2000, 41, 1893.
18. Ukielski R., Pietkiewicz D.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1998, B37, 255.
19. Ukielski R., Lembicz F., Majszczyk J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1999, 271, 53.

Otrzymano 2 V 2001 r.